

Л. И. ВИДРО и Б. И. СТЕПАНОВ

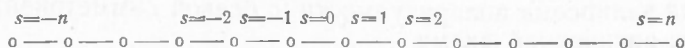
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ
СПЕКТРАХ ЛИНЕЙНЫХ ЦЕПОЧЕК

(Представлено академиком А. Н. Терениным 4 XII 1951)

Для успешной интерпретации колебательных спектров кристаллов и полимеров необходим расчет частот колебаний различных моделей, более или менее близких к реальным кристаллам и полимерам. Далее, необходим расчет интенсивностей отдельных линий и общего распределения интенсивности по спектру. В настоящее время эта задача не решена. Известно только, что в спектре проявляются не все частоты колебаний решетки, а только некоторые так называемые предельные частоты (1, 2).

В настоящей работе произведен расчет интенсивностей инфракрасных и комбинационных линий для двух простейших моделей — линейных цепочек. За основу расчета принята валентно-оптическая схема М. В. Волькенштейна и М. А. Ельяшевича (3).

Рассмотрим простую линейную цепочку, состоящую из $2n + 1$ одинаковых связей



Если k — квази-упругая постоянная связи, m — масса атома, q_s — изменение длины s -й связи, Q_j — нормальное колебание с частотой ω_j , то

$$q_s = \sum_{l=1}^n x_{2l+1} \cos \frac{2l+1}{n+1} \frac{s\pi}{2} Q_{2l+1} + \sum_{l=1}^n x_{2l} \sin \frac{2l}{n+1} \frac{s\pi}{2} Q_{2l}, \quad (1)$$

$$\omega_j = 2\sqrt{\frac{k}{m}} \sin \frac{j}{n+1} \frac{\pi}{4}, \quad j = 1, 2, \dots, 2n+1. \quad (2)$$

Нормировочный коэффициент x_j равен

$$x_j^2 = \frac{4M_0}{m(n+1)} \sin^2 \frac{j}{n+1} \frac{\pi}{4}, \quad (3)$$

где M_0 — постоянная, имеющая размерность массы.

Предположим, что заряды атомов рассматриваемой цепочки одинаковы, но чередуются по знаку. Тогда, согласно валентно-оптической схеме, общий дипольный момент всей цепочки равен

$$P = \sum_s (-1)^s \mu_s, \quad (4)$$

где μ_s — дипольный момент s -й связи. Далее,

$$\frac{\partial P}{\partial Q_j} = \sum_s (-1)^s \frac{\partial \mu_s}{\partial q_s} \frac{\partial q_s}{\partial Q_j} = \frac{\partial \mu}{\partial q} \sum_s (-1)^s \frac{\partial q_s}{\partial Q_j}. \quad (5)$$

Интенсивность линий инфракрасного спектра с частотой ω_{2l+1} равна

$$I_{2l+1} = c \left(\frac{\partial P}{\partial Q_{2l+1}} \right)^2 = C' \frac{1}{n+1} \operatorname{tg}^2 \frac{2l+1}{n+1} \frac{\pi}{4} \cdot \sin^2 \frac{2l+1}{n+1} \frac{\pi}{4}. \quad (6)$$

Интенсивности всех линий с частотами ω_{2l} равны нулю (для цепочки с четным числом связей результат противоположный). Наиболее интенсивна линия, соответствующая предельной частоте ω_{2n+1} . При больших n (порядка 15–20) и для линий, близких к предельной, выражение (6) значительно упрощается:

$$I_{2l+1} = C'' \frac{1}{[2(n+1) - 2l + 1]^2}. \quad (7)$$

Если принять интенсивность предельной линии за единицу, то интенсивности ближайших линий падают в отношении

$$1 : 1/9 : 1/25 : 1/49 : \dots$$

Таким образом, в инфракрасном спектре появляются практически только предельные частоты колебаний цепочки*.

Интенсивность линий с частотой $(\omega_0 \pm \omega_j)$ в спектре комбинационного рассеяния какой-либо системы определяется выражением

$$I_j = D \frac{(\omega_0 \pm \omega_j)^4}{\omega_j} \sum_{\sigma} \left(\frac{\partial a_{\sigma}}{\partial Q_j} \right)^2, \quad (8)$$

где ω_0 — частота падающего света, ω_j — изменение частоты при рассеивании, a_{σ} — главное значение тензора поляризуемости. Значок σ пробегает три значения ξ, η, ζ , которые связаны с тремя направлениями в системе. Приписывая каждой связи исследуемой цепочки свой собственный эллипсоид поляризуемости (с осевой симметрией), получим по валентно-оптической схеме

$$\frac{\partial a_{\zeta}}{\partial Q_j} = \frac{\partial a_{\xi}}{\partial Q_j} = \frac{\partial \alpha_2}{\partial q} \sum_s \frac{\partial q_s}{\partial Q_j}, \quad \frac{\partial a_{\eta}}{\partial Q_j} = \frac{\partial \alpha_1}{\partial q} \sum_s \frac{\partial q_s}{\partial Q_j}, \quad (9)$$

где α_1 и α_2 — главные значения эллипсоида поляризуемости связи.

С помощью (1), (3) и (8) имеем

$$I_{2l+1} = D' \frac{1}{n+1} \operatorname{ctg}^2 \frac{2l+1}{n+1} \frac{\pi}{4} \cdot \sin^2 \frac{2l+1}{n+1} \frac{\pi}{4} \cdot \left[\left(\frac{\partial \alpha_1}{\partial q} \right)^2 + 2 \left(\frac{\partial \alpha_2}{\partial q} \right)^2 \right], \quad I_{2l} = 0 \quad (10)$$

медленно меняющийся множитель $(\omega_0 \pm \omega_{2l+1})^4$ включен в постоянную D' .

Из (10) следует, что в спектре комбинационного рассеяния наиболее интенсивна линия, соответствующая наименьшей частоте колебаний цепочки ($l=0$). Для длинных цепочек ($n \approx 15-20$) и для линий, примыкающих к наиболее интенсивной линии, имеем

$$I_{2l+1} = D'' \frac{1}{2l+1}. \quad (11)$$

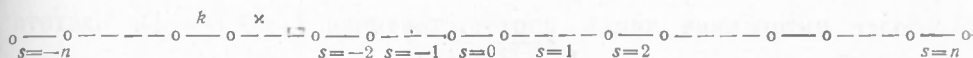
При большом n отдельные линии сливаются в одну широкую полосу. Подставляя в (11) значение номера линии через частоту из (2), получим форму полосы

$$I(\omega) = D'' \frac{\sqrt{\frac{k}{m} \frac{\pi}{2}}}{n+1} \frac{1}{\omega} = D'' \frac{\omega_{\max}}{\omega}, \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{m} \frac{\pi}{2}} \frac{2l+1}{n+1}. \quad (12)$$

* Этот результат совпадает с результатами, полученными совсем недавно В. М. Аграновичем и А. С. Давыдовым (4).

Здесь $\omega_{\text{макс}}$ есть частота наиболее интенсивной линии; она непосредственно примыкает к релеевской линии и сливается с последней при очень больших n .

Рассмотрим теперь более сложную цепочку, состоящую из двух типов связей:



Квази-упругие постоянные связей обозначены буквами k и x . Массы всех атомов одинаковы и равны m . Данная модель может представлять молекулу полимера с чередующимися связями или одномерный молекулярный кристалл с одной молекулой в элементарной ячейке. Пусть $k > x$. В общем случае все формулы значительно сложнее, хотя основные результаты полностью сохраняются.

Частоты колебаний рассматриваемой цепочки образуют акустическую и оптическую ветви

$$\omega_{\text{ак}}^2 = \frac{2x}{m} \sin^2 \frac{j}{n+1} \frac{\pi}{2}, \quad j = 1, 2, \dots, n; \quad (13)$$

$$\omega_{\text{опт}}^2 = \frac{2k}{m} + \frac{2x}{m} \cos^2 \frac{j}{n+1} \frac{\pi}{2}, \quad j = 1, 2, \dots, n. \quad (14)$$

Изменение длин связей с постоянными k и x выражается формулами

$$q_s^{(k)} = \sum_{l=0}^{n/2} \gamma_{2l+1} x_{2l+1} \cos \frac{2l+1}{n+1} \frac{s\pi}{2} \cdot Q_{2l+1} + \sum_{l=1}^{n/2} \gamma_{2l} x_{2l} \sin \frac{2l}{n+1} \frac{s\pi}{2} \cdot Q_{2l}, \quad (15)$$

$$q_s^{(x)} = \sum_{l=0}^{n/2} \delta_{2l+1} x_{2l+1} \cos \frac{2l+1}{n+1} \frac{s\pi}{2} \cdot Q_{2l+1} + \sum_{l=1}^{n/2} \delta_{2l} x_{2l} \sin \frac{2l}{n+1} \frac{s\pi}{2} \cdot Q_{2l},$$

где

$$x_j^2 = \frac{1}{n+1} \frac{2\mu_0 \omega_j^2}{k\gamma^2 + x\delta}, \quad \frac{\gamma_j}{\delta_j} = \frac{\left(\frac{2x}{m} - \omega_j\right)^2}{\frac{2k}{m} \cos \frac{j}{n+1} \frac{\pi}{2}}. \quad (16)$$

Обозначим дипольные моменты четных и нечетных связей буквами μ^k и μ^x , соответственно. Допустим, что они ориентированы в разных направлениях. Тогда

$$P = \sum_s \mu_s^k - \sum_s \mu_s^x,$$

$$\frac{\partial P}{\partial Q_j} = \sum_s \frac{\partial \mu_s^k}{\partial q_s^k} \frac{\partial q_s^k}{\partial Q_j} - \sum_s \frac{\partial \mu_s^x}{\partial q_s^x} \frac{\partial q_s^x}{\partial Q_j} = \frac{\partial \mu^k}{\partial q^k} \sum_s \frac{\partial q_s^k}{\partial Q_j} - \frac{\partial \mu^x}{\partial q^x} \sum_s \frac{\partial q_s^x}{\partial Q_j}. \quad (17)$$

Интенсивность линий инфракрасного спектра согласно (13–17) равна:

$$I_{2l+1}^{\text{ак}} = C \left(\frac{\partial P}{\partial Q_{2l+1}} \right)^2 = \frac{C'}{n+1} \cos^2 \frac{2l+1}{n+1} \frac{\pi}{2} \frac{\left[\frac{x}{k} \left(\frac{\partial \mu^k}{\partial q^k} \right) - \left(\frac{\partial \mu^x}{\partial q^x} \right) \right]^2}{\frac{x}{k} \cos^2 \frac{2l+1}{n+1} \frac{\pi}{2} + 1}, \quad (18)$$

$$I_{2l+1}^{\text{опт}} = \frac{C''}{n+1} \text{cosec}^2 \frac{2l+1}{n+1} \frac{\pi}{2} \left[\left(\frac{\partial \mu^k}{\partial q^k} \right) + \left(\frac{\partial \mu^x}{\partial q^x} \right) \cos \frac{2l+1}{n+1} \frac{\pi}{2} \right]^2, \quad (19)$$

$$I_{2l}^{\text{ак}} = I_{2l}^{\text{опт}} = 0.$$

Интенсивность всех линий акустической ветви ничтожно мала, если только n достаточно велико. Интенсивность линий оптической ветви при больших n (длинных цепочках) и малых l имеет, по (19), вид

$$I_{2l+1}^{\text{опт}} = C'' \frac{1}{(2l+1)^2}. \quad (20)$$

Наиболее интенсивна линия, соответствующая $l=0$ ($j=1$). Частота этой линии наибольшая $\omega = \sqrt{\frac{2(k+x)}{m}}$. Интенсивность остальных линий очень быстро падает.

Произведем расчет интенсивностей комбинационных линий обеих ветвей. Обозначим буквами α_1^k, α_2^k и α_1^x, α_2^x главные значения поляризуемости четных и нечетных связей. Аналогично (9), для всей цепочки

$$\frac{\partial a_{\xi}}{\partial Q_j} = \frac{\partial a_{\zeta}}{\partial Q_j} = \frac{\partial \alpha_2^k}{\partial q^k} \sum_s \frac{\partial q_s^k}{\partial Q_j} + \frac{\partial \alpha_2^x}{\partial q^x} \sum_s \frac{\partial q_s^x}{\partial Q_j},$$

$$\frac{\partial a_{\eta}}{\partial Q_j} = \frac{\partial \alpha_1^k}{\partial q^k} \sum_s \frac{\partial q_s^k}{\partial Q_j} + \frac{\partial \alpha_1^x}{\partial q^x} \sum_s \frac{\partial q_s^x}{\partial Q_j}.$$

Подставляя в (8) и используя (17), (13), (14) и (16), получим

$$I_{2l+1}^{\text{ак}} = \frac{D'}{n+1} \frac{\text{ctg}^2 \frac{2l+1}{n+1} \frac{\pi}{2} \cdot \sin \frac{2l+1}{n+1} \frac{\pi}{2}}{\frac{x}{k} \cos^2 \frac{2l+1}{n+1} \frac{\pi}{2}} \left\{ \left(\frac{k}{x} \right)^2 P + \frac{x}{k} Q + R \right\},$$

$$I_{2l+1}^{\text{опт}} = \frac{D''}{n+1} \frac{\text{cosec}^2 \frac{2l+1}{n+1} \frac{\pi}{2}}{\sqrt{\frac{x}{k} \cos^2 \frac{2l+1}{n+1} \frac{\pi}{2} + 1}} \left\{ P - Q \cos^2 \frac{2l+1}{n+1} \frac{\pi}{2} + R \cos^4 \frac{2l+1}{n+1} \frac{\pi}{2} \right\}, \quad (21)$$

$$I_{2l}^{\text{ак}} = 0, \quad I_{2l}^{\text{опт}} = 0,$$

где

$$P = \left[\left(\frac{\partial \alpha_1^k}{\partial q^k} \right)^2 + \left(\frac{\partial \alpha_1^x}{\partial q^x} \right)^2 \right],$$

$$Q = 2 \left(\frac{\partial \alpha_1^k}{\partial q^k} \right) \left(\frac{\partial \alpha_2^k}{\partial q^k} \right) \left(\frac{\partial \alpha_1^x}{\partial q^x} \right) \left(\frac{\partial \alpha_2^x}{\partial q^x} \right), \quad R = \left[\left(\frac{\partial \alpha_1^x}{\partial q^x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \alpha_2^x}{\partial q^x} \right)^2 \right]. \quad (22)$$

Если не учитывать медленно меняющегося члена $\frac{x}{k} \cos^2 \frac{2l+1}{n+1} \frac{\pi}{2} + 1$, то выражение для $I_{2l+1}^{\text{ак}}$ совпадает с выражением (10). Ввиду этого все выводы, полученные раньше, сохраняют свое значение. Акустическая ветвь дает одну узкую линию, примыкающую к редеевской линии. В оптической ветви наиболее интенсивна линия, соответствующая предельной частоте. Интенсивность всех остальных линий падает по закону (20).

Можно утверждать, что в более сложных случаях произойдет увеличение числа оптических ветвей, причем в каждой оптической ветви будет наблюдаться практически всего одна предельная частота.

Мы благодарим проф. М. В. Волькенштейна за ценные советы и обсуждение настоящей работы.

Поступило
23 X 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Борн, Теория твердого тела, 1938. ² Л. И. Мандельштам, Г. С. Ландсберг и М. А. Леонтович, Zs. f. Phys., **61**, 548 (1930). ³ М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич и Б. И. Степанов, Колебания молекул, 1949. ⁴ В. М. Агранович и А. С. Давыдов, ЖЭТФ, **21**, 677 (1951).