

两个相互靠近红外激活声子模的 反射光谱表现*

王宝明 张光寅

(南开大学物理系)

摘要——本文通过两个靠近的红外激活声子模反射光谱的计算和作图, 讨论了晶格振动反射光谱的一些特性和规律, 为反射谱的识谱提供了依据。同时指出了在某些光谱灵敏区准确测定反射谱的重要性; 在利用 K-K 关系计算晶体介电参数以前, 预先分析反射谱的结构和形状是必要的。

在多元晶体和混晶的红外反射光谱中, 由于晶体内多个极性振动模的存在, 反射光谱不是单一反射带, 而是由双反射带和多反射带组成, 情况较为复杂, 这给反射光谱的正确识谱带来困难。

从已知反射光谱数据计算晶体的介电常数, 通常利用 Kramers-Kronig 关系式^[1]。但正如本文将指出的, 预先分析反射谱的结构和形状是十分必要的。由于晶体反射光谱中存在某些光谱灵敏区, 它们的准确测定和正确分析, 不仅影响到晶体复杂反射光谱的直接识谱, 并可能给利用 K-K 关系算得的不同振动模的结果带来极大误差。本文的目的就在于分析复杂晶格振动反射光谱的一些规律, 以便于正确识谱, 并着重指出, 准确测定某些光谱灵敏区的重要性。

为了处理方便, 我们着重考虑两个红外激活振动模相互靠近的反射光谱表现, 即双反射带的特征及规律。从中总结出的特征及规律原则上可推广用来分析多个红外激活声子模存在时的反射光谱。为了分析晶体中的声子模, 我们采用 Lorentz 经典振子模型^[2]。当晶体存在两个独立的红外激活极性振动模或两者相互作用较弱时, 它们对介电常数的贡献可表达为:

$$\epsilon_r = n^2 - K^2 = \epsilon_\infty + \frac{A\omega_0^2(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} + \frac{A'\omega_0'^2(\omega_0'^2 - \omega^2)}{(\omega_0'^2 - \omega^2)^2 + \gamma'^2\omega^2}, \quad (1)$$

$$\epsilon_i = 2nK = \frac{A\omega_0^2\omega\gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} + \frac{A'\omega_0'^2\omega\gamma'}{(\omega_0'^2 - \omega^2)^2 + \gamma'^2\omega^2}, \quad (2)$$

其中 A 、 ω_0 、 γ 和 A' 、 ω_0' 、 γ' 分别是两个声子模的振子强度、横频率和阻尼常数; ϵ_∞ 为晶体的高频介电常数, ϵ_r 、 ϵ_i 分别为晶体复介电常数的实部和虚部。

垂直入射的反射测量时, 反射率 R 与 n 、 K 有如下关系:

本文 1982 年 12 月 28 日收到。

* 本文曾在 1982 年“全国固体光学性质学术会”上宣读。

$$R = \frac{(n-1)^2 + K^2}{(n+1)^2 + K^2} \quad (3)$$

为了更好地看清两个红外激活振动模的各种可能的反射光谱表现, 我们选择第一个振子具有固定振子强度 $A=3$, 其横振动频率固定为 ω_0 ; 而第二个振子按不同情况分别取 $A'=0.2A, 0.5A, A$ 和 $2A$, 并分别处于 $\omega'_0=0.8\omega_0, 0.95\omega_0, \omega_0, 1.2\omega_0$ 和 $1.4\omega_0$ 五种情况。按公式(1)~(3), 用计算机计算它们的反射光谱曲线, 结果分别示于图1~5中。在这些图示曲线的计算中, 为方便起见, 我们统一地取 $\varepsilon_\infty=5, \frac{\gamma}{\omega_0} = \frac{\gamma'}{\omega'_0} = 0.05$, 不失讨论的一般性。图1、2表明了第二个振子位于第一个振子低频一侧的情况; 图5表明了第二个振子位于第一个振子高频一侧的情况; 图3表示两个振子的共振频率相重合的情况; 图4表示第二个振子的横频率 $\omega'_0=1.2\omega_0$ 处于第一个振子横频率与纵频率之间的情况(在现在的情况下, 第一个振子 $A=3$, 它的纵频率应为 $\omega_L = \left(\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_\infty}\right)^{1/2} \omega_0 = \left(\frac{A+\varepsilon_\infty}{\varepsilon_\infty}\right)^{1/2} \omega_0 = \left(\frac{8}{5}\right)^{1/2} \omega_0 \approx 1.27\omega_0$)。

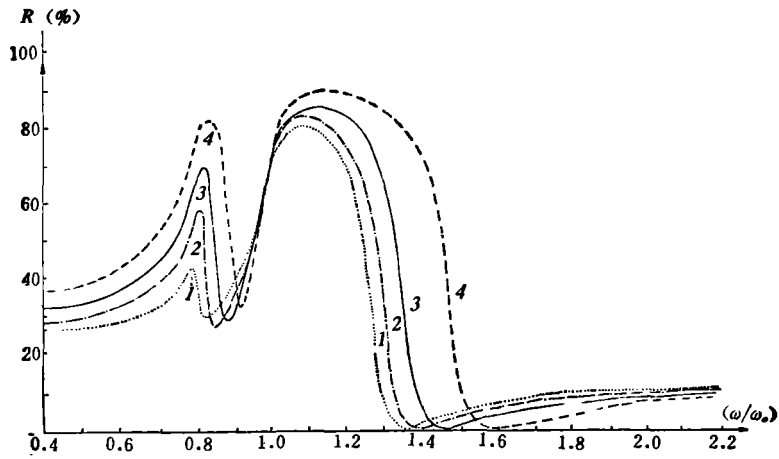


图1 第二个振子处于第一个振子低频侧($\omega'_0=0.8\omega_0$)的双声子模反射谱
1— $A'=0.2A=0.6$; 2— $A'=0.5A=1.5$; 3— $A'=A=3$; 4— $A'=2A=6$

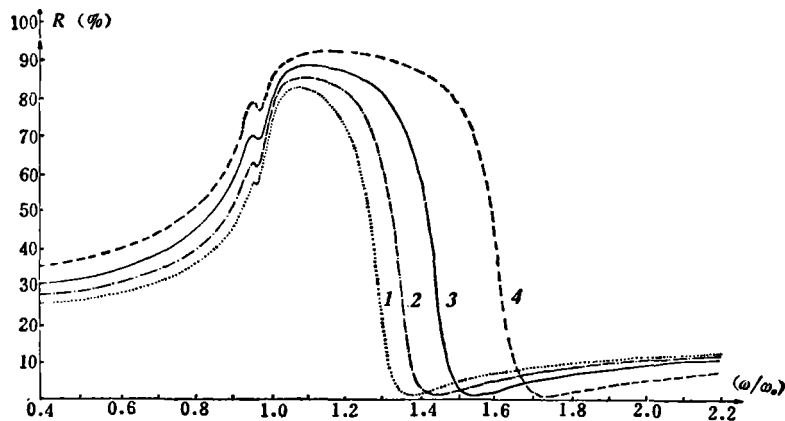


图2 第二个振子处于第一个振子低频侧($\omega'_0=0.95\omega_0$)的双声子模反射谱
1— $A'=0.2A=0.6$; 2— $A'=0.5A=1.5$; 3— $A'=A=3$; 4— $A'=2A=6$

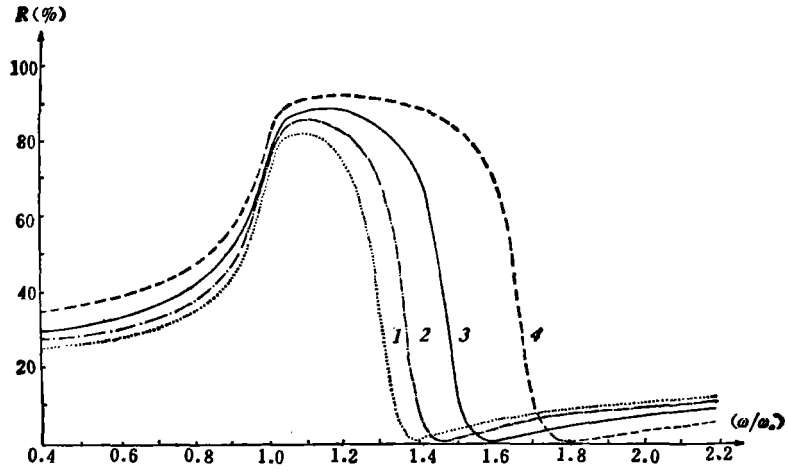


图3 两个振子共振频率重合($\omega'_0 = \omega_0$)时双声子模的反射谱
 1— $A' = 0.2A = 0.6$; 2— $A' = 0.5A = 1.5$; 3— $A' = A = 3$; 4— $A' = 2A = 6$

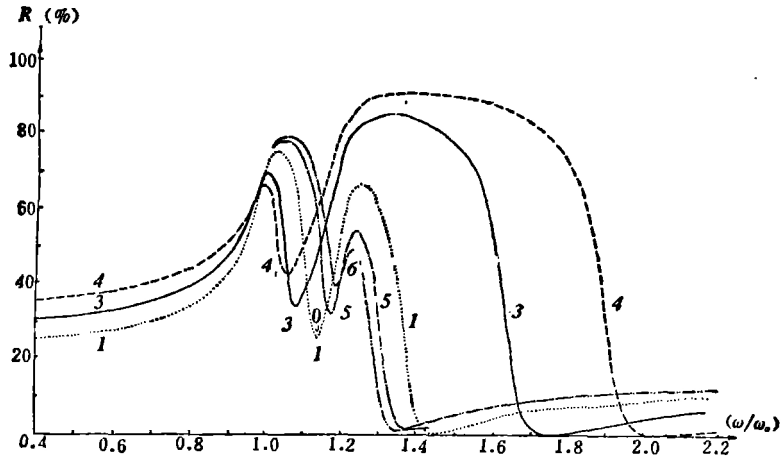


图4 第二个振子处于第一个振子的剩余反射带内($\omega'_0 = 1.2\omega_0$)时双声子模的反射谱
 1— $A' = 0.2A = 0.6$; 3— $A' = A = 3$; 4— $A' = 2A = 6$; 5— $A' = 0.2$; 6— $A' = 0.1$

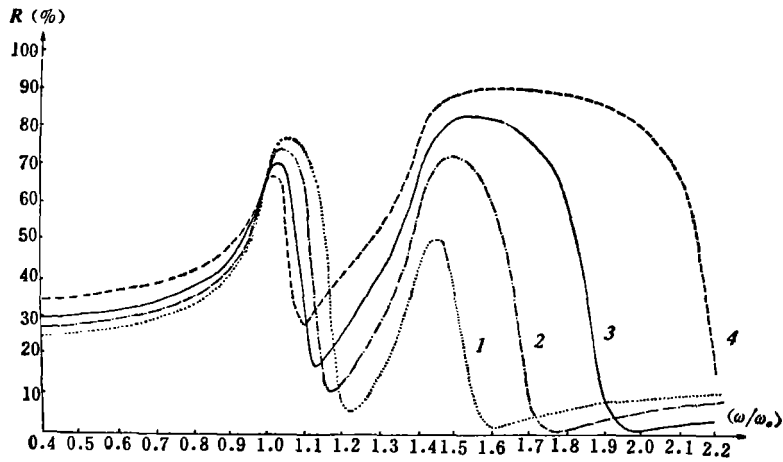


图5 第二个振子处于第一个振子高频侧($\omega' = 1.4\omega_0$)时双声子模的反射谱
 1— $A' = 0.2A = 0.6$; 2— $A' = 0.5A = 1.5$; 3— $A' = A = 3$; 4— $A' = 2A = 6$

由上图可以看出,两振子相互靠近的反射光谱可概括出如下的一些特征与规律性:

1. 对于两个相近位置的振子,处于高频位置的振子反射带因低频位置处振子的存在而加强;而后者则因前者的存在而变弱。当两者的强度愈强、两者的共振频率愈靠近时,这种相互作用的影响越明显(见图 1、2)。

2. 特别是当两者的共振频率相重合时,低频位置处的振子反射带完全消失(见图 3),这在两振子的阻尼系数相近的情况下都是如此。

3. 当一个较弱振子的共振频率处于较强振子的纵振动频率与横振动频率之间时,反射带结构基本上由较强振子的剩余反射带所决定,但在弱振子所在处出现一个反射凹陷(见图 4)。特别是当其位于或靠近强振子的纵频率时,这个弱振子就会形成十分明显的“凹陷”,俨然将强振子反射带分裂为“双反射带”的形状。值得指出,这个凹陷并不是简单地随第二个弱振子强度的增大而加深。它先是随弱振子强度的增大而加深,但当其增大至某一适中强度后,这个凹陷反而变浅。在强振子强度甚大的情况下,这一最深凹陷的反射值可小到百分之几。

据上所述,当我们对晶体的红外反射光谱识谱时,要特别地注意以下几点:

1. 不能简单地根据反射带的强弱直接判断有关振子的强弱,特别是对于两个比较靠近的振动模。“低频”位置的振动模总是以较弱的反射结构“依附”于“高频”位置振动模的强反射带。对于这个较弱的反射结构在实验记录时很容易产生误差或被忽略。再据此实验结果利用 $K-K$ 关系计算有关振动模的振子强度时,就会导致较大的甚至严重的错误。

2. 仔细区别图 5 的双反射带与图 4 的“双反射带”是很有必要的。前者是两个强振子相互靠近时产生的,后者是一个弱振子处于一个强振子纵频率附近的情况。两者形式很接近,均存在反射双峰,中间夹一深反射凹陷。但仔细观查不难区分,前者在反射凹陷处有“ ν ”字形的特征;后者在反射凹陷处有“ v ”字形的特征。这是我们在反射谱识谱时要特别注意区分的。否则容易将一强一弱的两邻近的声子模,误认为两相近的强声子模,或反之将两邻近的强声子模误认为一强一弱的相近声子模。在实际的反射光谱中显然还有上述两种典型情况的中间过渡。当附加弱声子模向强声子模演变时,相应地就有“ v ”字形反射凹陷到“ ν ”字形反射凹陷的过渡。因此我们在作反射光谱实验时,要特别仔细地记录反射凹陷的曲线,否则利用 $K-K$ 关系关于双模的分析计算结果,就会有较大误差。

3. 当一个低衰减常数的弱振子置于一个强振子的附近并稍低于它的横振动频率时(如图 6 所示),则将在强振子反射带的低频边附加一个弱的反射带结构。这一情况下的反射光谱结构十分类似于图 2 两个强振子相互靠近的情况。但两者在反射凹陷处同样有“ ν ”字形(一弱振子附加于强振子的长波边,如图 7 $\text{Na}^{15}\text{N}_{0.1}^{14}\text{N}_{0.9}\text{O}_3$ 的反射光谱^[3]所示)与“ v ”字形(两个强振子相互靠近时)的差异。两者的仔细区别显然也是十分必要的。

为了更好地说明“ v ”字形凹陷结构到“ ν ”字形反射凹陷结构的过渡变化,我们利用 $n-K$ 图^[4]直观表达两相邻声子模的 $n-K$ 色散关系与反射光谱的关系。在图 8 中我们示出了五种情况的 $n-K$ 色散关系与反射光谱的联系。图 8 中 $n-K$ 色散关系曲线 1、3、4、5、6 分别对应图 4 中的反射光谱曲线 1、3、4、5、6。图中的反射率 R 半圆曲线是由公式 (3) 给出的。在一强一弱振子的情况下,强振子表示为 $n-K$ 蛋圆曲线,当在其纵频率附近附加一个弱振子时,在其 $n-K$ 蛋圆曲线的左下角(纵频率即在左下角)出现一个表征弱振子的环索结构。此时反射率较灵敏地依赖于 n, K 的变化,同时这个表征弱振子的环索结构各点

所对应的反射值均低于附近强振子的蛋圆曲线上各点所对应的反射值。弱振子的共振频率

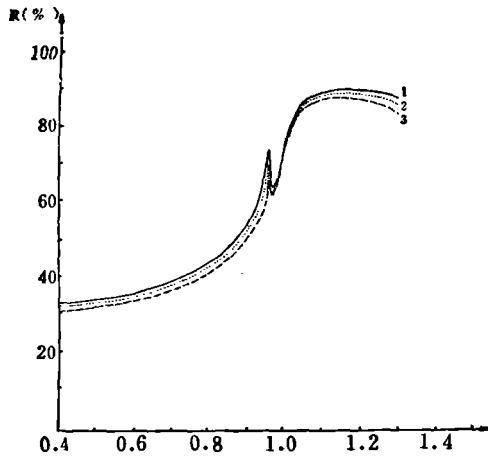


图6 低衰减常数弱振子紧靠强振子横频率低频 ($\omega'_0 = 0.95\omega_0$) 时双声子模的反射谱

$$\left(\epsilon_\infty = 5, \frac{r}{\omega_0} = 0.05, \frac{r'}{\omega'_0} = \frac{1}{5} \left(\frac{r}{\omega_0} \right) = 0.01, A = 6 \right)$$

1— $A' = 1 = \frac{1}{6} A$; 2— $A' = 0.6 = \frac{1}{10} A$; 3— $A' = 0.1 = \frac{1}{60} A$

接近最低反射值, 在反射光谱中表现为“V”字形反射凹陷, 当这个弱振子用较强振子置换时, 强振子的 $n-K$ 蛋圆曲线中的环索结构扩大, 并且沿着蛋圆曲线顺时针方向上移, 最终过渡到双重 $n-K$ 蛋圆曲线。此时最小反射率值对应于低频位置声子的纵频率点, 因此反射凹陷呈现近“V”

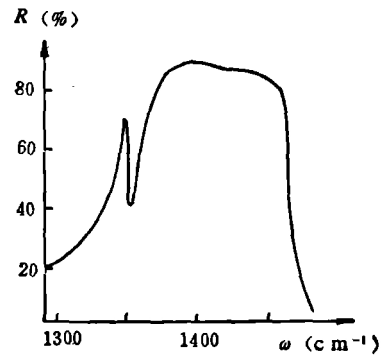


图7 $\text{Na}^{15}\text{N}_{0.1}^{14}\text{N}_{0.9}\text{O}_3$ 的部分红外反射光谱^[31]

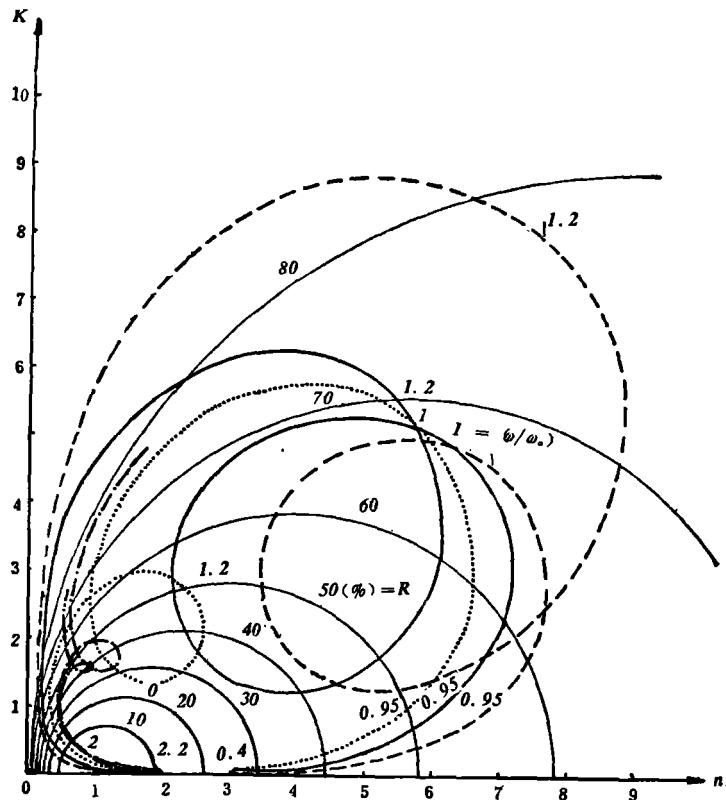


图8 不同强度的振子处于一强振子的反射带内时 $n \sim K$ 蛋圆曲线的变化

— $A' = 2A = 6$; — $A' = A = 3$; $A' = 0.2A = 0.6$; - - - $A' = 0.2$; - · - · - $A = 0.1$

字形。同时,从图 8 所示的五种情况看出,当弱振子强度由很小值逐渐增加时,这个凹陷一般先是很快速增大(如曲线 6→5→1 所示)呈“v”字形。当其向较大值过渡与强振子强度相比较(如 $A'=0.2A$)时,凹陷最深,反射率最低(0 点),附加的第二个振子强度继续增加时(如曲线 1→3→4),反射凹陷的最低值反而变大,使凹陷变浅,同时向“v”字形过渡。

参 考 文 献

- [1] Poulet H. and Mathieu J. P., *Vibration Spectra and Symmetry of Crystals*, 1976, 230.
- [2] Born M. and Huang K., *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Oxford, 1954, 121.
- [3] Белоусов М. В. и Погарев Д. Е., *Оптика и спектроскопия*, **43** (1977), 2: 379.
- [4] Чжан Гуан-ин, *Оптика и спектроскопия*, **13** (1962).

APPEARANCE OF REFLECTION SPECTRA OF TWO NEARBY INFRARED-ACTIVE PHONON

WANG BAOMING, ZHANG GUANG'IN
(Department of Physics, Nankai University)

ABSTRACT

Through calculations and drawing of reflection spectra of two nearby infrared-active phonon modes, some characteristics and regularity on reflection spectra of crystal vibrations are discussed to provide the criterion in identification of reflection spectra. It is pointed out that to measure reflection spectra accurately in some sensitive spectrum region is essential. Before calculating dielectric constants of crystals by K-K relations, it is necessary to analyze the structures and forms of reflection spectra beforehand.