

研究简报

单轴晶体喇曼光谱的 x 轴
和 y 轴的非等效性

刘思敏 张光寅

(南开大学物理系)

1982年1月14日收到

提 要

本文表明,单轴晶体的喇曼光谱,对于非极性模和 $A(z)$ (或 $B(z)$) 模,在各种几何配置下, x 轴和 y 轴都是等效的. 极性模 $E(x)$ 和 $E(y)$, 对于四角和六角晶系, x 轴和 y 轴大部分是等效的;而对于三角晶系,只有少部分是等效的.

早在 1948 年, Couture 等人已详细阐述了在立方晶体中, 喇曼散射强度依赖于晶体取向的各向异性^[1,2]. 在晶体喇曼光谱的实验研究中, 最常遇到的是各种单轴晶体. 在单轴晶体的喇曼光谱实验中, 又常常会遇到 x 轴和 y 轴是否等效的问题. 对于这一问题, 据作者所知, 尚未有人讨论过. 为了在实验中, 便于正确地选择喇曼散射的几何配置, 我们认为有必要搞清楚这一问题.

在单轴晶体中, 由于 $\varepsilon_x = \varepsilon_y \neq \varepsilon_z$ (z 为晶体的光轴), 所以, 通常称 xy 平面为各向同性平面. 对于电磁波的电场矢量在这个平面上的各个方向, 介电常数 ε 和折射率 n 都是相等的. 但是, 在对单轴晶体的喇曼光谱选择几何配置时, 却不能认为 x 轴和 y 轴一定是等效的.

我们根据 Loudon 所推导的单轴晶体的喇曼散射效率公式^[3]来分析这个问题. 对于单轴晶体的非极性晶格振动模, 喇曼散射效率公式为

$$S = A \left[\sum_{\rho, \sigma=x, y, z} e_i^\sigma R_{\sigma\rho} e_s^\rho \right]^2, \quad (1)$$

其中 A 为常数因子, e_i 为入射光偏振方向的单位矢量, 上角标 σ 标明 e_i 在主轴 σ ($\sigma = x, y, z$) 上的分量, e_s 为散射光偏振方向的单位矢量, 上角标 ρ 标明 e_s 在主轴 ρ ($\rho = x, y, z$) 上的分量, $R_{\sigma\rho}$ 为由入射光偏振方向 σ 和散射光偏振方向 ρ 所共同决定的喇曼张量元, 它可以通过查喇曼张量表得到. 如果振动模是多重简并的, 则应分别求出各成分的贡献, 然后加起来得到总的散射效率. 由(1)式对各类单轴晶体的非极性模的散射效率计算的结果表明, 对非极性模来说, 在各种几何配置下, x 轴和 y 轴都是等效的.

对于单轴晶体的极性晶格振动模, 由于极化电场的影响, 喇曼散射效率公式变为

$$S = \left[\sum_{\rho, \sigma, \tau=x, y, z} e_i^\sigma R_{\sigma\rho}^{\tau} (\alpha \xi^{\tau} + \beta k^{\tau}) e_s^\rho \right]^2, \quad (2)$$

其中 ξ 是声子极化方向的单位矢量, ξ 的上角标 τ 表明它是声子极化方向单位矢量 ξ 在主轴 $\tau (\tau = x, y, z)$ 上的分量. 喇曼张量元 $R_{\sigma\rho}$ 的上角标 τ 表明此喇曼张量元应属于 τ 极化方向的喇曼张量, 它与喇曼张量表中振动模符号后面括弧中的记号一致. $\beta \hat{k}^\tau$ 项为与晶体中的极化电场 E 有关的极性散射, β 与极化电场的电场强度 E 成正比, $\hat{k}$ 为波矢 k 方向上的单位矢量. k^τ 项为 $\hat{k}$ 在主轴 τ 上的投影. α 为常数因子. 对于纯纵向振动, ξ 与 $\hat{k}$ 方向相同, S 正比于 $(\alpha + \beta)^2$. 对于纯横向振动, $\beta = 0$, S 正比于 α^2 . 其余的符号与(1)式意义相同.

Hayes^[4] 和 Shapiro^[5] 等人对极性模的极化强度还有更一般化的公式. 对单轴晶体来说, 它们与(2)式是完全一致的. 为简便起见, 我们直接采用(2)式来讨论这一问题. 从(2)式看出, 由于 $R_{\sigma\rho}^x$ 和 $R_{\sigma\rho}^y$ 均为三阶张量. 因此, 单轴晶体的极性模的喇曼散射, 就有可能存在 x 轴和 y 轴的非等效性.

由于只有非中心对称的(压电)晶体才存在红外-喇曼同时激活的极性模, 所以我们在这里只须分析这种晶体的等效性问题.

从(2)式可以看出, 当入射光和散射光的波矢方向和偏振方向由 $x \rightarrow y$ (或由 $y \rightarrow x$) 时, 相关的喇曼张量元 $R_{\sigma\rho}$ 的下角标 $\sigma\rho$ 则也随偏振方向的改变发生相应的变化, 例如由 $R_{zx} \rightarrow R_{zy}$ (或由 $R_{zy} \rightarrow R_{zx}$). 对于 $A(z)$ 和 $B(z)$ 模来说, 变换前后喇曼散射效率是否相等就取决于在极化方向为 z 的喇曼张量中, 此二张量元是否相等. 而对于 $E(x)$ 和 $E(y)$ 模来说, 除了散射平面为 xy 平面的情况 (例如 $x(zx)y \rightarrow y(zy)x$) 与 $A(z)$ 和 $B(z)$ 模的情况类似外, 对于散射平面从 $zx \rightarrow zy$ (或由 $zy \rightarrow zx$) 的变换情况, 由于声子的极化方向也会随之发生相应的变化, 因而喇曼张量元 $R_{\sigma\rho}$ 不仅下角标 $\sigma\rho$ 随偏振方向发生相应的变化, 而且还会从一个极化方向 (例如 y 方向) 的喇曼张量中变到另一个极化方向 (例如 x 方向) 的喇曼张量中去. 变换前后喇曼散射效率是否改变就取决于这两个极化方向 (x 和 y) 的喇曼张量中的这两个不同的相关张量元 $R_{\sigma\rho}$ 是否相等.

为了求得变换前后散射效率不变的条件, 我们将各种可能的变换分别代入(2)式计算散射效率. 现举一例说明.

例: $x(zx)z \rightarrow y(zy)z$.

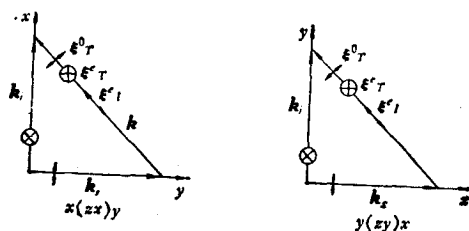


图1 几何配置

由图1可得到以下各矢量在 x, y, z 轴上的各分量(表1).

根据(2)式, 在 $x(zx)y$ 的几何配置下, 散射效率为

$$S(\xi_i^0) = [e_i^z R_{zx}^x e_i^x \alpha \xi^x + e_i^z R_{zx}^y e_i^y \alpha \xi^y]^2,$$

$$S(\xi_i^t) = [e_i^z R_{zx}^z e_i^z \alpha \xi^z]^2,$$

表 1

各分量 矢 量	$x(zx)y$			$y(zy)x$		
	x	y	z	x	y	z
e_i	0	0	1	0	0	1
e_s	1	0	0	0	1	0
k	$\frac{\sqrt{2}}{2}$	$\frac{\sqrt{2}}{2}$	0	$\frac{\sqrt{2}}{2}$	$\frac{\sqrt{2}}{2}$	0
ξ_T^0	$\frac{\sqrt{2}}{2}$	$\frac{\sqrt{2}}{2}$	0	$\frac{\sqrt{2}}{2}$	$\frac{\sqrt{2}}{2}$	0
ξ_T^x	0	0	1	0	0	1
ξ_T^y	$\frac{\sqrt{2}}{2}$	$\frac{\sqrt{2}}{2}$	0	$\frac{\sqrt{2}}{2}$	$\frac{\sqrt{2}}{2}$	0

$$S(\xi_i^x) = [e_i^x R_{zx}^x e_s^x (\alpha \xi^x + \beta k^x) + e_i^y R_{zx}^y e_s^y (\alpha \xi^y + \beta k^y)]^2.$$

在 $y(zy)x$ 的几何配置下, 散射效率为

$$S(\xi_T^0) = [e_i^x R_{zy}^x e_s^y \alpha \xi^x + e_i^y R_{zy}^y e_s^y \alpha \xi^y]^2,$$

$$S(\xi_T^x) = [e_i^x R_{zy}^x e_s^y \alpha \xi^x]^2,$$

$$S(\xi_T^y) = [e_i^x R_{zy}^x e_s^y (\alpha \xi^x + \beta k^x) + e_i^y R_{zy}^y e_s^y (\alpha \xi^y + \beta k^y)]^2.$$

比较以上两种几何配置下的散射效率, 只要满足

$$[R_{zx}^x + R_{zx}^y]^2 = [R_{zy}^x + R_{zy}^y]^2 \text{ 和 } [R_{zx}^z]^2 = [R_{zy}^z]^2,$$

散射效率就不变。

同理, 可求得其余三种变换情况下, 散射效率不变的条件 (表 2)。

表 2 各种 $x \longleftrightarrow y$ 变换下极性模散射效率不变所需要满足的条件

序号	变 换	$E(x), E(y)$ 模	$A(z), B(z)$ 模	条件
1	$x(zx)y \longleftrightarrow y(zy)x$	$[R_{zx}^x + R_{zx}^y]^2 = [R_{zy}^x + R_{zy}^y]^2$	$[R_{zx}^x]^2 = [R_{zy}^x]^2$	(I)
2	$x(zx)z \longleftrightarrow y(zy)z$ $x(zy)z \longleftrightarrow y(zx)z$	$[R_{zx}^y]^2 = [R_{zy}^x]^2, [R_{zy}^y]^2 = [R_{zx}^x]^2$	$[R_{zx}^x]^2 = [R_{zy}^x]^2$	(II)
3	$x(yx)z \longleftrightarrow y(xy)z$	$[R_{zx}^y]^2 = [R_{zy}^y]^2$	$[R_{zx}^x]^2 = [R_{zy}^x]^2$	(III)
4	$x(yy)z \longleftrightarrow y(xx)z$	$[R_{zx}^x]^2 = [R_{zy}^y]^2, [R_{zx}^y]^2 = [R_{zy}^x]^2$	$[R_{zx}^x]^2 = [R_{zy}^x]^2$	(IV)

注: 表中包括了几种几何配置所应有的全部 $x \longleftrightarrow y$ 变换。因第 2—4 组变换共包括了 8 种几何配置; 第 1 组变换包括两种几何配置; 另外, $x(zx)y \equiv y(zy)x$, $x(yx)y \equiv y(xy)x$ 。

为更形象化, 将表 2 用图示形式表示得到表 3。(A(z) 或 B(z) 模的条件 III, 对任何喇曼张量均满足, 所以在表 3 中就不再列出。)

表 3 极性模 x 轴与 y 轴等效的条件图示

条 件	喇 曼 张 量 的 特 征			可进行的 $x \leftrightarrow y$ 的变换
	$E(x)$	$E(y)$	$A(z)$ (或 $B(z)$)	
(I)	$\begin{bmatrix} & & \Delta \\ & & \square \\ \Delta & \square & \end{bmatrix}$ $[\Delta + \Delta']^2 = [\square + \square']^2$	$\begin{bmatrix} & & \Delta' \\ & & \square' \\ \Delta' & \square' & \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} & & * \\ & & *' \\ * & *' & \end{bmatrix}$ $[*]^2 = [*']^2$	1
(II)	$\begin{bmatrix} & & \Delta \\ & & \square \\ \Delta & \square & \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} & & \square' \\ & & \Delta' \\ \square' & \Delta' & \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} & & * \\ & & *' \\ * & *' & \end{bmatrix}$	2
(III)	$\begin{bmatrix} & \Delta \\ \Delta & \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} & \Delta' \\ \Delta' & \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} & \\ & \end{bmatrix}$	3
(IV)	$\begin{bmatrix} \Delta & \\ & \square \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \square' & \\ & \Delta' \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} * & \\ & *' \end{bmatrix}$	4

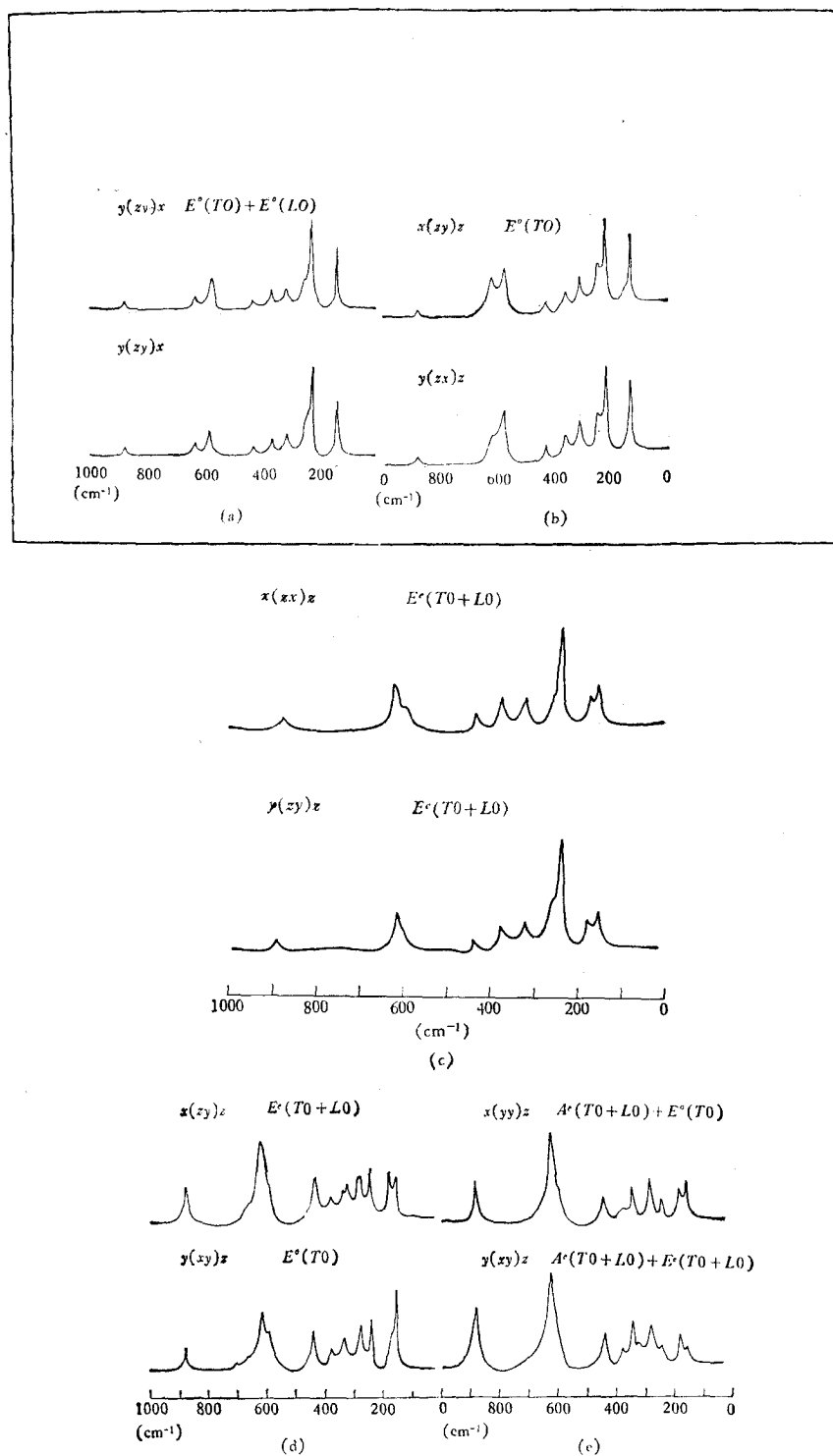
(II)–(IV): $[\Delta]^2 = [\Delta']^2$, $[\square]^2 = [\square']^2$, $[*]^2 = [*']^2$

表 4 LiNbO_3 在以下各种几何配置下的散射效率

	几何配置	异常声子 A_1^e		寻常声子	异常声子 E^e	
		$A_1(T0)$	$A_1(L0)$	$E^o(T0)$	$E^e(T0)$	$E^e(L0)$
1	$x(zx)y$	0		$\frac{1}{2} \alpha^2 d^2$		$\frac{1}{2} (\alpha + \beta)^2 d^2$
	$y(zy)x$	0		$\frac{1}{2} \alpha^2 d^2$		$\frac{1}{2} (\alpha + \beta)^2 d^2$
2	$x(zy)z$	0	0	$\alpha^2 d^2$	0	0
	$y(zx)z$	0	0	$\alpha^2 d^2$	0	0
	$x(zx)z$	0	0		$\frac{1}{2} \alpha^2 d^2$	$\frac{1}{2} (\alpha + \beta)^2 d^2$
	$y(zy)z$	0	0		$\frac{1}{2} \alpha^2 d^2$	$\frac{1}{2} (\alpha + \beta)^2 d^2$
3	$x(yx)z$	0	0	0	$\frac{1}{2} \alpha^2 c^2$	$\frac{1}{2} (\alpha + \beta)^2 c^2$
	$y(xy)z$	0	0	$\alpha^2 c^2$	0	0
4	$x(yy)z$	$\frac{1}{2} \alpha^2 a^2$	$\frac{1}{2} (\alpha + \beta)^2 a^2$	$\alpha^2 c^2$	0	0
	$y(xx)z$	$\frac{1}{2} \alpha^2 a^2$	$\frac{1}{2} (\alpha + \beta)^2 a^2$	0	$\frac{1}{2} \alpha^2 c^2$	$\frac{1}{2} (\alpha + \beta)^2 c^2$

为验证以上结论,以 LiNbO_3 作为例子。

LiNbO_3 属于 $3m(C_{3v})$ 点群,其喇曼张量为^[3]

图2 LiNbO_3 在各种几何配置下的喇曼光谱

$$\begin{bmatrix} & -c & -d \\ -c & & \\ -d & & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c & & \\ & -c & d \\ & d & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{bmatrix}$$

$E(-x) \qquad E(y) \qquad A_1(z)$

对照表 2 和表 3, LiNbO_3 的喇曼张量 $E(-x)$ 和 $E(y)$ 只要满足条件 (I) 和 (II), 即可进行第 1, 2 两种变换, 而不能进行第 3, 4 种变换. 而喇曼张量 $A_1(z)$ 却满足 (I)—(IV) 种条件, 可以进行 1—4 四种变换.

表 5 各类单轴晶体的极性模所满足的喇曼光谱的 x 轴和 y 轴等效的条件

晶系	点 群	喇 曼 张 量	$E(x)$ 和 $E(y)$ 模所满足的条件
三角	3 C_3	$\begin{bmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c & d & e \\ d & -c & f \\ e & f & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d & -c & -f \\ -c & -d & e \\ -f & e & \end{bmatrix}$ $A(z) \qquad E(x) \qquad E(y)$	(II)
	32 D_3 3m C_{3v}	$\begin{bmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c & & \\ & -c & d \\ & d & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} & -c & -d \\ -c & & \\ -d & & \end{bmatrix}$ $A_1 \qquad E(x) \qquad E(y)$ $A_1(z) \qquad E(y) \qquad E(-x)$	(I), (II) (I), (II)
四角	4 C_4 $\bar{4}$ S_4	$\begin{bmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c & d \\ d & -c \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e & \\ e & f \end{bmatrix} \begin{bmatrix} & -f \\ -f & e \end{bmatrix}$ $A(z) \quad B \quad E(x) \quad E(y)$ $A \quad B(z) \quad E(x) \quad E(-y)$	(II), (III), (IV) (II), (III), (IV)
	4mm C_{4v}	$\begin{bmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c & \\ & -c \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d \\ d \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e \\ e \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e \\ e \end{bmatrix}$ $A_1(z) \quad B_1 \quad B_2 \quad E(x) \quad E(y)$	(I)—(IV)
	422 D_4	$A_1 \quad B_1 \quad B_2 \quad E(-y) \quad E(x)$	(I)—(IV)
	$\bar{4}2m$ D_{2d}	$A_1 \quad B_1 \quad B_2(z) \quad E(y) \quad E(x)$	(I)—(IV)
六角	6 C_6 $\bar{6}$ C_{3h}	$\begin{bmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c & \\ & d \\ c & d \end{bmatrix} \begin{bmatrix} & -d \\ & c \\ -d & c \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e & f \\ f & -e \end{bmatrix} \begin{bmatrix} f & -e \\ -e & -f \end{bmatrix}$ $A(z) \quad E_1(x) \quad E_1(y) \quad E_2 \quad E_2$ $A' \quad E'' \quad E'' \quad E'(x) \quad E'(y)$	(II), (III), (IV) (I), (II)
	622 D_6	$\begin{bmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c \\ c \end{bmatrix} \begin{bmatrix} & -c \\ -c & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d & d \\ d & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d \\ -d \end{bmatrix}$ $A_1 \quad E_1(x) \quad E_1(y) \quad E_2(1) \quad E_2(2)$	(I)—(IV)
	6mm C_{6v}	$A_1(z) \quad E_1(y) \quad E_1(-x) \quad E_2(1) \quad E_2(2)$	(I)—(IV)
	$\bar{6}m2$ D_{3h}	$A'_1 \quad E'' \quad E'' \quad E'(x) \quad E'(y)$	(I), (II)

注: 对于具有与 Ox, Oy 轴成 45° 且包含 z 轴的对称平面的晶体 (C_{4v} 和 D_{2d}), x 轴与 y 轴总是等效的, 即总是满足表 2 中的 (I)—(IV) 四个等效条件的.

为验证此判断, 可将 LiNbO_3 的喇曼张量代入(2)式计算散射效率. 现将表 2 中列出的各种几何配置下的散射效率的计算结果列于表 4 中.

通过表 4 可以看出, 用表 2、表 3 所列出的条件直接判断在何种变换下 x 轴和 y 轴是等效的, 结果是正确的. 我们还实测了表 4 中所列的五组几何配置下的 LiNbO_3 的喇曼光谱, 如图 2 所示. 测量结果和我们的计算结果是一致的.

单轴晶体包括三角、四角和六角晶系. 现将这些晶系中的非中心对称的(压电)晶体的喇曼张量^[3]以及根据表 2、表 3 判断, 它们所满足的 x 轴和 y 轴等效的条件列于表 5. 因为 $A(z)$ 和 $B(z)$ 模在各种几何配置下 x 轴和 y 轴都是等效的(喇曼张量满足 (I)–(IV) 四种条件), 所以我们在表 5 中只需列出 $E(x)$, $E(y)$ 模 x 轴和 y 轴等效的条件.

根据以上分析, 总结以下结论:

在单轴晶体的喇曼光谱中:

1. 非极性模在各种几何配置下 x 轴和 y 轴都是等效的;
2. 极性模 $A(z)$ (或 $A_1(z)$) 和 $B(z)$ (或 $B_2(z)$) 在各种几何配置下, x 轴和 y 轴也都是等效的;
3. 极性模 $E(x)$, $E(y)$, 在各种几何配置下, 对于四角和六角晶系, x 轴和 y 轴大部分是等效的; 而对于三角晶系, x 轴和 y 轴只有少部分等效.

参 考 文 献

- [1] L. Couture and J. P. Mathieu, *Ann. de Physique*, **3**(1948), 521.
- [2] H. Poulet and J. P. Mathieu, *Vibration Spectra and Symmetry of Crystals*.
- [3] R. Loudon, *Advan. Phys.*, **13**(1964), 423.
- [4] W. Hayes and R. Loudon, *Scattering of Light by Crystals*, John Wiley & Sons, New York, (1978).
- [5] S. M. Shapiro and J. D. Axe, *Phys. Rev. B*, **6**(1972), 2420.

THE NONEQUIVALENCE OF x -AXIS AND y -AXIS FOR RAMAN SPECTRA OF UNIAXIAL CRYSTALS

LIU SI-MIN ZHANG GUANG-YIN

(Department of Physics, Nankai University)

ABSTRACT

In this paper, we show that in Raman spectrum of uniaxial crystals, for nonpolar mode and $A(z)$ (or $B(z)$) mode, under any scattering geometry, x -axis and y -axis are always equivalent. For polar mode $E(x)$ and $E(y)$, in the tetragonal and hexagonal crystal systems, x -axis and y -axis are equivalent in most cases; but in the trigonal crystal system, they are equivalent only in a few cases.