

一维二链段晶体红外光谱的格林函数方法

周 晴

(中国科学院化学研究所)

1982年9月17日收到

提 要

本文用格林函数方法研究由两个链段 A 与 B 组成的一维晶体 $A-B$ 的红外光谱。首先根据链段的格林函数推导晶体的 T 矩阵及格林函数,然后用格林函数方法研究态密度、本征频率、振幅、红外吸收强度与峰宽,最后讨论吸收峰形与谱图问题。

一、引 言

最近文献报道了有关薄膜衬底耦合体系的红外光谱理论^[1]。该文利用行列式展开方法,求出简单一维模型的本征频率、振幅及红外强度,着重指出耦合系数对强度的影响。但对类似的问题,许多作者则选择格林函数方法,例如对薄膜振动态^[2]、高分子链振动^[3,4]、吸附原子的振动^[5]等的研究。说明格林函数方法有很多的优点。因此本文试图把格林函数方法推广到嵌段共聚一维链的振动问题上,以引出有关该体系红外光谱的一般公式。

二、嵌段结构的格林函数

一维晶体 $A-B$ 采用如图1所示的组合式模型。关于此模型的一个简单例子见附录

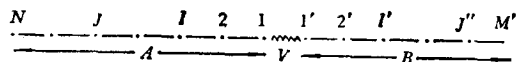


图 1

一. 假设 A 链段与 B 链段之间的耦合为近邻作用,则振动矩阵为如下形式:

$$D = \begin{pmatrix} D_A & 0 \\ 0 & D_B \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} V_{11} & V_{11'} \\ V_{1'1} & V_{1'1'} \end{pmatrix} = D^0 + V. \quad (1)$$

晶体的振动方程经傅里叶变换后化为^[4]

$$(\omega^2 - D)G(\omega^2) = 1, \quad (2)$$

式中 $G(\omega^2)$ 即为格林函数: $G(\omega^2) = (\omega^2 - D)^{-1}$. 对于两个没有耦合的链段而言,

$$G^0(\omega^2) = (\omega^2 - D^0)^{-1}$$

$$= \begin{pmatrix} \ddots & \cdot & \cdot & & & \\ & \cdot & G_{22}^A & G_{21}^A & & 0 \\ & & \boxed{G_{12}^A} & \boxed{G_{11}^A} & & \\ \hline & & & & G_{1'1'}^B & G_{1'2'}^B \cdot \\ & 0 & & & G_{2'1'}^B & G_{2'2'}^B \cdot \\ & & & & \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}. \quad (3)$$

对于简单链段格林函数的求法见附录二。现在暂且假设 G_{11}^A , $G_{1'2'}^B$ 等皆为已知。由熟知的戴逊方程得到

$$\begin{aligned} G &= G^0 + G^0 V G^0 + G^0 V G^0 V G^0 + \cdots = G^0 + G^0 T G^0, \\ T &= V + V G^0 V + V G^0 V G^0 V + \cdots = V(1 - G^0 V)^{-1}. \end{aligned} \quad (4)$$

但由文献⁽⁴⁾知, T 表示式中的 G^0 只有与 V 的非零子空间对应的一部分矩阵元为有效。这部分记为 g_0 , 并已在(3)式的矩阵中心用虚线画出。易知

$$\begin{aligned} (1 - g_0 V)^{-1} &= \left[\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} G_{11}^A & 0 \\ 0 & G_{1'1'}^B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_{11} & V_{11'} \\ V_{1'1} & V_{1'1'} \end{pmatrix} \right]^{-1} \\ &= \frac{1}{\Delta} \begin{pmatrix} 1 - G_{1'1'}^B V_{1'1'} & G_{1'1'}^B V_{1'1} \\ G_{11}^A V_{11'} & 1 - G_{11}^A V_{11} \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (5)$$

式中 $\Delta = (1 - G_{11}^A V_{11})(1 - G_{1'1'}^B V_{1'1'}) - G_{11}^A G_{1'1'}^B V_{11'} V_{1'1}$ 。利用此式的结果可得 T 矩阵为

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{\Delta} \begin{pmatrix} V_{11}(1 - G_{1'1'}^B V_{1'1'}) + V_{11'}^2 G_{11}^A & V_{11} V_{1'1} G_{1'1'}^B + V_{11'}(1 - G_{11}^A V_{11}) \\ V_{1'1}(1 - G_{11}^A V_{11}) + V_{1'1'} V_{11'} G_{11}^A & V_{1'1} G_{1'1'}^B + V_{1'1'}(1 - G_{11}^A V_{11}) \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{\Delta} \begin{pmatrix} T_{11} & T_{11'} \\ T_{1'1} & T_{1'1'} \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (6)$$

再由戴逊方程得格林函数为

$$G_{IJ} = G_{IJ}^0 + \frac{1}{\Delta} G_{IK}^0 T_{KL} G_{LJ}^0. \quad (7)$$

注意: G_{IK}^0 要求 I 与 K 属同一链段, 即 K 由 I 为 A 的 i (或 B 的 i') 而定为 1 (或 $1'$)。同样 N 由 J 定。具体而言, G_{IJ} 可分为以下四类:

$$\begin{aligned} G_{ij} &= G_{ij}^A + \frac{1}{\Delta} G_{11}^A T_{11} G_{ij}^A; \\ G_{ii'} &= \frac{1}{\Delta} G_{11}^A T_{11'} G_{ii'}^B; \\ G_{i'j} &= \frac{1}{\Delta} G_{1'1'}^B T_{1'1} G_{i'j}^A; \\ G_{i'j'} &= G_{i'j'}^B + \frac{1}{\Delta} G_{1'1'}^B T_{1'1'} G_{i'j'}^B. \end{aligned} \quad (8)$$

三、态 密 度 差

从晶体的格林函数可以求得各种物理量。当 n, m 很大时, 频率分布为准连续的, 就需要计算态密度。从格林函数易得态密度 $g(\omega^2)^{[6]}$

$$g(\omega^2) = -\frac{1}{\pi} \text{ImSp} G(\omega^2 + i\varepsilon) (\varepsilon \rightarrow 0^+). \quad (9)$$

为方便计, 下面将 $G(\omega^2 + i\varepsilon)$ 记为 G^+ 。有耦合的一维晶体的振动态密度与两个无耦合链段比较, 态密度差为

$$\delta g(\omega^2) = -\frac{1}{\pi} \text{ImSp} (G^0{}^+ T G^0{}^+). \quad (10)$$

利用(8)式后变为

$$\begin{aligned} \delta g(\omega^2) = & -\frac{1}{\pi} \text{Im} \frac{1}{\Delta(\omega^2 + i\varepsilon)} \\ & \times \left[\sum_{i=1}^N G_A^+ T_{ii} G_A^+ + \sum_{i'=1'}^{M'} G_B^+ T_{i'i'} G_B^+ \right] \end{aligned} \quad (11)$$

故知链段的格林函数, 即可计算态密度差。

附录二给出均聚链段的格林函数的求法, 并说明对格林函数进行求和的方法, 故对均聚链段而言, 态密度问题已经解决。应用(11)式求嵌段晶体的态密度也就没有什么困难。

四、频 率 公 式

晶体的本征频率与其格林函数有明显的关系。这里我们采用格林函数的谱表示,

$$G_{IJ}(\omega^2) = \sum_p \frac{u_I^p \cdot u_J^p}{\omega^2 - \omega_p^2}, \quad (12)$$

式中 ω_p 为晶体的本征频率, u_I^p 为原子 I 在振动模式 p 的振幅。很明显, 从 $G(\omega^2)$ 的极点可得本征频率。但 $G(\omega^2)$ 的极点与 $T(\omega^2)$ 的极点一致^[6]。由(6)式得极点公式

$$|\Delta(\omega_p^2)| = |1 - G^0(\omega_p^2) \cdot V| = 0. \quad (13)$$

此式展开后变为

$$1 - V_{ii} G_{ii}^A(\omega_p^2) - V_{i'i'} G_{i'i'}^B(\omega_p^2) + (V_{ii} V_{i'i'} - V_{ii'} V_{i'i}) G_{ii}^A(\omega_p^2) G_{i'i'}^B(\omega_p^2) = 0. \quad (14)$$

故根据链段的格林函数与链段之间的耦合矩阵, 可计算晶体的本征频率。

特例: 当 A 与 B 为均聚链段时, 可用附录二的结果将此式进一步简化。但一般而言, 不能得到 ω_p^2 的明显表示式。

本征频率可用图解法解(14)式求得。

五、振 幅

晶体中原子的振幅 u_I^p , 按(12)式可从晶体格林函数的留数求得

$$u_i^p u_j^p = \text{Res} G_{IJ}(\omega_p^2). \quad (15)$$

留数为正, 则 u_i^p 与 u_j^p 同号; 留数为负, 则 u_i^p 与 u_j^p 异号. 若令 u_i^p 为正, 则可定其余原子振幅的正、负号.

晶体格林函数的留数可通过链段 A 与 B 的格林函数得到. 事实上, 由(7)式可知

$$\text{Res} G_{IJ}(\omega_p^2) = \frac{1}{\Delta_p'} G_{IK}^0(\omega_p^2) T_{KL}(\omega_p^2) G_{LJ}^0(\omega_p^2), \quad (16)$$

式中 Δ_p' 表示将函数 $\Delta(\omega^2)$ 对 ω^2 求导数后令 $\omega = \omega_p$. 此外, K 由 I 定, L 由 J 定, 这与(7)式相同.

将(16)式代入(15)式中得到

$$\begin{aligned} u_1^p &= \left(\frac{T_{11}}{\Delta_p'} \right)^{1/2} G_{11}^A(\omega_p^2), \\ u_j^p &= \frac{1}{u_1^p \Delta_p'} G_{11}^A(\omega_p^2) T_{1L}(\omega_p^2) G_{LJ}^0(\omega_p^2) \quad (L \text{ 由 } J \text{ 定}) \end{aligned} \quad (17)$$

六、红外吸收强度

若晶体处于振动模式 p 中, 则红外基带的积分强度为^[1,7]

$$M(\omega_p) \propto \omega_p \cdot \mu_p^2, \quad (18)$$

式中 μ_p 为晶体以频率 ω_p 作振动时总偶矩的振幅, 一般通过离子振幅 u_i^p 及有效电荷 e_i^* 计算

$$\mu_p = \sum_i e_i^* u_i^p. \quad (19)$$

根据此式并利用(15)式可得

$$\begin{aligned} \mu_p^2 &= \sum_{i,j} e_i^* e_j^* u_i^p u_j^p \\ &= \sum_{i,j} e_i^* e_j^* \text{Res} G_{IJ}(\omega_p^2) \\ &= \frac{1}{\Delta_p'} \left(\sum_i e_i^* G_{IK}^0(\omega_p^2) \right) T_{KL}(\omega_p^2) \left(\sum_j G_{LJ}^0(\omega_p^2) e_j^* \right) \\ &= \frac{1}{\Delta_p'} \left[\left(\sum_i e_i^* G_{11}^A(\omega_p^2) \right) T_{11}(\omega_p^2) \left(\sum_j G_{1j}^A(\omega_p^2) e_j^* \right) \right. \\ &\quad + \left(\sum_i e_i^* G_{11}^A(\omega_p^2) \right) T_{11'}(\omega_p^2) \left(\sum_{j'} G_{1'j'}^B(\omega_p^2) e_{j'}^* \right) \\ &\quad + \left(\sum_{i'} e_{i'}^* G_{1'1'}^B(\omega_p^2) \right) T_{1'1}(\omega_p^2) \left(\sum_j G_{1j}^A(\omega_p^2) e_j^* \right) \\ &\quad \left. + \left(\sum_{i'} e_{i'}^* G_{1'1'}^B(\omega_p^2) \right) T_{1'1'}(\omega_p^2) \left(\sum_{j'} G_{1'j'}^B(\omega_p^2) e_{j'}^* \right) \right]. \end{aligned} \quad (20)$$

将此式代入(18)式, 可见红外强度的计算一般只需要知道两个链段的格林函数及各原子的有效电荷即可. 注意: 在特殊情况下, 当链段 A 的红外吸收频率与 B 的频率相差甚大时, 可以只考虑 A 链段有效电荷的作用. 如 A 链段为尼龙的碳离子骨架^[8] (见图 2), 各个

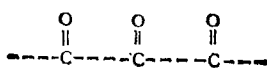


图 2

碳离子的有效电荷皆相等 (e^*), 且 G^A 为对称阵. 故在 CO 频区, 晶体红外强度近似地等于(20)式的第一项, 即

$$M(\omega_p) \propto \frac{\omega_p e^2}{\Delta_p} \left(\sum_i G_{ii}^A(\omega_p^2) \right)^2 T_{11}(\omega_p^2). \quad (21)$$

附录二给出 G_{ii}^A 及其对 i 进行求和的公式, 便于用上式对有尼龙嵌段的晶体计算其 CO 耦合振动的红外强度.

七、红外强度公式的另一形式

红外强度公式(20)中有效电荷可以归并到链段的偶矩内. 首先对 I 求和, 这可按 A , B 两链段分别进行:

$$\sum_i e_i^* G_{ii}^A(\omega_p^2) = \sum_i e_i^* \sum_a \frac{u_i^a u_i^a}{\omega_p^2 - \omega_a^2},$$

式中 a 标志 A 链段的一个振动模式. 令

$$\mu_a = \sum_i e_i^* u_i^a,$$

μ_a 为 A 链段在模式 a 的偶矩振幅, 则上式的求和结果为由 A 的偶矩振幅所决定的 C 函数

$$\sum_a \frac{\mu_a^2}{\omega_p^2 - \omega_a^2} = C_1^A(\mu, \omega_p^2). \quad (22)$$

类似地对 B 链段进行求和的结果得到由 B 的偶矩振幅所决定的 C 函数

$$\sum_{i'} e_{i'}^* G_{i'i'}^B(\omega_p^2) = C_1^B(\mu, \omega_p^2). \quad (23)$$

现在对 J 求和, 得到如下的结果:

$$\sum_i G_{ii}^A(\omega_p^2) e_i^* = C_1^A(\mu, \omega_p^2), \quad (24)$$

$$\sum_{i'} G_{i'i'}^B(\omega_p^2) e_{i'}^* = C_1^B(\mu, \omega_p^2). \quad (25)$$

将以上的求和结果代入(20)式得到晶体在模式 p 的偶矩振幅平方值为

$$\begin{aligned} \mu_p^2 &= \frac{1}{\Delta_p} [C_1^A(\mu, \omega_p^2) T_{11}(\omega_p^2) C_1^A(\mu, \omega_p^2) + C_1^A(\mu, \omega_p^2) \\ &\quad \times T_{11'}(\omega_p^2) C_1^B(\mu, \omega_p^2) + C_1^B(\mu, \omega_p^2) T_{1'1}(\omega_p^2) C_1^A(\mu, \omega_p^2) \\ &\quad + C_1^B(\mu, \omega_p^2) T_{1'1'}(\omega_p^2) C_1^B(\mu, \omega_p^2)] \\ &= \frac{1}{\Delta_p} \sum_{K, L=1, 1'} C_K^0(\mu, \omega_p^2) T_{KL}(\omega_p^2) C_L^0(\mu, \omega_p^2). \end{aligned} \quad (26)$$

把此式代入(18)式即得到一个由链段偶矩表示的红外强度公式.

对于结构比较复杂的链段,一般很难估计其原子的有效电荷. 但链段偶极矩往往可以从键偶极矩的几何求和而得到. 在这种情况下,新形式的强度公式就很有用. 不过 C 函数为求和式,项数一多便难于计算,故(26)式的应用最好限于小链段.

八、峰宽、线形与谱图

晶体的红外吸收并非是 δ 函数型的谱线. 而是有一定宽度与形状. 关于峰宽问题,一些专著已经作了总结^[9]. 记光速为 c , 谐振子正则坐标为 Q_p , 谐振子能级为 ν , 则半峰宽为

$$\begin{aligned} \gamma_\nu^p &= \frac{2\hbar\omega_p^3}{\pi c^3} \cdot \frac{2\pi}{3\hbar^2} |\langle \nu | \mu | \nu - 1 \rangle|^2 \\ &= \frac{2\omega_p^2}{3c^3} \cdot \nu \cdot \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_p} \right)^2. \end{aligned} \quad (27)$$

对基带吸收, $\nu = 1$. $\partial \mu / \partial Q_p$ 可通过对偶极矩的近似式

$$\mu = \sum_I \star e_I u_I = \sum_I \star e_I u_I^{(0)} + \sum_I \sum_p \star e_I u_I^p Q_p \quad (28)$$

求导数得到

$$\partial \mu / \partial Q_p = \sum_I \star e_I u_I^p = \mu_p. \quad (29)$$

因当 $Q_p = 1$ 时, u_I^p 近似地等于原子 I (在模式 p) 的振幅,故 $\sum_I \star e_I u_I^p$ 可当作强度问题中的 μ_p . 实际上,红外积分强度与 μ_p^2 成正比. 把(20)式代入(27)式中得到由链段的格林函数决定基带吸收半峰宽的公式

$$\gamma_1^p = \frac{2\omega_p^2}{3c^3 \Delta_p'} \left[\sum_I \star e_I G_{IK}^0(\omega_p^2) \right] T_{KL}(\omega_p^2) \left[\sum_J G_{LJ}^0(\omega_p^2) \star e_J \right]. \quad (30)$$

利用(26)与(27)式可以得到由链段的偶矩决定基带吸收峰宽的公式

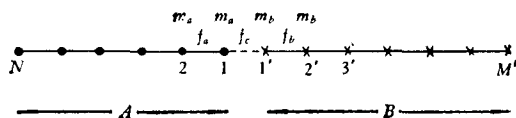
$$2\gamma_1^p = \frac{4}{3c^3} \cdot \frac{\omega_p^2}{\Delta_p'} \sum_{K,L=1,1'} C_K^0(\mu, \omega_p^2) T_{KL}(\omega_p^2) C_L^0(\mu, \omega_p^2). \quad (31)$$

红外吸收一般呈洛伦兹峰型^[9]. 峰位置处在 ω_p 处, 峰宽即 $2\gamma_1^p$, 强度由晶体的偶矩跃迁矩阵元等决定. 因此根据本文以上所述容易画出红外吸收峰.

将晶体所有吸收峰叠加起来就形成一张红外谱图. 在两个峰彼此很靠近的情况下, 叠加后线形可能变得很复杂, 甚至分辨不出峰型. 故由吸收峰进而计算谱图颇为重要.

晶体内部的势能除谐和势外, 还有非谐势. 此外, 电子运动与基团旋转都对振动有影响, 故实际谱图非常复杂, 目前的理论尚不能作出完善的说明. 本文根据简单模型的研究得到一个结论: 一维二链段晶体红外光谱确实可以基于链段的格林函数及链段间的耦合作用进行计算, 表明格林函数方法是一种有效的理论工具.

附 录 一

一维晶体 $A_N B_M$ 的力矩阵

附录图 1

$A_N B_M$ 的具体模型如附录图 1 所示. A 与 B 二链段皆为均聚链. m_a 与 f_a 为 A 的原子量及近邻原子之间的力常数. m_b 与 f_b 为 B 的原子量及近邻原子之间的力常数. f_c 为 A , B 之间的耦合常数. 无论纵向伸缩或横向变角振动皆为同一力模型. 现引入经质量约化的力常数: $a = f_a/m_a$, $b = f_b/m_b$, $c_1 = f_c/m_a$, $c_2 = f_c/m_b$, 则上述模型的力矩阵 D 可写为

$$\begin{aligned}
 D &= \begin{pmatrix} \ddots & \ddots & \ddots & & & \\ & -a & 2a & -a & & \\ & & -a & 2a & -a & \\ & & & -a & a + c_1 & -c_1 \\ & & & & -c_2 & b + c_2 & -b \\ & & & & & -b & 2b & -b \\ & & & & & & -b & 2b & -b \\ & & & & & & & \ddots & \ddots \end{pmatrix} \\
 &= \begin{pmatrix} \ddots & \ddots & \ddots & & & & & & \\ & -a & 2a & -a & & & & & \\ & & -a & 2a & -a & & & & \\ & & & -a & a & & & & \\ & & & & & b & -b & & \\ & & & & & & -b & 2b & -b \\ & & & & & & & -b & 2b & -b \\ & & & & & & & & \ddots & \ddots \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & & & & & & & & \\ & c_1 & & -c_1 & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & -c_2 & & c_2 & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \end{pmatrix} \\
 &= \begin{pmatrix} D_A & 0 \\ 0 & D_B \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} c_1 & -c_1 \\ -c_2 & c_2 \end{pmatrix}. \quad (A.1)
 \end{aligned}$$

此可作为第二节 $D = D^0 + V$ 的一个具体例子.

一种原子的均聚链段 A_N 虽然简单,但其应用却相当广泛. 现举二例: (1) 质量为 M_1 与 M_2 的两种原子的链段 $(A_1 A_2)_{N/2}$ 具有比较复杂的振动方程,但经过物理量的变换之后可以化为与一种原子链 A_N 相同的形式. 故应用 A_N 的振动解,也可能得到两种原子交替链段的光学分支^[10]. (2) 在均聚高分子中,主链的振动必然受到侧基的影响. 但是经过物理量的变换后,主链也具有与 A_N 相似的振动矩阵. 故可以引用 A_N 链的公式,先解决主链的振动问题,然后再考察侧基之间通过主链发生的耦合振动^[8].

附 录 二

有限链的格林函数

文献[2]给出从一维无限晶体 A_∞ 的格林函数求有限链 A_N 的格林函数的公式. 令 m 为原子量, f 为近邻原子间的力常数,其结果如下:

(1) 一维无限链的格林函数

$$G_{0,l}^{\infty} = \frac{-1}{f} \cdot \frac{z^l}{z - z^{-1}},$$

$$z = e^{ik}, \quad \omega^2 = \frac{2f}{m}(1 - \cos k), \quad (\text{A.2})$$

在能带内 ($\omega < \omega_{\max} = 2\sqrt{(f/m)}$) k 取实值, 在能带外 ($\omega > \omega_{\max}$) $k = \pi + ix$.

(2) 有限链 A_N 的格林函数

$$G_{ll'}^N = \frac{1}{1 - z^{2N}} [G^{\infty}(|l - l'|) + G^{\infty}(2N - |l - l'|) + G^{\infty}(l + l' - 1) + G^{\infty}(2N - (l + l' - 1))], \quad (\text{A.3})$$

无论有限链的序号从左端或右端开始, G 矩阵元皆为上式. 上式可直接用于本文的 A , B 链段格林函数的计算. 本文只需要与端点有关的 G 矩阵元, 即

$$G_{ll}^A = G_{ll}^N = \frac{1}{1 - z^{2N}} [G^{\infty}(l - 1) + G^{\infty}(2N - l + 1) + G^{\infty}(l) + G^{\infty}(2N - l)]$$

$$= \frac{-1}{(1 - z^{2N}) \cdot f \cdot (z - 1)} \cdot [z^l + z^{2N+1-l}]. \quad (\text{A.4})$$

特例 $l = 1$,

$$G_{11}^A = \frac{z + z^{2N}}{f \cdot (1 - z^{2N})(1 - z)}. \quad (\text{A.5})$$

此外, 我们容易得到

$$\sum_{l=1}^N G_{ll}^A = \frac{1}{f(1 - z^{2N})(1 - z)} \left[\sum_{l=1}^N z^l + z^{2N+1} \sum_{l=1}^N z^{-l} \right], \quad (\text{A.6})$$

$$\sum_{l=1}^N (G_{ll}^A)^2 = \left(\frac{1}{f(1 - z^{2N})(1 - z)} \right)^2 \left[\sum_{l=1}^N z^{2l} + z^{4N+2} \sum_{l=1}^N z^{-2l} + 2N z^{2N+1} \right] \quad (\text{A.7})$$

可见 G 的求和都归结为 z^{al} 级数的求和. 因

$$\sum_{l=1}^N z^{al} = \frac{z^a - z^{a(N+1)}}{1 - z^a}. \quad (\text{A.8})$$

令 $a = \pm 1$ 代入 (A.6) 式得

$$\sum_{l=1}^N G_{ll}^A = \frac{z}{f(1 - z)^2}. \quad (\text{A.9})$$

在 (A.8) 式中令 $a = \pm 2$, 代入 (A.7) 式得

$$\sum_{l=1}^N (G_{ll}^A)^2 = \left(\frac{1}{f(1 - z^{2N})(1 - z)} \right)^2 \left[\frac{z^2(1 - z^{4N})}{1 - z^2} + 2N \cdot z^{2N+1} \right]. \quad (\text{A.10})$$

在态密度问题中 $\tilde{G}^{\dagger}$ 为 $\omega^2 + i\delta (\delta \rightarrow 0^+)$ 的函数. 众所周知^[4]

$$G^{\infty}(\omega^2 + i\delta) = \frac{i}{2f} \frac{e^{-i|k|l}}{\sin |k|l} \quad (\omega < \omega_{\max}). \quad (\text{A.11})$$

此式对应于用 $z = e^{-i|k|l}$ 代入 $G(\omega^2)$ 的结果, 故选取负 k , 即可用 $G(\omega^2)$ 的公式计算 $\tilde{G}^{\dagger}$, 作为 z 的函数而论, $\tilde{G}^{\dagger}$ 与 $G(\omega^2)$ 的形式相同.

参 考 文 献

- [1] H. H. Grosse, E. Jager, U. Telloke, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **104**(1981), 267.
- [2] M. Croitoru, G. Grecu, *Surf. Sci.*, **38**(1973), 60.
- [3] V. N. Kozyrenko, I. D. Mikhailov, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **15**(1977), 1721.
- [4] C. Schmid, K. Hölzl, *J. Polym. Sci. A-2*, **10**(1972), 1853; 1881.
- [5] P. Kleinert, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **106**(1981), K107.
- [6] E. N. Economou, *Green's Function in Quantum Physics*, Springer, Berlin, (1979), Chap 5, 6.
- [7] H. B. Rosenstock, *J. Chem. Phys.*, **27**(1957), 1194.
- [8] R. Zbinden, *Infrared Spectroscopy of High Polymers*, Academic Press, N. Y., (1964), Chap 4.
- [9] J. C. Decius and R. M. Hexter, *Molecular Vibrations in Solids*, McGraw Hill Inc., N. Y., (1977), p. 70.
- [10] A. A. Maradudin *et al.*, *Theory of lattice Dynamics in The Harmonic Approximation*, Academic Press, N. Y., (1963), p. 156.

GREEN FUNCTION METHOD FOR CALCULATING INFRARED SPECTRUM OF ONE-DIMENSIONAL TWO-BLOCK CRYSTAL

ZHOU QING

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

In this article, the Green Function method has been employed to investigate the infrared spectrum of one-dimensional twoblock crystal *A-B*. Assuming that the Green Functions of the blocks are known, we first derive the matrices and the Green Functions of the crystal and then investigate some quantities important to infrared spectrum of the crystal, including (1) the density of states, (2) the eigenfrequencies of the crystal, (3) the normal displacements of atoms in the crystal, (4) infrared absorption intensity and (5) peak width.