

# Bi 系高温超导体 Cu—O 键伸缩振动的理论分析

胥 荣

(辽宁大学物理系 沈阳 110036)

鲜于泽

(东北大学物理系 沈阳 110006)

(1999 年 3 月 6 日收到)

根据分子振动理论,采用简化模型分析了 Bi 系高温超导体 Cu—O 键伸缩振动的振动模式,计算了相应于红外活性模的振动频率,并将计算结果与实验分析结果进行了比较.

PACC : 7430 ; 3320E

## 1 引 言

氧对 Bi 系高温超导体的结构及超导特性起着决定性作用,因此与氧有关的 CuO<sub>2</sub> 面内及面外 Cu—O 键伸缩振动的红外光谱研究一直被人们所重视<sup>[1,2]</sup>,然而由于 Bi 系高温超导体结构复杂,人们大多采用经验分析的方法对实验结果进行分析讨论,理论分析的工作相对较少.而从理论上分析 Bi 系高温超导体红外谱特征可为分析其红外谱的测试结果提供参考及理论依据,本文根据分子振动理论,采用简化模型分析了 Bi 系高温超导体结构中 Cu—O 键伸缩振动的振动模式,并计算了红外活性模的振动频率.

## 2 理论模型

根据分子振动理论<sup>[3]</sup>,如果把由原子组成的分子看成是由  $N$  个质点组成的,则通过解  $3N \times 3N$  阶久期行列式

$$\sum_{j=1}^{3N} |f_{ij} - m_{ij}\lambda\delta_{ij}| = 0$$

求出相应的本征值,即可得分子振动频率.

如果分子具有一定的对称性,可采用对称坐标,则久期方程的矩阵形式为

$$|G^{(s)}F^{(s)} - I\lambda| = 0,$$

其中  $G$  为威尔逊矩阵.

Bi 系高温超导体的微观结构具有对称性<sup>[4]</sup>,其三个高温超导相结构相似,均有两个对称的 CuO<sub>2</sub>

面以及 8 个垂直于 CuO<sub>2</sub> 面且分布对称的 Cu—O 键.2223 相在这两个对称的 CuO<sub>2</sub> 面之间还有一个 CuO<sub>2</sub> 面,考虑到 Bi 系高温超导体层状结构的特点,在忽略 CuO<sub>2</sub> 面间相互作用的近似条件下,可将 2223 相中两对称分布的 CuO<sub>2</sub> 面和中间 CuO<sub>2</sub> 面内 Cu—O 键的伸缩振动分别进行讨论,我们曾分析了中间 CuO<sub>2</sub> 面内 Cu—O 键的伸缩振动<sup>[5]</sup>,本文采用图 1 所示的简化模型分析 Bi 系高温超导体三个高

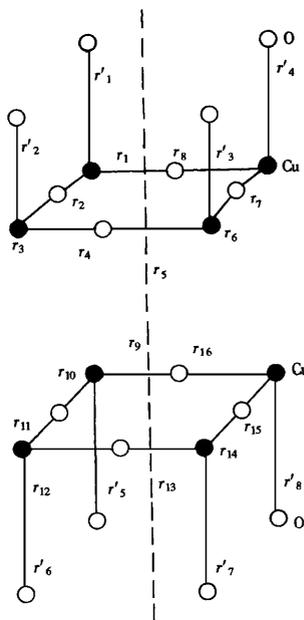


图 1 计算 Cu—O 键伸缩振动频率的简化模型

温超导相结构中具有共性的两个对称 CuO<sub>2</sub> 面内以及 CuO<sub>2</sub> 面外 Cu—O 键的伸缩振动。

Tl 系等一些高温氧化物超导体的 CuO<sub>2</sub> 面与 Bi 系高温超导体的 CuO<sub>2</sub> 面结构相同, 因此在不考虑 CuO<sub>2</sub> 面与上下相邻面原子间相互作用的情况下, 该计算模型也适用于这些高温氧化物超导体。但各类超导体的 CuO<sub>2</sub> 面与上下相邻面原子间相互作用的程度不同, 比较各类超导体中结构相似的高温超导相沿 *c* 轴的晶格结构数据以及沿 *c* 轴的 Cu—O 键的键长, 可见 Bi 系高温超导体这些数据的值最大<sup>[4]</sup>, 由此推断 Bi 系高温超导体的 CuO<sub>2</sub> 面与上下相邻面原子间的相互作用最小, 因此在忽略 CuO<sub>2</sub> 面与上下相邻面原子间相互作用的近似条件下, 采用该模型的计算结果应最适合于 Bi 系高温超导体。

### 3 理论分析

#### 3.1 确定 Cu—O 键伸缩振动的振动模式, 建立对称坐标

内坐标选取描述 CuO<sub>2</sub> 面内 Cu, O 原子间平衡距离变化的键伸缩坐标  $r_1, r_2, r_3, r_4, r_5, r_6, r_7, r_8, r_9, r_{10}, r_{11}, r_{12}, r_{13}, r_{14}, r_{15}, r_{16}$  以及描述 CuO<sub>2</sub> 面外 Cu, O 原子间平衡距离变化的键伸缩坐标  $r'_1, r'_2, r'_3, r'_4, r'_5, r'_6, r'_7, r'_8$ , 原子振动引起的键角变化被忽略, 因此不考虑键角弯曲。

选取的模型具有对称性, 对称群为  $D_{4h}$ , 用下列方程计算属于每一种振动类型的基频数

$$\eta^{(\gamma)} = 1/g \sum_j g_j x_j^{(\gamma)*} X_j$$

(其中  $\eta^{(\gamma)}$  为基频数;  $g$  为群中操作的数目;  $g_j$  为  $j$  类中的操作数目;  $x_j$  为可约表示的特征标;  $x_j^{(\gamma)}$  为第  $\gamma$  个不可约表示的特征标)。

由此确定的计算模型中 CuO<sub>2</sub> 面内 16 个 Cu—O 键伸缩振动的振动模式为

$$\Gamma = 2A_{1g} + 2A_{2g} + 2B_{1g} + 3B_{2g} + 4E_g + 4A_{1u} + A_{2u} + 4B_{1u} + 2B_{2u} + 4E_u,$$

CuO<sub>2</sub> 面外 8 个 Cu—O 键伸缩振动的振动模式为

$$\Gamma' = A_{1g} + B_{2g} + E_g + A_{2u} + B_{1u} + E_u,$$

其中  $A_{1u}, A_{2u}, B_{1u}, B_{2u}$  和  $E_u$  模为红外活性模, 其余模为 Raman 模。

根据公式  $S^{(\gamma)} = \mu \sum_R X_R^{(\gamma)} R_{r_1}$  建立对称坐标。

( $\gamma$ ) 中的  $\gamma$  表示某种对称类,  $R_{r_1}$  是内坐标  $r_1$  为  $R$  操作交换后所得到的坐标 (求和只需对产生所有  $r_i$  所需的那些  $R$  操作进行),  $\mu$  为归一化常数。由 CuO<sub>2</sub> 面内 16 个内坐标组成的与各振动模式相对应的对称坐标分别为

$$A_{1g}: S_1 = 1/4(r_1 + r_2 + r_3 + r_4 + r_5 + r_6 + r_7 + r_8 + r_9 + r_{10} + r_{11} + r_{12} + r_{13} + r_{14} + r_{15} + r_{16}),$$

$$A_{2g}: S_2 = 1/4(r_1 - r_2 + r_3 - r_4 + r_5 - r_6 + r_7 - r_8 + r_9 - r_{10} + r_{11} - r_{12} + r_{13} - r_{14} + r_{15} - r_{16}),$$

$$B_{1g}: S_3 = 1/4(r_1 + r_2 - r_3 - r_4 + r_5 + r_6 - r_7 - r_8 + r_9 + r_{10} - r_{11} - r_{12} + r_{13} + r_{14} - r_{15} - r_{16}),$$

$$B_{2g}: S_4 = 1/4(r_1 - r_2 - r_3 + r_4 + r_5 - r_6 - r_7 + r_8 + r_9 - r_{10} - r_{11} + r_{12} + r_{13} - r_{14} - r_{15} + r_{16}),$$

$$E_g: S_5 = 1/4(r_1 + r_2 + r_3 + r_4 - r_5 - r_6 - r_7 - r_8 - r_9 - r_{10} - r_{11} - r_{12} + r_{13} + r_{14} + r_{15} + r_{16}),$$

$$E_g: S_6 = 1/4(r_1 - r_2 - r_3 - r_4 - r_5 + r_6 + r_7 + r_8 - r_9 + r_{10} + r_{11} + r_{12} + r_{13} - r_{14} - r_{15} - r_{16}),$$

$$E_g: S_7 = 1/4(r_1 + r_2 - r_3 - r_4 - r_5 - r_6 + r_7 + r_8 - r_9 - r_{10} + r_{11} + r_{12} + r_{13} + r_{14} - r_{15} - r_{16}),$$

$$E_g: S_8 = 1/4(r_1 - r_2 + r_3 + r_4 - r_5 + r_6 - r_7 - r_8 - r_9 - r_{10} - r_{11} + r_{12} + r_{13} + r_{14} + r_{15} - r_{16}),$$

$$A_{1u}: S_9 = 1/4(r_1 - r_2 + r_3 - r_4 + r_5 - r_6 + r_7 - r_8 - r_9 + r_{10} - r_{11} + r_{12} - r_{13} + r_{14} - r_{15} + r_{16}),$$

$$A_{2u}: S_{10} = 1/4(r_1 + r_2 + r_3 + r_4 + r_5 + r_6 + r_7 + r_8 - r_9 - r_{10} - r_{11} - r_{12} - r_{13} - r_{14} - r_{15} - r_{16}),$$

$$B_{1u}: S_{11} = 1/4(r_1 - r_2 - r_3 + r_4 + r_5 - r_6 - r_7 + r_8 - r_9 + r_{10} + r_{11} - r_{12} - r_{13} + r_{14} + r_{15} - r_{16}),$$

$$B_{2u}: S_{12} = 1/4(r_1 + r_2 - r_3 - r_4 + r_5 + r_6 - r_7 - r_8 - r_9 - r_{10} + r_{11} + r_{12}$$

$$\begin{aligned}
 & -r_{13} - r_{14} + r_{15} + r_{16}), \\
 E_u : S_{13} = & 1/4(r_1 + r_2 + r_3 + r_4 - r_5 - r_6 \\
 & - r_7 - r_8 + r_9 + r_{10} + r_{11} + r_{12} \\
 & - r_{13} - r_{14} - r_{15} - r_{16}), \\
 E_u : S_{14} = & 1/4(r_1 - r_2 - r_3 - r_4 - r_5 + r_6 \\
 & + r_7 + r_8 + r_9 - r_{10} - r_{11} - r_{12} \\
 & - r_{13} + r_{14} + r_{15} + r_{16}), \\
 E_u : S_{15} = & 1/4(r_1 + r_2 - r_3 - r_4 - r_5 - r_6 \\
 & + r_7 + r_8 + r_9 + r_{10} - r_{11} - r_{12} \\
 & - r_{13} - r_{14} + r_{15} + r_{16}), \\
 E_u : S_{16} = & 1/4(r_1 - r_2 + r_3 + r_4 - r_5 + r_6 \\
 & - r_7 - r_8 + r_9 + r_{10} + r_{11} - r_{12} \\
 & - r_{13} - r_{14} - r_{15} + r_{16}),
 \end{aligned}$$

由  $\text{CuO}_2$  面外 8 个内坐标组成的与各振动模式相对应的对称坐标分别为

$$\begin{aligned}
 A_{1g} : S'_1 = & 1/\sqrt{8}(r'_1 + r'_2 + r'_3 + r'_4 + r'_5 \\
 & + r'_6 + r'_7 + r'_8), \\
 B_{2g} : S'_2 = & 1/\sqrt{8}(r'_1 - r'_2 + r'_3 - r'_4 + r'_5 \\
 & - r'_6 + r'_7 - r'_8), \\
 E_g : S'_3 = & 1/\sqrt{8}(r'_1 + r'_2 - r'_3 - r'_4 - r'_5 \\
 & - r'_6 + r'_7 + r'_8), \\
 E_g : S'_4 = & 1/\sqrt{8}(r'_1 - r'_2 - r'_3 + r'_4 - r'_5 \\
 & + r'_6 + r'_7 - r'_8), \\
 A_{2u} : S'_5 = & 1/\sqrt{8}(r'_1 + r'_2 + r'_3 + r'_4 - r'_5 \\
 & - r'_6 - r'_7 - r'_8), \\
 B_{1u} : S'_6 = & 1/\sqrt{8}(r'_1 - r'_2 + r'_3 - r'_4 - r'_5 \\
 & + r'_6 - r'_7 + r'_8), \\
 E_u : S'_7 = & 1/\sqrt{8}(r'_1 + r'_2 - r'_3 - r'_4 + r'_5 \\
 & + r'_6 - r'_7 - r'_8), \\
 E_u : S'_8 = & 1/\sqrt{8}(r'_1 - r'_2 - r'_3 + r'_4 + r'_5 \\
 & - r'_6 - r'_7 + r'_8).
 \end{aligned}$$

### 3.2 势能函数、G 函数

设简化模型内原子间相互作用的势能函数用内坐标表示为<sup>[4]</sup>

$$2V = 2V_{11} + 2V_1,$$

其中

$$\begin{aligned}
 2V_{11} = & F(r_1^2 + r_2^2 + r_3^2 + r_4^2 + r_5^2 + r_6^2 + r_7^2 + r_8^2 \\
 & + r_9^2 + r_{10}^2 + r_{11}^2 + r_{12}^2 + r_{13}^2 + r_{14}^2 + r_{15}^2
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + r_{16}^2) + 2F'(r_1r_2 + r_3r_4 + r_5r_6 + r_7r_8 \\
 & + r_9r_{10} + r_{11}r_{12} + r_{13}r_{14} + r_{15}r_{16}) \\
 & + 2F''(r_1r_8 + r_2r_3 + r_4r_5 + r_6r_7 + r_9r_{16} \\
 & + r_{10}r_{11} + r_{12}r_{13} + r_{14}r_{15}), \\
 2V_1 = & F_1(r_1'^2 + r_2'^2 + r_3'^2 + r_4'^2 + r_5'^2 + r_6'^2 + r_7'^2 \\
 & + r_8'^2) + 2F'_1(r_1'r_2 + r_2'r_3 + r_3'r_4 + r_4'r_1 \\
 & + r_5'r_6 + r_6'r_7 + r_7'r_8 + r_8'r_1) \\
 & + 2F''_1(r_1r_3 + r_2r_4 + r_5r_7 + r_6r_8).
 \end{aligned}$$

其中  $F, F', F''$  和  $F_1, F'_1, F''_1$  为  $\text{Cu}-\text{O}$  键的伸缩键力常数. 在对称坐标下, 势能函数的矩阵形式为对角矩阵, 各对角元分别与确定的振动模式对应, 它们被列于表 1 和表 2.

表 1  $\text{CuO}_2$  面内  $\text{Cu}-\text{O}$  键  $G^{(s)}, F^{(s)}$  矩阵的对角元及久期方程的本征值  $\lambda$

	$F^{(s)}$ 矩阵 对角元	$G^{(s)}$ 矩阵 对角元	本征值 $\lambda$
$A_{1g}$	$F + F' + F''$	$U_{\text{Cu}} + 2U_{\text{O}}$	$(U_{\text{Cu}} + 2U_{\text{O}})(F + F' + F'')$
$A_{2g}$	$F - F' - F''$	$U_{\text{Cu}}$	$(U_{\text{Cu}})(F - F' - F'')$
$B_{1g}$	$F - F' + F''$	$U_{\text{Cu}}$	$(U_{\text{Cu}})(F - F' + F'')$
$B_{2g}$	$F + F' - F''$	$U_{\text{Cu}} + 2U_{\text{O}}$	$(U_{\text{Cu}} + 2U_{\text{O}})(F + F' - F'')$
$E_g$	$F - F' + F''$	$U_{\text{Cu}}$	$(U_{\text{Cu}})(F - F' + F'')$
$E_g$	$F + F' - F''$	$U_{\text{Cu}} + 2U_{\text{O}}$	$(U_{\text{Cu}} + 2U_{\text{O}})(F + F' - F'')$
$E_g$	$F + F' + F''$	$U_{\text{Cu}} + U_{\text{O}}$	$(U_{\text{Cu}} + 2U_{\text{O}})(F + F' + F'')$
$E_g$	$F - F' - F''$	$U_{\text{Cu}}$	$(U_{\text{Cu}})(F - F' - F'')$
$A_{1u}$	$F - F' - F''$	$U_{\text{Cu}}$	$(U_{\text{Cu}})(F - F' - F'')$
$A_{2u}$	$F + F' + F''$	$U_{\text{Cu}} + 2U_{\text{O}}$	$(U_{\text{Cu}} + 2U_{\text{O}})(F + F' + F'')$
$B_{1u}$	$F + F' - F''$	$U_{\text{Cu}} + 2U_{\text{O}}$	$(U_{\text{Cu}} + 2U_{\text{O}})(F + F' - F'')$
$B_{2u}$	$F - F' + F''$	$U_{\text{Cu}}$	$(U_{\text{Cu}})(F - F' + F'')$
$E_u$	$F - F' + F''$	$U_{\text{Cu}}$	$(U_{\text{Cu}})(F - F' + F'')$
$E_u$	$F + F' - F''$	$U_{\text{Cu}} + 2U_{\text{O}}$	$(U_{\text{Cu}} + 2U_{\text{O}})(F + F' - F'')$
$E_u$	$F + F' + F''$	$U_{\text{Cu}} + 2U_{\text{O}}$	$(U_{\text{Cu}} + 2U_{\text{O}})(F + F' + F'')$
$E_u$	$F - F' - F''$	$U_{\text{Cu}}$	$(U_{\text{Cu}})(F - F' - F'')$

表 2  $\text{CuO}_2$  面外  $\text{Cu}-\text{O}$  键  $G^{(s)}, F^{(s)}$  矩阵的对角元及久期方程的本征值  $\lambda$

	$F^{(s)}$ 矩阵 对角元	$G^{(s)}$ 矩阵 对角元	本征值 $\lambda$
$A_{1g}$	$F_1 + 2F'_1 + F''_1$	$U_{\text{Cu}} + U_{\text{O}}$	$(U_{\text{Cu}} + U_{\text{O}})(F_1 + 2F'_1 + F''_1)$
$B_{2g}$	$F_1 - 2F'_1 + F''_1$	$U_{\text{Cu}} + U_{\text{O}}$	$(U_{\text{Cu}} + U_{\text{O}})(F_1 - 2F'_1 + F''_1)$
$E_g$	$F_1 - F''_1$	$U_{\text{Cu}} + U_{\text{O}}$	$(U_{\text{Cu}} + U_{\text{O}})(F_1 - F''_1)$
$E_g$	$F_1 - F''_1$	$U_{\text{Cu}} + U_{\text{O}}$	$(U_{\text{Cu}} + U_{\text{O}})(F_1 - F''_1)$
$A_{2u}$	$F_1 + 2F'_1 + F''_1$	$U_{\text{Cu}} + U_{\text{O}}$	$(U_{\text{Cu}} + U_{\text{O}})(F_1 + 2F'_1 + F''_1)$
$B_{1u}$	$F_1 - 2F'_1 + F''_1$	$U_{\text{Cu}} + U_{\text{O}}$	$(U_{\text{Cu}} + U_{\text{O}})(F_1 - 2F'_1 + F''_1)$
$E_u$	$F_1 - F''_1$	$U_{\text{Cu}} + U_{\text{O}}$	$(U_{\text{Cu}} + U_{\text{O}})(F_1 - F''_1)$
$E_u$	$F_1 - F''_1$	$U_{\text{Cu}} + U_{\text{O}}$	$(U_{\text{Cu}} + U_{\text{O}})(F_1 - F''_1)$

G 函数矩阵的矩阵元定义为

$$G_{tt'} = \sum_{i=1}^{3N} 1/m_i B_{ti} B_{t'i'}$$

$t, t'$  为内坐标,  $G_{tt'} = G_{t't}$ ,  $m_i$  为原子质量,  $B_{ti}$  为内坐标在迪卡尔坐标系中各坐标轴方向的分量, 即

$$r_{ti} = \sum_{i=1}^{3N} B_{ti} q_i$$

定义矢量  $r_{ta} = B_{ti} \mathbf{i} + B_{tj} \mathbf{j} + B_{tk} \mathbf{k}$ , 则  $G$  矩阵的

矩阵元可表示为  $G'_{tt'} = \sum_{a=1}^N U_a r_{ta} r_{t'a'}$ ,  $U_a = 1/m_a$

为原子  $a$  的质量倒数.

应用上式得到由内坐标表示的所选模型  $G$  矩阵的各矩阵元:

$$G_{tt} = U_{Cu} + U_O;$$

$$G_{1,2} = G_{3,4} = G_{5,6} = G_{7,8} = G_{9,10} = G_{11,12} \\ = G_{13,14} = G_{15,16} = U_O;$$

$$G_{1,8} = G_{2,3} = G_{4,5} = G_{6,7} = G_{9,16} = G_{10,11} \\ = G_{12,13} = G_{14,15} = 0;$$

$$G'_{tt} = U_{Cu} + U_O;$$

$$G'_{1,2} = G'_{2,3} = G'_{3,4} = G'_{4,1} = G'_{5,6} = G'_{6,7} \\ = G'_{7,8} = G'_{8,5} = 0;$$

$$G'_{1,3} = G'_{2,4} = G'_{5,7} = G'_{6,8} = 0.$$

在对称坐标下,  $G$  矩阵仍为对角矩阵, 各对角元分别与确立的振动模式相对应, 它们被列于表 1 及表 2.

### 3.3 计算振动频率的结果

在对称坐标下,  $G^{(s)}, F^{(s)}$  函数矩阵为对角矩阵, 所以矩阵形式的久期方程  $|G^{(s)}F^{(s)} - I\lambda| = 0$  也为对角矩阵, 且各对角元对应着确定的振动模式, 这样久期方程的求解就转化为代数方程的求解. 求解得到的与各振动模式相对应的本征值列于表 1 和表 2. 振动频率  $\nu = \sqrt{\lambda}/2\pi$ ,  $C = 1302.8 \sqrt{\lambda} \text{ cm}^{-1}$ .

原子量以  $^{12}\text{C} = 12.000$  为基准, O 原子量为 15.995, Cu 原子量为 63.55. 力常数的确定借鉴了 Macus 在建立复杂结构分子的非简谐势场时确定力常数的方法<sup>[6]</sup>, 认为力常数在结构相似的分子中是可传递的. 这样选取力常数虽不够精确, 但 Macus 认为在对某些分子缺少详尽的理论及实验数据的情况下, 它似乎是构成这些分子(至少是定性上正确的)非简谐势场的唯一可行办法. 基于上述考虑, 我们假定力常数在结构相似的高温氧化物超导体中也是可传递的. Bi 系高温超导体与 Y 系高温超导体的结构以及 Cu—O 键的分布均相似<sup>[7]</sup>, 两者红外谱特

征也相似, 它们 Cu—O 键的力常数似乎应有某种联系, 因此参照 Y 系高温超导体  $\text{CuO}_2$  面内 Cu—O 键力常数的数值<sup>[8]</sup>, 并考虑到两键的相互作用与键分布的联系, 确定 Bi 系高温超导体  $\text{CuO}_2$  面内 Cu—O 键的力常数为  $F = 120 \text{ N/m}$ ,  $F' = 110 \text{ N/m}$ ,  $F'' = 40 \text{ N/m}$ ;  $\text{CuO}_2$  面外 Cu—O 键的力常数为  $F_1 = 110 \text{ N/m}$ ;  $F'_1 = 1/2F_1$ ;  $F''_1 = 1/8F_1$ , 当然它们只是真实值的粗略近似, 其精确程度还需经受理论和实验的检验. 将 Cu, O 原子量及力常数代入有关的表达式中, 可求得与各振动模式相对应的振动频率(舍弃不合理的), 其中  $\text{CuO}_2$  面内 Cu—O 键相应于红外活性模  $A_{2u}, B_{1u}, B_{2u}$  的伸缩振动频率分别为  $803.2 \text{ cm}^{-1}$ ,  $673.8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $115.6 \text{ cm}^{-1}$ . 红外活性模  $E_u$  伸缩振动的频率有三个, 频率值分别与前三个红外模的频率值相同.  $\text{CuO}_2$  面外 Cu—O 键相应于红外活性模  $A_{2u}, B_{1u}$  和  $E_u$  的伸缩振动频率分别为  $487.3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $302.2 \text{ cm}^{-1}$  和  $357.6 \text{ cm}^{-1}$ . 其他模式的伸缩振动为 Raman 活性的, 在红外吸收光谱中观察不到.

## 4 讨 论

本文从分子振动理论出发, 采用简化模型分析了 Bi 系高温超导体  $\text{CuO}_2$  面内及面外 Cu—O 键的伸缩振动, 并计算了红外活性模的振动频率. 与此相关的实验研究是通过测试分析 Bi 系高温超导体的红外吸收谱, 确定  $\text{CuO}_2$  面内外 Cu—O 键的红外活性模及其振动频率. 尽管采用的实验样品大多是三个高温超导相的共存体, 但由于三个超导体结构相似, 红外谱特征也应相似, 所以测试的 Bi 系高温超导样品的红外吸收谱可反映出三个超导相的结构共性, 因此我们可将本文的理论计算结果与实验分析结果进行比较.

从已报道的 Bi 系高温超导体红外光谱的研究结果看, 尽管实验分析结果有差异, 但对各键伸缩振动、弯曲振动的频率范围已取得共识. 普遍认为 Bi 系高温超导体  $\text{CuO}_2$  面内 Cu—O 键的伸缩振动在  $600\text{—}700 \text{ cm}^{-1}$  附近的频率范围,  $\text{CuO}_2$  面外 Cu—O 键的伸缩振动在  $500 \text{ cm}^{-1}$  附近的频率范围. 我们曾报道了 Bi 系高温超导体  $400\text{—}800 \text{ cm}^{-1}$  频率范围红外吸收光谱的实验结果<sup>[9]</sup>, 其中确认 Cu—O 键面内伸缩振动频率为  $668 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{CuO}_2$  面外 Cu—O 键伸缩振动频率为  $472.5\text{—}484.5 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[9]</sup>, 本文计算的  $\text{CuO}_2$  面内 Cu—O 键相应于红外模  $B_{1u}$  的伸缩振动

频率  $\nu = 673.78 \text{ cm}^{-1}$  与实验上确认的 Cu—O 键面内伸缩振动频率  $668 \text{ cm}^{-1}$  很接近. 计算的  $\text{CuO}_2$  面外 Cu—O 键相应于红外模  $A_{2u}$  的伸缩振动频率  $\nu = 487.3 \text{ cm}^{-1}$  与我们的实验分析结果  $472.5\text{—}484.5 \text{ cm}^{-1}$  也很接近, 而本文计算得到的  $\text{CuO}_2$  面内 Cu—O 键相应于红外模  $B_{2u}$  的伸缩振动频率  $\nu = 115.56 \text{ cm}^{-1}$  以及  $\text{CuO}_2$  面外 Cu—O 键与红外模  $B_{1u}$ ,  $E_u$  相应的振动频率  $\nu = 302.2 \text{ cm}^{-1}$  和  $\nu = 357.6 \text{ cm}^{-1}$  不在我们测试红外光谱的频率范围内.

Bi 系高温超导体的红外吸收光谱在  $800 \text{ cm}^{-1}$  附近有一吸收峰<sup>[10]</sup>, 该峰的归属目前尚未确定, 而本文计算的  $\text{CuO}_2$  面内 Cu—O 键相应于红外模  $A_{2u}$  的伸缩振动频率  $803.2 \text{ cm}^{-1}$  与该峰的峰位很接近, 由此是否能说明该吸收峰与 Cu—O 键的伸缩振动有关呢? 可以此为线索, 从实验及理论上做进一步的研究探讨.

本文采用了近似计算, 忽略了  $\text{CuO}_2$  面间的相互作用以及势能函数中三次以上的高次项, 使得计算结果中有些不同红外模式的伸缩振动频率是相同的, 但由于 Bi 系高温超导体  $\text{CuO}_2$  面间相互作用相对较弱, 势能函数中三次以上高次项的相应力常数

很小, 因此可以推断它们实际上的差异不会很大, 各振动模的频率值应该在本文采用近似计算得到的频率值附近.

- [1] M. Staval *et al.*, *Phys Rev.*, **B36**(1987), 350.
- [2] T. S. Shi *et al.*, *Phys State.*, **16**(1988), 148
- [3] [美] E. B. 小威尔逊等著 胡皆汉译, 分子振动理论, 北京科技出版社 [E. B. Wilson *et al.*, *Molecular Vibrations*, Translated by Hu Jie Han (Science Publishing House, Peking, 1985) in Chinese].
- [4] 张其瑞, 高温超导, 浙江大学出版社出版 [Zhang Qi Rui. *High Temperature Superconductivity* (Zhejiang University Publishing House, Hangzhou, 1992) in Chinese].
- [5] 胥荣等, 光谱学与光谱分析, **19**(1)(1999), 44 [Xu Rong *et al.*, *Spectroscopy and Spectral Analysis*, **19**(1)(1999), 44 (in Chinese)].
- [6] A. A. Stuchebukhor *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **98**(8)(1993), 15.
- [7] E. P. Oscar *et al.*, *Phys. Rev.*, **B39**(10)(1989), 7255.
- [8] G. A. Kourouklis *et al.*, *Phys. Rev.*, **B36**(1)(1987), 850.
- [9] 胥荣等, 低温与超导, **25**(3)(1997), 22 [Xu Rong *et al.*, *Cryogenics and Superconductivity.*, **25**(3)(1997), 22 (in Chinese)].
- [10] Chunjuan Li *et al.*, *Spectroscopy letters*, **26**(7)(1993), 1287.

## THEORITICAL ANALYSIS OF Cu—O BOND STRETCHING VIBRATION OF Bi-SYSTEM HIGH TEMPERATURE

XU RONG

(Department of Physics, Liaoning University, Shenyang 110036)

XIAN YU-ZE

(Department of Physics, Northeast University, Shenyang 110006)

(Received 6 March 1999)

### ABSTRACT

In this article, according to the molecule vibration theory and on the basis of a simple model, the stretching vibration model of Cu—O bond were analysed and stretching vibration frequencies of infrared activity mode were calculated. The calculated result was compared with the result of experimental analysis.

PACC : 7430 ; 3320E