

红外激活振动模间介电耦合作用 及其在反射光谱中的表现

张存洲 张万林 张光寅

(南开大学物理系)

摘要——本文根据经典振子模型, 通过红外激活振动模间的介电耦合作用的分析, 导出了反射率 $R(\omega)$ 随复介电常数实部 ϵ_r 和虚部 ϵ_i 变化的一般规律。作为例子, 给出了分立反射带间介电耦合相互作用产生的结果。

在材料的红外振动光谱研究中, 通常采用吸收光谱和反射光谱方法。虽然两者都能在一定程度上反映材料的光学特性, 但这两种光谱的特点是很不相同的。各个激活振子的吸收光谱带是相对独立的; 而各个激活振子的反射光谱带, 通过介电耦合, 具有很大的相互影响。在工作^[1]中曾讨论了两个相互靠近的红外激活声子模在反射光谱中的表现, 指出了它们相互影响的规律。本文的目的是分析激活振动模之间通过介电耦合对反射光谱的影响的一般规律。作为例子, 我们首先讨论共振频率相距较远的分立激活振动模间相互作用的情况。

根据经典振子模型^[2], 线性振子集合体对复介电常数 $\epsilon_o = \epsilon_r - i\epsilon_i$ 的贡献可表示为

$$\epsilon_o = \epsilon_\infty + \sum_j \frac{A_j \omega_j^2}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\gamma_j \omega}, \quad (1)$$

式中 A_j , ω_j 和 γ_j 分别是第 j 个激活振动模的振子强度、横频率和阻尼常数。式中求和号是对所有的激活振动模的求和, 求和号外的 ϵ_∞ 可视为电子态跃迁对介电常数的贡献(包括真空项单位 1 在内)。复介电常数的实部 ϵ_r 和虚部 ϵ_i 分别是

$$\epsilon_r = \epsilon_\infty + \sum_j \frac{A_j \omega_j^2 (\omega_j^2 - \omega^2)}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \gamma_j^2 \omega^2}, \quad (2)$$

$$\epsilon_i = \sum_j \frac{A_j \omega_j^2 \gamma_j \omega}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \gamma_j^2 \omega^2}. \quad (3)$$

其中第 j 个激活振动模对复介电常数实部和虚部的贡献是

$$\epsilon_{rj} = \frac{A_j \omega_j^2 (\omega_j^2 - \omega^2)}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \gamma_j^2 \omega^2}, \quad (2a)$$

本文 1984 年 1 月 24 日收到。

$$\varepsilon_{ij} = \frac{A_j \omega_j^2 \gamma_j \omega}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \gamma_j^2 \omega^2} \quad (3a)$$

它们与角频率 ω 的关系分别示于图1和图2(在图中省略了脚标 j)。从原则上说,某一激活振动模对所有频率值的介电常数都有所贡献。但我们看到,复介电常数实部 ε_r 和虚部 ε_i 随 ω 的变化是截然不同的。如图2所示,在给定的 γ_j 值下,虚部 ε_i 在所有的频率值都是正值,并且随 $|\omega_j - \omega|$ 的增大,迅速地衰减到很小的值; γ_j 值愈小,衰减得愈快。这一特性我们称之为 ε_i 的窄频域性。而如图1所示,实部 ε_r 在 $\omega < \omega_j$ 区域为正值;在 $\omega > \omega_j$ 区域为负值

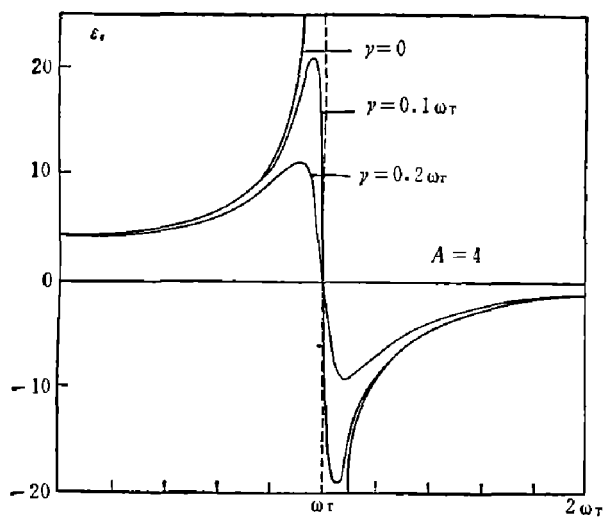


图1 单一激活振动模对复介电常数实部的贡献

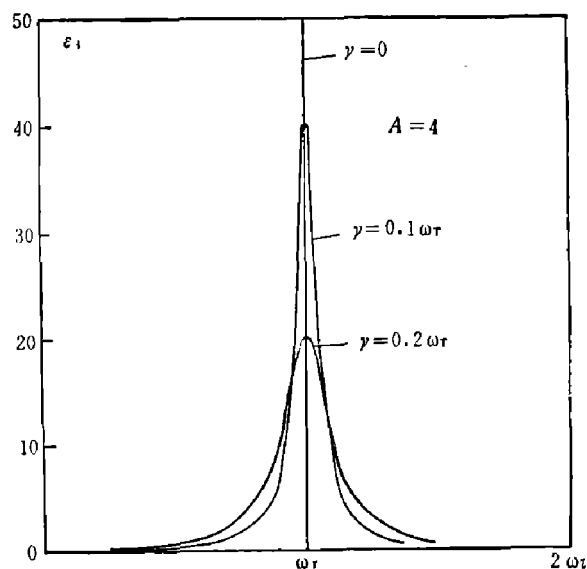


图2 单一激活振动模对复介电常数虚部的贡献

值,随 $|\omega_j - \omega|$ 的增大,先是其绝对值迅速增大,而后衰减,其衰减速率与 ε_i 相比相对地较慢。特别应当指出的是,当 ω 自 ω_j 向低频方向变化及至 $\omega \rightarrow 0$ 时,实部 ε_r 保持一较大的正值,并最后趋近于一个有限的值 A_j ,即该激活振动模的振子强度值。也就是说,一个激活振动模对远低于其共振频率的区域的复介电常数的实部仍有相当大的贡献。当 ω 自 ω_j 向高频方向变化时,虽然当 $\omega \rightarrow \infty$ 时, $\varepsilon_r \rightarrow 0$,但在 $2\omega_j$ 甚至 $3\omega_j$ 的频区内仍均保持有一定的负值。这些特性我们称之为 ε_r 的宽频域性。各红外激活振子对复介电常数的实部和虚部贡献的不同的频率特性导致它们在红外吸收与反射光谱中的很不相同的表现。各红外激活振动模正是主要通过 ε_r 的宽频域性发生介电耦合作用,并在反射光谱中明显地反映出来。

二

正入射的反射率 $R(\omega)$ 是光学常数 n (折射率)和 k (消光指数)的函数:

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (4)$$

式中 n 和 k 分别是复折射率 n_c 的实部和虚部, $n_c = n - ik$ 。由复介电常数和复折射率关系式 $\varepsilon_c = n_c^2$ 可知,

$$\varepsilon_r = n^2 - k^2 \quad (5)$$

$$\varepsilon_i = 2nk \quad (6)$$

由此,

$$n = \left\{ \frac{1}{2} [\varepsilon_r + (\varepsilon_r^2 + \varepsilon_i^2)^{\frac{1}{2}}] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

$$k = \left\{ \frac{1}{2} [-\varepsilon_r + (\varepsilon_r^2 + \varepsilon_i^2)^{\frac{1}{2}}] \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (8)$$

将式(7)、(8)中 n 、 k 代入式(4), 得

$$R(\omega) = \frac{[(\varepsilon_r^2 + \varepsilon_i^2)^{\frac{1}{2}} + 1] - \{2[\varepsilon_r + (\varepsilon_r^2 + \varepsilon_i^2)^{\frac{1}{2}}]\}^{\frac{1}{2}}}{[(\varepsilon_r^2 + \varepsilon_i^2)^{\frac{1}{2}} + 1] + \{2[\varepsilon_r + (\varepsilon_r^2 + \varepsilon_i^2)^{\frac{1}{2}}]\}^{\frac{1}{2}}}, \quad (9)$$

上式将反射率 R 直接与复介电常数的实部 ε_r 和虚部 ε_i 联系起来。而 ε_r 和 ε_i 则分别由式(2)和式(3)与角频率 ω 发生关系。

由式(9)结合式(2)、式(3), 不仅可以求得反射率 $R(\omega)$ 与角频率 ω 的一般关系, 而且通过微分运算进一步可以求得 $\frac{\partial R}{\partial \varepsilon_r}$, $\frac{\partial R}{\partial \varepsilon_i}$ 与角频率 ω 的一般关系。原则上它们跟每一个激活振动模的贡献都是相联系的, 不同的只是在每一频率处不同振子贡献的强弱不同而已。为具体起见, 我们考虑在某个频率区内复介电常数主要是一个激活振动模的贡献, 其它的激活振动模的贡献甚小且可视为微扰作用的情况。

由此我们对这个主要贡献的典型振子的 R , $\frac{\partial R}{\partial \varepsilon_r}$ 与 $\frac{\partial R}{\partial \varepsilon_i}$ 做了计算, 如图3和图4所示。它们具有以下特征:

1) 在 $\omega \doteq \omega_L$ (纵频率) 附近, $\left| \frac{\partial R}{\partial \varepsilon_r} \right|$ 和 $\left| \frac{\partial R}{\partial \varepsilon_i} \right|$ 都存一个极值;

2) 在 $\omega \doteq \omega_T$ (横频率) 附近, $\frac{\partial R}{\partial \varepsilon_r}$ 和 $\frac{\partial R}{\partial \varepsilon_i}$ 都存在一个零点;

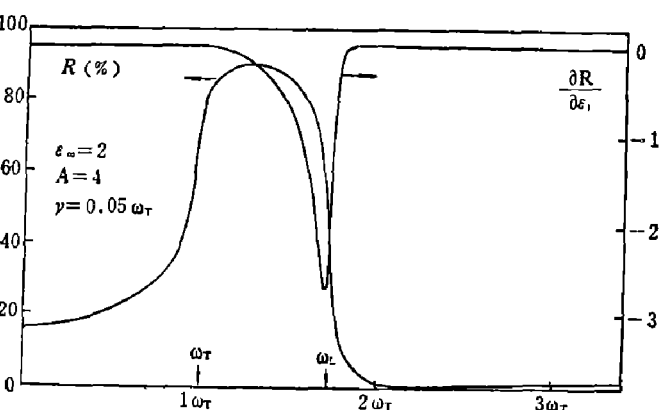


图3 一个典型振子的 $R(\omega)$ 和 $\frac{\partial R}{\partial \varepsilon_r}$ 的频率特性曲线

图4 一个典型振子的 $R(\omega)$ 和 $\frac{\partial R}{\partial \varepsilon_i}$ 的频率特性曲线

3) 在 $\omega < \omega_T$ 和 $\omega \gg \omega_L$ 区域, $\left| \frac{\partial R}{\partial \varepsilon_r} \right|$ 和 $\left| \frac{\partial R}{\partial \varepsilon_i} \right|$ 的值都很小。

由以上特征可以看出, 一个激活振动模的反射带由于介电耦合作用而受到其他激活振动模的微扰影响时, 在反射光谱中存在一定的灵敏区和不灵敏区。

三

为了具体说明上面的问题, 我们来分析一个分立的反射带受到离此较远的另一个激活振子的影响的情况。在这种情况下, 我们可将后者视为对前者的一个微扰。

一个反射带的反射率 $R(\omega)$ 因另一激活振子的介电耦合作用而产生的改变量可表示为

$$\Delta R = \frac{\partial R}{\partial \varepsilon_r} \Delta \varepsilon_r + \frac{\partial R}{\partial \varepsilon_i} \Delta \varepsilon_i, \quad (10)$$

由此看出, $R(\omega)$ 的变化决定于两个方面的因素: 一方面是它的灵敏度(由 $\frac{\partial R}{\partial \varepsilon_r}$ 和 $\frac{\partial R}{\partial \varepsilon_i}$ 来量度); 另一方面是微扰的大小(由“微扰”振子对介电常数的贡献 $\Delta \varepsilon_r$ 和 $\Delta \varepsilon_i$ 来量度)。从前面关于激活振动模对介电常数的实部和虚部贡献的频率特性分析可知, 由于虚部的窄频域性, 在“微扰”振子离所讨论的反射带较远的情况下, 其虚部的值在该反射带附近已衰减到很小的值, 可以忽略。因此, “微扰”振子虚部对反射带不会产生显明的影响; 对反射带的影响主要是属于“微扰”振子对实部的贡献。当“微扰”振子频率远低于反射带共振频率时, 在反射带附近 $\Delta \varepsilon_r$ 应取负值, 且其大小近似为一恒定的小值, 考虑到 $\frac{\partial R}{\partial \varepsilon_r}$ 的频率特性和正负(参看图 1), 反射带在 $\omega \approx \omega_L$ 附近发生轻微的加宽, 同时, 反射带的高反射率区的值将有所增大; 与此相反, 当“微扰”振子频率远高于反射带共振频率时, 在反射带附近, $\Delta \varepsilon_r$ 应取正值, 且数值较大, 由于 $\frac{\partial R}{\partial \varepsilon_r}$ 在 $\omega > \omega_T$ 区域取负值(参看图 1), 所以反射带的高反射率区的值将有所下降, 同时在 $\omega \approx \omega_L$ 附近发生明显的变窄。由于反射带的 ω_T 附近是最不灵敏的区域, 在上述两种情况下, 反射带在这里不发生明显的改变, 如图 5 所示。我们在图 5 中绘出了一个反射带受到来自高频端(远离反射带共振频率)的“微扰”振子不同强度的微扰时所得的结果。

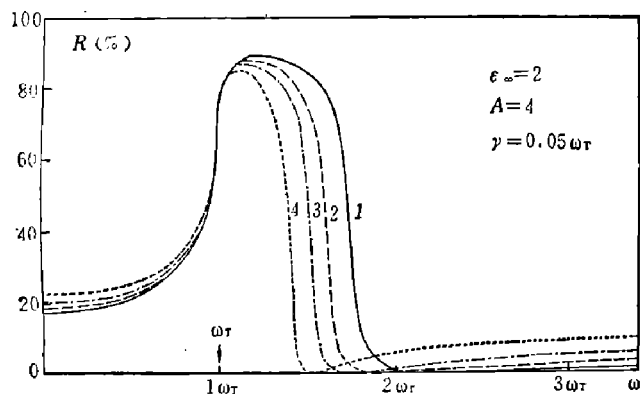


图 5 高频端不同强度“微扰”振子对一个典型反射带的影响

1— $\Delta \varepsilon_r=0$; 2— $\Delta \varepsilon_r=0.5$; 3— $\Delta \varepsilon_r=1.0$; 4— $\Delta \varepsilon_r=2.0$

且数值较大, 由于 $\frac{\partial R}{\partial \varepsilon_r}$ 在 $\omega > \omega_T$ 区域取负值(参看图 1), 所以反射带的高反射率区的值将有所下降, 同时在 $\omega \approx \omega_L$ 附近发生明显的变窄。由于反射带的 ω_T 附近是最不灵敏的区域, 在上述两种情况下, 反射带在这里不发生明显的改变, 如图 5 所示。我们在图 5 中绘出了一个反射带受到来自高频端(远离反射带共振频率)的“微扰”振子不同强度的微扰时所得的结果。

四

为了更直观地说明上述的结果, 我们可以采用图解的方式来说明它, 如图 6 所示。一个激活振子的 n 、 k 值对频率 ω 的依赖关系可由图 6 中的 $n-k$ “蛋圆”曲线来描写^[8](由式(7)、(8)与式(2)、(3)得出)。在其上我们同时以 n 、 k 为坐标绘出了复介电常数的等值实部 ε_r 和等值虚部 ε_i 的正交曲线族(由式(5)、(6)得出)与等值反射率 R 的半圆形曲线族(由式(4)得出)。其中用虚线表示的“蛋圆”曲线是用实线表示的“蛋圆”曲线受到高频端“微扰”振子微扰后的结果。在图 6 中, 我们在反射带的整个频率区域上, 近似取微扰 $\Delta \varepsilon_r$ 为恒定值。从图中我们可以看出, 在微扰 $\Delta \varepsilon_r$ 的作用下, 只有在反射带的 $\omega \approx \omega_L$ 附近, 反射率 $R(\omega)$ 才发生明显的改变, 而在 $\omega \approx \omega_T$ 附近, 反射率 $R(\omega)$ 几乎是不变的。反过来, 用实线表示的 $n-k$ “蛋圆”曲线也可看成是用虚线表示的“蛋圆”曲线受到来自低频端“微扰”振子微扰后的结果。但是在数值上要比前一情况小得多。

上述的介电耦合作用的分析方法不仅适用于相互远离的两个激活振动模的反射带的相互影响, 而且可进一步推广用于分析相互靠近的多个激活振动模间的相互作用以及等离子体与声子间的相互作用的反射光谱特征。特别是, 当一个弱振动模迭加于一个强振动模的反射带内时, 由上述的讨论不难断定, 迭加于 $\omega \approx \omega_L$ 附近的弱振子将在反射中引起变化最明显的反射光谱结构。工作^[12]中描述的双振子反射带的相互影响, 正是由振子间介电耦合

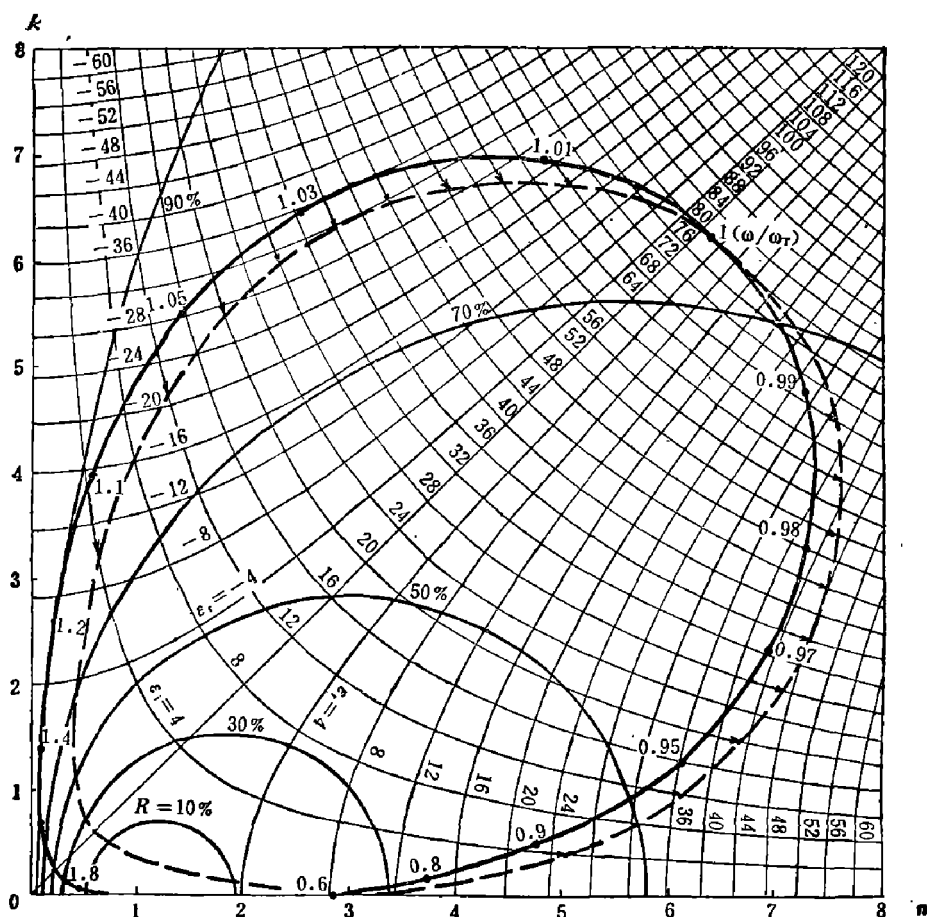


图6 一个激活振子反射带的 $n-k$ “蛋圆”曲线的图解

作用的合乎规律的结果。关于这些问题,我们将在另文中讨论。

参 考 文 献

- [1] 王宝明,张光寅,红外研究,2(1983),2: 97.
- [2] Born M. and Huang K., *Dynamical Theory of Crystal lattice*, Oxford, 1954, 121.
- [3] Чжан Гуан-ин, *Оптика и Спектроскопия*, 13(1962), 536.

DIELECTRIC COUPLE EFFECT BETWEEN INFRARED-ACTIVE VIBRATION MODES AND THEIR APPEARANCE IN REFLECTION SPECTRA

ZHANG CUNZHOU, ZHANG WANLIN, ZHANG GUANGYIN

(Department of Physics, Nankai University)

ABSTRACT

Through analysis of dielectric couple effect between infrared-active vibration modes, the general regularity of the change of reflectivity $R(\omega)$ is derived with real part ϵ_r and imaginary part ϵ_i of complex dielectric constant by classical linear vibrator theory. As an example, the dielectric couple effect between the divisible reflection bands is given.