

Univerzita Palackého v Olomouci

Přírodovědecká fakulta

Katedra optiky



Interpretace experimentálních dat optické aktivity krystalu SUA

Diplomová práce

Vypracovala: Baigarová Zuzana

Vedoucí práce: RNDr. Vyšín Ivo CSc.

Studijní obor: Digitální a přístrojová optika

Olomouc

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně za použití uvedené literatury a pod vedením RNDr. Ivo Vyšína CSc.

V Olomouci dne

.....

Abstrakt:

Na základě řešení specifických modelů spřažených oscilátorů je možné upřesnit formu disperzních relací pro popis optické aktivity (rotační polarizace a kruhového dichroismu) krystalů. V této souvislosti je sestaven vhodný zjednodušený model spřažených oscilátorů, který odráží strukturu reálného krystalu SUA a pomáhá tak blíže objasnit dílčí mechanismy podstaty jeho optické aktivity. Protože ale krystal SUA nevykazuje optickou aktivitu čistě krystalické povahy, je model spřažených oscilátorů naaplikován na strukturu jednotlivých molekul. K nalezení disperzních relací optické aktivity je navržena metoda přímého výpočtu rotačních sil kvantových přechodů. Tyto rotační síly jsou následně využity v upravených Rosenfeldových relacích. Získané výsledky jsou použity k upřesnění interpretace dostupných experimentálních dat a tím i příčiny rotační polarizace a kruhového dichroismu krystalu SUA.

Abstract:

Based on the solution of specific models of coupled oscillators, it is possible to specify form for dispersion relations used for the description of optical activity (optical rotatory dispersion and circular dichroism) of the crystals. Simplified system of coupled oscillators (which takes into account the structure of real SUA crystal) has been suggested to help us understand the mechanism of the SUA optical activity. Because SUA crystal has not any optical activity that is crystalline origin, model of coupled oscillators is applied to the molecular structure. To find dispersion relation of optical activity, the method of direct calculation of the rotational strengths of quantum-mechanical transitions is designed. The calculated rotational strengths are used in modified Rosenfeld relation. Obtained results are used for better interpretation of available experimental data of optical rotatory dispersion and circular dichroism of SUA crystal.

Obsah

1. Úvod	6
2. Definice optické aktivity	
2.1. Základní představy	8
2.2. Metody popisu optické aktivity	11
3. Přehled základních vlastností a parametrů krystalu SUA a princip jeho řešení	
3.1. Krystal SUA.....	14
3.2. Poznámky k historii měření a popisu optické aktivity krystalu SUA.....	15
4. Model spřažených oscilátorů v teorii optické aktivity krystalu SUA	
4.1. Definice modelu a obecné teorie řešení.....	18
4.2. Výpočet rotačních sil.....	24
4.3. Disperzní relace pro rotační polarizaci a kruhový dichroismus	32
5. Interpretace experimentálních dat optické aktivity krystalu SUA	
5.1. Obecný postup.....	35
5.2. Interpretace experimentálních dat kruhového dichroismu krystalu SUA.....	36
5.3. Interpretace rotační polarizace krystalu SUA	39
6. Závěr	45
Seznam použité literatury	47

1. Úvod

Optická aktivita je velmi zajímavý fyzikální jev, nejčastěji charakterizovaný stáčením polarizační roviny lineárně polarizovaného světla v závislosti na frekvenci (vlnové délce). Tento jev se nazývá rotační polarizace a její závislost na frekvenci je obvykle popisována pojmem disperze rotační polarizace. Je ovšem známo, že každá interakce záření a hmoty obsahuje ve svém důsledku dva aspekty – disperzí a absorpční. Je-li potom disperze rotační polarizace aspektem disperzním, pak absorpční aspekt se nazývá kruhový dichroismus. V jeho důsledku pak na výstupu z opticky aktivní látky již není v určitém úzkém frekvenčním intervalu vlna lineárně polarizovaná, ale je polarizována mírně elipticky.

Přirozenou optickou aktivitu látek můžeme v zásadě rozdělit do dvou skupin. Lze mluvit o molekulární optické aktivitě a o optické aktivitě krystalů. Podstatou molekulární optické aktivity je optická aktivita jednotlivých molekul. Lze říci, že příčinou je vždy chiralita objektu, což označuje asymetrii jeho prostorové struktury - konkrétně rozdíl mezi objektem a jeho zrcadlovým obrazem. U prvního typu optické aktivity se chiralita projevuje u jednotlivých molekul, nejčastěji u molekul organických látek, kdy centry chiralita jsou většinou atomy uhlíku se čtyřmi různými substituenty. Podstata krystalické optické aktivity může být odlišná. Opticky aktivní může být i krystal složený z neaktivních molekul. Optická aktivita je poté způsobena prostorovou strukturou krystalu, která je popsána prostorovou grupou symetrie krystalu. Atomy nebo molekuly krystalu jsou uspořádány do šroubovic. Typickými představiteli této skupiny krystalů jsou např. α -křemen nebo atomární krystaly jako telur nebo selen. Samozřejmě u krystalů mohou být oba typy optické aktivity kombinovány, jestliže je krystal vhodné prostorové struktury složen z opticky aktivních molekul. Zde můžeme jako typický příklad uvést krystal benzilu.

Pro oba typy optické aktivity – molekulární a krystalickou – byly postupně vyvinuty specifické teoretické metody popisu, přičemž není samozřejmě vyloučeno použití stejné nebo modifikované metody pro oba typy. Při popisu optické aktivity molekul se dnes nejčastěji používají metody kvantové chemie, jako jsou časová teorie funkcionálu hustoty

elektronů (označována jako TD-DFT), metoda vázaných clusterů (CC) nebo stále i metody založené na principu molekulových orbitalů (MO). Tyto metody, označované jako ab-initio, je možné použít k přímému výpočtu konkrétních hodnot optické aktivity. První metoda (TD-DFT) se v omezené míře uplatnila i v teorii optické aktivity krystalického původu. Dalšími metodami v této oblasti jsou metody, umožňující určení optické aktivity na základě znalosti struktury krystalu a jeho anizotropní polarizovatelnosti a dále již tradiční metoda spřažených oscilátorů, kdy valenční elektrony atomů nebo molekul jsou reprezentovány spřaženými lineárními harmonickými oscilátory. Tato metoda spíše než výpočet hodnot optické aktivity umožňuje získání podrobnějších disperzních relací pro popis disperze rotační polarizace a kruhového dichroismu.

V předložené práci bych se chtěla věnovat právě problému, kdy se metoda spřažených oscilátorů může uplatnit při upřesnění popisu optické aktivity molekul. Jak bylo uvedeno, metoda umožňuje odvození přesnějších disperzních relací pro rotační polarizaci a kruhový dichroismus, pomocí kterých je možno lépe interpretovat experimentální data optické aktivity. Potom je samozřejmě možné vyvodit závěr, že kromě standardních mechanismů optické aktivity se projevují i vazby mezi valenčními elektrony nejvíce polarizovatelných atomů v molekule. Jako příklad budou použity molekuly krystalu octanu uranylosodného (SUA). Jedná se o krystal s kubickou mřížkou, který nevykazuje optickou aktivitu krystalického původu. Jeho optická aktivita je tedy způsobena optickou aktivitou molekul a je nezávislá na směru dopadajících lineárně polarizovaných elektromagnetických vln. Krystal se tedy chová jako opticky aktivní molekuly v roztoku.

2. Definice optické aktivity

2.1. Základní představy

Pojem optické aktivity se velmi často redukuje na jev stáčení polarizační roviny lineárně polarizované elektromagnetické vlny. Tento jev je popisován jako důsledek rozdílné reakce prostředí na šíření vlevo a vpravo kruhově polarizovaných elektromagnetických vln, na které se původní lineárně polarizovaná vlna rozkládá. V rámci uvedené představy se zjednodušeně předpokládá, že tyto kruhově polarizované vlny se v opticky aktivním prostředí šíří pouze různou fázovou rychlostí. Na výstupu z opticky aktivního prostředí se potom skládají opět kruhově polarizované vlny, ale se vzájemně posunutou fází. Výsledkem této superpozice je poté opět vlna lineárně polarizovaná, ale se stočenou polarizační rovinou.

V některých oblastech frekvencí či vlnových délek (v oblastech tzv. dichroických frekvencí) se kruhově polarizované vlny nejen šíří různou fázovou rychlostí, ale jsou také rozdílně absorbovány. V takových případech se na výstupu z opticky aktivní látky sčítají kruhově polarizované vlny nejen s posunutou fází, ale také s různými amplitudami. Výsledkem superpozice je pak vlna mírně elipticky polarizovaná, přičemž úhel stočení původní lineárně polarizované vlny je dán polohou hlavní osy elipsy.

Na základě této představy můžeme předpokládat, že opticky aktivní prostředí je obecně popsáno komplexními indexy lomu \bar{n}_l a \bar{n}_r pro šíření vlevo a vpravo kruhově polarizovaných vln. Prostor pak může být charakterizováno tzv. komplexní rotační polarizací $\bar{\rho}$, definovanou vztahem

$$\bar{\rho} = \rho + i\sigma = \frac{\omega}{2c}(\bar{n}_l - \bar{n}_r) = \frac{\omega}{2c}[(n_l - n_r) + i(\kappa_l - \kappa_r)], \quad (1)$$

kde n_l , n_r jsou reálné části a κ_l , κ_r imaginární části komplexních indexů lomu pro kruhově polarizované vlny. Potom první část výrazu (1), značenou jako ρ , tedy výraz

$$\rho = \frac{\omega}{2c}(n_l - n_r), \quad (2)$$

můžeme nazvat rotační polarizací, která popisuje úhel otočení původní polarizační roviny lineárně polarizovaného světla, na jednotku délky opticky aktivní látky. Závislost rotační polarizace na frekvenci nebo vlnové délce se nazývá disperze rotační polarizace. Druhá část výrazu (1), značená jako σ :

$$\sigma = \frac{\omega}{2c}(\kappa_l - \kappa_r), \quad (3)$$

je známa pod pojmem kruhový dichroismus a charakterizuje uvedenou elipticitu vlny na výstupu z látky v důsledku rozdílné absorpce vlevo a vpravo kruhově polarizovaných vln. Rotační polarizace je potom jev pozorovatelný v celém spektru, kde se projevuje disperze indexů lomu. Kruhový dichroismus je nenulový pouze uvnitř některých absorpčních pásů ve spektru dané látky, kde existuje uvedená rozdílná absorpce kruhově polarizovaných vln. Mluvíme o dichroických absorpčních pásech.

Rotační polarizace a kruhový dichroismus jsou pak disperzním a absorpčním aspektem jevu, který je důsledkem interakce záření a látky. Jako v jiných případech (např. v případě obyčejného indexu lomu optického skla) jsou tyto aspekty vzájemně vázány tzv. Kramersovými – Kronigovými relacemi, které v případě optické aktivity mají tvar [1]

$$\rho(\omega) = \frac{2\omega^2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\sigma(\Omega)}{\Omega(\Omega^2 - \omega^2)} d\Omega, \quad (4)$$

$$\sigma(\omega) = -\frac{2\omega^3}{\pi} \int_0^\infty \frac{\rho(\Omega)}{\Omega^2(\Omega^2 - \omega^2)} d\Omega, \quad (5)$$

kde integrály je nutno uvažovat ve smyslu hlavní hodnoty.

Z hlediska kvantové mechaniky může být každý opticky aktivní kvantově mechanický přechod ze základního energetického stavu, označeného jako $|0\rangle$, do nějakého excitovaného stavu $|k\rangle$ charakterizován rotační silou R_{k0} , definovanou vztahem

$$R_{k0} = \text{Im}(\langle 0|\hat{\mathbf{p}}|k\rangle \cdot \langle k|\hat{\mathbf{m}}|0\rangle), \quad (6)$$

kde $\hat{\mathbf{p}}$ a $\hat{\mathbf{m}}$ jsou operátory elektrického a magnetického dipólového momentu, které jsou v látce indukované procházející elektromagnetickou vlnou. Je známo, že tyto rotační síly splňují Kuhnovo sumační pravidlo [2]

$$\sum_k R_{k0} = 0, \quad (7)$$

kde se sčítá přes všechny opticky aktivní kvantové přechody ve spektru látky.

Vztah mezi rotačními silami R_{k0} a komplexní rotační polarizací $\bar{\rho}(\omega)$ byl definován Rosenfeldem [3] pro opticky aktivní molekuly v roztoku ve frekvenčních oblastech vně dichroických frekvencí. Pokud jeho vztah formálně rozšíříme do oblasti dichroických frekvencí, dojdeme k výsledku

$$\bar{\rho}(\omega) = \frac{8\pi N}{3\hbar c} \sum_k \frac{R_{k0} \omega^2}{\omega_{k0}^2 - \omega^2 - 2i\gamma_{k0} \omega}, \quad (8)$$

kde N má význam počtu molekul (opticky aktivních jednotek) v objemové jednotce látky, ω_{k0} je frekvence přechodu ze základního do excitovaného stavu a γ_{k0} je konstanta útlumu související s absorpcí prostředí. Reálná a imaginární část výrazu na pravé straně, tedy vztahy

$$\rho(\omega) = \frac{8\pi N}{3\hbar c} \sum_k \frac{R_{k0} \omega^2 (\omega_{k0}^2 - \omega^2)}{(\omega_{k0}^2 - \omega^2)^2 + 4\gamma_{k0}^2 \omega^2}, \quad (9)$$

a

$$\sigma(\omega) = \frac{16\pi N}{3\hbar c} \sum_k \frac{R_{k0} \gamma_{k0} \omega^3}{(\omega_{k0}^2 - \omega^2)^2 + 4\gamma_{k0}^2 \omega^2}, \quad (10)$$

jsou podle vztahů (1) až (3) rotační polarizace a kruhový dichroismus. Uvedené vztahy jsou velmi často využívány v konkrétních metodách teoretického popisu optické aktivity.

Je známo, že rotační síly kvantových přechodů je také možno získat numerickou integrací funkce kruhového dichroismu podle vztahu

$$R_{k0} = \frac{3\hbar c}{4\pi^2 N} \int_0^\infty \frac{\sigma_{k0}(\omega)}{\omega} d\omega. \quad (11)$$

Je potřeba uvést ještě jednu poznámku. Z historických důvodů se v teorii a popisu optické aktivity stále převážně používají jednotky ze soustavy CGS. Rotační polarizace se potom uvádí v jednotkách rad/cm. Experimentální hodnoty se ale také často vyjadřují v jednotkách °/mm.

2.2. Metody popisu optické aktivity

Metody řešení optické aktivity látek můžeme v zásadě rozdělit do dvou oblastí. Tou první oblastí jsou metody, aplikované v řešení optické aktivity molekulárního původu, tedy v případě, kdy optická aktivita je způsobena jednotlivými molekulami dané látky. Optická aktivita tohoto typu je vyvolána asymetrií prostorového rozložení molekuly. Takové molekuly nazýváme chirální. Znamená to, že chirální molekula není totožná se svým zrcadlovým obrazem, nemá střed ani rovinu symetrie, ale může mít rotační osu symetrie.

Druhou skupinou jsou metody, které se uplatňují v teorii optické aktivity krystalického původu, to znamená optické aktivity, která vyplývá ze struktury krystalu. Tyto krystaly vykazují optickou aktivitu, i když jsou složeny z opticky neaktivních částic – atomů, nebo opticky neaktivních molekul. Mohou být ale také složeny z molekul, které mají vlastní optickou aktivitu. Krystal pak obsahuje optickou aktivitu obou typů. Krystalická optická aktivita je rovněž následkem chiraloty. Tento typ optické aktivity totiž vykazují krystaly se šroubovou osou symetrie, tzn. že molekuly či atomy, formující tento krystal, jsou rozmístěny na šroubovicích. Zatímco ale molekula je izolovaný útvar, opticky aktivní krystal je periodická struktura. Z toho potom vyplývají rozdílné metody v řešení, i když samozřejmě některé metody mohou být uplatněny jak u optické aktivity molekul, tak i v optické aktivitě krystalického původu.

Optická aktivita souboru molekul v roztocích je nezávislá na směru průchodu světla. Jednotlivé molekuly jsou náhodně orientovány, takže závislosti na orientaci molekul jsou zprůměrovány. U krystalů toto neplatí. Vykazují různou optickou aktivitu v závislosti na směru šíření světla vzhledem k optické ose. Kromě toho se u krystalů vzájemně kombinuje optická aktivita s dvojlomem. Zatímco ve směru optické osy se projevuje jen optická aktivita, tedy plně platí popis tohoto jevu uvedený v předchozí kapitole, v ostatních směrech je situace komplikovanější. V těchto směrech se dvojlom projevuje a je známo, že se jedná o jev, který je přibližně o dva řády silnější než optická aktivita. Krystalem se potom šíří již vlny ne čistě lineárně polarizované (jako v případě čistého dvojlomu), ale vlny polarizované mírně elipticky, přičemž směr oběhu koncového bodu vektoru elektrické intenzity po elipsách je u řádné a mimořádné vlny opačný.

V teoretickém popisu a řešení optické aktivity molekul se dnes prakticky výhradně používají „ab initio“ metody současné kvantové chemie. Jedná se o různé metody kvantové teorie molekul, jako jsou např. různé varianty Hartree – Fockovy metody selfkonzistentního pole (HF-SCF), metody vázaných clusterů (coupled clusters – CC) a především časová teorie funkcionálu hustoty elektronů (time dependent density functional theory – TD-DFT) [4,5,6,7,8].

V řešení optické aktivity krystalů není situace tak zcela vyhraněná. Ukazuje se, že zde použití „ab initio“ metod není zcela bezproblémové. Je možné vzpomenout práce, které se věnují uplatnění již vzpomenuté TD-DFT v aproximaci lokální hustoty (local density approximation – LDA) [9,10]. V těchto pracích byla řešena rotační polarizace α -křemene a krystalu selenu. Výsledky prvních aproximací se relativně podstatně lišily od experimentálních hodnot, a přestože byly později výsledky podstatně upřesněny, pořád se lišily o více než 30% od experimentálních hodnot. Určitě se ale dá očekávat další vývoj této metody.

Jiným směrem popisu optické aktivity krystalů je kvantitativní analýza rotační polarizace na základě známé struktury krystalu a znalosti jeho anizotropních polarizovatelností [11]. Tento postup umožňuje určit orientaci rotační polarizace pomocí detailního rozboru šroubovicové struktury atomů v krystalu, a to na základě souboru vypracovaných pravidel [12].

Třetí zde uvedenou metodou či skupinou metod, používaných v optické aktivitě krystalů, je metoda spřažených oscilátorů. Metoda popisuje optickou aktivitu na základě dipól – dipólových interakcí mezi atomy, případně molekulami, které jsou umístěny na šroubovicích. Valenční elektrony atomů s největší polarizovatelností jsou reprezentovány lineárními harmonickými oscilátory s definovanými směry vibrací a tyto oscilátory jsou považovány za spřažené. Už nejjednodušší verze metody, započítávající pouze vazby mezi sousedními oscilátory, byly úspěšně použity v interpretaci optické aktivity krystalů ve směru optické osy [13,14]. Pozdější rozšířené verze této metody byly použity k přesnější interpretaci disperze rotační polarizace krystalů teluru a benzilu [15,16]. Při použití těchto variant metody spřažených oscilátorů může být sestaven model, který lépe koresponduje se

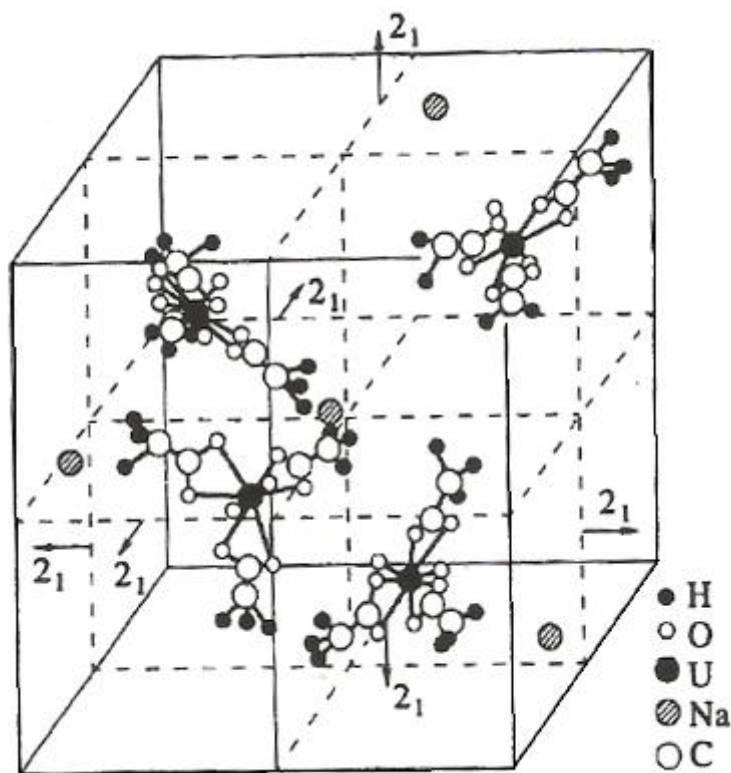
strukturou reálného krystalu, tj. zahrnuje všechny podstatné vazby mezi oscilátory (tedy související chemické vazby mezi prvky struktury krystalu). Výhodou metody spřažených oscilátorů je dále skutečnost, že přímo poskytuje disperzní relace pro rotační polarizaci a kruhový dichroismus. Řešení přesnějších modelů tak následně dává přesnější disperzní relace pro konkrétní krystaly.

Samotný model spřažených oscilátorů v optické aktivitě krystalů může být řešen několika způsoby. V práci [13] a v řadě následujících prací byla k řešení optické aktivity ve směru optické osy používána teorie disperze indexů lomu prostředí, reprezentovaného modelovou jednotkou spřažených oscilátorů, pro vlevo a vpravo kruhově polarizované vlny. Ve směru kolmém k optické ose bylo podobným způsobem vyšetřováno šíření elipticky polarizovaných vln. K tomuto způsobu řešení ale lze mít po fyzikální stránce výhrady [11]. Proto je za dokonalejší způsob řešení považováno použití Condonových relací [17], které zohledňují vzájemnou vazbu mezi elektrickými a magnetickými vektory při popisu polarizace a magnetizace opticky aktivní látky. Při použití těchto relací je vyšetřován přímo průchod lineárně polarizovaných vln opticky aktivním prostředím [18,19]. Tento způsob řešení ale vyžaduje provedení velmi obsáhlých výpočtů. Bylo ale dokázáno, že tyto výpočty mohou být podstatně zjednodušeny, pokud se v rámci modelu spřažených oscilátorů zaměříme na přímý výpočet rotačních sil (6) opticky aktivních kvantových přechodů. První důkaz byl proveden pro směr optické osy krystalu [20]. Později byly provedeny výpočty pro směr šíření elektromagnetických vln ve směru kolmém k optické ose [21] a nakonec byl postup zobecněn pro libovolný směr šíření vln [22]. Postupy tohoto typu budou uplatněny pro účely přesnější interpretace experimentálních dat optické aktivity krystalu SUA v této práci.

3. Přehled základních vlastností a parametrů krystalu SUA a princip jeho řešení

3.1. Krystal SUA

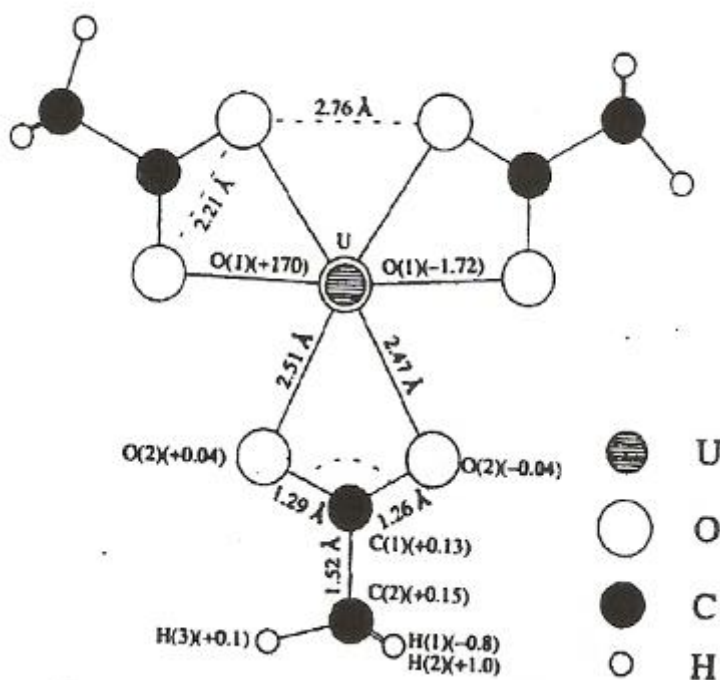
SUA (sodium uranyl acetate – v překladu octan uranylosodný) má chemický vzorec $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]$. Ve své krystalické podobě je krystalem s kubickou mřížkou a patří k enantiomorfní prostorové grupě symetrie $P2_13$ (T^4 v Schoenfliesově notaci). Parametry jeho mřížky jsou $a = 10,67 \text{ \AA}$, počet molekul v elementární buňce je $Z = 4$ [23] – viz. obr. 1.



Obr. 1. Krystalová struktura SUA [29]

Symetrie uranylového komplexu v krystalu je podle výsledků práce [23] C_3 , má tedy trojčetnou osu symetrie. Schématicky je tento komplex znázorněn na obr. 2. a jeho stručný popis je následující. V původní práci [23] je uvedeno, že délka U-O vazeb v lineárním iontu UO_2 je v rámci přesnosti měření stejná. Dnes je známo, že je délka obou U-O vazeb mírně

odlišná (1,70 Å a 1,72 Å). Poloha lineárního iontu UO_2 je koordinována vzhledem k rovinné rovině komplexu šesti atomů kyslíku O tří octanových grup, které neleží přesně v rovinné rovině, ale jsou vůči ní mírně nakloněny. Úhel náklonu je velice malý, odchylka polohy atomů kyslíku každé octanové grupy od rovinné roviny je pouze $\pm 0,04$ Å. To je asi 1/50 délky vazby U-O. V důsledku tohoto náklonu trojice octanových grup vytváří kolem lineárního iontu UO_2 poněkud nepravidelný, zvlněný šestiúhelník. Bude později dokázáno, že právě toto, i když nepatrné, zvlnění může být také chápáno jako částečná příčina optické aktivity tohoto krystalu.



Obr. 2. Struktura komplexu uranyl acetátu [23]

Vzhledově se krystal SUA jeví jako téměř černý, což je způsobeno jeho poměrně vysokou hodnotou indexu lomu. Je to způsobeno totálními odrazy na stěnách krystalu, zejména je-li osvětlen sbíhavým světlem.

3.2. Poznámky k historii měření a popisu optické aktivity krystalu SUA

Úvodem lze konstatovat, že optická aktivita krystalu SUA byla poprvé experimentálně prokázána Samojlovem již v roce 1947 [24]. Jeho měření byla prováděna při

velmi nízké teplotě 4,2 K. Je totiž známo, že efekty optické aktivity tohoto krystalu se při nízkých teplotách projevují daleko výrazněji. Následovala celá řada dalších prací, ve kterých byly měřeny průběhy křivek disperze rotační polarizace a kruhového dichroismu v různých oblastech frekvencí či vlnových délek a při různých teplotách.

V první řadě zde vzpomeneme dvě práce Dovhyje [25,26] z roku 1966. Dovhyj v těchto pracích měřil rotační polarizaci a kruhový dichroismus krystalu SUA v poměrně úzkém spektrálním intervalu v okolí vlnové délky 0.473 μm při teplotách od 4,2 do 150 K. Měřil a popisoval pouze jeden peak kruhového dichroismu (teoreticky jej popisoval jednoduchou Gaussovou nebo Lorentzovou křivkou) a s ním související rotační polarizaci. Výsledkem těchto prací je řada zajímavých experimentálních dat. Zvláště zajímavá byla Dovhyjova měření při teplotě 77 K, při které měřil jak kruhový dichroismus, tak i disperzi rotační polarizace. Pokud jeho experimentální data kruhového dichroismu dosadíme do Kramersových-Kronigových relací (5), vypočítáme z nich průběh rotační polarizace a porovnáme výsledek s Dovhyjovým měřením rotační polarizace, dojdeme k závěru, že Kramersovy-Kronigovy relace v uvedené formě neplatí. Jednalo se v té době o principiální problém. Avšak Kizel a kol. [27] již v roce 1969 zpochybnili Dovhyjovu metodiku měření rotační polarizace. Provedli vlastní měření v širším spektrálním intervalu a na základě těchto měření platnost Kramersových-Kronigových relací potvrdili. Důkaz také provedli pomocí hodnot rotačních sil, které počítali jak pomocí aproximativních vzorců pro rotační polarizaci, tedy s využitím relace (9), tak i z experimentálních dat kruhového dichroismu pomocí relace (11). Výsledky obou způsobů výpočtu byly shodné.

V uvedeném článku Kizela a kol. jsou publikována data rotační polarizace v rozsahu vlnových délek od 0,4 μm do 0,49 μm při teplotě 90 K. Uvedená data jsou pokládána za poměrně přesná a tedy vhodná pro podrobnější interpretaci rotační polarizace krystalu SUA. Z nich je také patrný obecně přijímaný závěr, že hlavní příspěvek k optické aktivitě krystalu dává dichroický absorpční pás, ležící v ultrafialové oblasti spektra, kde je však měření optické aktivity z důvodu experimentálních omezení prakticky nemožné. Poloha centra tohoto pásu je odhadována na 0,25 μm , což poměrně dobře koresponduje s průběhem absorpčního

spektra krystalu. Ve viditelné oblasti spektra potom existuje řada slabších dichroických absorpčních pásů.

Relativně podrobně se problémům optické aktivity krystalu SUA, stejně jako krystalům jiných uranylových sloučenin, věnuje souborná publikace [28]. Zde lze nalézt shrnutí této problematiky k datu této publikace včetně všech příslušných odkazů na dřívější práce.

Jedna z nejnovějších prací v této oblasti je práce Burkova [29]. Zde můžeme nalézt aktuální experimentální data rotační polarizace, popis současného stavu a opět obsáhlý soubor aktuálních odkazů na literaturu.

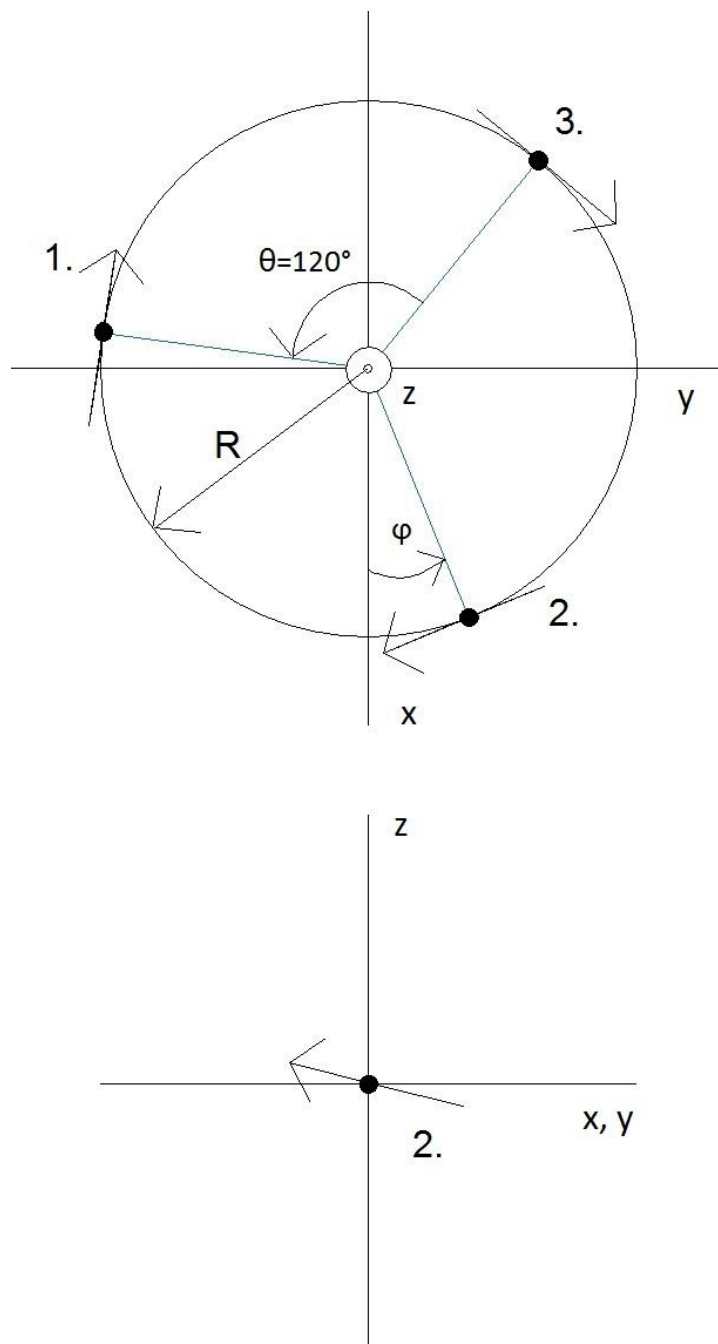
4. Model spřažených oscilátorů v teorii optické aktivity

4.1. Definice modelu a obecné teorie řešení

Cílem není popis kompletní optické aktivity krystalu SUA, ale pouze té části, která je vhodná k popisu metodou spřažených oscilátorů. Předpokládáme, že tímto způsobem bude možné získat přesnější disperzní relace pro rotační polarizaci a kruhový dichroismus, které potom mohou být použity k upřesnění matematicko-fyzikální interpretace známých experimentálních dat.

Je známo, že na optické aktivitě látek obecně se v maximální míře podílí vazby mezi atomy s největší schopností polarizace. V případě molekul krystalu SUA to jsou jednoznačně vazby mezi atomy kyslíku. Z tohoto pohledu se pro popis metodou spřažených oscilátorů nabízí vazby, kterých se účastní atomy kyslíku v jednotlivých octanových grupách. Pokud se omezíme na maximální zjednodušení modelu, můžeme lineárními harmonickými oscilátory reprezentovat valenční elektrony atomů kyslíku, které vykonávají kmitavý pohyb podél spojnice atomů kyslíku v těchto grupách. Bylo uvedeno, že tyto spojnice neleží přímo v rovníkové rovině uranylového komplexu, ale svírají s ní malý úhel. Potom ale můžeme trojici octanových grup reprezentovat trojicí lineárních harmonických oscilátorů, jejichž těžiště leží v rovníkové rovině komplexu, vzájemně jsou tato těžiště pootočená o úhel 120 stupňů kolem osy iontu UO_2 a směry vibrací všech oscilátorů svírají s rovníkovou rovinou stejný úhel. Směry vibrací oscilátorů nesvírají pravý úhel, můžeme je tedy považovat za spřažené. Uvedený model je znázorněn na obr. 3.

V teorii optické aktivity krystalů se používá model spřažených oscilátorů, v němž jsou oscilátory nejen pootočené kolem osy, ale ještě i podélně kolem stejné osy posunuté. Takový systém vykazuje optickou aktivitu ve všech směrech [22]. Pokud ale, jako v našem případě, těžiště oscilátorů leží v jedné rovině, pak taková jednotka nevykazuje optickou aktivitu ve směru rotační osy, ale může vykazovat optickou aktivitu v jiných směrech, pokud směry vibrací oscilátorů nejsou kolmé na rotační osu symetrie. Tento předpoklad je v řešeném případě splněn.



Obrázek 3. Model spřažených oscilátorů - pohled shora a pohled z boku na oscilátor č. 2.

Systémy spřažených oscilátorů se v optické aktivitě krystalů řeší obvykle v normálových souřadnicích. Máme-li systém tří spřažených oscilátorů, pak se v důsledku interakcí každá vlastní frekvence oscilátorů ω_{k0} rozštěpí do tří frekvencí normálových módů vibrací $\omega_{\eta k0}$; $\eta = 1,2,3$. Pak je ale nutné zavést korespondující rotační síly normálových módů vztahem

$$R_{\eta_{k0}} = \text{Im}(\langle \eta_0 | \hat{\mathbf{p}}_{q_\eta} | \eta_k \rangle \cdot \langle \eta_k | \hat{\mathbf{m}}_{q_\eta} | \eta_0 \rangle), \quad (12)$$

kde $|\eta_0\rangle$ a $|\eta_k\rangle$ jsou základní a excitované stavy normálových módů a $\hat{\mathbf{p}}_{q_\eta}, \hat{\mathbf{m}}_{q_\eta}$ jsou normálové složky operátorů elektrického a magnetického dipólového momentu. Symboly q_η jsou označeny normálové souřadnice.

V souvislosti s touto definicí je nutno upravit sumační pravidlo (7). V jeho novém tvaru je nutno sčítat nejen přes všechny opticky aktivní kvantové přechody, ale také přes všechny normálové módy. Sumační pravidlo je tedy nutné psát ve tvaru

$$\sum_k \sum_{\eta=1}^3 R_{\eta_{k0}} = 0. \quad (13)$$

Potom je ale také možné navrhnout novou formu vzorce (8) pro výpočet komplexní rotační polarizace ve tvaru

$$\bar{\rho}(\omega) = \frac{8\pi N}{\hbar c} \sum_{\eta=1}^3 \sum_k \frac{R_{\eta_{k0}} \omega^2}{\omega_{\eta_{k0}}^2 - \omega^2 - 2i\gamma_{k0}\omega}, \quad (14)$$

kde na rozdíl od vzorce (8) je vynechán Lorentzův faktor 1/3, který zohledňuje všechny orientace opticky aktivních jednotek v prostoru vzhledem ke směru šíření dopadající elektromagnetické vlny. Toto zprůměrování všech možných orientací bude provedeno v následujících výpočtech jiným způsobem – bude zahrnuto do výpočtu rotačních sil normálových módů. Na rozdíl od obvyklého postupu při řešení optické aktivity krystalického původu, N má ve vzorci (14) význam počtu uranylových komplexů v objemové jednotce krystalu, je tedy čtyřnásobkem počtu elementárních buněk v objemové jednotce.

Reálná a imaginární část výrazu (14) mají opět význam disperze rotační polarizace a kruhového dichroismu:

$$\rho(\omega) = \frac{8\pi N}{\hbar c} \sum_{\eta=1}^3 \sum_k \frac{R_{\eta_{k0}} \omega^2 (\omega_{\eta_{k0}}^2 - \omega^2)}{(\omega_{\eta_{k0}}^2 - \omega^2)^2 + 4\gamma_{k0}^2 \omega^2}, \quad (15)$$

$$\sigma(\omega) = \frac{16\pi N}{\hbar c} \sum_{\eta=1}^3 \sum_k \frac{R_{\eta_{k0}} \gamma_{k0} \omega^3}{(\omega_{\eta_{k0}}^2 - \omega^2)^2 + 4\gamma_{k0}^2 \omega^2}. \quad (16)$$

Je zřejmé, že pokud použijeme disperzní relace (15) a (16), pak se celý problém redukuje na výpočet rotačních sil normálových módů. Pro tento účel (a pro následný výpočet indukovaných dipólových momentů) je nutné zavést popis použité opticky aktivní jednotky tří spřažených oscilátorů v souřadném systému. Předpokládejme, že počátek souřadného systému ztotožníme s průsečíkem roviny těžišť oscilátorů s rotační osou symetrie. Poloha těžiště každého oscilátoru bude popsána polohovým vektorem \mathbf{R}_i a směr jeho vibrační vektorem \mathbf{r}_i . Složky vektoru \mathbf{r}_i , označené jako r_{ix} , r_{iy} , r_{iz} , pak můžeme vyjádřit pomocí směrových kosinů α_i , β_i a γ_i , tj. složek jednotkových vektorů ve směrech vibrací oscilátorů. Jestliže výchylky oscilátorů z rovnovážných poloh označíme jako r_i , pak složky vektoru \mathbf{r}_i jsou $r_{ix} = r_i \alpha_i$, $r_{iy} = r_i \beta_i$ a $r_{iz} = r_i \gamma_i$. Ve všech těchto označeních samozřejmě i má význam pořadového čísla oscilátoru v jednotce spřažených oscilátorů, tedy $i = 1, 2, 3$.

Frekvence normálových módů vibrací získáme z pohybových rovnic oscilátorů (stačí uvažovat pohybové rovnice bez započtení útlumu a působících sil):

$$\begin{aligned} m\ddot{r}_1 + m\omega_{k0}^2 r_1 + \bar{Q}_{12} r_2 + \bar{Q}_{13} r_3 &= 0, \\ m\ddot{r}_2 + m\omega_{k0}^2 r_2 + \bar{Q}_{21} r_1 + \bar{Q}_{23} r_3 &= 0, \\ m\ddot{r}_3 + m\omega_{k0}^2 r_3 + \bar{Q}_{31} r_1 + \bar{Q}_{32} r_2 &= 0, \end{aligned} \quad (17)$$

kde m je hmotnost oscilátoru a symboly \bar{Q}_{ij} , $i, j = 1, 2, 3$, popisují vazby mezi dvojicemi oscilátorů. Tyto vazby mohou být popsány např. dipólovým interakčním členem

$$\bar{Q}_{ij} = \frac{e^2}{r_i r_j r_{ij}^3} \left[\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j - 3 \frac{(\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^2} \right], \quad (18)$$

kde \mathbf{r}_{ij} je vektor, určující polohu j -tého oscilátoru vzhledem k i -tému a r_{ij} jako jeho velikost je tedy vzdálenost mezi oscilátory s indexy i a j . Symbol e označuje náboj elektronu. Z uvedeného popisu jednotky spřažených oscilátorů a z obr. 3. je ale zřejmé, že vazby mezi všemi dvojicemi oscilátorů jsou stejné. V dalším popisu proto můžeme dolní indexy u koeficientů vazeb \bar{Q}_{ij} vynechat, tedy psát $\bar{Q}_{ij} = \bar{Q}$ pro všechna i, j .

Oscilátory vykonávají harmonické kmity, které mohou být popsány funkcí $r_i = r_{0i} \cdot \exp(i\omega t)$. Dosadíme-li tato předpokládaná řešení do rovnic (17) a následně rovnice

podělíme hmotností oscilátorů m , dostaneme vhodnou soustavu lineárních homogenních rovnic pro výpočet velikostí výchylek oscilátorů z rovnovážných poloh r_i . Je známo, že tato soustava má nenulové řešení, pokud je nulový determinant z koeficientů u r_i , tedy pokud platí

$$\begin{vmatrix} \omega_{k0}^2 - \omega_{\eta k0}^2 & Q & Q \\ Q & \omega_{k0}^2 - \omega_{\eta k0}^2 & Q \\ Q & Q & \omega_{k0}^2 - \omega_{\eta k0}^2 \end{vmatrix} = 0, \quad (19)$$

$$Q = \bar{Q}/m.$$

Řešením determinantu získáme rovnici pro výpočet frekvencí normálových módů vibrací. Její kořeny jsou

$$\begin{aligned} \omega_{1k0}^2 &= \omega_{k0}^2 + 2Q, \\ \omega_{2k0}^2 &= \omega_{3k0}^2 = \omega_{k0}^2 - Q. \end{aligned} \quad (20)$$

Dosadíme-li postupně tato řešení za ω zpět do soustavy homogenních lineárních rovnic, které byly použity pro sestavení determinantu (19), získáme vztahy pro definici normálových souřadnic q_1, q_2, q_3 . Při splnění podmínek ortogonalit mohou být normálové souřadnice získány ve tvaru

$$\begin{aligned} q_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(r_1 + r_2 + r_3), \\ q_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(r_1 - r_3), \\ q_3 &= \frac{1}{\sqrt{6}}(r_1 - 2r_2 + r_3). \end{aligned} \quad (21)$$

Řešíme-li následně inverzní problém, můžeme naopak vyjádřit velikosti výchylek oscilátorů z rovnovážných poloh jako funkce normálových souřadnic:

$$\begin{aligned} r_1 &= \frac{q_1}{\sqrt{3}} + \frac{q_2}{\sqrt{2}} + \frac{q_3}{\sqrt{6}}, \\ r_2 &= \frac{q_1}{\sqrt{3}} - \frac{2q_3}{\sqrt{6}}, \end{aligned}$$

$$r_3 = \frac{q_1}{\sqrt{3}} - \frac{q_2}{\sqrt{2}} + \frac{q_3}{\sqrt{6}}. \quad (22)$$

Pro výpočet elektrického a magnetického dipólového momentu platí v kartézských souřadnicích obvyklé vztahy

$$\mathbf{p} = e \sum_{i=1}^3 \mathbf{r}_i, \quad (23)$$

$$\mathbf{m} = \frac{e}{2c} \sum_{i=1}^3 \mathbf{R}_i \times \dot{\mathbf{r}}_i. \quad (24)$$

Jestliže tyto momenty vypočítáme pro náš systém, zavedeme operátory a do výsledků dosadíme relace (22), získáme normálové složky operátorů těchto momentů. Provedeme-li skalární součin maticových elementů normálových složek, pak jeho imaginární část definuje příslušné rotační síly (12).

Elektrické a magnetické dipólové momenty jsou vždy indukovány dvojicí lineárně polarizovaných vln v rovinách k sobě kolmých, na které se rozloží dopadající kruhově polarizované vlny. Výsledky musí být zprůměrovány pro všechny možné orientace uranylového komplexu (modelové jednotky) vzhledem ke směru šíření dopadajících elektromagnetických vln. Pro toto zprůměrování je možné použít postup, který byl již v minulosti zpracován pro potřeby optické aktivity krystalického původu [22]. Tento postup se skládá ze dvou kroků.

V prvním kroku je nutné zprůměrovat všechny možné orientace dopadajících vln vzhledem k rotační ose symetrie. Pro tento účel je možné hledat normálové složky rotačních sil ve formě součtu dvou nezávislých složek, počítaných pro vlny, které se šíří ve dvou vzájemně kolmých rovinách. Jestliže rotační osu symetrie ztotožníme se souřadnou osou z , pak jako tyto vzájemně kolmé roviny můžeme použít souřadné roviny xz a yz . Předpokládáme, že dopadající vlny svírají konstantní úhel ϑ s rovinou xy . Potom první nezávislá složka je získána výpočtem indukovaných dipólových momentů v souřadném systému $x'yz'$, který je pootočený o úhel ϑ kolem osy y vzhledem k původnímu souřadnému systému xyz . V tomto novém systému je potom osa x' totožná se směrem dopadajícího světla a vektor elektrické intenzity má potom nenulové složky pouze ve

směrech souřadných os y a z' . Jestliže složky rotačních sil v tomto souřadném systému označíme jako $R_{\eta_{k0}}^{x'}$, pak pro jejich výpočet platí vztah

$$R_{\eta_{k0}}^{x'} = \text{Im} \left(\left\langle \eta_0 \left| \hat{\mathbf{p}}_{q_\eta}^{x'} \right| \eta_k \right\rangle \cdot \left\langle \eta_k \left| \hat{\mathbf{m}}_{q_\eta}^{x'} \right| \eta_0 \right\rangle \right), \eta = 1, 2, 3, \dots \quad (25)$$

kde $\hat{\mathbf{p}}_{q_\eta}^{x'}$ a $\hat{\mathbf{m}}_{q_\eta}^{x'}$ jsou normálové složky operátorů elektrického a magnetického dipólového momentu, indukovaných vlnami, které se šíří ve směru osy x' .

Stejný postup bude následně proveden pro vlny, které se šíří v rovině yz . Zde zavedeme souřadný systém $xy'z'$, který je pootočený o úhel ϑ kolem osy x vzhledem k původnímu souřadnému systému. Potom osa y' je totožná se směrem šíření světla a vektor elektrické intenzity má složky ve směrech souřadných os x a z' . Tato druhá složka rotační síly pak je

$$R_{\eta_{k0}}^{y'} = \text{Im} \left(\left\langle \eta_0 \left| \hat{\mathbf{p}}_{q_\eta}^{y'} \right| \eta_k \right\rangle \cdot \left\langle \eta_k \left| \hat{\mathbf{m}}_{q_\eta}^{y'} \right| \eta_0 \right\rangle \right). \quad (26)$$

Rotační síly normálových módů pro jednu pevnou hodnotu úhlu ϑ pak získáme zprůměrováním předchozích výsledků, tedy jako

$$R_{\eta_{k0}}^\vartheta = \frac{1}{2} \left(R_{\eta_{k0}}^{x'} + R_{\eta_{k0}}^{y'} \right). \quad (27)$$

Finální hodnoty rotačních sil normálových módů pak získáme ve druhém kroku zprůměrováním výsledků (27) pro všechny hodnoty úhlu ϑ v intervalu od $-\pi/2$ do $+\pi/2$.

4.2. Výpočet rotačních sil

Výpočet rotačních sil s využitím uvedeného modelu spřažených oscilátorů bude řešen v souřadném systému s počátkem v elektrickém středu soustavy. Jedná se tedy o souřadný systém, znázorněný na obr. 3.

Těžiště oscilátorů leží v rovině xy . Pozice a směry vibrací následujícího oscilátoru v modelu získáme pootočením předchozího oscilátoru o úhel $\theta = 120^\circ$. Začneme např. od oscilátoru, který označíme jako číslo 2. Jeho pozice je definována polohovým vektorem \mathbf{R}_2 ,

jehož složky jsou $R_{2x} = R \cos \varphi$, $R_{2y} = R \sin \varphi$ a $R_{2z} = 0$, kde R je poloměr kružnice, na níž se v rovině xy nacházejí těžiště oscilátorů a φ je úhel, který svírá polohový vektor \mathbf{R}_2 s kladným směrem osy x , tedy s jednotkovým vektorem \mathbf{i} ve směru této osy. Směr vibrací oscilátoru číslo 2. je popsán směrovými kosiny $\alpha_2 = \alpha$, $\beta_2 = \beta$ a $\gamma_2 = \gamma$.

Polohu a směry vibrací předchozího oscilátoru v modelu dostaneme pootočením oscilátoru číslo 2. o úhel $-\theta$ kolem osy z . Potom polohový vektor jeho těžiště \mathbf{R}_1 má složky $R_{1x} = R(\cos \varphi \cos \theta + \sin \varphi \sin \theta)$, $R_{1y} = R(\sin \varphi \cos \theta - \cos \varphi \sin \theta)$ a $R_{1z} = 0$. Směrové kosiny, definující jeho směr vibrací, jsou $\alpha_1 = \alpha \cos \theta + \beta \sin \theta$, $\beta_1 = -\alpha \sin \theta + \beta \cos \theta$, $\gamma_1 = \gamma$. Podobně polohu a směr vibrací oscilátoru číslo 3. dostaneme pootočením oscilátoru číslo 2. o úhel $+\theta$ kolem osy z . Potom polohový vektor \mathbf{R}_3 má složky $R_{3x} = R(\cos \varphi \cos \theta - \sin \varphi \sin \theta)$, $R_{3y} = R(\sin \varphi \cos \theta + \cos \varphi \sin \theta)$ a $R_{3z} = 0$ a konečně složky jednotkového vektoru ve směru jeho vibrací jsou $\alpha_3 = \alpha \cos \theta - \beta \sin \theta$, $\beta_3 = \alpha \sin \theta + \beta \cos \theta$, $\gamma_3 = \gamma$.

Jak bylo uvedeno v předchozí kapitole, první složku rotačních sil počítáme pro elektromagnetickou vlnu, která se šíří v rovině xz . Směr šíření této vlny svírá úhel ϑ s osou x . Potom můžeme zavést nový souřadný systém $x'yz'$, který je vůči původnímu souřadnému systému pootočený o úhel ϑ kolem osy y . V tomto novém systému je směr šíření vlny totožný se směrem souřadné osy x' . Polohové vektory \mathbf{R}_1 , \mathbf{R}_2 , \mathbf{R}_3 mají v tomto souřadném systému složky:

$R_{1x'} = R(\cos \varphi \cos \theta + \sin \varphi \sin \theta) \cos \vartheta$
$R_{1y} = R(\sin \varphi \cos \theta - \cos \varphi \sin \theta)$
$R_{1z'} = -R(\cos \varphi \cos \theta + \sin \varphi \sin \theta) \sin \vartheta$
$R_{2x'} = R \cos \varphi \cos \vartheta$
$R_{2y} = R \sin \varphi$
$R_{2z'} = -R \cos \varphi \sin \vartheta$
$R_{3x'} = R(\cos \varphi \cos \theta - \sin \varphi \sin \theta) \cos \vartheta$
$R_{3y} = R(\sin \varphi \cos \theta + \cos \varphi \sin \theta)$
$R_{3z'} = -R(\cos \varphi \cos \theta - \sin \varphi \sin \theta) \sin \vartheta$

Obdobně směrové kosiny směrů vibrací oscilátorů jsou :

$\alpha_{1'} = (\alpha \cos \theta + \beta \sin \theta) \cos \vartheta + \gamma \sin \vartheta$
$\beta_1 = -\alpha \sin \theta + \beta \cos \theta$
$\gamma_{1'} = -(\alpha \cos \theta + \beta \sin \theta) \sin \vartheta + \gamma \cos \vartheta$
$\alpha_{2'} = \alpha \cos \vartheta + \beta \sin \vartheta$
$\beta_2 = \beta$
$\gamma_{2'} = -\alpha \sin \vartheta + \gamma \cos \vartheta$
$\alpha_{3'} = (\alpha \cos \theta - \beta \sin \theta) \cos \vartheta + \gamma \sin \vartheta$
$\beta_3 = \alpha \sin \theta + \beta \cos \theta$
$\gamma_{3'} = -(\alpha \cos \theta - \beta \sin \theta) \sin \vartheta + \gamma \cos \vartheta$

Pro jednotkové vektory ve směrech souřadných os x' , y , z' ponecháme označení \mathbf{i} , \mathbf{j} , \mathbf{k} . Vektor elektrické intenzity elektromagnetické vlny, která se šíří podél souřadnice x' , má nenulové složky ve směrech \mathbf{j} a \mathbf{k} . Elektrický dipólový moment, indukovaný touto vlnou, pak je

$$\begin{aligned} \mathbf{p}^{x'} = e\{ & (-\alpha \sin \theta + \beta \cos \theta)r_1 \mathbf{j} + [-(\alpha \cos \theta + \beta \sin \theta) \sin \vartheta + \gamma \cos \vartheta]r_1 \mathbf{k} + \beta r_2 \mathbf{j} + \\ & + (-\alpha \sin \vartheta + \gamma \cos \vartheta)r_2 \mathbf{k} + (\alpha \sin \theta + \beta \cos \theta)r_3 \mathbf{j} + [-(\alpha \cos \theta - \beta \sin \theta) \sin \vartheta + \\ & + \gamma \cos \vartheta]r_3 \mathbf{k}\}. \end{aligned} \quad (28)$$

Pokud do tohoto vztahu dosadíme inverzní vztahy pro normálové souřadnice (22), zavedeme operátory a vyjádříme jejich maticové elementy, můžeme následně separovat maticové elementy normálových složek operátoru elektrického dipólového momentu. Můžeme je vyjádřit ve tvaru

$$\begin{aligned} \langle 1_0 | \hat{\mathbf{p}}_{q_1}^{x'} | 1_k \rangle &= \frac{e}{\sqrt{3}} \{ \mathbf{j} \beta (2 \cos \theta + 1) + \mathbf{k} [\gamma 3 \cos \vartheta - \alpha (2 \cos \theta + 1) \sin \vartheta] \} \langle 1_0 | q_1 | 1_k \rangle, \\ \langle 2_0 | \hat{\mathbf{p}}_{q_2}^{x'} | 2_k \rangle &= -e \sqrt{2} \sin \theta (\mathbf{j} \alpha + \mathbf{k} \beta \sin \vartheta) \langle 2_0 | q_2 | 2_k \rangle, \\ \langle 3_0 | \hat{\mathbf{p}}_{q_3}^{x'} | 3_k \rangle &= \frac{e \sqrt{2} (\cos \theta - 1)}{\sqrt{3}} (\mathbf{j} \beta - \mathbf{k} \alpha \sin \vartheta) \langle 3_0 | q_3 | 3_k \rangle. \end{aligned} \quad (29)$$

Výpočet maticových elementů normálových složek operátoru magnetického dipólového momentu $\mathbf{m}_{q_n}^{x'}$ je obdobný. Ve výpočtech pouze neuvažujeme složku ve směru \mathbf{i} , protože tuto složku neobsahují maticové elementy operátoru elektrického dipólového momentu (29). Proto by se tato složka nemohla uplatnit při následném výpočtu normálových

složek rotačních sil (25). Pak zjednodušený vztah pro indukovaný magnetický dipólový moment má tvar

$$\begin{aligned} \mathbf{m}^{x'} = & \mathbf{j} \frac{e}{2c} \{ R_{1x'} \dot{r}_1 [(\alpha \cos \theta + \beta \sin \theta) \sin \vartheta - \gamma \cos \vartheta] + R_{2x'} \dot{r}_2 (\alpha \sin \vartheta - \gamma \cos \vartheta) + \\ & + R_{3x'} \dot{r}_3 [(\alpha \cos \theta - \beta \sin \theta) \sin \vartheta - \gamma \cos \vartheta] \} + \\ & + \mathbf{k} \frac{e}{2c} [R_{1x'} \dot{r}_1 (-\alpha \sin \theta + \beta \cos \theta) + R_{2x'} \dot{r}_2 \beta + R_{3x'} \dot{r}_3 (\alpha \sin \theta + \beta \cos \theta)] \quad (30) \end{aligned}$$

a pokud použijeme stejný postup, jako při výpočtu maticových elementů operátoru elektrického dipólového momentu, získáme normálové složky maticových elementů operátoru $\hat{\mathbf{m}}_{q_n}^{x'}$:

$$\begin{aligned} \langle 1_k | \hat{\mathbf{m}}_{q_1}^{x'} | 1_0 \rangle &= \frac{e}{2c\sqrt{3}} \{ \mathbf{j} [(R_{1x'} + R_{3x'}) \alpha \cos \theta \sin \vartheta + (R_{1x'} - R_{3x'}) \beta \sin \theta \sin \vartheta + \\ &+ R_{2x'} \alpha \sin \vartheta - (R_{1x'} + R_{2x'} + R_{3x'}) \gamma \cos \vartheta] + \\ &+ \mathbf{k} [-(R_{1x'} - R_{3x'}) \alpha \sin \theta + (R_{1x'} + R_{3x'}) \beta \cos \theta + \\ &+ R_{2x'} \beta] \} \langle 1_k | \dot{q}_1 | 1_0 \rangle, \\ \langle 2_k | \hat{\mathbf{m}}_{q_2}^{x'} | 2_0 \rangle &= \frac{e}{2c\sqrt{2}} \{ \mathbf{j} [(R_{1x'} - R_{3x'}) \alpha \cos \theta \sin \vartheta + (R_{1x'} + R_{3x'}) \beta \sin \theta \sin \vartheta - \\ &-(R_{1x'} - R_{3x'}) \gamma \cos \vartheta] + \mathbf{k} [-(R_{1x'} + R_{3x'}) \alpha \sin \theta + \\ &+ (R_{1x'} - R_{3x'}) \beta \cos \theta] \} \langle 2_k | \dot{q}_2 | 2_0 \rangle, \\ \langle 3_k | \hat{\mathbf{m}}_{q_3}^{x'} | 3_0 \rangle &= \frac{e}{2c\sqrt{6}} \{ \mathbf{j} [(R_{1x'} + R_{3x'}) \alpha \cos \theta \sin \vartheta + (R_{1x'} - R_{3x'}) \beta \sin \theta \sin \vartheta - \\ &- 2R_{2x'} \alpha \sin \vartheta - (R_{1x'} - 2R_{2x'} + R_{3x'}) \gamma \cos \vartheta] + \\ &+ \mathbf{k} [-(R_{1x'} - R_{3x'}) \alpha \sin \theta + (R_{1x'} + R_{3x'}) \beta \cos \theta - \\ &- 2R_{2x'} \beta] \} \langle 3_k | \dot{q}_3 | 3_0 \rangle. \quad (31) \end{aligned}$$

Pro provedení výpočtu rotačních sil a hlavně pro další úpravy výsledků po dosazení za složky příslušných polohových vektorů oscilátorů byl využit program Mathematica 9.0. S jeho pomocí se podařilo vyjádřit rotační síly normálových módů vibrací v přijatelné formě

$$\begin{aligned}
R_{1k0}^{x'} &= \text{Im}\left\{\frac{e^2 R}{6c}\{(\alpha^2 + \beta^2)\sin 2\vartheta \sin \varphi (1 + 2\cos \theta)\sin^2 \theta + \right. \\
&\quad + 2\gamma \cos^2 \vartheta [\beta \cos \varphi (1 - \cos \theta)^2 - \\
&\quad \left. - 3\alpha \sin \varphi \sin^2 \theta]\right\} \langle 1_0 | q_1 | 1_k \rangle \langle 1_k | \dot{q}_1 | 1_0 \rangle, \\
R_{2k0}^{x'} &= \text{Im}\left\{\frac{e^2 R \sin \varphi \sin^2 \theta}{2c} [-(\alpha^2 + \beta^2)\sin 2\vartheta \cos \theta + \right. \\
&\quad \left. + 2\alpha \gamma \cos^2 \vartheta]\right\} \langle 2_0 | q_2 | 2_k \rangle \langle 2_k | \dot{q}_2 | 2_0 \rangle, \\
R_{3k0}^{x'} &= \text{Im}\left\{\frac{e^2 R (\cos \theta - 1)}{6c} [(\alpha^2 + \beta^2)\sin 2\vartheta \sin \varphi \sin^2 \theta - \right. \\
&\quad \left. - 2\beta \gamma \cos^2 \vartheta \cos \varphi (\cos \theta - 1)]\right\} \langle 3_0 | q_3 | 3_k \rangle \langle 3_k | \dot{q}_3 | 3_0 \rangle. \tag{32}
\end{aligned}$$

V druhém případě se elektromagnetické vlny šíří v rovině yz a směr šíření vlny svírá úhel ϑ s osou y . V tomto případě je zaveden nový souřadný systém $xy'z'$, který je otočen o úhel ϑ kolem osy x původního souřadného systému xyz . V novém souřadném systému tedy splývá směr šíření elektromagnetické vlny se směrem osy y' . V souřadném systému $xy'z'$ mají polohové vektory \mathbf{R}_1 , \mathbf{R}_2 a \mathbf{R}_3 složky:

$R_{1x} = R(\cos \varphi \cos \theta + \sin \varphi \sin \theta)$
$R_{1y'} = R(\sin \varphi \cos \theta - \cos \varphi \sin \theta) \cos \vartheta$
$R_{1z'} = -R(\sin \varphi \cos \theta - \cos \varphi \sin \theta) \sin \vartheta$
$R_{2x} = R \cos \varphi,$
$R_{2y'} = R \sin \varphi \cos \vartheta$
$R_{2z'} = -R \sin \varphi \sin \vartheta$
$R_{3x} = R(\cos \varphi \cos \theta - \sin \varphi \sin \theta)$
$R_{3y'} = R(\sin \varphi \cos \theta + \cos \varphi \sin \theta) \cos \vartheta$
$R_{3z'} = -R(\sin \varphi \cos \theta + \cos \varphi \sin \theta) \sin \vartheta$

Složky jednotkových vektorů ve směrech vibrací oscilátorů v souřadném systému $xy'z'$ jsou:

$\alpha_1 = \alpha \cos \theta + \beta \sin \theta$
$\beta_{1'} = (-\alpha \sin \theta + \beta \cos \theta) \cos \vartheta + \gamma \sin \vartheta$
$\gamma_{1'} = -(-\alpha \sin \theta + \beta \cos \theta) \sin \vartheta + \gamma \cos \vartheta$
$\alpha_2 = \alpha$

$\beta_{2'} = \beta \cos \vartheta + \gamma \sin \vartheta$
$\gamma_{2'} = -\beta \sin \vartheta + \gamma \cos \vartheta$
$\alpha_3 = \alpha \cos \theta - \beta \sin \theta$
$\beta_{3'} = (\alpha \sin \theta + \beta \cos \theta) \cos \vartheta + \gamma \sin \vartheta$
$\gamma_{3'} = -(\alpha \sin \theta + \beta \cos \theta) \sin \vartheta + \gamma \cos \vartheta$

Vektor elektrické intenzity má nenulové složky ve směrech jednotkových vektorů \mathbf{i} a \mathbf{k} , kde opět \mathbf{i} , \mathbf{j} , \mathbf{k} jsou jednotkové vektory, orientované ve směrech souřadných os x , y' , z' . Indukovaný elektrický dipólový moment pak můžeme popsat vztahem

$$\begin{aligned}
\mathbf{p}^{y'} = & e\{(\alpha \cos \theta + \beta \sin \theta)r_1 \mathbf{i} + [-(\alpha \sin \theta - \beta \cos \theta) \sin \vartheta + \gamma \cos \vartheta]r_1 \mathbf{k} + \alpha r_2 \mathbf{i} + \\
& + (-\beta \sin \vartheta + \gamma \cos \vartheta)r_2 \mathbf{k} + (\alpha \cos \theta - \beta \sin \theta)r_3 \mathbf{i} + \\
& + [-(\alpha \sin \theta - \beta \cos \theta) \sin \vartheta + \gamma \cos \vartheta]r_3 \mathbf{k}\}
\end{aligned} \tag{33}$$

a dosadíme-li opět za r_1 , r_2 , r_3 normálové souřadnice (22), zavedeme operátory a vyjádříme jejich maticové elementy, lze získat normálové složky maticových elementů operátoru elektrického dipólového momentu ve formě

$$\begin{aligned}
\langle 1_0 | \hat{\mathbf{p}}_{q_1}^{y'} | 1_k \rangle &= \frac{e}{\sqrt{3}} \{ \mathbf{i} \alpha (2 \cos \theta + 1) + \mathbf{k} [3 \gamma \cos \vartheta - \beta (2 \cos \theta + 1) \sin \vartheta] \} \langle 1_0 | q_1 | 1_k \rangle, \\
\langle 2_0 | \hat{\mathbf{p}}_{q_2}^{y'} | 2_k \rangle &= e \sqrt{2} \sin \theta (\mathbf{i} \beta + \mathbf{k} \alpha \sin \vartheta) \langle 2_0 | q_2 | 2_k \rangle, \\
\langle 3_0 | \hat{\mathbf{p}}_{q_3}^{y'} | 3_k \rangle &= \frac{e \sqrt{2} (\cos \theta - 1)}{\sqrt{3}} (\mathbf{i} \alpha - \mathbf{k} \beta \sin \vartheta) \langle 3_0 | q_3 | 3_k \rangle.
\end{aligned} \tag{34}$$

Obdobně indukovaný magnetický dipólový moment vypočítáme za stejných podmínek, jako moment $\mathbf{m}^{x'}$ (30). V tomto případě neuvažujeme \mathbf{j} složku tohoto vektoru. Dostaneme potom následující výsledek:

$$\begin{aligned}
\mathbf{m}^{y'} = & \mathbf{i} \frac{e}{2c} \{ R_{1y'} \dot{r}_1 (\alpha \sin \theta - \beta \cos \theta) \sin \vartheta + R_{2y'} \dot{r}_2 (-\beta \sin \vartheta + \gamma \cos \vartheta) + R_{3y'} \dot{r}_3 [-(\alpha \sin \theta + \\
& + \beta \sin \theta) \sin \vartheta + \gamma \cos \vartheta] \} + \mathbf{k} \frac{e}{2c} [-R_{1y'} \dot{r}_1 (\alpha \cos \theta + \beta \sin \theta) - R_{2y'} \dot{r}_2 \alpha - \\
& - R_{3y'} \dot{r}_3 (\alpha \cos \theta - \beta \sin \theta)].
\end{aligned} \tag{35}$$

Normálové složky maticových elementů operátoru magnetického dipólového momentu pak jsou:

$$\begin{aligned}
\langle 1_k | \hat{\mathbf{m}}_{q_1}^{y'} | 1_0 \rangle &= \frac{e}{2c\sqrt{3}} \{ \mathbf{i} [(R_{1y'} - R_{3y'})\alpha \sin\theta \sin\vartheta - (R_{1y'} + R_{3y'})\beta \cos\theta \sin\vartheta - \\
&\quad - R_{2y'}\beta \sin\vartheta + (R_{1y'} + R_{2y'} + R_{3y'})\gamma \cos\vartheta] + \\
&\quad + \mathbf{k} [-(R_{1y'} + R_{3y'})\alpha \cos\theta - (R_{1y'} - R_{3y'})\beta \sin\theta - \\
&\quad - R_{2y'}\alpha] \} \langle 1_k | \hat{q}_1 | 1_0 \rangle, \\
\langle 2_k | \hat{\mathbf{m}}_{q_2}^{y'} | 2_0 \rangle &= \frac{e}{2c\sqrt{2}} \{ \mathbf{i} [(R_{1y'} + R_{3y'})\alpha \sin\theta \sin\vartheta - (R_{1y'} - R_{3y'})\beta \cos\theta \sin\vartheta + \\
&\quad + (R_{1y'} - R_{3y'})\gamma \cos\vartheta] + \mathbf{k} [-(R_{1y'} - R_{3y'})\alpha \cos\theta - \\
&\quad - (R_{1y'} + R_{3y'})\beta \sin\theta] \} \langle 2_k | \hat{q}_2 | 2_0 \rangle, \\
\langle 3_k | \hat{\mathbf{m}}_{q_3}^{y'} | 3_0 \rangle &= \frac{e}{2c\sqrt{6}} \{ \mathbf{i} [(R_{1y'} - R_{3y'})\alpha \sin\theta \sin\vartheta - (R_{1y'} + R_{3y'})\beta \cos\theta \sin\vartheta + \\
&\quad + 2R_{2y'}\beta \sin\vartheta + (R_{1y'} - 2R_{2y'} + R_{3y'})\gamma \cos\vartheta] + \\
&\quad + \mathbf{k} [-(R_{1y'} + R_{3y'})\alpha \cos\theta - (R_{1y'} - R_{3y'})\beta \sin\theta + \\
&\quad + 2R_{2y'}\alpha] \} \langle 3_k | \hat{q}_3 | 3_0 \rangle. \tag{36}
\end{aligned}$$

Pomocí skalárních součinů normálových složek maticových elementů (34) a (36) pak dostaneme normálové složky rotačních sil pro tento směr šíření vlny. Vztahy pro ně mohou být opět s využitím Matematiky 9.0 upraveny do konečné formy

$$\begin{aligned}
R_{1_{k0}}^{y'} &= \text{Im} \left\{ \frac{e^2 R}{6c} \{ -(\alpha^2 + \beta^2) \sin 2\vartheta \cos\varphi (1 + 2\cos\theta) \sin^2\theta - \right. \\
&\quad \left. - 2\gamma \cos^2\vartheta [\alpha \sin\varphi (1 - \cos\theta)]^2 - \right. \\
&\quad \left. - 3\beta \cos\varphi \sin^2\theta \} \langle 1_0 | q_1 | 1_k \rangle \langle 1_k | \hat{q}_1 | 1_0 \rangle \right\}, \\
R_{2_{k0}}^{y'} &= \text{Im} \left\{ \frac{e^2 R \cos\varphi \sin^2\theta}{2c} [(\alpha^2 + \beta^2) \sin 2\vartheta \cos\theta - \right.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -2\beta\gamma\cos^2\vartheta]\langle 2_0|q_2|2_k\rangle\langle 2_k|\dot{q}_2|2_0\rangle\}, \\
R_{3_{k0}}^{y'} &= \text{Im}\left\{\frac{e^2R(\cos\theta-1)}{6c}\left[-(\alpha^2+\beta^2)\sin 2\vartheta\cos\varphi\sin^2\theta + \right. \right. \\
& \left. \left. +2\alpha\gamma\cos^2\vartheta\sin\varphi(\cos\theta-1)\right]\langle 3_0|q_3|3_k\rangle\langle 3_k|\dot{q}_3|3_0\rangle\right\}. \tag{37}
\end{aligned}$$

Nyní můžeme s využitím relace (27) vyjádřit normálové složky rotačních sil, zprůměrované vzhledem ke všem možným rotacím modelu spřažených oscilátorů vzhledem k ose z původního souřadného systému (iontu UO_2). Dosadíme-li do vztahu (27) výsledky (32) a (37), můžeme výsledky upravit do tvaru

$$\begin{aligned}
R_{1_{k0}} &= \text{Im}\left[\frac{e^2R\gamma}{3c}\cos^2\vartheta(\alpha\sin\varphi-\beta\cos\varphi)(\cos^2\theta+\cos\theta-2)\langle 1_0|q_1|1_k\rangle\langle 1_k|\dot{q}_1|1_0\rangle\right], \\
R_{2_{k0}} &= \text{Im}\left[\frac{e^2R\gamma}{2c}\cos^2\vartheta(\alpha\sin\varphi-\beta\cos\varphi)\sin^2\theta\langle 2_0|q_2|2_k\rangle\langle 2_k|\dot{q}_2|2_0\rangle\right], \\
R_{3_{k0}} &= \text{Im}\left[\frac{e^2R\gamma}{6c}\cos^2\vartheta(\alpha\sin\varphi-\beta\cos\varphi)(1-\cos\theta)^2\langle 3_0|q_3|3_k\rangle\langle 3_k|\dot{q}_3|3_0\rangle\right]. \tag{38}
\end{aligned}$$

Bylo uvedeno, že úhel ϑ je úhel, který svírá směr dopadající elektromagnetické vlny s rovníkovou rovinou, tedy s rovinou xy souřadného systému. Směr iontu UO_2 je pak charakterizován hodnotou $\vartheta = \pi/2$. Je tedy zřejmé, že rotační síly (38) jsou nulové ve směru iontu UO_2 a nenulové ve všech ostatních směrech. Podmínkou ovšem je, aby spojnice kyslíků v octanových grupách nebyla na tento iont kolmá, což je splněno.

Rotační síly (38) mohou být vyjádřeny pomocí sil oscilátorů normálových módů vibrací, jestliže použijeme relaci

$$\langle \eta_k|\dot{q}_\eta|\eta_0\rangle = i\omega_{\eta_{k0}}\langle \eta_k|q_\eta|\eta_0\rangle. \tag{39}$$

Protože síla oscilátorů normálových módů vibrací je definována vztahem

$$f_{\eta_{k0}} = \frac{2m\omega_{\eta_{k0}}|\langle \eta_k|q_\eta|\eta_0\rangle|^2}{\hbar}, \tag{40}$$

je možné z posledních dvou uvedených rovnic získat závěr

$$\langle \eta_0|q_\eta|\eta_k\rangle\langle \eta_k|\dot{q}_\eta|\eta_0\rangle = i\omega_{\eta_{k0}}|\langle \eta_k|q_\eta|\eta_0\rangle|^2 = \frac{i\hbar f_{\eta_{k0}}}{2m}. \tag{41}$$

V tomto vyjádření mají normálové složky rotačních sil tvar

$$\begin{aligned}
R_{1k_0} &= \text{Im} \left[\frac{i\hbar}{2m} \frac{e^2 R \gamma}{3c} \cos^2 \vartheta (\alpha \sin \varphi - \beta \cos \varphi) (\cos^2 \theta + \cos \theta - 2) f_{1k_0} \right], \\
R_{2k_0} &= \text{Im} \left[\frac{i\hbar}{2m} \frac{e^2 R \gamma}{2c} \cos^2 \vartheta (\alpha \sin \varphi - \beta \cos \varphi) \sin^2 \theta f_{2k_0} \right], \\
R_{3k_0} &= \text{Im} \left[\frac{i\hbar}{2m} \frac{e^2 R \gamma}{6c} \cos^2 \vartheta (\alpha \sin \varphi - \beta \cos \varphi) (1 - \cos \theta)^2 f_{3k_0} \right].
\end{aligned} \tag{42}$$

A na závěr můžeme provést zprůměrování rotačních sil vzhledem k možným hodnotám úhlu ϑ v intervalu $\langle -\pi/2, +\pi/2 \rangle$. Střední hodnota $\cos^2 \vartheta$ v tomto intervalu je $1/2$. Vztahy v hranatých závorkách rovnic (42) jsou čistě imaginární. Proto finální vztahy pro plně zprůměrované normálové složky rotačních sil jsou

$$\begin{aligned}
R_{1k_0} &= \frac{\hbar e^2 R \gamma}{12mc} (\alpha \sin \varphi - \beta \cos \varphi) (\cos^2 \theta + \cos \theta - 2) f_{1k_0}, \\
R_{2k_0} &= \frac{\hbar e^2 R \gamma}{8mc} (\alpha \sin \varphi - \beta \cos \varphi) \sin^2 \theta f_{2k_0}, \\
R_{3k_0} &= \frac{\hbar e^2 R \gamma}{24mc} (\alpha \sin \varphi - \beta \cos \varphi) (1 - \cos \theta)^2 f_{3k_0}.
\end{aligned} \tag{43}$$

Tyto poslední výsledky už je možné dosadit do vztahů (15) a (16) pro rotační polarizaci a kruhový dichroismus.

4.3. Disperzní relace pro rotační polarizaci a kruhový dichroismus

Disperzní vzorce pro rotační polarizaci a kruhový dichroismus, získané uvedeným dosazením rotačních sil (43) do rovnic (15) a (16), je obvyklé upravit do tvaru, vyjadřujícího závislost vzhledem k centrální frekvenci dichroického absorpčního pásu ω_{k_0} . Dosadíme do těchto relací vztahy pro frekvence normálových módů vibrací (20). Dále je možné přepsat disperzní relace do tvaru součtu členů (ve formě zlomků) se specifickou frekvenční závislostí, které se kromě jiného liší mocninami výrazu $(\omega_{k_0}^2 - \omega^2)^2 + 4\gamma_{k_0}^2 \omega^2$ ve jmenovateli. Jestliže zavedeme nové konstanty

$$K_{k_0}^{(1)} = R_{1k_0} + R_{2k_0} + R_{3k_0},$$

$$\begin{aligned}
K_{k0}^{(2)} &= Q(-2R_{1k0} + R_{2k0} + R_{3k0}), \\
K_{k0}^{(3)} &= Q^2(R_{1k0} - 2R_{2k0} - 2R_{3k0}),
\end{aligned}
\tag{44}$$

pak je možné disperzní relace přepsat v uvedeném smyslu do tvaru

$$\begin{aligned}
\rho(\omega) &= C \sum_k \left\{ \frac{K_{k0}^{(1)} \omega^2 (\omega_{k0}^2 - \omega^2)}{(\omega_{k0}^2 - \omega^2)^2 + 4\gamma_{k0}^2 \omega^2} + \frac{K_{k0}^{(2)} \omega^2 [(\omega_{k0}^2 - \omega^2)^2 - 4\gamma_{k0}^2 \omega^2]}{[(\omega_{k0}^2 - \omega^2)^2 + 4\gamma_{k0}^2 \omega^2]^2} \right. \\
&\quad \left. + \frac{K_{k0}^{(3)} \omega^2 (\omega_{k0}^2 - \omega^2) [(\omega_{k0}^2 - \omega^2)^2 - 12\gamma_{k0}^2 \omega^2]}{[(\omega_{k0}^2 - \omega^2)^2 + 4\gamma_{k0}^2 \omega^2]^3} \right\}
\end{aligned}
\tag{45}$$

a

$$\begin{aligned}
\sigma(\omega) &= 2C \sum_k \left\{ \frac{K_{k0}^{(1)} \gamma_{k0} \omega^3}{(\omega_{k0}^2 - \omega^2)^2 + 4\gamma_{k0}^2 \omega^2} + \frac{2K_{k0}^{(2)} \gamma_{k0} \omega^3 (\omega_{k0}^2 - \omega^2)}{[(\omega_{k0}^2 - \omega^2)^2 + 4\gamma_{k0}^2 \omega^2]^2} \right. \\
&\quad \left. + \frac{K_{k0}^{(3)} \gamma_{k0} \omega^3 [3(\omega_{k0}^2 - \omega^2)^2 - 4\gamma_{k0}^2 \omega^2]}{[(\omega_{k0}^2 - \omega^2)^2 + 4\gamma_{k0}^2 \omega^2]^3} \right\}.
\end{aligned}
\tag{46}$$

Konstanta C má hodnotu $\frac{8\pi N}{\hbar c}$, N je počet molekul SUA v objemové jednotce krystalu.

Disperzní relace (45) a (46) jsou platné v oblasti dichroických frekvencí. Mimo tyto oblasti klesá kruhový dichroismus rychle k nule. V relacích pro rotační polarizaci lze absenci absorpce vyjádřit podmínkou

$$\gamma_{k0}^2 \omega^2 \ll (\omega_{k0}^2 - \omega^2)^2
\tag{47}$$

a s jejím využitím přechází disperzní relace pro rotační polarizaci (45) na tvar

$$\rho(\omega) = C \sum_k \left[\frac{K_{k0}^{(1)} \omega^2}{\omega_{k0}^2 - \omega^2} + \frac{K_{k0}^{(2)} \omega^2}{(\omega_{k0}^2 - \omega^2)^2} + \frac{K_{k0}^{(3)} \omega^2}{(\omega_{k0}^2 - \omega^2)^3} \right].
\tag{48}$$

První člen v hranaté závorce na pravé straně (48) je znám jako Drudeho člen. Tento člen má maximální význam v popisu disperze rotační polarizace molekul mimo oblast dichroických frekvencí. Tato skutečnost se týká i molekul krystalu SUA (jak bude dokázáno v následující kapitole). Tato skutečnost ale nevyplývá z teorie spřažených oscilátorů, kde ve

výsledcích je význam tohoto členu (a tedy také souvisejících členů v rovnicích (45) a (46)) relativně malý [30]. Proto model spřažených oscilátorů je zde použit pouze pro jemné upřesnění disperzních relací v důsledku zavedení popisovaných dipól-dipólových interakcí. Druhý člen na pravé straně (48) je znám jako Chandrasekharův člen [13] a v modelech spřažených oscilátorů má největší význam. Třetí člen na pravé straně vzorce (48) (a tedy i třetí členy ve vzorcích (45) a (46)) vyplývá z rozšíření modelu spřažených oscilátorů. Stejný závěr by se týkal případných dalších členů v řešení ještě více podrobných modelů.

Je možno ještě podotknout, že členy ve stejném pořadí ve vzorcích (45) a (46) splňují Kramersovy-Kronigovy relace (4) a (5). Z toho také vyplývá, že kruhový dichroismus, popsáný členy rovnice (45), souvisí s průběhem rotační polarizace, popsáným odpovídajícími členy rovnice (48), v oblastech mimo oblasti dichroických frekvencí.

Pro praktickou interpretaci experimentálních dat je častěji využíváno závislosti disperzních relací (45), (46) a (48) na vlnové délce, než na frekvenci. V reprezentaci vlnových délek pak tyto relace ve zjednodušeném zápise přecházejí na tvar

$$\rho(\lambda) = \sum_k \left\{ \frac{K_{1k}(\lambda^2 - \lambda_k^2)}{(\lambda^2 - \lambda_k^2)^2 + \Gamma_k^2 \lambda^2} + \frac{K_{2k} \lambda^2 [(\lambda^2 - \lambda_k^2)^2 - \Gamma_k^2 \lambda^2]}{[(\lambda^2 - \lambda_k^2)^2 + \Gamma_k^2 \lambda^2]^2} + \frac{K_{3k} \lambda^4 (\lambda^2 - \lambda_k^2) [(\lambda^2 - \lambda_k^2)^2 - 3\Gamma_k^2 \lambda^2]}{[(\lambda^2 - \lambda_k^2)^2 + \Gamma_k^2 \lambda^2]^3} \right\}, \quad (49)$$

$$\sigma(\lambda) = \sum_k \left\{ \frac{K_{1k} \Gamma_k \lambda}{(\lambda^2 - \lambda_k^2)^2 + \Gamma_k^2 \lambda^2} + \frac{2K_{2k} \Gamma_k \lambda^3 (\lambda^2 - \lambda_k^2)}{[(\lambda^2 - \lambda_k^2)^2 + \Gamma_k^2 \lambda^2]^2} + \frac{K_{3k} \Gamma_k \lambda^5 [3(\lambda^2 - \lambda_k^2)^2 - \Gamma_k^2 \lambda^2]}{[(\lambda^2 - \lambda_k^2)^2 + \Gamma_k^2 \lambda^2]^3} \right\} \quad (50)$$

a

$$\rho(\lambda) = \sum_k \left[\frac{K_{1k}}{\lambda^2 - \lambda_k^2} + \frac{K_{2k} \lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_k^2)^2} + \frac{K_{3k} \lambda^4}{(\lambda^2 - \lambda_k^2)^3} \right]. \quad (51)$$

Význam nových konstant je následující: $\Gamma_k = \gamma_{k0} \lambda_k^2 / (\pi c)$, $K_{1k} = CK_{k0}^{(1)} \lambda_k^2$, $K_{2k} = CK_{k0}^{(2)} \lambda_k^4 / (2\pi c)^2$ a $K_{3k} = CK_{k0}^{(3)} \lambda_k^6 / (2\pi c)^2$. Centrální frekvence dichroického absorpčního pásu ω_{k0} je tedy frekvenčním ekvivalentem vlnové délky λ_k jako centrální vlnové délky tohoto pásu.

5. Interpretace experimentálních dat optické aktivity krystalu SUA

5.1. Obecný postup

Oprávněnost aplikace teoretických disperzních relací na experimentální data se posuzuje pomocí součtu nejmenších čtverců odchylek teoretických dat od dat experimentálních. Součty čtverců odchylek pro rotační polarizaci a kruhový dichroismus, které musí být následnou matematickou procedurou minimalizovány, mohou být v reprezentaci vlnových délek vyjádřeny vztahy

$$S_\rho = \sum_{n=1}^N T_n [\rho^{\text{exp}}(\lambda_n) - \sum_{k=1}^K \sum_{j=1}^J \rho_{jk}^{\text{teor}}(\lambda_n, K_{jk}, \lambda_k, \Gamma_k)]^2, \quad (52)$$

$$S_\sigma = \sum_{n=1}^N T_n [\sigma^{\text{exp}}(\lambda_n) - \sum_{k=1}^K \sum_{j=1}^J \sigma_{jk}^{\text{teor}}(\lambda_n, K_{jk}, \lambda_k, \Gamma_k)]^2, \quad (53)$$

kde N je v tomto případě počet použitých experimentálních dat, která byla naměřena pro vlnové délky λ_n . Naměřená data rotační polarizace jsou označena $\rho^{\text{exp}}(\lambda_n)$, data kruhového dichroismu jsou označena $\sigma^{\text{exp}}(\lambda_n)$. V sumacích na pravých stranách vzorců (52) a (53) je K počet centrálních vlnových délek λ_k dichroických absorpčních pásů, symbolem J je označen počet spřažených oscilátorů v modelu, který je ve výsledku totožný s počtem členů v relacích typu (49), (50) či (51), které jsou odvozeny pro model s $J = 3$. Potom $\rho^{\text{teor}}(\lambda_n, K_{jk}, \lambda_k, \Gamma_k)$, případně $\sigma^{\text{teor}}(\lambda_n, K_{jk}, \lambda_k, \Gamma_k)$ reprezentují teoretické hodnoty dílčích členů v popisu rotační polarizace nebo kruhového dichroismu, vypočítané pro „experimentální“ vlnovou délku λ_n a centrální dichroickou vlnovou délku λ_k , přepočítanou konstantu útlumu Γ_k a konstantu K_{jk} z uvedených vzorců (49) až (51). Sumy ve vzorcích (52) a (53) mohou obsahovat váhové koeficienty T_n , pomocí kterých může být např. zohledněna přesnost naměřených experimentálních dat, samozřejmě pokud je známa. Méně přesným datům budou přiřazeny menší hodnoty váhových koeficientů a naopak.

Počet J spřažených oscilátorů v modelu vyplývá ze struktury látky, pro kterou je model spřažených oscilátorů řešen. Počet K centrálních dichroických vlnových délek (tedy počet dichroických absorpčních pásů) je obvykle zřejmý z charakteru experimentálních dat

rotační polarizace a kruhového dichroismu. Počáteční hodnoty konstant λ_k , K_{jk} a Γ_k musí být v prvotní fázi výpočtů odhadnuty.

Minimalizaci součtu čtverců (52) nebo (53) je možné provést pomocí většího počtu známých postupů. Osvědčené je použití metody Marquardta a Levenberga [31]. Výhodou této metody je korekce rychlosti konvergence v závislosti na směru postupu. V případě jasného postupu minimalizace metoda inklinuje k metodě Newtonově, známé svým rychlým postupem. Pokud ale Newtonova metoda nenalezne zlepšení (zmenšení součtu čtverců v daném kroku), může být Marquardtova – Levenbergova metoda změnou jednoho parametru upravena až na metodu gradientní, která zlepšení, pokud je možné, vždy nalezne.

Je ale nutno podotknout, že součet nejmenších čtverců nemůže být jediným kritériem úspěšnosti aplikace výsledků daného modelu pro upřesnění popisu disperze rotační polarizace a kruhového dichroismu. Kromě tohoto matematického hlediska je nutné vždy zároveň posoudit fyzikální realitu výsledků. Například vypočítané finální hodnoty centrálních dichroických vlnových délek ve vzorcích pro rotační polarizaci musí korespondovat se spektrem kruhového dichroismu látky, pokud je známo. V případě neznámého kruhového dichroismu (např. z důvodů jeho neproveditelného měření v ultrafialové oblasti či ve vzdálené infračervené oblasti) je nutné, aby vypočítané hodnoty těchto vlnových délek alespoň ležely uvnitř absorpčních pásů dané látky.

K vlastní praktické interpretaci byl použit program VYSAG II [32], který byl vypracován právě za účelem interpretace a zpracování teoretických a experimentálních dat optické aktivity. V jeho části, určené pro interpretaci dat, se právě k minimalizaci součtu čtverců (52) a (53) používá uvedená Marquardtova – Levenbergova metoda.

5.2. Interpretace experimentálních dat kruhového dichroismu krystalu SUA

Experimentální data kruhového dichroismu v celém spektru nebo alespoň v celé viditelné oblasti spektra nejsou známa. Autoři se většinou omezují pouze na měření jednotlivých peaků kruhového dichroismu při různých teplotách.

My se zde omezíme na izolovaný peak kruhového dichroismu v okolí vlnové délky 0,473 μm . Měření tohoto peaku kruhového dichroismu při různých teplotách byla provedena Dovhyjem [26]. Omezíme se na měření, prováděná při teplotě 77 K. Důvod je ten, že interpretace experimentálních dat tohoto peaku kruhového dichroismu byla již provedena jak samotným Dovhyjem, tak i dalšími autory (např. [33], [34]) a naše výsledky tedy mohou být s těmito předchozími výsledky porovnány.

Experimentální data tohoto peaku jsou uvedena v tabulce 1. V grafické formě jsou pak znázorněna tečkami na obr. 4. Zvláště z tohoto obrázku je zřejmé, že peak kruhového dichroismu není přesně symetrický a že tedy jeho obvyklý popis jedním členem vzorce (10) (nebo v reprezentaci vlnových délek jedním prvním členem na pravé straně vztahu (50)) nebude zcela přesný.

m	$\lambda[\mu\text{m}]$	σ^{exp} [$^{\circ}\cdot\text{mm}^{-1}$]	m	$\lambda[\mu\text{m}]$	σ^{exp} [$^{\circ}\cdot\text{mm}^{-1}$]	m	$\lambda[\mu\text{m}]$	σ^{exp} [$^{\circ}\cdot\text{mm}^{-1}$]
1	0,47302	0,47633	9	0,473219	24,08872	17	0,473396	13,74554
2	0,473058	1,1568	10	0,473237	28,57984	18	0,473439	9,32247
3	0,473084	2,1775	11	0,473259	29,5325	19	0,473484	5,98816
4	0,473103	3,40236	12	0,47328	28,57984	20	0,473526	4,08283
5	0,473126	6,26035	13	0,473304	26,40233	21	0,473592	1,2929
6	0,47315	10,071	14	0,473325	23,3402	22	0,473619	0,61243
7	0,473171	14,22187	15	0,473349	20,34613	23	0,473635	0,20414
8	0,473192	18,8491	16	0,473373	16,60353			

Tabulka 1. Experimentální data peaku kruhového dichroismu krystalu SUA

Prověříme tento předpoklad. Pokusíme-li se interpretovat tento kruhový dichroismus uvedeným prvním členem na pravé straně rovnice (50) pro $K = 1$, dostaneme s využitím programu VYSAG II nejlepší výsledky pro hodnoty parametrů $K_{11} = 0,002703$, $\Gamma_1 = 0,000186$ a $\lambda_1 = 0,473276$, kde vlnová délka je uvedena v μm . Kruhový dichroismus bude tedy popsán vztahem

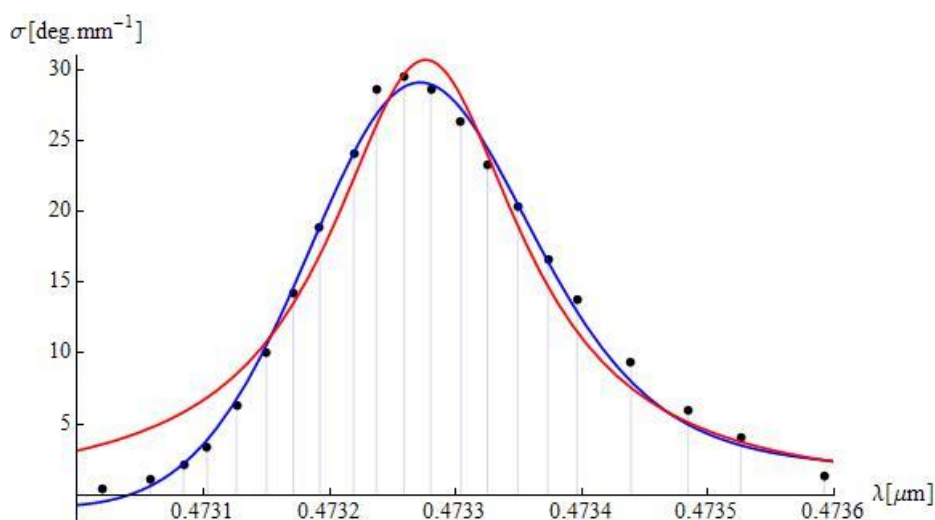
$$\sigma(\lambda) = \frac{0.002703 \cdot 0.000186 \cdot \lambda}{(\lambda^2 - 0.473262^2) + 0.000186^2 \cdot \lambda^2} \quad (55)$$

s konečným minimálním součtem čtverců odchylek (53) $S_{\sigma}^{\min} = 95,8928$. Tento výsledek je na obr. 4. znázorněn červenou čarou.

Uvažujeme-li však interakci oscilátorů v řešeném modelu, budeme popisovat každý peak kruhového dichroismu všemi členy rovnice (50) pro $K = 1$. Minimálního součtu čtverců odchylek je potom dosaženo pro hodnoty parametrů v tomto vzorci $K_{11} = 0,002778$, $K_{21} = 1,098495 \cdot 10^{-6}$, $K_{31} = -4,165904 \cdot 10^{-9}$, $\Gamma_1 = 0,000489$ a $\lambda_1 = 0,473262$. Popisovaný kruhový dichroismus je tedy v tomto případě interpretován vztahem

$$\begin{aligned} \sigma(\lambda) = & \frac{0.002778 \cdot 0.000489 \cdot \lambda}{(\lambda^2 - 0.473262^2) + 0.000489^2 \cdot \lambda^2} + \\ & + \frac{2 \cdot 1.098495 \cdot 10^{-6} \cdot 0.000489 \cdot \lambda^3 (\lambda^2 - 0.473262^2)}{[(\lambda^2 - 0.473262^2) + 0.000489^2 \cdot \lambda^2]^2} - \\ & - \frac{4.165904 \cdot 10^{-9} \cdot 0.000489 \cdot \lambda^5 \cdot [3(\lambda^2 - 0.473262^2)^2 - 0.000489^2 \lambda^2]}{[(\lambda^2 - 0.473262^2) + 0.000489^2 \lambda^2]^3} \end{aligned} \quad (56)$$

s minimální hodnotou součtu čtverců odchylek $S_{\sigma}^{\min} = 19,3095$. Je tedy zřejmé, že pokud započítáme interakce valenčních elektronů mezi kyslíky v octanových grupách, dosáhneme daleko lepší interpretace experimentálních hodnot. Pak lze usuzovat, že uvedená interakce může být mechanismem, který se také podílí na výsledné optické aktivitě krystalu SUA.



Obrázek 4. Experimentální a teoretická data peaku kruhového dichroismu

Průběh (56) je na obr. 4. znázorněn modrou čarou. I z tohoto obrázku je patrná výrazně lepší shoda mezi experimentálními daty kruhového dichroismu a jeho teoretickým popisem vztahem (56) než jeho popisem vztahem (55).

Pokud se týká uvedených předchozích teoretických popisů tohoto peaku kruhového dichroismu krystalu SUA, můžeme uvést následující poznámky. Dovhyj [26] tento peak aproximoval asymetrickým lorentzovským rozdělením. Jeho výsledky nedosahují přesnosti vztahu (56) nehledě na skutečnost, že nevyplývají z teorie – jedná se jen o matematický popis. V pracích [33] a [34] jsou použity k interpretaci disperzní vzorce, odvozené pro potřeby optické aktivity krystalů se šroubovou osou symetrie a pro směr šíření světla ve směru optické osy krystalu. Tyto výsledky jsou tedy na krystal SUA aplikovány pouze formálně, nevyplývají z modelu tohoto krystalu. Práce [33] aplikuje výsledky jednoduššího modelu dvou spřažených oscilátorů, dosahuje tedy i po formální stránce nižší přesnosti. Dosažená konečná minimální hodnota součtu čtverců je zde $S_{\sigma}^{\min} = 36,9525$. Práce [34] dochází k formálně velmi podobným teoretickým výsledkům (tvarům disperzních relací), jako předložená práce. Proto také výsledky aproximace jsou velmi podobné. Jak ale bylo uvedeno, výsledky [34] nekorrespondují fyzikálně se zde řešeným problémem.

5.3. Interpretace rotační polarizace krystalu SUA

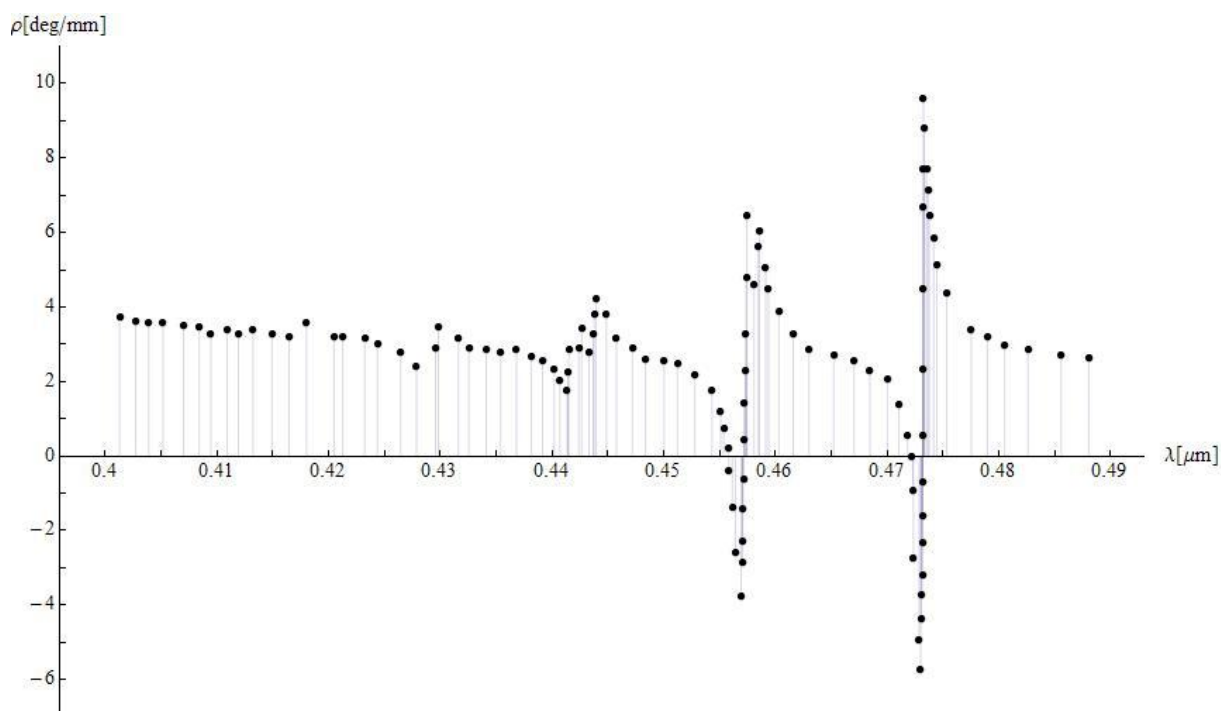
K interpretaci byla zvolena pravděpodobně nejaktuálnější data rotační polarizace, publikovaná Burkovem [29]. Jedná se o data naměřená v rozsahu vlnových délek 0,4 až 0,49 μm při teplotě 90 K. Soupis těchto dat je uveden v tabulce 2. a v grafické podobě jsou tato data znázorněna tečkami na obr. 5.

m	$\lambda[\mu\text{m}]$	ρ^{exp} [$^{\circ}\cdot\text{mm}^{-1}$]	m	$\lambda[\mu\text{m}]$	ρ^{exp} [$^{\circ}\cdot\text{mm}^{-1}$]	m	$\lambda[\mu\text{m}]$	ρ^{exp} [$^{\circ}\cdot\text{mm}^{-1}$]
1	0,40131	3,72294	37	0,44371	3,29004	73	0,46523	2,72727
2	0,40274	3,63636	38	0,44378	3,80952	74	0,46705	2,55411
3	0,40391	3,59307	39	0,44397	4,24242	75	0,46848	2,29437
4	0,40520	3,57143	40	0,44488	3,80952	76	0,47003	2,07792

5	0,40702	3,50649	41	0,44579	3,16017	77	0,47107	1,38528
6	0,40844	3,46320	42	0,44721	2,90043	78	0,47185	0,56277
7	0,40948	3,29004	43	0,44838	2,5974	79	0,47224	0,0000
8	0,41091	3,37662	44	0,45006	2,55411	80	0,47230	-0,90909
9	0,41194	3,29004	45	0,45123	2,46753	81	0,47237	-2,72727
10	0,41324	3,37662	46	0,45279	2,1645	82	0,47288	-4,93506
11	0,41493	3,29004	47	0,45434	1,77489	83	0,47301	-5,71428
12	0,41648	3,20346	48	0,45512	1,21212	84	0,47308	-4,37229
13	0,41804	3,59307	49	0,45538	0,73593	85	0,47314	-3,72294
14	0,42050	3,20346	50	0,45577	0,21645	86	0,47316	-3,20346
15	0,42128	3,20346	51	0,45583	-0,3896	87	0,47317	-2,33766
16	0,42323	3,16017	52	0,45616	-1,38528	88	0,47318	-1,60173
17	0,42439	3,0303	53	0,45642	-2,5974	89	0,47320	-0,69264
18	0,42647	2,77056	54	0,45694	-3,76623	90	0,47321	0,56277
19	0,42789	2,42424	55	0,45707	-2,85714	91	0,47322	2,33766
20	0,42958	2,90043	56	0,45709	-2,29437	92	0,47323	4,50216
21	0,42984	3,4632	57	0,45712	-1,42857	93	0,47325	6,66666
22	0,43165	3,16017	58	0,45714	-0,60606	94	0,47326	7,70562
23	0,43256	2,90043	59	0,45717	0,4329	95	0,47327	9,61038
24	0,43412	2,85714	60	0,45720	1,42857	96	0,47334	8,78787
25	0,43541	2,77056	61	0,45733	2,29437	97	0,47353	7,70562
26	0,43684	2,85714	62	0,45736	3,29004	98	0,47366	7,14285
27	0,43814	2,68398	63	0,45740	4,80519	99	0,47379	6,45021
28	0,43917	2,55411	64	0,45746	6,45021	100	0,47418	5,84415
29	0,44021	2,33766	65	0,45810	4,58874	101	0,47444	5,15151
30	0,44073	2,03463	66	0,45849	5,6277	102	0,47535	4,37229
31	0,44138	1,77489	67	0,45856	6,0606	103	0,47755	3,37662
32	0,44144	2,25108	68	0,45914	5,06493	104	0,47898	3,20346
33	0,44151	2,85714	69	0,45940	4,50216	105	0,48053	2,98701

34	0,44241	2,90043	70	0,46031	3,8961	106	0,48261	2,85714
35	0,44267	3,41991	71	0,46160	3,29004	107	0,48559	2,72727
36	0,44332	2,77056	72	0,46303	2,85714	108	0,48806	2,64069

Tabulka 2. Experimentální hodnoty rotační polarizace krystalu SUA (T=90K)



Obrázek 5. Naměřená data rotační polarizace v rozsahu vlnových délek 0,4 až 0,49 μm

Z charakteru těchto dat je zřejmá poloha hlavních centrálních dichroických vlnových délek. V uvedené oblasti vlnových délek nabývá disperze rotační polarizace anomálního charakteru v okolí vlnových délek 0,417 μm, 0,43 μm, 0,443 μm, 0,457 μm a v okolí vlnové délky 0,473 μm. Kromě toho je zřejmé, že tato data jsou ovlivněna silným dichroickým absorpčním pásem, ležícím v ultrafialové oblasti spektra. Vliv tohoto pásu se projevuje posazením „těžiště“ dat do plusových hodnot (data nejsou centrována kolem hodnoty $\rho = 0$).

Budeme-li každý opticky aktivní kvantový přechod charakterizovat jednou rotační silou R_{k0} , pak příspěvek tohoto přechodu k výsledné rotační polarizaci bude typově popsán jedním členem vzorce (9), neboli v reprezentaci vlnových délek prvním členem ve složené závorce vzorce (49). Výjimkou bude pouze rotační polarizace, způsobená opticky aktivním

kvantovým přechodem v ultrafialové oblasti spektra. Ve viditelné oblasti spektra se již neprojeví anomální charakter křivky disperze rotační polarizace, proto účinky tohoto kvantového přechodu budou popsány prvním členem v hranaté závorce vzorce (51). V uvedené oblasti spektra bychom tedy pro popis rotační polarizace použili vzorce

$$\rho(\lambda) = \frac{K_{11}}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \sum_{k=2}^6 \frac{K_{1k}(\lambda^2 - \lambda_k^2)}{(\lambda^2 - \lambda_k^2)^2 + \Gamma_k^2 \lambda^2}. \quad (57)$$

Hodnoty parametrů v tomto vzorci získáme opět minimalizací součtu čtverců odchylek teoretických a experimentálních dat (52). Finální hodnoty těchto parametrů jsou uvedeny v tabulce 3. a výsledná křivka disperze rotační polarizace je znázorněna na obr. 6 červenou čarou. Minimální hodnota součtu čtverců je $S_\rho^{\min} = 43,7634$.

k	λ_k (μm)	K_{1k}	Γ_k (μm)
1	0,30698	0,28609	—
2	0,4167	$5,5 \cdot 10^{-4}$	0,00135
3	0,42959	0,0011	0,00208
4	0,44197	0,00189	0,00284
5	0,4573	0,00386	$8,114 \cdot 10^{-4}$
6	0,47322	0,0024	$3,025 \cdot 10^{-4}$

Tabulka 3. Finální hodnoty parametrů ve vzorci (57)

Jestliže ale uvažujeme možné vazby mezi valenčními elektrony kyslíků octanových grup, tedy doplníme vzorec (57) o výsledky řešeného modelu spřažených oscilátorů, pak bude navíc každý opticky aktivní kvantový přechod charakterizován rotačními silami normálových módů vibrací. K popisu rotační polarizace pak budou použity všechny členy na pravé straně vzorce (49). Výjimkou bude opět pouze kvantový přechod v ultrafialové oblasti spektra, kde zůstaneme u popisu prvním členem ve složené závorce vzorce (51). Použijeme tedy disperzní vzorec ve tvaru

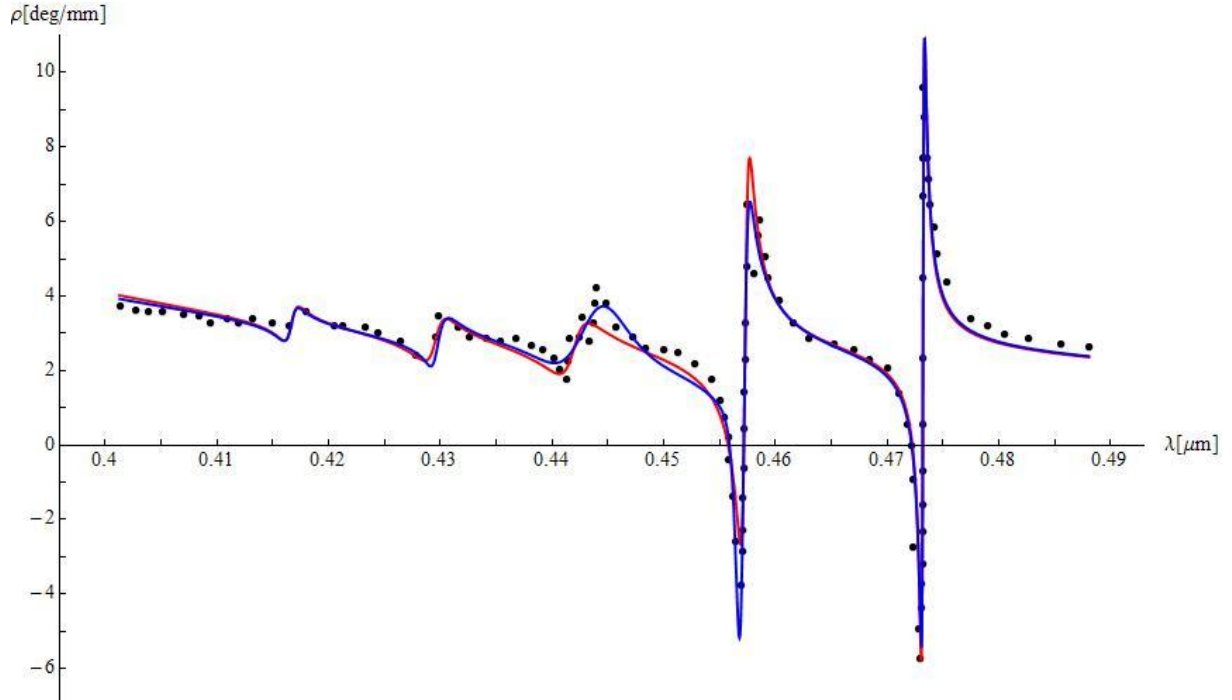
$$\rho(\lambda) = \frac{K_{11}}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \sum_{k=2}^6 \left\{ \frac{K_{1k}(\lambda^2 - \lambda_k^2)}{(\lambda^2 - \lambda_k^2)^2 + \Gamma_k^2 \lambda^2} + \frac{K_{2k} \lambda^2 [(\lambda^2 - \lambda_k^2)^2 - \Gamma_k^2 \lambda^2]}{[(\lambda^2 - \lambda_k^2)^2 + \Gamma_k^2 \lambda^2]^2} \right\} +$$

$$+ \frac{K_{3k}\lambda^4(\lambda^2 - \lambda_k^2)[(\lambda^2 - \lambda_k^2)^2 - 3\Gamma_k^2\lambda^2]}{[(\lambda^2 - \lambda_k^2)^2 + \Gamma_k^2\lambda^2]^3}. \quad (58)$$

Finální hodnoty parametrů v tomto vzorci jsou uvedeny v tabulce 4. Teoretická disperzní křivka je vynesena na obr. 6. modře. Zbytkový součet čtverců odchylek teoretických a experimentálních hodnot rotační polarizace má hodnotu $S_\rho^{\min} = 31,6535$.

k	λ_k (μm)	K_{1k}	K_{1k}	K_{1k}	Γ_k (μm)
1	0,29759	0,30223	—	—	—
2	0,41667	$5,306 \cdot 10^{-4}$	$-1,1 \cdot 10^{-10}$	—	0,00135
3	0,42915	0,00104	$2,378 \cdot 10^{-6}$	$-3,213 \cdot 10^{-10}$	0,00208
4	0,44310	$8,426 \cdot 10^{-4}$	$-7,981 \cdot 10^{-5}$	$-2,584 \cdot 10^{-6}$	0,01039
5	0,45712	0,00423	$1,129 \cdot 10^{-5}$	$-5,951 \cdot 10^{-8}$	0,00178
6	0,47323	0,00260	$-1,401 \cdot 10^{-7}$	$-3,112 \cdot 10^{-10}$	$3,825 \cdot 10^{-4}$

Tabulka 4. Finální hodnoty parametrů ve vzorci (58)



Obrázek 6. Výsledná křivka disperze rotační polarizace

Nebylo sice dosaženo tak výrazného poklesu součtu čtverců, jako v předchozí kapitole při popisu izolovaného peaku kruhového dichroismu, ale pokles součtu o více než 25% lze považovat za významný. Lze tedy opět konstatovat, že vazby mezi valenčními elektrony kyslíků v octanových grupách mohou být jednou z příčin optické aktivity krystalu SUA.

6. Závěr

Řešení optické aktivity molekul a krystalů, u kterých je příčinou optické aktivity prostorová struktura krystalu, se liší použitými metodami. V předložené práci jsme se ale snažili ukázat, že některé metody mohou mít využití v obou uvedených oblastech. Konkrétně se jedná o řešení optické aktivity na základě metody spřažených oscilátorů. Tato metoda měla poměrně velké využití v řešení optické aktivity krystalického původu. V předložené práci ji aplikujeme na krystal octanu uranylosodného (SUA), což je krystal s kubickou mřížkou, jehož optická aktivita je způsobena optickou aktivitou jednotlivých molekul. Model spřažených oscilátorů je tedy sestaven ne na základě struktury krystalu, ale je aplikován na strukturu jednotlivých molekul.

Konkrétně je model aplikován na trojici octanových grup nebo přesněji řečeno na soubor valenčních elektronů atomů kyslíku v těchto grupách. V zásadě je možné strukturu popsat modelem tří spřažených oscilátorů, jejichž těžiště jsou rovnoměrně rozložena na kružnici, a jejichž směry vibrací svírají s rovinou kružnice malý úhel. Je známo, že tato struktura sice nevykazuje optickou aktivitu ve směru kolmice na rovinu kružnice, ale naopak optickou aktivitu vykazuje ve všech ostatních směrech.

Je ale nutné uvést, že tímto způsobem nelze popsat celkovou optickou aktivitu molekul krystalu SUA, která vyplývá obecně z jejich chiralidy. Cílem bylo pouze upřesnění malých efektů, popsaných uvedeným modelem, což v důsledku vedlo na odvození upřesněných teoretických disperzních relací pro rotační polarizaci a kruhový dichroismus. Pokud se tyto relace ukazují jako platné (jak lze dokázat na základě interpretací experimentálních dat optické aktivity), lze modelem popsaný mechanismus pokládat za jednu z příčin optické aktivity krystalu SUA.

Optická aktivita sestaveného modelu spřažených oscilátorů byla řešena na základě přímého výpočtu rotačních sil opticky aktivních kvantových přechodů. V důsledku vazeb mezi oscilátory se frekvence přechodu rozštěpí do tří frekvencí normálových módů vibrací a pak lze vypočítat také rotační síly těchto normálových módů. Vypočítané rotační síly byly

dosazeny do upravených Rosenfeldových relací a tím byly získány hledané upřesněné disperzní relace pro rotační polarizaci a kruhový dichroismus. Relace byly následně přepočítány na tvar obvyklý v popisu optické aktivity krystalů. Výsledky, získané v závislosti na frekvencích normálových módů, jsou opět zpětně vztaženy na frekvenci přechodu a disperzní relace jsou rozepsány do tvaru součtu členů, které se liší mocninami jednoho společného výrazu ve jmenovateli těchto členů. Tyto finální relace jsou potom vhodné pro interpretaci experimentálních dat.

Interpretace byla provedena pro dva soubory experimentálních dat. Prvním souborem byla data jednoho peaku kruhového dichroismu v okolí vlnové délky 0,473 μm , naměřená při teplotě 77 K. Použitím výsledků této práce bylo dosaženo značně lepší shody experimentálních dat a teoretických disperzních relací, a to právě v důsledku upřesnění těchto relací, vyplývajícím z aplikovaného modelu spřažených oscilátorů.

Druhou úlohou, která byla řešena, byla teoretická aproximace experimentálních dat rotační polarizace krystalu SUA, naměřených v rozsahu vlnových délek od 0,4 do 0,49 μm při teplotě 90 K. Toto byla poměrně komplikovanější úloha, protože v uvedeném intervalu vlnových délek se vyskytuje větší počet relativně slabších dichroických absorpčních pásů a rotační polarizace je dále ovlivněna silným dichroickým absorpčním pásem v ultrafialové oblasti spektra. Přesto i zde bylo dosaženo zlepšení shody experimentálních dat s jejich teoretickým popisem upřesněnými disperzními relacemi.

Na základě těchto výsledků lze tedy usuzovat, že vazby mezi valenčními elektrony atomů kyslíku v octanových grupách mohou být jednou z příčin výsledné optické aktivity krystalu SUA.

Seznam použité literatury:

- [1] D.J. Caldwell, H. Eyring, The theory of optical activity, Wiley, New York, 1971.
- [2] D.Y. Smith, Superconvergence and sum rules for the optical activity: Natural and magneto-optical activity, Phys. Rev. B **13** (1976) 5303-5315.
- [3] L. Rosenfeld, Quantenmechanische Theorie der natuerlichen optischen Aktivitaet von Fluessigkeiten und Gasen, Z. Phys. **52** (1928) 161-174.
- [4] M.C. Tam, N.J. Russ, T.Crawford, Coupled cluster calculation of optical rotatory dispersion os (S)-methyloxirane, J.Chem. Phys **121** (2004) 3550-3557.
- [5] K. Yabana, G.F. Bertsch, Application of the time-dependent local density approximation to optical activity, Physs. Rev. A **60** (1999) 1271-1279.
- [6] K. Ruud, P.J. Stephens, F.J. Devlin, P.J. Taylor, J.R. Cheeseman, M.J. Frisch, Coupled-cluster calculations of optical station, Chem. Phys. Letters **373** (2003) 606-614.
- [7] K. Ruud, T. Helgaker, Optical rotatory studied by density-functional and coupled-cluster methods, Chem. Phys. Letters **352** (2002) 533-539.
- [8] E. Giorgio, C. Minichino, R.C. Viglione, R. Zanasi, C. Rosini, Assignment of the molecular absolute configuration through the ab initio Hartree-Fock calculation of optical station: Can the circular dichroism data help in reducing basis set requirements?, Org. Chem **68** (2003) 5186-5192.
- [9] H. Zhong, Z.H. Levine, D.C. Allan, J.W. Wilkins, Band-theoretic calculations of the optical activity tensor of α -quatrz and triginal Se, Phys. Rev. B **48** (1993) 1384-1403.
- [10] L. Jonsson, Z.H. Levine, J.W. Wilkins, Large local-field corrections in optical rotatory power of quartz and selenium, Phys. Rv. Lett. **76** (1996) 1372-1375.
- [11] W. Kaminsky, Experimental and phenomenological aspects of circular birefringence and related properties in transparent crystals, Rep. Prog. Phys. **63** (2000) 1575-1640.

- [12] A.M. Glazer, K. Stadnicka, On the origin of optical activity in crystal structures, *J. Appl. Crystallogr.* **19** (1986) 108-122.
- [13] S. Chandrasekhar, Optical rotatory dispersion of crystals, *Proc. R. Soc. A* **259** (1961) 531-553.
- [14] V. Vyšín, Note on the theory of the rotatory dispersion of crystals, *Proc. Phys. Soc.* **87** (1966) 55-60.
- [15] I. Vyšín, K. Sváčková, J. Říha, Interpretation of the optical rotatory dispersion in tellurium, *J. Appl. Crystallogr.* **35** (2002) 96-102.
- [16] J. Říha, I. Vyšín, H. Lapšanská, Theory, measurement and origin of optical activity in benzyl crystal, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **440** (2005) 181-201.
- [17] E.U. Condon, Theories of optical rotatory power, *Rev. Mod. Phys.* **9** (1937) 432-457.
- [18] I. Vyšín, J. Říha, K. Sváčková, Note on the coupled oscillator model solution in crystalline optical activity, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **8** (2006) 584-593.
- [19] I. Vyšín, M. Baránek, J. Říha, Note on the solutions of the model of coupled oscillators in crystalline optical activity for the direction perpendicular to the optic axis, *J. Opt.* **13** (2011) 105705.
- [20] I. Vyšín, J. Říha, H. Vavříková, An alternative method of dispersion relations derivation in the crystalline optical activity, *Optik* **116** (2005) 542-550.
- [21] I. Vyšín, J. Říha, H. Vavříková, An alternative method of dispersion relations derivation in the crystalline optical activity in the direction perpendicular to the optic axis, *Optik* **118** (2007) 407-417.
- [22] I. Vyšín, J. Říha, Generalization of the crystalline optical activity dispersion relations for arbitrary propagation direction of electromagnetic waves, *Optik* **123** (2012) 1568-1579.
- [23] W.H. Zachariasen, H.A. Plettinger, Crystal chemical studies of the 5f-series of elements. XXV. The crystal structure of sodium uranyl acetate, *Acta Crystallogr.* **12** (1959) 526-530.

- [24] B.N. Samojlov, Absorption and luminescence spectra of uranyl salts at liquid-helium temperature, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **18** (1948) 1030-1040.
- [25] Y.O. Dovhyj, Exciton rotatory dispersion of sodium uranyl acetate single crystals at low temperatures, *Phys. Stat. Sol.* **15** (1966) K77-K81.
- [26] Y.O. Dovhyj, Cotton effect for circular excitons, *Phys. Stat. Sol.* **15** (1966) K99-K103.
- [27] V.A. Kizel, J.I. Krasilov, V.I. Burkov, V.A. Madij, Z.M. Alichanova, Gyrotropy of cubic crystals of uranyl compounds, *Opt. Spektrosk.* **27** (1969) 635-642.
- [28] V.A. Kizel, V.I. Burkov, Gyrotropy of crystals, Moskva, Nauka 1980.
- [29] V.I. Burkov, Circular dichroism and magnetic circular dichroism in cubic crystals of uranyl compounds: Symmetry of electronic states, *Inorg. Mat.* **32** (1996) 1237-1251.
- [30] I. Vyšín, J. Říha, Application of Drude term in the interpretation of crystalline optical activity, *Opt. Commun.* **268** (2006) 90-98.
- [31] D.W. Marquardt, An algorithm for least-square estimation of nonlinear parameters, *J. Soc. Indust. Appl. Math.* **11** (1963) 431-441.
- [32] I. Vyšín, VYSAG II, An application software for processing and interpretation of crystalline optical activity experimental data, *Acta UPOL Physica* **40-41** (2001-2002) 23-39.
- [33] V. Vyšín, J. Janků, Interpretation of the Cotton effect in crystalline sodium uranyl acetate, *Opt. Commun.* **7** (1973) 36-37.
- [34] I. Vyšín, K. Sváčková, J. Říha, The possibility of application of three coupled oscillators model in crystalline optical activity, *Opt. Commun.* **174** (2000) 455-465.