

固体的光散射讲座

第三讲 晶格振动的喇曼散射

钱士雄

(复旦大学物理系)

叶秋怡

(同济大学物理系)

晶体的喇曼散射是研究晶体内部结构的一种简单而有效的成熟方法。它对研究材料的结构和结构相变以及各种特殊条件下的晶体状态有着重要的作用。本文先从晶体的对称性出发,讨论晶格振动的分类,并以 $k=0$ 处的晶格振动为例,介绍晶格振动模的对称类的分类。然后简述晶体喇曼散射的机理以及对晶体喇曼谱的实验研究。

一、晶体的对称性

我们知道,分子具有一定的点对称性,即保持体系中一点位置不变,对体系施以转动、反射或反演等(点)对称操作,体系仍处于与操作前等效的状态。晶体不仅也具有这种点对称性,而且由于其中原子排列的周期性,晶体还具有平移对称性。对基矢为 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 的晶体中的一点(用位置矢量 \mathbf{r} 表示)施以平移操作后,该点变为与其完全等效的另一点(位矢为 \mathbf{r}')。可以用下式来表示这种操作:

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{T}_n = \mathbf{r} + (n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3), \quad (1.1)$$

其中 n_1, n_2, n_3 是三个整数。

晶体除了平移对称性和点对称性外,还可能有一种复式对称性,即在对晶体施以某种点对称操作后再加上某种平移操作,晶体仍然保持不变。这个平移矢量不一定是平移对称操作的矢量 \mathbf{T}_n , 而可能是某些基矢的分数。这种复式对称操作是螺旋操作(沿螺旋轴转动一个角度后再沿轴向有一个平移)和滑移操作(对滑移面进行反射操作后再沿滑移面有一个平移)。

物理

晶体的对称性可以由所有这些使它的结构保持不变的对称操作的集合来表示。我们把这些对称操作的集合所构成的群称为晶体空间群,用符号 G 来表示。空间群的一般元素可以表示成 $\{R|\mathbf{t}\}$, 这里 R 是点群操作, \mathbf{t} 是平移操作,但是 \mathbf{t} 不一定是晶体平移群的一个元素。 $\{R|\mathbf{t}\}$ 对位置矢量的操作是

$$\{R|\mathbf{t}\}\mathbf{r} = R\mathbf{r} + \mathbf{t}. \quad (1.2)$$

二、晶格振动的分类^[1,2]

我们知道,分子中一般只有有限个原子,这几个原子之间的相互作用形成了这个分子的稳定结构,同时也确定了这个分子可能有的几种简正振动模式。晶体中存在大量原子,这些原子相互作用,形成周期性的点阵。由振动的基本原理可知,简正振动的模式数与自由振子的自由度数有关。如果晶体中包含有 N 个原胞,每个原胞中有 S 个原子,那么总共有 $3SN$ 个自由度。鉴于 N 的数目是很大的,晶体中可能存在的简正振动模数目是非常大的。

我们来建立关于晶体的简正振动方程组。

晶体中原胞所处的平衡位置称为格点,它的位置矢量用 \mathbf{T}_n 表示:

$$\mathbf{T}_n = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3, \quad (2.1)$$

式中 n_1, n_2, n_3 为整数。原胞中的原子有各自的平衡位置。把原子对它自己的平衡位置的偏离记为 \mathbf{u} , 那么在第 n 个原胞中的第 j 个原子在 α 方向上的偏移被表示为 $u_{n\alpha j}$ 。

晶格振动的动能为

$$T = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N \sum_{j=1}^S \sum_{\alpha=1}^3 m_j \dot{u}_{n\alpha}^2 \quad (2.2)$$

式中 m_j 为第 j 种原子的质量。

晶格振动的势能为

$$V = \frac{1}{2} \sum_{n\alpha} \sum_{n'\alpha'} A_{\alpha\alpha'}^{nn'} u_{n\alpha} u_{n'\alpha'} \quad (2.3)$$

晶格简正振动的运动方程组为

$$m_j \ddot{u}_{n\alpha} + \sum_{n'\alpha'} A_{\alpha\alpha'}^{nn'} u_{n'\alpha'} = 0, \quad (2.4)$$

这里共有 $3SN$ 个方程，其中包括 $3SN$ 个未知数，也就是说，我们面临一个 $3SN \times 3SN$ 的矩阵。

当然，我们无法同时考虑这么多的晶格振动，而且实际上也没有必要同时处理如此大量的晶格振动。在一般问题中涉及的都是某些特定的晶格振动模式，这就需要研究对这么多的晶格振动的分类问题。

最重要的分类来自于晶格波的考虑。晶体中原子的振动以波的形式在晶体中传播，这种波被称为晶格波。已经指出，晶体中的原子以特定的相互作用结合在一起，呈现周期性的重复结构。原子之间的电长程相互作用也是周期性的，自然可以认为由此产生的晶格振动也具有这种规律性。因此，我们不仅可以依据简谐振动的基本原理将 (2.4) 式的试解写成：

$$\mathbf{u}_{nj} = \mathbf{V}_{nj} e^{-i\omega t} \quad (2.5)$$

而且可以根据晶体的平移对称性将 (2.4) 式的试解进一步写成：

$$\mathbf{u}_{nj} = \mathbf{V}_j e^{-i\omega t + \mathbf{k} \cdot \mathbf{T}_n} \quad (2.6)$$

采用晶体的周期性边界条件，可以得到波矢 \mathbf{k}_l 的表式：

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_l = & \frac{2\pi}{a_1} \frac{l_1}{N_1} \frac{\mathbf{a}_1}{a_1} + \frac{2\pi}{a_2} \frac{l_2}{N_2} \frac{\mathbf{a}_2}{a_2} \\ & + \frac{2\pi}{a_3} \frac{l_3}{N_3} \frac{\mathbf{a}_3}{a_3}, \end{aligned} \quad (2.7)$$

这里 N_1, N_2, N_3 是三个基矢方向原胞数， $N = N_1 N_2 N_3$ ， $l_i (i = 1, 2, 3)$ 是整数，它们的取值范围是

$$0 \leq l_i < N_i.$$

将试解 (2.6) 式代入方程组 (2.4) 式，得到

$$m_j \omega^2 V_{ja} = \sum_{\alpha'} \mathcal{G}_{\alpha\alpha'}^{jj'}(\mathbf{k}) V_{j'\alpha'}, \quad (2.8)$$

式中

$$\mathcal{G}_{\alpha\alpha'}^{jj'}(\mathbf{k}) = \sum_{nn'} A_{\alpha\alpha'}^{nn'} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{T}_n - \mathbf{T}_{n'})}. \quad (2.9)$$

方程组 (2.8) 式由 $3S$ 个方程构成，包含了 $3S$ 个未知数， $\mathcal{G}_{\alpha\alpha'}^{jj'}$ 是矩阵 \mathcal{G} 的元素，这是一个 $3S \times 3S$ 阶的矩阵。对应于每一种晶格波波矢 \mathbf{k} 的取值，就有一个如 (2.8) 式所示的方程组。从这方程组中可以求得 $3S$ 个 ω^2 的值。波矢 \mathbf{k} 共有 N 个取值，相应地就有 N 个方程组。这样，我们把一个由 $3SN$ 个方程构成的大方程组分成 N 个由 $3S$ 个方程构成的小方程组，每个方程组对应了一个特定的 \mathbf{k} 值。从晶格波的角度来说， $3SN$ 种晶格振动根据波矢的不同可分为 N 组。每一组晶格振动中的波矢 \mathbf{k} 都相同对应一种晶格波，而每种晶格波的振动频率 ω 则有 $3S$ 个；总共对应 $3SN$ 个振动模式。

对于每一组相同波矢的晶格振动，我们采用与研究分子振动时类似的方法，对变量 V_{ja} 再作变换：

$$V_{ja}(\mathbf{k}) = \sum_{\sigma} d_{j\sigma a}(\mathbf{k}) Q_{\sigma}(\mathbf{k}), \quad (2.10)$$

式中 $d_{j\sigma a}$ 为变换矩阵的元。

变换的结果使方程组 (2.8) 式变成 $3S$ 个独立的方程：

$$\ddot{Q}_{\sigma}(\mathbf{k}) + \omega_{\sigma}^2(\mathbf{k}) Q_{\sigma}(\mathbf{k}) = 0. \quad (2.11)$$

对应于一个振动频率 $\omega_{\sigma}(\mathbf{k})$ 就有一个 $Q_{\sigma}(\mathbf{k})$ ，故 $Q_{\sigma}(\mathbf{k})$ 称为对应于 $\omega_{\sigma}(\mathbf{k})$ 的简正振动坐标，即简正坐标。这样，我们把晶格振动问题转化为一系列简谐振子的振动问题。简正坐标 Q_{σ} 代表了某一种简谐振动的模式，它与晶格中某一原子对其格点的偏离有着间接联系。

在同一组晶格振动中，晶格波又可分为两类：声学波和光学波。如果固体由相同的一种原子组成，则只有声学波而无光学波，如果固体由两种或两种以上的原子组成，原胞重心的振动构成声学波，原胞中不同原子的相对振动形成光学波。对于正负两种离子所组成的固体，例如氯化钠型的晶体，光学波是对应于正负离

子的相对振动,宛如偶极矩的振动,因而会引起晶体中的电极化,故这种晶格波又称为极化波。

三、 $k=0$ 处的晶格振动^[3,4]

在大量的实际问题中,例如晶体的红外光谱及喇曼光谱的研究,涉及到的晶格振动的 k 值一般都比较小,如果采用 He-Ne 激光束作背向喇曼散射研究时, k 在 $3 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$ 左右。而布里渊区边界上的 k 值大约为 10^8cm^{-1} , 故所涉及的 k 相当小,集中于布里渊区中心,近似地可取 $k=0$ 。只有在比较少数情况下,如二阶喇曼散射, k 值才有可能扩展到整个布里渊区。

因此,对晶体中的红外光谱和喇曼散射谱来讲, $k=0$ 的振动模十分重要。这种模式相当于晶格波具有无限长的波长,晶体中所有原胞处于完全相同的运动状态,只要研究单个原胞中的原子振动,就可以了解整个晶体的晶格振动。

在分子中,由于分子结构的对称性决定了分子振动模式所属的对称类,我们能够根据分子的对称性,不需要任何关于简正振动方式的具体知识,通过群论计算就可以确定分子振动的对称类型。

以 NH_3 分子为例,它由四个原子构成,因此它可能的运动有十二种,与它的自由度数相符,其中三种运动是平动,三种是转动,剩下的六种运动是分子振动。借助于群论计算,不仅可以求得各种运动所属的对称类,而且可以知道各种振动的形式。在 NH_3 分子中,氮原子位于由三个氢原子所组成的正三角形上方(图1),故具有点群 C_{3v} 的对称性。表1为 C_{3v} 的特征标表,表中 A_1, A_2, E 是点群 C_{3v} 的三种不可约表示的符号。 NH_3 的各种运动亦具有 C_{3v} 的对称性,例如,对氮原子与氢原子均沿 Z 的正向平移这种运动分别施以 E, C_3, σ_v 等对称操作后,这种运动都仍然是沿 Z 的正向平移,我们可以用不可约表示 A_1 来表示这种运动在 C_{3v} 对称操作后的效果,并且称这种运动属 A_1 对称类。这样, NH_3 的十二种运动可按它们的对称

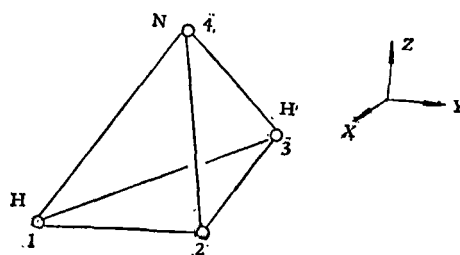


图1 NH_3 的分子结构

表1 C_{3v} 的特征标表

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

性分为三类,用 C_{3v} 的各个不可约表示来表示。

$$\Gamma^{\text{tot}} = 3A_1 + A_2 + 4E, \quad (3.1)$$

其中属于 A_1 对称类的运动有三种,分别如图2中(a), (b), (c)所示。从图中可以看出(a)所示的运动是一种振动,这时氮原子不动,三个氢原子在 XY 平面内同时向着(或离开)三角形中心方向运动。(b)所示的运动也是振动,这时氮原子与三个氢原子分别沿 Z 的相反方向运动。(c)的运动是沿 Z 方向的平移。

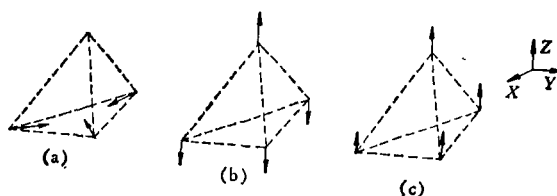


图2 NH_3 分子中属于 A_1 对称类的运动

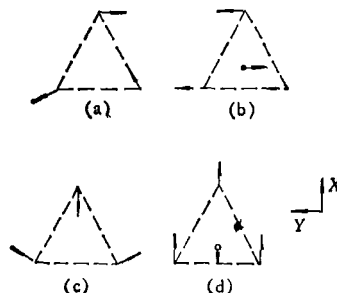


图3 NH_3 分子中属于 E 对称类的振动

属于 E 对称类的运动有八种。其中四种运

动是振动，它们的振动形式分别见图(3)中的(a), (b), (c), (d). (a)与(c)的振动是由氮原子不动，三个氢原子在XY平面内沿不同方向运动而构成的。(b)或(d)的振动是由氢原子与氮原子分别沿Y或X方向或相反方向运动而构成的。在剩下的四种E对称类运动中，两种是沿X及Y方向的平移，另外两种是转动。

属于 A_2 对称类的运动只有一种(见图4)这是 NH_3 在XY平面中的转动。

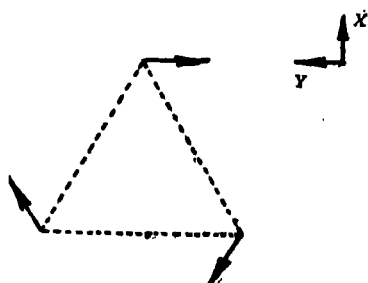


图4 NH_3 分子中属于 A_2 对称类的转动

从上面讨论中我们还可以看到，几种不同的振动形式可以同属于一个对称类。这就是通常所说的模式简并。

对 $k=0$ 的晶格振动的分析与分子振动的极为相似，晶体的简正振动是由组成晶体的分子共同运动而引起的。当分子(或原子、离子)组成晶体后，每一个粒子都处于一定的对称位置上，从而就具有该位置所特有的对称性，但是，这种对称性不会比自由分子本身所具有的点对称性更高。因此，晶体中的分子运动模式的对称性也会降低。换句话说，分子进入晶体后，原来属于同一种对称类的几种不同振动模现在分别属于不同的对称类，即振动模发生分裂。引起这种分裂的原因是，在晶体内部分子处于其它分子的作用场中；由于周期性晶格势场的作用使原来自由分子的简并振动模发生分裂，称为晶格场分裂。分裂的数目及间距视不同的分子、晶格振动模式而不同。在某些情况

下，可以在喇曼光谱中看到谱线分裂。

前面提到，对自由分子来说，真正的振动应除去平动与转动。当分子组成晶体时，分子的所有运动都引起晶格振动。原来自由分子的平动或转动对应于晶格振动中的外振动，原来自由分子的振动对应于晶格振动中的内振动。

以 CaWO_4 晶体为例，自由的 WO_4^{2-} 离子具有 T_d 对称性，它的各种运动所属的对称类为 $A_1 + E + F_1 + 3F_2$ ，其中一个 F_2 对应于平动， F_1 对应于转动，真正的振动为 $A_1 + E + 2F_2$ 。当 WO_4^{2-} 与 Ca^{+2} 构成 CaWO_4 晶体时， WO_4^{2-} 与 Ca^{+2} 所处的位置都具有 S_4 群的对称性， S_4 群是 T_d 的子群，这说明 WO_4^{2-} 组成晶体后，它的对称性缩减了，它的运动模式的对称性也相应降低。由于 CaWO_4 的原胞具有 C_{4h} 对称性，它的晶格振动模式也具有 C_{4h} 所允许的对称性。通过群论计算可以知道，原来具有 T_d 群中 F_2 类对称性的自由离子的平动在晶体中构成平动型外振动，其模式分裂为 $2B_g + 2E_g + 2A_u + 2E_u$ ，原来具有 F_1 类对称性的自由离子的转动，在晶体中构成转动型外振动，其模式分裂成 $A_g + B_u + E_u + E_g$ ，原来自由离子的振动在晶体中构成内振动，它们的振动模式由原来的 $A_1 + E + 2F_2$ 分裂成：

$$2A_g + 3B_g + 2E_g + 3A_u + 3B_u + 2E_u.$$

四、晶格喇曼散射的机理^[5]

当光照射到晶体上时，晶体在辐射电磁场的作用下产生电偶极矩，即发生电极化。电极化强度 \mathbf{P} 取决于辐射电场 \mathbf{E} 以及晶体材料的特性。可以用下式来表示：

$$\mathbf{P} = \alpha \cdot \mathbf{E} + \frac{1}{2} \beta : \mathbf{E}\mathbf{E} + \frac{1}{6} \gamma : \mathbf{E}\mathbf{E}\mathbf{E}, \quad (4.1)$$

在一般的电场强度下，上式最后两项的贡献极小，可不予考虑，只需保留线性项。这时的 \mathbf{P} 又称为线性极化强度 $\mathbf{P}^{(1)}$ ： $\mathbf{P}^{(1)} = \alpha \cdot \mathbf{E}$ ，而 α 是二阶张量，称为极化率张量，由于晶格振动必然会引起极化率的变化，我们可以把极化率张量的每一个分量 α_{ij} 按简正坐标展开为泰勒级数：

$$\begin{aligned} \alpha_{ij} &= (\alpha_{ij})_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_0 Q_l Q_k \\ &+ \dots, \end{aligned} \quad (4.2)$$

这里 Q_k, Q_l 分别是振动频率为 ω_k, ω_l 的振动的简正坐标; 求和是对所有的简正坐标进行的, 导数的脚标“0”是指这些导数在平衡位置的取值。

若采用电谱近似, 略去含 Q 高于一次幂的项, 并且只注意一个简正振动模 Q_k 的情况, α_{ij} 可近似写为

$$(\alpha_{ij})_k = (\alpha_{ij})_0 + (\alpha_{ij})'_k Q_k. \quad (4.3)$$

这里, $(\alpha_{ij})'_k = (\partial \alpha_{ij} / \partial Q_k)_0$ 是一个新张量的分量, 称为导出极化率张量 α'_k , 把简正坐标 Q_k 取作标量. 若设晶格中粒子的振动是简谐振动 Q_k 可写成:

$$Q_k = Q_{k_0} \cos(\omega_k t + \delta_k), \quad (4.4)$$

式中 Q_{k_0} 为简谐振动的振幅, δ_k 是位相因子. 晶格简正振动模 Q_k 引起的极化率张量随时间而变化的关系式为

$$\alpha_k = \alpha_0 + \alpha'_k Q_{k_0} \cos(\omega_k t + \delta_k). \quad (4.5)$$

在辐射电场 $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos \omega_0 t$ 的作用下产生的线性极化强度 $\mathbf{P}^{(1)}$ 为

$$\begin{aligned} \mathbf{P}^{(1)} &= [\alpha_0 + \alpha'_k Q_{k_0} \cos(\omega_k t \\ &+ \delta_k)] \cdot \mathbf{E}_0 \cos \omega_0 t. \end{aligned} \quad (4.6)$$

通过简单的三角运算, 得到:

$$\begin{aligned} \mathbf{P}^{(1)} &= \alpha_0 \cdot \mathbf{E}_0 \cos \omega_0 t + \frac{1}{2} Q_{k_0} \alpha'_k \\ &\cdot \mathbf{E}_0 \cos [(\omega_0 - \omega_k)t - \delta_k] \\ &+ \frac{1}{2} Q_{k_0} \alpha'_k \\ &\cdot \mathbf{E}_0 \cos [(\omega_0 + \omega_k)t + \delta_k]. \end{aligned} \quad (4.7)$$

可见 $\mathbf{P}^{(1)}$ 具有三个不同频率的分量. 上式右边第一项记为 $P^{(1)}(\omega_0)$, 它引起频率为 ω_0 的辐射, 因此是产生瑞利散射的原因. 第二项记为 $P^{(1)}(\omega_0 - \omega_k)$, 它引起频率 $\omega_0 - \omega_k$ 的辐射, 是产生斯托克斯喇曼散射的原因; 第三项为 $P^{(1)}(\omega_0 + \omega_k)$, 它引起频率 $\omega_0 + \omega_k$ 的辐射, 是产生反斯托克斯喇曼散射的原因. 图 5 形象

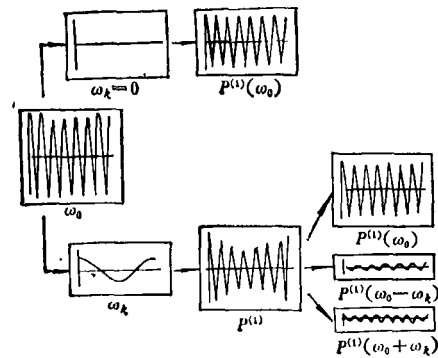


图 5 频率为 ω_0 的电磁辐射照到晶体时的线性感性偶极子 $P^{(1)}$ 的频谱分解

地画出上述计算的结果。

从上述讨论中可以看到晶格振动是引起喇曼散射的根本原因, 但是对每一种特定的晶体类, 并非所有的晶格振动模都能引起喇曼散射的. 只有一部分对称类的振动模才可以在喇曼散射谱中测量出来. 在实际工作中还经常需要考察引起喇曼散射和红外散射的条件. 我们知道: 在分子振动中, 凡是能引起极化率发生变化的就有喇曼活性, 凡是能引起偶极矩发生变化的具有红外活性. 对晶格振动来说, 也有相类似的情况. 从 (4.7) 式中可以看出, 只有当导出极化率张量至少有一个非零张量 $(\alpha_{ij})'_k$ 时, 才会发生喇曼散射, 而只有当极化强度 P 也就是电偶极矩至少有一个分量在平衡位置上对 Q_k 的导数不为零时才会发生红外散射。

晶体的对称性以及它的振动模所属的对称类, 决定了极化率张量的哪些张量元为零, 以及这个张量将包含多少不同的非零张量元, 因此, 研究晶体及其振动模的对称性在光散射研究中显得十分重要. 采用群论方法, 可以不经过对具体振动过程的计算, 只根据晶体及其振动模的对称性来判定那些振动是喇曼激活的. 群论为光散射研究提供一个十分有用的数学工具。

实际上, 我们测量得到的喇曼散射谱都对应了一个或几个张量元, 因此在测量中需要考虑偏振配置. 一般用四个符号来表示偏振配置: $K_i(e_i e_s) K_s$. 其中 K_i, K_s 分别表示入射光和散射光的传播方向, e_i, e_s 为相应的辐射电

矢量方向(即偏振方向)。当入射光的传播方向沿晶体的 X 轴, 偏振沿 Y 方向, 测量的散射光的传播方向和偏振方向分别沿晶体的 Z 向和 X 向, 相应的偏振的配置是 $X(YX)Z$, 所对应的张量为 α_{YX} , 这是一种 90° 散射. 对 X 的背向散射, 则可有 $X(ZZ)\bar{X}$, $X(ZY)\bar{X}$ 及 $X(YY)\bar{X}$ 等偏振配置, 分别对应于 α_{ZZ} , α_{ZY} 及 α_{YX} 张量元. 在 LiNbO_3 晶体 (对称性为 C_{3v}) 的情况, 这三种偏振配置分别可以激发晶格振动中 A_1 , E 及 A_1 和 E 类振动. 各种不同的偏振配置在喇曼谱的研究中是十分重要的.

五、喇曼散射谱^[6]

晶格振动可以分为两类, 一类是非极性振动, 它不产生新的偶极矩; 另一类是极性振动, 它会产生附加的偶极矩, 这种振动只出现在极性晶体中.

非极性振动可以存在于同极晶体及其它晶体中. 例如: 金刚石的 F_{2g} 振动模, 金红石型晶体 TiO_2 和 MnO_2 的 A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} 和 E_g 模都是非极性的. 这些非极性模不能出现于红外光谱之中, 因而喇曼散射是研究非极性振动模的重要手段.

由于极性振动会产生附加的电偶极矩, 从而在晶体中引起相应的电场, 这个电场又会对晶体中的带电原子有作用, 使晶格振动模的频率发生改变. 这时需要求解场与晶格振动的耦合方程.

极性振动的一些重要性质是: 它的频率不是一个常数, 而与波矢 k 的大小及方向有关; 由于振动时伴随的电场的作用, 极性模又分为纵光学模 (LO) 与横光学模 (TO); 极性振动具有电偶极矩, 它是红外激活的, 但未必是喇曼激活的, 只是对于没有反演中心的晶体, 两者才可同时激活.

对光学上各向同性的晶体, 例如立方晶体, 介电系数 $\epsilon_x = \epsilon_y = \epsilon_z$, 这时光学主轴可以取任意方向, 对任意方向的波矢 k , 总有两种振动与 k 垂直, 即横向光学模 (TO), 一种振动与

k 平行, 即纵向光学模 (LO). 从这个意义上讲, 宏观电场的存在解除了立方晶体中极性晶格振动的三重简并.

三角晶系、六角晶系以及四角晶系的都是单轴晶体. 它们的两个主轴方向的介电系数是相同的, 这两个主轴方向构成了一个各向同性平面, 而第三个主轴与这平面垂直, 称为光轴. 有 $\epsilon_x(\omega) = \epsilon_y(\omega) = \epsilon_\perp$, $\epsilon_z(\omega) = \epsilon_\parallel$

单轴晶体具有两种振动, 即寻常晶格振动与非常晶格振动. 前者与立方晶体的振动是完全类似的. 而非非常晶格振动有一个重要的特点——方向色散. 即它的振动频率会随波矢 k 的方向改变而改变. 当 k 从一个轴向转到另一个轴向时, 振动的对称类可能发生变化, 振动模的纵横性也会随之改变. 在喇曼谱的研究中, 方向色散可以帮助我们进行正确的确定, 因为方向色散能耦合的必定是晶格的本征模, 而干扰峰可以由此除去.

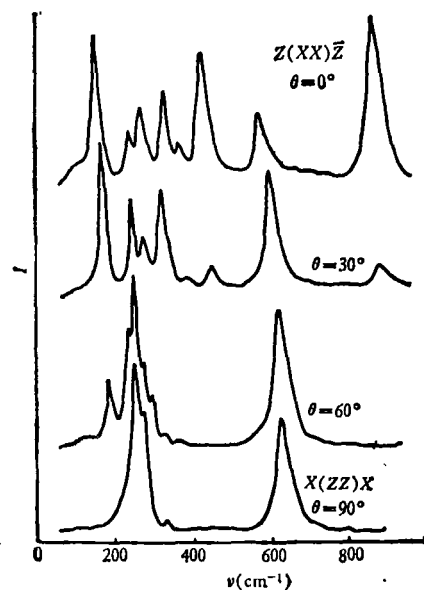


图6 LiNbO_3 晶体的喇曼散射谱 Q 为波矢与光轴的夹角

各种不同的散射偏振配置的利用在喇曼谱的研究中十分重要, 它是用来区分不同对称类的模以及纵模或横模的基本方法. 图6给出了 LiNbO_3 晶体的一些不同偏振配置时的喇曼谱, 从谱中可以清楚地辨认 A_1 类和 E 类的晶格振

动。如 $X(ZZ)\bar{X}$ 配置得到的是 $A_1(\text{TO})$ 类振动, $Z(\text{XX})\bar{Z}$ 得到的是 $E(\text{TO})$ 及 $A_1(\text{LO})$ 振动。从图中也可以看到方向色散。

从大量的喇曼散射谱测量可以看到, 在单轴晶体中同时存在着各向异性及长程电场。当前者作用强时, 晶体呈现显著的方向色散, 当后者作用强时, 同一种扰动的纵模和横模频率差得较远, 一般对应于振子强度大的模。

双轴晶体的喇曼谱更复杂, 这种晶体的对称性很低, 因此可能具有的振动类其种类较少, 而且振动方向也不固定, 故在喇曼谱中模之间的混合更为严重。如 MgSO_4 晶体属 D_2 晶体类, 只有当波矢量在 XY 平面上时才能观察到 $B_1(\text{TO})$, 这时的另一个横模是混合型的, 当 k 在 XY 平面上变化时, 它呈现方向色散。

当晶格波的波矢 k 很小时, 晶格横振动 (TO) 与光电场呈现强耦合而产生一种耦合态,

称为电场耦合场量子 (Polaritons), 它具有强的波矢色散。这时, 喇曼散射峰的频率随 k 值的变化而变化, 而且喇曼峰的线宽和强度也有明显的变化。研究这种电磁耦合场量子的喇曼谱, 可以使我们深入认识这种耦合的特性; 这里电磁耦合场量子是声子-光子耦合场量子 (phonon-polaritons)。

参 考 文 献

- [1] D. Dibratolo, and R. C. Powell, Phonons and Resonances in Solids, Wiley-Interscience Publication, (1976).
- [2] J. C. Decius and R. M. Hexter, Molecular Vibrations in Crystals, McGraw-Hill Inc., (1977).
- [3] D. L. Rousseau, R. P. Bauman, and S. P. S. Porto, *J. Raman Spect.*, 10-1 (1981), 253.
- [4] W. Hayes, and R. London, Scattering of Light by Crystals, John Wiley and Sons, (1978).
- [5] D. A. Long, Raman Spectroscopy, McGraw Hill, (1977).
- [6] R. Claus et al., Light Scattering by Phonon-Polariton Springer-verlag, (1975).

观测到分子氦的负离子 He_2^-

美国的 Bac 等人^[1] 最近报告他们首次观测到了受激负离子 He_2^- , 它是亚稳态的, 寿命大于 $100 \mu\text{s}$. 是否存在这类亚稳态的自动释放电子的负离子, 无论在理论上还是在实验上都是令人感兴趣的课题。在这种类型的离子中, 仅 $\text{He}^- (1s2s2p^4P^0)$ 得到多数人的确认, 并在实验上做过研究。至于其它亚稳态负离子, 虽然个别实验有过报道, 或理论上也预言过, 但并没有真正为人们所证实, 它们的详细性质并不清楚。而 Bac 等人发现的 He_2^- 负离子尚没有被任何人预言过。由于 He_2^- 离子的电子态简单, 而且也意味着其它已知的亚稳态的稀有气体准分子也可能有正电子亲合势而生成亚稳的负离子, 所以证实 He_2^- 离子的存在就具有普遍的意义。

分子氦的负离子 He_2^- 是 He_2^+ 依次在碱金属 Cs 蒸汽中通过两步电子俘获而产生出来的。将正离子 (He_2^+) 束穿越 Cs 蒸汽靶室, 由于碱金属原子电离电位低, 容易失去电子, 使得 He_2^+ 首次俘获一个电子以后变成受激的中性态——亚稳的 $\text{He}_2^* ({}^3\Sigma_g^+)$ 准分子,

接着再从另一个碱金属原子获得第二个电子, 形成负离子 He_2^- 。用静电四极偏转器可以将穿过靶室后的带正电、负电以及电中性的各种粒子分离开来。Bac 等用法拉第筒、通道电子倍增器和质谱仪等较仔细地研究了 He_2^- 离子的特性。他们在形成 He_2^- 后几个不同延迟时间测量了 He_2^- 自动释放电子的衰变速率, 表明不只存在一个态, 其中主要成分的寿命超过 $100 \mu\text{s}$. 他们认为所观察到的 He_2^- 离子是四重态, 最可能是 $\text{He}_2^- {}^4\Sigma_g^-$ 或 ${}^4\Pi_g$, 或两者都有。

由于发现了氦分子负离子, 说明很可能也存在其它亚稳态稀有气体分子的负离子。如果情况真是这样的话, 就将会对研究稀有气体放电和余辉的行为有很重要的意义。

(崔大复)

参 考 文 献

- [1] *Phys. Rev. Lett.*, 52 (1984), 747.