

α -石英晶体中旋光性对 Raman 散射的影响

贾惟义 裴力伟

(中国科学院物理研究所) (中国科学院声学研究所)

1983年8月3日收到

提 要

讨论了旋光性对 Raman 散射的影响。在 α -石英晶体中获得了消除旋光影响的纯 Raman 谱,在此基础上,讨论了 α -石英晶体(单轴晶体)的 Raman 谱中, x 轴和 y 轴的非等价性问题,以及与此非等价性相应的振动模的对称性。

人们早就注意到旋光性对 Raman 散射有影响^[1],并努力在实验中尽可能减小它,但对这种影响的细节尚缺乏研究。有时也常被人们忽视。

具有旋光性的晶体都不具备反演对称中心^[2],而不具备反演中心的晶体又常常是极性晶体,同时存在着红外和 Raman 活性的极性模。在单轴晶体中,由于长程极化场的作用,双重简并的 Raman 极性模产生劈裂,分裂为纵模和横模^[3-5]。结果,单轴晶体的 Raman 谱中, x 轴和 y 轴可能不再等价,即当把 x 轴和 y 轴交换时,相应的 Raman 谱可能不等效。这个问题是南开大学刘思敏和张光寅首先提出来的^[6]。由于旋光性的影响,使实验上辨别这种不等价性会遇到一些困难。

本文讨论了旋光性对 Raman 散射的影响。以 α -石英晶体为例,测量了 $y(xy)z, x(yy)z$ 和 $x(yx)z$ 配置下的 Raman 谱,提出了消除旋光影响的办法,给出无旋光影响时的 Raman 谱。在此基础上,讨论了石英晶体中 Raman 散射谱相对 x 轴和 y 轴的等效性问题。

旋光性对 Raman 散射选择定则的干扰

这里仅讨论单轴晶体。旋光性发生在光轴方向 z 上。对于不具备反演对称中心的极性晶体,考虑到长程极化电场的作用, Raman 散射效率可写为^[5,6,7]

$$S = \left[\sum_{\substack{\rho\sigma\tau \\ =xyz}} e_i^\sigma R_{\sigma\rho}^\tau (\alpha\xi^\tau + \beta k^\tau) e_i^\rho \right]^2, \quad (1)$$

其中 e_i^σ 和 e_i^ρ 为入射和散射光沿主轴 σ, ρ 偏振的单位矢量, ξ 和 k 是声子极化方向和波矢方向上的单位矢量, τ 表示 ξ 和 k 在 (x, y, z) 方向的分量, $R_{\sigma\rho}^\tau$ 是属于 τ 极化方向的 Raman 张量元。 α 是常数,是与晶格形变相关的散射系数。 β 是与电子极化相关的极性散射项。对于纯横向振动, $\beta = 0$ 。

旋光性将引起入射光和散射光偏振面的改变,即 e_i 和 e_s 改变方向。对于单轴晶体,

将有三种类型的 90° 散射: 1) 入射光和散射光都垂直于光轴, 如 $x(e_i, e_s)y$; 2) 入射光沿光轴, 如 $z(e_i, e_s)x$; 3) 散射光沿光轴, 如 $x(e_i, e_s)z$. 在第一种情形, 旋光性不带来任何影响. 如果忽略双折射的影响, 其 Raman 谱和正常情况相同.

在第二种情况, 由于旋光性的存在, 使入射光偏振面在样品中发生旋转, 在散射方向收集到的散射光是不同偏振方向的入射光激发的散射谱的叠加. 当忽略光吸收和散射损耗时, 散射效率为

$$S = \int_0^{l_0} \left[\sum_{r=xyz} e_i R^r (\alpha \xi^r + \beta k^r) T_i e_i \right]^2 dz, \quad (2)$$

其中 l_0 是样品 z 向厚度, T_i 是旋转张量,

$$T_i = \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta & 0 \\ -\sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (3)$$

θ 是旋光角度

$$\theta = gz, \quad (4)$$

g 是晶体的旋光率. (2) 式中 e_i, e_s 和 R^r 现在取张量形式.

在第三种情况, 入射光偏振面保持不变, 但散射光偏振面将发生旋转, 离开样品表面时, 旋光角度 $\theta = gl_z$, l_z 是激光束到晶体的散射表面之间的距离. 当忽略入射光束直径大小时, Raman 散射效率为

$$S = \left[\sum_{r=xyz} e_i T_i R^r (\alpha \xi^r + \beta k^r) e_i \right]^2, \quad (5)$$

T_i 具有与(3)式相同的形式.

由(2)和(5)式可以看出, 旋光性将干扰 Raman 散射选择定则, 使不同配置下的散射谱发生混合, 这从后面讨论的石英晶体的例子中看得更清楚.

α -石英晶体的 Raman 谱

α -石英晶体属三角晶系, 空间群 $P3_121-D_3^+$ (对映体为 $P3_221-D_3^+$), 每个单胞含 3 个 SiO_2 分子. 有两支声学模 $A_2 + E$, 16 支光学振动模 $4A_1 + 4A_2 + 8E$. 其中 A_1 是 Raman 活性的, A_2 对于异常光是红外活性的, E 既是 Raman 活性的, 也是红外(寻常光)活性的. 其旋光性获得广泛的研究, 沿 z 轴的旋光频散关系由下式精确地描述^[8],

$$g(\lambda) = \frac{127.02476}{\lambda^2 - 0.09790^2} - \frac{119.77145}{\lambda^2 - 0.09575^2} - 0.1879. \quad (6)$$

当波长为 $0.5145 \mu\text{m}$ 时, 旋光率为 $g = 29^\circ/\text{mm}$.

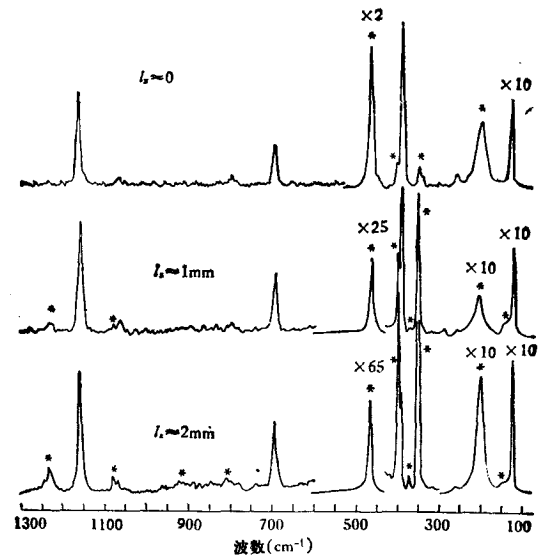
根据(1), (2)和(5)式, 计算了 α -石英晶体几种散射配置下不同声子模的散射效率, 如表 1 所示. 前四种配置都属于上面讨论的第三种情况. 可以看到, 由于旋光性的影响, $x(yx)z$ 和 $x(yy)z$, $y(xy)z$ 和 $y(xx)z$ 的散射谱发生混合. 当 $\theta \rightarrow 0$ 时, 即激光束无限地接近晶体散射表面, 使 $l_z = 0$ 时, 可以得到纯的 Raman 谱. 但实际上由于激光束光斑直径是有限的, 对于旋光性强的晶体, 很难直接测得纯的 Raman 谱. 表 1 中第五种配置属于第二种情况, 当 $\theta \rightarrow 0$, 即样品无限薄时, 也能得到纯 Raman 谱. 实际测量中因样品

表1 考虑旋光影响时, α -石英晶体在几种散射配置下的散射效率

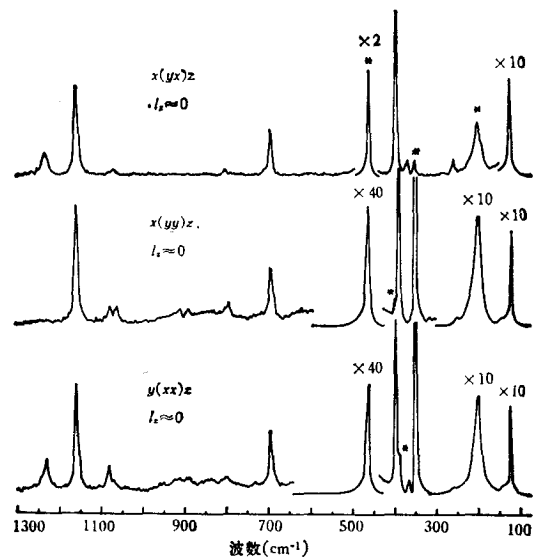
散射配置	异常声子		寻常声子	异常声子		寻常声子
	$A_i^e(TO)$	$A_i^e(LO)$		$E^e(TO)$	$E^e(LO)$	
$x(yx)z$	$\theta = gl$	$\frac{1}{2} \alpha^2 a^2 \sin^2 \theta$	$\frac{1}{2} (\alpha + \beta)^2 a^2 \sin^2 \theta$	$\alpha^2 c^2 \sin^2 \theta$	$\frac{1}{2} \alpha^2 c^2 \cos^2 \theta$	$\frac{1}{2} (\alpha + \beta)^2 c^2 \cos^2 \theta$
	$\theta \rightarrow 0$	0	0	0	$\frac{1}{2} \alpha^2 c^2$	$\frac{1}{2} (\alpha + \beta)^2 c^2$
$y(xy)z$	$\theta = gl$	$\frac{1}{2} \alpha^2 a^2 \sin^2 \theta$	$\frac{1}{2} (\alpha + \beta)^2 a^2 \sin^2 \theta$	$\alpha^2 c^2 \cos^2 \theta$	$\frac{1}{2} \alpha^2 c^2 \sin^2 \theta$	$\frac{1}{2} (\alpha + \beta)^2 c^2 \sin^2 \theta$
	$\theta \rightarrow 0$	0	0	$\alpha^2 c^2$	0	0
$x(yy)z$	$\theta = gl$	$\frac{1}{2} \alpha^2 a^2 \cos^2 \theta$	$\frac{1}{2} (\alpha + \beta)^2 a^2 \cos^2 \theta$	$\alpha^2 c^2 \cos^2 \theta$	$\frac{1}{2} \alpha^2 c^2 \sin^2 \theta$	$\frac{1}{2} (\alpha + \beta)^2 c^2 \sin^2 \theta$
	$\theta \rightarrow 0$	$\frac{1}{2} \alpha^2 a^2$	$\frac{1}{2} (\alpha + \beta)^2 a^2$	$\alpha^2 c^2$	0	0
$y(xx)z$	$\theta = gl$	$\frac{1}{2} \alpha^2 a^2 \cos^2 \theta$	$\frac{1}{2} (\alpha + \beta)^2 a^2 \cos^2 \theta$	$\alpha^2 c^2 \sin^2 \theta$	$\frac{1}{2} \alpha^2 c^2 \cos^2 \theta$	$\frac{1}{2} (\alpha + \beta)^2 c^2 \cos^2 \theta$
	$\theta \rightarrow 0$	$\frac{1}{2} \alpha^2 a^2$	$\frac{1}{2} (\alpha + \beta)^2 a^2$	0	$\frac{1}{2} \alpha^2 c^2$	$\frac{1}{2} (\alpha + \beta)^2 c^2$
$x(yy)x$	$\theta_0 = gl_0$	$\frac{1}{8g} \alpha^2 a^2 (2\theta_0 + \sin 2\theta_0)$	$\frac{1}{8g} (\alpha + \beta)^2 a^2 \cdot (2\theta_0 + \sin 2\theta_0)$	$\frac{1}{4g} \alpha^2 c^2 \cdot (2\theta_0 + \sin 2\theta_0)$	$\frac{1}{8g} \alpha^2 c^2 \cdot (2\theta_0 - \sin 2\theta_0)$	$\frac{1}{8g} (\alpha + \beta)^2 c^2 \cdot (2\theta_0 - \sin 2\theta_0)$
	$l_0 \rightarrow 0$	$\frac{1}{2} \alpha^2 a^2 l_0$	$\frac{1}{2} (\alpha + \beta)^2 a^2 l_0$	$\alpha^2 c^2 l_0$	0	0
$x(zx)y$		0	0	$\frac{1}{2} \alpha^2 a^2$	0	$\frac{1}{2} (\alpha + \beta)^2 a^2$

太小,信号将很弱.

实验测量了不同 l_z 时, $y(xy)z$, $y(xx)z$, $x(yx)z$ 和 $x(yy)z$ 配置下的 Raman 谱. 使用 Ar 离子激光器 5145 \AA 激光线,功率 300 mW . 用 JV-80T 三光栅单色仪分析散射信号. 样品是右旋 α -石英晶体, z 向切割. 通过调整样品平台, 可以改变入射光束相对晶体散射表面的距离 l_z .



(a)



(b)

图 1 带“*”的谱线是由旋光性引进的其他配置下的 Raman 谱线

图 1(a) 表示在不同 l_z 时测量的 $y(xy)z$ 散射谱; 图 2(b) 表示 $l_z \approx 0$ 时, $y(xx)z$, $x(yy)z$ 及 $x(yx)z$ 散射谱. 图 2 中给出了几种典型的 Raman 谱线的峰值强度与 l_z 的关

系. 由这些图可以看出, 利用外推的办法不难发现, 当 $l_z \rightarrow 0$ 时, 在这些配置下应出现哪些纯 Raman 峰; 当 $l_z > 0$ 时, 哪些 Raman 峰是由旋光性引进的另一偏振态的 Raman 谱线. 混入的 Raman 线在图 1 中用“*”标志出来. 在某些情况下, 他们甚至比应出现的 Raman 线还要强.

表 2 中给出了不同配置下所观测到的全部 Raman 线, 以及他们的 Raman 位移、相对强度及振动模类型(对称性), 主要结果与已发表的文献一致^[3-5]. A_2 振动模是 Raman 非活性的, 但由于长程极化场的作用, 仍可能对 Raman 散射有贡献. 374.5cm^{-1} 峰即属于这种情况. 895 和 920cm^{-1} 峰很宽, 在它们附近出现明显的 Raman 散射背景. 这些背景很可能是双声子散射谱, 仅出现于 $y(xx)z$ 和 $x(yy)z$ 配置中.

值得指出的是, 由图 2 看出, 当 $l_z \approx 2\text{mm}$ 时, 旋光性使一些混入的 Raman 峰强度达到极大, 而使某些原来的 Raman 峰强度达到极小. 相应的旋光角度为约 60° . 而理论预言的则是 90° (l_z 约 3mm). 实验和理论的这种不一致性来源于双折射现象的影响. 公式(5)仅适用于严格的 90° 散射, 即散射光严格地限制为沿光轴 z 方向, 此时可以忽略双折射现象的影响. 实验上通常收集到的散射光并不全部是近轴光, 甚至大部分是非近轴光, 因此存在着双折射现象的影响. 远离光轴时, 双折射现象的影响常常比旋光影响大, 使旋光的影响受到掩盖^[2]. 在我们的实验中, 收集透镜直径 45mm , 样品离收集透镜 50mm , 因

表 2 在 α -石英晶体中几种配置下 Raman 谱线的位置、相对强度及对称性

Raman 位移 (cm^{-1})	散 射 强 度 (任 意 单 位)					对 称 性
	$y(xx)z$	$y(xy)z$	$x(yy)z$	$x(yx)z$	$x(zx)y$	
127.5	410	340	450	415	157	$E(LO + TO)$
145*	15	0	15	0	0	
206	475	0	535	0	10+	A_1
264.5	10	8	10	10	63	$E(LO + TO)$
356.3	157	0	190	0	0	A_1
374.5	7	0	0	7	0	A_2
391	0	84	120	0	5	$E(TO)$
402	83	0	0	80	13	$E(LO)$
450	—	5	—	—	30	$E(TO)$
465	2090	0	2170	0	43+	A_1
509	—	0	—	—	22	$E(LO)$
698	27	17	30	22	—	$E(LO + TO)$
795	0	6	7	0	17	$E(TO)$
807	4	0	0	3	23	$E(LO)$
895*	3	0	5	0	0	
920*	3	0	5	0	0	
1071.5	4	6	9	3	10	$E(TO)$
1083.5	12	0	11	0	0	A_1
1162	52	43	68	40	9	$E(LO + TO)$
1232	15	0	0	10	—	$E(LO)$

* 来源尚不清楚.

+ 自 A_1 模泄漏而来.

— 信号太弱, 或被掩盖.

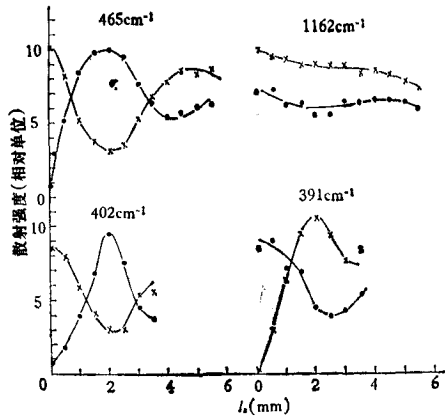
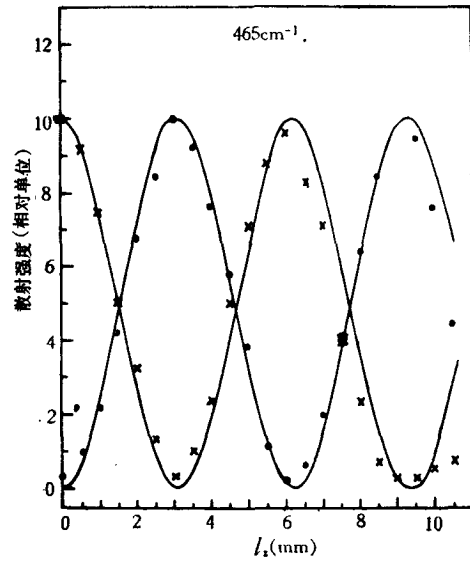


图 2

—×—属于 $y(xx)z$ 配置;
—●—属于 $y(xy)z$ 配置

图 3 对于 465cm^{-1} 散射峰, 近光轴散射光强度与 l_z 的关系

× 属于 $y(xx)z$ 配置; ● 属于 $y(xy)z$ 配置;
实线为理论预言的 $\sin^2\theta$ 和 $\cos^2\theta$ 曲线

此散射光绕光轴发散的立体角是很大的. 为消除双折射的影响, 在收集透镜前加一直径约为 2.5mm 的光阑, 仅取近光轴散射光. 实验中选择最强的 465cm^{-1} 的 Raman 峰进行, 所测量的散射强度与激光束离开晶体散射表面的距离之间的关系示于图 3. 图 3 中曲线分别是理论预言的 $\cos^2\theta$ 和 $\sin^2\theta$ 函数曲线. 可以看到, 消除双折射影响之后, 理论和实验的一致性令人满意的.

双折射现象对光散射的影响较为复杂, 这里不准备去讨论这一问题, 但希望指出, 从这里的实验结果可以看到, 它的影响是十分明显的, 在许多情况下不能忽略. 特别是对于金属、多数磁性晶体等不透明材料, 通常采用背向散射, 轴向散射光被反射镜阻断, 收集到的散射光全部是非近轴散射光, 在进行定量计算时, 忽略双折射的影响, 而采用近轴散射近似, 有可能会导致很大的误差.

α -石英晶体 Raman 散射谱中 x 轴和 y 轴的不等价性

刘思敏和张光寅指出, 在单轴晶体中, 由于长程极化电场的作用, 使某些配置下的 Raman 谱相对 x 轴和 y 轴可能不再等价. 他们给出了 LiNbO_3 的例子^[6]. α -石英的 Raman 张量和 LiNbO_3 相仿, 其散射谱相对 x 轴和 y 轴的等价条件也应该与 LiNbO_3 相同. 即它的 $x(zx)y$ 和 $y(zy)x$, $x(zy)z$ 和 $y(zx)z$, 以及 $x(zx)z$ 和 $y(zy)z$ 散射谱之间都是等价的, 而 $x(yx)z$ 和 $y(xy)z$, $x(yy)z$ 和 $y(xx)z$ 散射谱之间则是不等价的. 不考虑旋光性时, 文献[6]中关于 LiNbO_3 散射效率的计算结果也适用于 α -石英. 当考虑旋光影响时, 几种不等价配置的散射效率在表 1 中给出. 从表 1 看出, 由于旋光作用, $x(yy)z$ 和 $x(yx)z$, $y(xx)z$ 和 $y(xy)z$ 散射谱发生混合, 结果, 除了峰的相对强度不同外, 很难看出 x 轴和 y 轴

的不等价性。

实验中测量了 α -石英 $x(yy)z$, $y(xx)z$, $x(yx)z$ 和 $y(xy)z$ 配置下的 Raman 谱, 并外

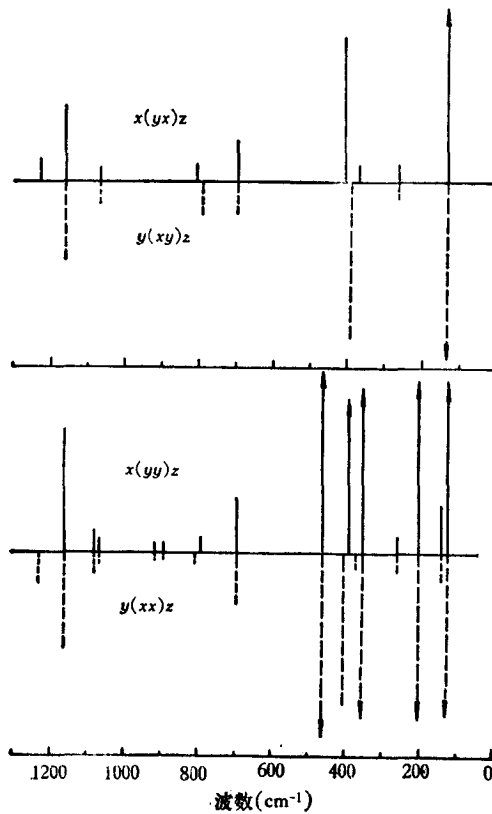


图4 α -石英晶体中 $x(yy)z$ 和 $y(xx)z$, $x(yx)z$ 和 $y(xy)z$ 散射谱的不等价性

在不同散射配置中, 声子模的极化性质及纵模、横模性质, 应对照表1进行判定。比如 127.5cm^{-1} 模是简并模 $E(TO + LO)$, 它在 $x(yx)z$ 和 $y(xx)z$ 配置中属于 $E^c(TO + LO)$ 混合模, 在 $y(xy)z$ 和 $x(yy)z$ 中是 $E^o(TO)$ 模, 而在 $x(zx)y$ 中则是 $E^o(TO) + E^c(LO)$ 混合模。 402cm^{-1} 模在 $x(zx)y$ 配置中是 $E^c(LO)$ 模, 而在 $x(yx)z$ 和 $y(xx)z$ 配置中是 $E^c(TO + LO)$ 混合模, 但为了与简并 E 模区分开来, 这里仍将其归为 $E(LO)$ 模^[1]。

表2左边的四种配置中 $E(TO)-450$ 和 $E(LO)-509\text{cm}^{-1}$ 都很弱, 淹没于强的 $A_1-465\text{cm}^{-1}$ 中。在 $x(zx)y$ 中可以得到这些谱线。

结 论

旋光性将干扰 Raman 散射选择定则, 引起不同配置散射谱的混合。通过改变激光束相对晶体散射表面的位置, 可以澄清旋光影响, 获得纯 Raman 谱。在 α -石英晶体的 Raman 谱中, $x(yx)z$ 和 $y(xy)z$, 以及 $x(yy)z$ 和 $y(xx)z$ 之间是不等价的。这种不等

推到 $l_z \rightarrow 0$, 获得不受旋光影响时纯的 Raman 谱, 为清楚起见, 表示于图4中。由图4和表2可以看到, 对于 A_1 模, x 轴和 y 轴永远是等价的。散射谱相对于 x 轴和 y 轴的不等价性来源于 E 模。

α -石英晶体中, E 模共有8支。由于长程极化电场作用, 有四支产生分裂, 它们是 $E(TO)-391$, $E(LO)-402$; $E(TO)-450$, $E(LO)-509$; $E(TO)-795$, $E(LO)-807$; $E(TO)-1071.5$, $E(LO)-1232$; 单位为 cm^{-1} 。另外四支 E 模, 没有完全分裂开来, 他们是 $E(TO + LO)-127.5$, $E(TO + LO)-264.5$, $E(TO + LO)-698$, $E(TO + LO)-1162$ 。

表2所示的左边四种散射配置中, 声子波矢与 z 轴成 45° 角。寻常横波声子 $E^o(TO)$ 将出现于 $x(yy)z$ 和 $y(xy)z$ 配置, 而异常横波声子和异常纵波声子一般仍处于混合态, 出现于 $y(xx)z$ 和 $x(yx)z$ 配置中。表2中所指定的声子模类型并未区分寻常和异常声子模, 也未考虑方向色散, 只代表所列 Raman 谱线的一般对称性质。

价性来源于 E 对称声子模的分裂.

中国科学院生物物理研究所许以明同志在测量中给与了许多帮助, 文中某些问题曾与顾本源同志进行过有益的讨论, 在此表示感谢.

参 考 文 献

- [1] V. J. Tekippe, A. K. Ramdas, and S. Rodriguez, *Phys. Rev. B*, **8** (1973), 706.
- [2] J. F. Nye, *Physical properties of crystals*, (1960), p. 260.
- [3] J. F. Scott and S. P. Porto, *Phys. Rev.*, **161** (1967), 903.
- [4] S. M. Sharpiro and J. D. Axe, *Phys. Rev. B*, **6** (1972), 2420.
- [5] C. Y. She, J. D. Masso and D. F. Edwards, *J. Phys. Chem. Solids*, **32** (1971), 1887.
- [6] 刘思敏、张光寅, *物理学报*, **32**(1983), 657.
- [7] R. F. Schaufele and M. J. Weber, *Phys. Rev.*, **152** (1966), 705.
- [8] В. А. Кизель, Ю. И. Красилов, В. И. Бурков, *Успехи физ наук*, **114** (1974), 295.

THE INFLUENCE OF OPTICAL ACTIVITY ON RAMAN SCATTERING IN α -QUARTZ

JIA WEI-YI

(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

PEI LI-WEI

(*Institute of Acoustics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The influence of optical activity on Raman scattering is discussed. Some pure Raman spectra of α -quartz with this effect eliminated have been obtained. Based on these results the nonequivalence between x and y axes in Raman spectra of the uniaxial α -quartz under some scattering geometries has been analyzed.