

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В КРИСТАЛЛАХ

В. С. Горелик, М. М. Сущинский

1. ВВЕДЕНИЕ

Комбинационное рассеяние (КР) света представляет собой один из наиболее интересных процессов взаимодействия электромагнитного излучения с веществом. КР в жидкостях, газах и твердых телах обычно описывают как неупругое взаимодействие света с квантовой системой (атомом, молекулой, кристаллом), в результате которого свет рассеивается с измененной частотой, а квантовая система переходит на другой уровень энергии (например, колебательный). При изучении КР в кристаллах это явление удобно представлять также как процесс взаимодействия квазичастиц кристалла. Например, стоксово КР можно описывать как процесс распада кванта света с энергией $\hbar\omega_0$ на оптический фонон с энергией $\hbar\Omega$ и фотон с энергией $\hbar\omega'$, антистоксово рассеяние — как столкновение кванта света с энергией $\hbar\omega_0$ и оптического фонона с энергией $\hbar\Omega$, в результате которого возникает квант света с энергией $\hbar\omega''$ (рис. 1). Законы сохранения энергии и квазиимпульса для вышеуказанных процессов имеют вид

$$\left. \begin{aligned} \hbar\omega_0 &= \hbar\omega' + \hbar\Omega, \\ \hbar\mathbf{k}_0 &= \hbar\mathbf{k}' + \hbar\mathbf{k}, \end{aligned} \right\} \quad (1,1)$$

$$\left. \begin{aligned} \hbar\omega_0 + \hbar\Omega &= \hbar\omega'', \\ \hbar\mathbf{k}_0 + \hbar\mathbf{k} &= \hbar\mathbf{k}''; \end{aligned} \right\} \quad (1,2)$$

здесь $\mathbf{k}_0, \mathbf{k}', \mathbf{k}''$ — волновые векторы квазичастиц падающего и рассеянного излучений, \mathbf{k} — волновой вектор оптического фонона, $\hbar\omega_0, \hbar\omega', \hbar\omega'', \hbar\Omega$ — энергии соответствующих квазичастиц.

Отметим, что, вместо оптического фонона, в процессе рассеяния могут участвовать и другие квазичастицы кристалла, например поляритоны¹, акустические фононы (рассеяние Мандельштама — Бриллюэна), магноны^{2, 3}, плазмоны^{4, 5} и т. д. Мы в основном будем рассматривать процессы рассеяния с участием оптических фононов.

Поскольку КР происходит с участием колебаний кристаллической решетки, с помощью этого явления оказалось возможным получить важную информацию о динамике движения атомов и молекул кристалла. Одним из достоинств КР, по сравнению с другими методами изучения колебаний в кристаллах (инфракрасное поглощение, метод медленных нейтронов и др.), является тот факт, что «инструментом» исследования в первом случае является видимый свет.

Однако наблюдение КР в кристаллах затрудняется в связи с тем, что величина эффективного сечения и соответственно интенсивность КР очень малы. Порядок величины эффективного сечения КР, отнесенного

к одной элементарной ячейке, равен $10^{-27} - 10^{-28} \text{ см}^2$; при этом оказывается, что мощность рассеянного излучения, достигающего приемника, составляет $10^{-11} - 10^{-12} \text{ вт}$. Таким образом, для наблюдения КР необходимы мощные источники монохроматического излучения и очень чувствительные приемники.

В качестве источника возбуждающего света при изучении КР долгое время использовались в основном линии дугового разряда ртути ($\lambda = 2537 \text{ \AA}$, $\lambda = 4358 \text{ \AA}$ и $\lambda = 5461 \text{ \AA}$). В результате трудных и кропотливых экспериментов удалось изучить КР в очень многих образцах, прозрачных для указанных линий ртути. При этом исследовались главным образом процессы первого порядка, т. е. КР, происходящее с участием только одного фонона. Из уравнений (1,1), (1,2) следует, что модуль волнового вектора оптического фонона, участвующего в рассеянии, имеет тот же порядок величины, что и модуль волнового вектора фотона, т. е. $|\mathbf{k}| \ll \ll \pi/d$, где d — линейный размер элементарной ячейки. Таким образом, изучение спектров КР первого порядка, по существу, являлось изучением спектра длинноволновых оптических фононов ($|\mathbf{k}| \approx 0$).

Частично изучались также распределение интенсивности линий в спектре, их поляризация и некоторые другие параметры. Имеется ряд обзоров, освещающих результаты этих измерений^{6,9}.

В дальнейшем были обнаружены также спектры КР второго порядка, дающие ценную информацию о фононах с $\mathbf{k} \neq 0$, т. е. всей зоны Бриллюэна. Однако ввиду больших экспериментальных трудностей спектры КР второго порядка были исследованы лишь для небольшого числа кристаллов⁹.

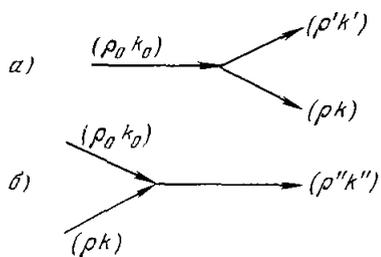


Рис. 1. Схема комбинационного рассеяния.

а) Стоксово КР; б) антистоксово КР.

Открытие лазеров — источников монохроматического, направленного, поляризованного излучения — привело к совершенно новым возможностям в спектроскопии КР. Первыми работами, показавшими перспективность использования лазеров для возбуждения КР в кристаллах, были исследования окрашенных кристаллических порошков с помощью рубинового^{10, 11} ($\lambda = 6943 \text{ \AA}$) и гелий-неонового^{12, 13} ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$) лазеров. В настоящее время применение лазеров в спектроскопии КР позволило решать ряд новых экспериментальных задач. Широкий диапазон длин волн линий лазерного излучения дал возможность изучать вещества, непрозрачные для отмеченных выше линий ртутной лампы, в частности ряд окрашенных органических веществ¹⁰⁻¹³ и некоторые полупроводниковые материалы с шириной запрещенной зоны порядка 2 эв ^{4, 14, 15}.

Вследствие малой расходимости лазерного луча появилась возможность проследить ход изменения частоты рассеянного излучения в зависимости от направления распространения падающего и рассеянного излучений¹⁶. Возможность концентрации интенсивного лазерного излучения в небольшом объеме вещества позволила наблюдать процессы второго порядка в ряде новых веществ, а также вынужденное КР света. В последние годы возрос также интерес к температурным исследованиям, в частности, вблизи точек фазового перехода в кристаллах.

Параллельно с новыми достижениями в экспериментальной технике происходит дальнейшее развитие теории КР. Одной из главных задач теории КР является вычисление эффективного сечения этого процесса, определяющего интенсивность рассеянного света. В настоящее время

имеется много подходов к решению этой задачи, но все они приводят к настолько громоздким конечным формулам, что конкретное вычисление интенсивности рассеянного света оказывается крайне затруднительным и выполнимо лишь в простейших случаях с учетом многих упрощающих предположений. В связи с этим большую ценность представляет установление правил отбора, т. е. условий обращения эффективного сечения рассеяния в нуль, вытекающих из конкретной симметрии кристалла¹⁷⁻¹⁹.

Большое значение имеет расшифровка спектров КР и в связи с этим — классификация колебательных уровней кристалла. Эта задача также решается с использованием симметрии кристалла, путем привлечения аппарата теории представлений групп^{20, 21}. Следует заметить, что в литературе, посвященной данным вопросам, наметилось несколько направлений, которые иногда кажутся взаимно противоречивыми. Для дальнейшего развития теории представляет интерес критическое сопоставление различных точек зрения и установление их взаимосвязи.

В настоящем обзоре делается попытка подытожить результаты работ последних лет в области спектроскопии КР в кристаллах.

2. КОЛЕБАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

2.1. Колебания одномерной решетки

Многие важные свойства колебаний кристаллов можно выяснить, рассматривая простой случай одномерной модели решетки^{22, 23}.

Рассмотрим цепочку одинаковых атомов массы m , расположенных на расстоянии a один от другого. Обозначим через u_n смещение n -го атома из его положения равновесия. Если учитывать взаимодействие лишь ближайших соседей, то силу F_n , действующую на n -й атом, можно представить в виде

$$F_n = f(u_{n+1} - u_n) - f(u_n - u_{n-1}), \quad (2,1)$$

где f — силовая постоянная решетки. Уравнение движения n -го атома можно записать в виде

$$m\ddot{u}_n = f(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n). \quad (2,2)$$

Решение этого уравнения можно искать в виде

$$u_n = u_0 e^{i(\omega t + kna)}. \quad (2,3)$$

Подставляя (2,3) в (2,2), приходим к условию

$$\omega = \pm 2 \sqrt{\frac{f}{m}} \sin\left(\frac{ka}{2}\right). \quad (2,4)$$

Формула (2,4), связывающая частоту колебаний ω с волновым числом k , представляет собой закон дисперсии для рассматриваемой задачи. Из (2,4) следует, что максимальная частота ω_n , которую могут иметь колебания цепочки одинаковых атомов, $\omega_n = 2\sqrt{f/m}$. Эта частота соответствует значениям волнового числа $k_n = \pm \pi/a$. Обычно в кристаллах $k_n = \pm \pi/a \approx 10^8 \text{ см}^{-1}$, $\omega_n \approx 10^{13} \text{ сек}^{-1}$. Эта предельная частота лежит в инфракрасной области спектра.

Будем предполагать, что рассматриваемая цепочка состоит из N атомов и что выполняются периодические граничные условия (условия цикличности), т. е. что

$$u(na + Na) = u(na). \quad (2,5)$$

При этом из (2,3) находим возможные значения волнового числа k :

$$k = \pm \frac{2\pi}{Na}, \quad \pm \frac{4\pi}{Na}, \quad \dots, \quad \frac{N/2 \cdot 2\pi}{Na}. \quad (2,6)$$

Эти значения k определяют N собственных колебаний цепочки.

Определим функцию распределения числа колебаний по частотам, описывающую спектр собственных колебаний. Пусть $g(\omega) d\omega$ дает число колебаний в интервале от ω

до $\omega + d\omega$, а $w(k) dk$ — число колебаний в интервале волновых чисел от k до $k + dk$. Тогда

$$g(\omega) d\omega = w(k) \frac{dk}{d\omega} d\omega. \quad (2,7)$$

Величину $dk/d\omega$ легко находим из (2,4):

$$\frac{dk}{d\omega} = \frac{2}{a \sqrt{\omega_m^2 - \omega^2}}. \quad (2,8)$$

Таким образом, поскольку на интервал $2\pi/Na$, согласно (2,6), приходится одно колебание, получаем

$$g(\omega) = \frac{N}{\pi \sqrt{\omega_m^2 - \omega^2}}. \quad (2,9)$$

Рассмотрим теперь более сложный случай: линейную цепочку атомов, расположенных на одинаковом расстоянии друг от друга, но имеющих различные чередующиеся массы m_1 и m_2 . Силовую постоянную взаимодействия соседних атомов обозначим снова через f . В данном случае элементарная ячейка содержит два атома и уравнения движения усложняются. Вместо (2,2) будем иметь систему двух уравнений (учитываем снова взаимодействие лишь ближайших соседей)

$$\left. \begin{aligned} m_1 \ddot{u}_{2n} &= f(u_{2n+1} + u_{2n-1} - u_{2n}), \\ m_2 \ddot{u}_{2n+1} &= f(u_{2n+2} + u_{2n} - 2u_{2n+1}). \end{aligned} \right\} \quad (2,10)$$

Решение этих уравнений будем искать в виде

$$\left. \begin{aligned} u_{2n} &= A_1 e^{i(\omega t + 2nka)}, \\ u_{2n+1} &= A_2 e^{i[\omega t + (2n+1)ka]}. \end{aligned} \right\} \quad (2,11)$$

Подставляя это решение в (2,10), получаем систему двух однородных уравнений

$$\left. \begin{aligned} -\omega^2 m_1 A_1 &= f A_2 (e^{ika} + e^{-ika}) - 2f A_1, \\ -\omega^2 m_2 A_2 &= f A_1 (e^{ika} + e^{-ika}) - 2f A_2. \end{aligned} \right\} \quad (2,12)$$

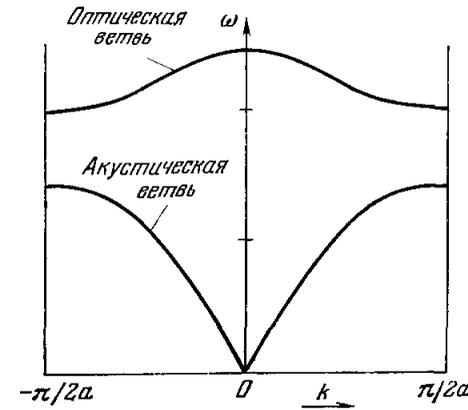


Рис. 2. Частоты колебаний двухатомной цепочки.

Эта система имеет нетривиальные решения относительно A_1, A_2 при условии

$$\begin{vmatrix} 2f - m_1 \omega^2 & -2f \cos ka \\ -2f \cos ka & 2f - m_2 \omega^2 \end{vmatrix} = 0. \quad (2,13)$$

При этом

$$\omega^2 = f \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \pm f \left[\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)^2 - \frac{4 \sin^2 ka}{m_1 m_2} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (2,14)$$

Зависимость ω от k , определяемая формулой (2,14), представлена на рис. 2 (предполагается $m_1 > m_2$). Как можно видеть, дисперсионная кривая в этом случае имеет две ветви. Одна из этих ветвей называется акустической, а другая — оптической ветвью. Подобные ветви возникают также в двумерных и трехмерных решетках.

2.2. Колебания трехмерной решетки

Идеальный кристалл является механической системой с бесконечно большим числом степеней свободы. Для упрощения задачи вместо рассмотрения колебаний бесконечного кристалла, согласно гипотезе Борна²⁴, рассматривают колебания достаточно большого конечного объема кристалла (объема цикличности), включающего $N = L^3$ элементарных ячеек, при учете циклических граничных условий. Рассмотрим гармонические колебания объема цикличности.

Положение произвольного атома кристалла можно задать вектором

$$\mathbf{R} \begin{pmatrix} \mathbf{1} \\ \kappa \end{pmatrix} = \mathbf{X} \begin{pmatrix} \mathbf{1} \\ \kappa \end{pmatrix} + \mathbf{u} \begin{pmatrix} \mathbf{1} \\ \kappa \end{pmatrix} = \mathbf{l} + \mathbf{X}_\kappa + \mathbf{u} \begin{pmatrix} \mathbf{1} \\ \kappa \end{pmatrix}, \quad (2,15)$$

где $\mathbf{l} = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3$ — вектор, определяющий положение элементарной ячейки, в которой находится рассматриваемый атом, l_i — целые числа, удовлетворяющие неравенству $0 \leq l_i < L$. Вектор \mathbf{X}_κ определяет равновесное положение атома с номером κ ($\kappa = 1, 2, \dots$) внутри элементарной ячейки, задаваемой вектором \mathbf{l} ; вектор $\mathbf{u} \begin{pmatrix} \mathbf{1} \\ \kappa \end{pmatrix}$ характеризует отклонение этого атома от положения равновесия.

В качестве обобщенных координат рассматриваемой механической системы можно взять $3Nn$ координат смещений $\mathbf{u}_\alpha \begin{pmatrix} \mathbf{1} \\ \kappa \end{pmatrix}$ атомов от их положений равновесия в направлении оси α ($\alpha = 1, 2, 3$) декартовой системы координат. Тогда функции Гамильтона и Лагранжа системы в гармоническом приближении имеют вид

$$H = \frac{1}{2} \sum_{l\kappa\alpha} m_\kappa \left[u_\alpha \begin{pmatrix} \mathbf{1} \\ \kappa \end{pmatrix} \right]^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{l\kappa\alpha \\ l'\kappa'\alpha'}} \Phi_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} \Pi' \\ \kappa\kappa' \end{pmatrix} u_\alpha \begin{pmatrix} \mathbf{1} \\ \kappa \end{pmatrix} u_{\alpha'} \begin{pmatrix} \mathbf{1}' \\ \kappa' \end{pmatrix}, \quad (2,16)$$

$$L = \frac{1}{2} \sum_{l\kappa\alpha} m_\kappa \left[u_\alpha \begin{pmatrix} \mathbf{1} \\ \kappa \end{pmatrix} \right]^2 - \frac{1}{2} \sum_{\substack{l\kappa\alpha \\ l'\kappa'\alpha'}} \Phi_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} \Pi' \\ \kappa\kappa' \end{pmatrix} u_\alpha \begin{pmatrix} \mathbf{1} \\ \kappa \end{pmatrix} u_{\alpha'} \begin{pmatrix} \mathbf{1}' \\ \kappa' \end{pmatrix}; \quad (2,17)$$

здесь m_κ — масса атома с номером κ , $\Phi_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} \Pi' \\ \kappa\kappa' \end{pmatrix}$ — коэффициенты второго порядка в разложении потенциальной энергии по отклонениям атомов.

Уравнения движения соответственно имеют вид

$$m_\kappa \ddot{u}_\alpha \begin{pmatrix} \mathbf{1} \\ \kappa \end{pmatrix} + \sum_{l'\kappa'\alpha'} \Phi_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} \Pi' \\ \kappa\kappa' \end{pmatrix} u_{\alpha'} \begin{pmatrix} \mathbf{1}' \\ \kappa' \end{pmatrix} = 0. \quad (2,18)$$

Решение (2,18) имеет вид

$$u_\alpha \begin{pmatrix} \mathbf{1} \\ \kappa \end{pmatrix} = u_\alpha^{(0)} \begin{pmatrix} \mathbf{1} \\ \kappa \end{pmatrix} e^{-i\omega t}. \quad (2,19)$$

После подстановки (2,19) в (2,18) получаем

$$\sum_{l'\kappa'\alpha'} \left[\Phi_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} \Pi' \\ \kappa\kappa' \end{pmatrix} - \omega^2 m_{\kappa'} \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{ll'} \right] u_{\alpha'}^{(0)} \begin{pmatrix} \mathbf{1}' \\ \kappa' \end{pmatrix} = 0. \quad (2,20)$$

Условием разрешимости системы (2,20) является равенство нулю определителя

$$\left| \Phi_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} \Pi' \\ \kappa\kappa' \end{pmatrix} - \omega^2 m_{\kappa'} \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{ll'} \right| = 0. \quad (2,21)$$

Уравнение (2,21) представляет собой алгебраическое уравнение степени $3Nn$ относительно ω^2 . Решением системы (2,20) являются $3Nn$ собственных векторов. От величин $u_\alpha^{(0)} \begin{pmatrix} \mathbf{1} \\ \kappa \end{pmatrix}$ можно перейти к другим, более удобным переменным. Вследствие трансляционной симметрии такими переменными оказываются величины $u_\alpha^{(0)} \begin{pmatrix} \mathbf{k} \\ \kappa \end{pmatrix}$, определенные из разложения $u_\alpha^{(0)} \begin{pmatrix} \mathbf{1} \\ \kappa \end{pmatrix}$ по плоским волнам

$$u_\alpha^{(0)} \begin{pmatrix} \mathbf{1} \\ \kappa \end{pmatrix} = \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\sqrt{m_\kappa N}} u_\alpha^{(0)} \begin{pmatrix} \mathbf{k} \\ \kappa \end{pmatrix} e^{i\mathbf{k}\mathbf{l}}. \quad (2,22)$$

Из (2,22) следует

$$u_{\alpha'}^{(0)}(\mathbf{k}) = \sqrt{\frac{m_{\kappa}}{N}} \sum_{\mathbf{l}} u_{\alpha'}^{(0)}(\mathbf{l}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{l}}. \quad (2,23)$$

Вследствие условий цикличности вектор \mathbf{k} принимает ряд дискретных значений, таких, что

$$\left. \begin{aligned} k_x &= \pm \frac{2\pi}{La_1} \cdot \pm \frac{2\pi}{La_1} \cdot 2, \pm \frac{2\pi}{La_1} \cdot 3, \dots \pm \frac{2\pi}{La_1} \frac{L}{2}, \\ k_y &= \pm \frac{2\pi}{La_2} \cdot \pm \frac{2\pi}{La_2} \cdot 2, \pm \frac{2\pi}{La_2} \cdot 3, \dots \pm \frac{2\pi}{La_2} \frac{L}{2}, \\ k_z &= \pm \frac{2\pi}{La_3} \cdot \pm \frac{2\pi}{La_3} \cdot 2, \pm \frac{2\pi}{La_3} \cdot 3, \dots \pm \frac{2\pi}{La_3} \frac{L}{2}, \end{aligned} \right\} \quad (2,24)$$

где a_1, a_2, a_3 — линейные размеры элементарной ячейки. Подставляя (2,22), (2,19) в (2,18), получаем

$$\sum_{\alpha'\kappa'} \left[D_{\alpha\alpha'}(\mathbf{k}_{\kappa\kappa'}) - \omega^2 \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\kappa\kappa'} \right] u_{\alpha'}^{(0)}(\mathbf{k}_{\kappa'}) = 0, \quad (2,25)$$

где

$$D_{\alpha\alpha'}(\mathbf{k}_{\kappa\kappa'}) = \frac{1}{\sqrt{m_{\kappa} m_{\kappa'}}} \sum_{\mathbf{l}} \Phi_{\alpha\alpha'} \left(\begin{smallmatrix} 0 & \mathbf{l} \\ \kappa & \kappa' \end{smallmatrix} \right) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{l}}.$$

Условием разрешимости (2,25) является равенство нулю определителя

$$\left| D_{\alpha\alpha'}(\mathbf{k}_{\kappa\kappa'}) - \omega^2 \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\kappa\kappa'} \right| = 0. \quad (2,26)$$

Обозначим собственные векторы системы (2,25) $e(\kappa | \mathbf{k}_j)$, а соответствующие собственные значения $\omega^2(\mathbf{k}_j)$. При этом

$$\sum_{\alpha'\kappa'} D_{\alpha\alpha'}(\mathbf{k}_{\kappa\kappa'}) e_{\alpha'}(\kappa | \mathbf{k}_j) = \omega^2(\mathbf{k}_j) e_{\alpha}(\kappa | \mathbf{k}_j). \quad (2,27)$$

Уравнение (2,26) имеет порядок $3n$, так что $j = 1, 2, \dots, 3n$.

Итак, в случае трехмерной решетки, состоящей из $3nN$ частиц, имеется $3nN$ частот колебаний, которые группируются в $3n$ ветвей. Зависимость $\omega = \omega(\mathbf{k})$, получаемая из (2,26), является многозначной функцией, имеющей при каждом значении вектора \mathbf{k} $3n$ различных (при отсутствии вырождения) значений ω , каждое из которых относится к одной из $3n$ ветвей. Можно показать, что три ветви имеют частоты ω , стремящиеся к нулю при \mathbf{k} , стремящиеся к нулю; эти ветви называются акустическими; остальные $3n - 3$ ветви называются оптическими.

Система (2,25) дает возможность определить собственные векторы $e(\kappa | \mathbf{k}_j)$ лишь с точностью до постоянного множителя. Поэтому их можно выбрать так, чтобы выполнялись условия ортонормированности

$$\left. \begin{aligned} \sum_{\kappa\mathbf{l}} e_{\alpha}^*(\kappa | \mathbf{k}_j) e_{\alpha}(\kappa | \mathbf{k}_j) &= \delta_{j j'}, \\ \sum_j e_{\alpha}^*(\kappa' | \mathbf{k}_j) e_{\alpha}(\kappa | \mathbf{k}_j) &= \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\kappa\kappa'}. \end{aligned} \right\} \quad (2,28)$$

Функция Гамильтона кристалла представляет собой сумму двух квадратичных форм, которые одновременно могут быть приведены к диагональному виду. Такое преобразование может быть осуществлено при

помощи разложения

$$u_{\alpha} \left(\begin{matrix} \mathbf{l} \\ \kappa \end{matrix} \right) = \frac{1}{\sqrt{m_{\kappa} N}} \sum_{\mathbf{k}, j} e_{\alpha} \left(\kappa \left| \begin{matrix} \mathbf{k} \\ j \end{matrix} \right. \right) Q \left(\begin{matrix} \mathbf{k} \\ j \end{matrix} \right) e^{i\mathbf{k}\mathbf{l}}. \quad (2,29)$$

При этом из вещественности $u_{\alpha} \left(\begin{matrix} \mathbf{l} \\ \kappa \end{matrix} \right)$ следует, что

$$Q^* \left(\begin{matrix} \mathbf{k} \\ j \end{matrix} \right) = Q \left(\begin{matrix} -\mathbf{k} \\ j \end{matrix} \right). \quad (2,30)$$

Подставляя выражение (2,23) в функции Гамильтона и Лагранжа, получаем

$$\left. \begin{aligned} H &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, j} \left[\dot{Q}^* \left(\begin{matrix} \mathbf{k} \\ j \end{matrix} \right) \dot{Q} \left(\begin{matrix} \mathbf{k} \\ j \end{matrix} \right) + \omega^2 \left(\begin{matrix} \mathbf{k} \\ j \end{matrix} \right) Q^* \left(\begin{matrix} \mathbf{k} \\ j \end{matrix} \right) Q \left(\begin{matrix} \mathbf{k} \\ j \end{matrix} \right) \right], \\ L &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, j} \left[\dot{Q}^* \left(\begin{matrix} \mathbf{k} \\ j \end{matrix} \right) \dot{Q} \left(\begin{matrix} \mathbf{k} \\ j \end{matrix} \right) - \omega^2 \left(\begin{matrix} \mathbf{k} \\ j \end{matrix} \right) Q^* \left(\begin{matrix} \mathbf{k} \\ j \end{matrix} \right) Q \left(\begin{matrix} \mathbf{k} \\ j \end{matrix} \right) \right]. \end{aligned} \right\} \quad (2,31)$$

Отсюда получаем уравнения движения

$$\ddot{Q} \left(\begin{matrix} \mathbf{k} \\ j \end{matrix} \right) + \omega^2 \left(\begin{matrix} \mathbf{k} \\ j \end{matrix} \right) Q \left(\begin{matrix} \mathbf{k} \\ j \end{matrix} \right) = 0 \quad (2,32)$$

с решением

$$Q \left(\begin{matrix} \mathbf{k} \\ j \end{matrix} \right) = Q^{(0)} \left(\begin{matrix} \mathbf{k} \\ j \end{matrix} \right) e^{-i\omega t + \varphi_0}, \quad (2,33)$$

где $Q^{(0)} \left(\begin{matrix} \mathbf{k} \\ j \end{matrix} \right)$ — амплитуда колебания, а φ_0 — начальная фаза.

Координаты $Q \left(\begin{matrix} \mathbf{k} \\ j \end{matrix} \right)$ называются нормальными координатами, а колебания атомов кристалла с частотой $\omega \left(\begin{matrix} \mathbf{k} \\ j \end{matrix} \right)$ — главными колебаниями.

Нормальные координаты $Q \left(\begin{matrix} \mathbf{k} \\ j \end{matrix} \right)$ и соответствующие им канонически сопряженные импульсы $P \left(\begin{matrix} \mathbf{k} \\ j \end{matrix} \right) = \dot{Q} \left(\begin{matrix} \mathbf{k} \\ j \end{matrix} \right)$, вообще говоря, являются комплексными. Переход к вещественным координатам может быть осуществлен с помощью преобразования

$$Q \left(\begin{matrix} \mathbf{k} \\ j \end{matrix} \right) = \frac{1}{2} \left[q \left(\begin{matrix} -\mathbf{k} \\ j \end{matrix} \right) + q \left(\begin{matrix} \mathbf{k} \\ j \end{matrix} \right) \right] + \frac{i}{2\omega \left(\begin{matrix} \mathbf{k} \\ j \end{matrix} \right)} \left[\dot{q} \left(\begin{matrix} \mathbf{k} \\ j \end{matrix} \right) - \dot{q} \left(\begin{matrix} -\mathbf{k} \\ j \end{matrix} \right) \right]. \quad (2,34)$$

Можно показать, что такое преобразование является каноническим. При этом переменные $q \left(\begin{matrix} \mathbf{k} \\ j \end{matrix} \right)$ и $\dot{q} \left(\begin{matrix} \mathbf{k} \\ j \end{matrix} \right)$ являются канонически сопряженными.

В результате подстановки (2,34) функция Гамильтона приводится к виду

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, j} \left[p^2 \left(\begin{matrix} \mathbf{k} \\ j \end{matrix} \right) + \omega^2 \left(\begin{matrix} \mathbf{k} \\ j \end{matrix} \right) q^2 \left(\begin{matrix} \mathbf{k} \\ j \end{matrix} \right) \right],$$

где $p \left(\begin{matrix} \mathbf{k} \\ j \end{matrix} \right) = \dot{q} \left(\begin{matrix} \mathbf{k} \\ j \end{matrix} \right)$, причем переменные $p \left(\begin{matrix} \mathbf{k} \\ j \end{matrix} \right)$ и $q \left(\begin{matrix} \mathbf{k} \\ j \end{matrix} \right)$ являются вещественными.

При переходе к квантовомеханическому рассмотрению величины $u_{\alpha} \left(\begin{matrix} \mathbf{l} \\ \kappa \end{matrix} \right)$, $p_{\alpha} \left(\begin{matrix} \mathbf{l} \\ \kappa \end{matrix} \right)$ рассматриваются как операторы $\hat{u}_{\alpha} \left(\begin{matrix} \mathbf{l} \\ \kappa \end{matrix} \right)$, $\hat{p}_{\alpha} \left(\begin{matrix} \mathbf{l} \\ \kappa \end{matrix} \right)$, удовлетворяющие следующим коммутационным соотношениям:

$$\left[\hat{u}_{\alpha} \left(\begin{matrix} \mathbf{l} \\ \kappa \end{matrix} \right), \hat{p}_{\alpha'} \left(\begin{matrix} \mathbf{l}' \\ \kappa' \end{matrix} \right) \right] = i\hbar \delta_{\mathbf{l}\mathbf{l}'} \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{\alpha\alpha'}.$$

Соответственно переменные $Q \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right)$, $P \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right)$ и $q \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right)$, $p \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right)$ также должны рассматриваться как операторы, причем из (2,28) следует, что

$$\left. \begin{aligned} \left[\hat{Q} \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right), \hat{p} \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k}' \\ j' \end{smallmatrix} \right) \right] &= i\hbar \Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \delta_{jj'}, \\ \left[\hat{q} \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right), \hat{p} \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k}' \\ j' \end{smallmatrix} \right) \right] &= i\hbar \Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \delta_{jj'}. \end{aligned} \right\} \quad (2,35)$$

(Величина $\Delta(\mathbf{k}) = 1$, если $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ или вектору обратной решетки; $\Delta(\mathbf{k}) = 0$ во всех остальных случаях.)

В частности, в координатном представлении имеем известное соотношение

$$\hat{p} \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right)}, \quad \hat{q} \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right) = q \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right),$$

так что уравнение Шрёдингера имеет вид

$$\frac{1}{2} \sum_{kj} \left\{ -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial q^2 \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right)} + \omega^2 \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right) q^2 \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right) \right\} \psi = E\psi.$$

Решение этого уравнения хорошо известно и записывается в виде

$$\Psi = \prod_{kj} \psi_{m(k_j)} \left[q \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right) \right],$$

где $m \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right)$ — колебательное квантовое число осциллятора с индексом $\left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right)$. Каждая из функций $\psi_{m(k_j)}$ удовлетворяет уравнению

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial q^2 \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right)} + \frac{1}{2} \omega^2 \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right) q^2 \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right) \right\} \psi_{m(k_j)} = E_{m(k_j)} \psi_{m(k_j)}. \quad (2,36)$$

Полная энергия $E_{\{m\}}$ кристалла в состоянии, описываемом $3N/2$ квантовыми числами $m \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right)$, есть

$$E_{\{m\}} = \sum_{kj} E_{m(k_j)}.$$

Решение уравнения (2,36) имеет вид

$$\psi_m(q) = \left(\frac{\alpha}{\pi^{1/2} 2^n m!} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{1}{2} \beta^2 q^2 \right) H_m(\beta q), \quad (2,37)$$

где $\beta^2 = \beta_j^2(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \omega \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right)$, а $H_m(x)$ — полином Эрмита порядка m .

Соответствующие уровни энергии определяются формулой

$$E_m \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right) = \left[m \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right) + \frac{1}{2} \right] \hbar \omega \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right),$$

где $m \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right) = 0, 1, 2, \dots$. Матричные элементы операторов $\hat{q} \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right)$, $\hat{p} \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right)$, вычисленные с помощью волновой функции (2,37), имеют вид

$$\left. \begin{aligned} \langle m | q | m' \rangle &= \sqrt{\frac{\hbar}{2\pi}} (V\overline{m+1} \delta_{m', m+1} + V\overline{m} \delta_{m', m-1}), \\ \langle m | p | m' \rangle &= -\sqrt{\frac{\hbar\omega}{2}} (V\overline{m+1} \delta_{m', m+1} - V\overline{m} \delta_{m', m-1}). \end{aligned} \right\} \quad (2,38)$$

Рассмотрим теперь так называемое представление вторичного квантования. Для этого предварительно введем новые канонические переменные $a \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right)$, $a^* \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right)$, определяемые соотношениями

$$\left. \begin{aligned} a \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right) &= \left[\left(\frac{\omega \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right)}{2\hbar} \right)^{1/2} Q \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right) + i \left(\frac{1}{2\hbar\omega \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right)} \right)^{1/2} P \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right) \right], \\ a^* \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right) &= \left[\left(\frac{\omega \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right)}{2\hbar} \right)^{1/2} Q^* \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right) - i \left(\frac{1}{2\hbar\omega \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right)} \right)^{1/2} P^* \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right) \right]. \end{aligned} \right\} \quad (2,39)$$

При переходе к квантовомеханическому рассмотрению величины $a \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right)$, $a^* \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right)$ заменяются операторами. Используя (2,35), легко находим

$$\begin{aligned} [\hat{a} \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right), \hat{a}^* \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k}' \\ j' \end{smallmatrix} \right)] &= \Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \delta_{jj'}, \\ [\hat{a} \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right), a \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k}' \\ j' \end{smallmatrix} \right)] &= [\hat{a}^* \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right), \hat{a}^* \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k}' \\ j' \end{smallmatrix} \right)] = 0. \end{aligned}$$

Таким образом, операторы \hat{a} можно рассматривать как операторы Бозе. Матричные элементы этих операторов в представлении, задаваемом формулой (2,37), можно получить, используя (2,39), (2,38):

$$\begin{aligned} \langle m | a^* | m' \rangle &= \sqrt{m} \delta_{m', m-1}, \\ \langle m | a | m' \rangle &= \sqrt{m+1} \delta_{m', m+1}. \end{aligned} \quad (2,40)$$

Оператор Гамильтона принимает вид

$$\hat{H} = \sum_{kj} \hbar\omega \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right) \left[\hat{a}^* \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right) \hat{a} \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right) + \frac{1}{2} \right].$$

Так как любое стационарное состояние кристалла определяется заданием $3nN$ квантовых чисел $\left\{ m \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right) \right\}$, любое квантовое состояние системы можно описать набором этих чисел. Соответствующая волновая функция $\psi \left\{ m \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right) \right\}$ зависит от $3nN$ переменных и задает представление вторичного квантования. Из формул (2,40) следует, что в представлении вторичного квантования оператор $a^* \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right) \hat{a} \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right)$ является диагональным, причем

$$\hat{a}^* \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right) \hat{a} \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right) \psi \left\{ m \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right) \right\} = m \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right) \psi \left\{ m \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right) \right\}. \quad (2.41)$$

Соответственно действие оператора Гамильтона на функцию $\psi \left\{ m \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right) \right\}$ дает

$$\hat{H} \psi \left\{ m \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right) \right\} = E_{\{m\}} \psi \left\{ m \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right) \right\},$$

где

$$E_{\{m\}} = \sum_{kj} \hbar\omega \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right) \left[m \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right) + \frac{1}{2} \right].$$

Последнее выражение можно интерпретировать как энергию совокупности взаимодействующих осцилляторов, на каждый из которых приходится $m \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right)$ квазичастиц с энергиями $\hbar\omega \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right)$, и вакуума с энергией

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}j} \hbar\omega \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right).$$

Указанные квазичастицы называются фононами; они впервые были введены И. Е. Таммом.

Из вида матричных элементов (2,38) следует, что

$$\begin{aligned} \hat{a}^* \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right) \psi \left\{ m \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right) \right\} &= \sqrt{m \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right) + 1} \psi \left\{ m \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right) + 1 \right\}, \\ \hat{a} \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right) \psi \left\{ m \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right) \right\} &= \sqrt{m \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right)} \psi \left\{ m \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right) - 1 \right\}. \end{aligned}$$

Поэтому операторы $\hat{a}^* \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right)$, $\hat{a} \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right)$ удобно называть операторами рождения и уничтожения квазичастиц; оператор $\hat{m} \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right) = \hat{a}^* \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right) \hat{a} \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{smallmatrix} \right)$, в соответствии с (2,41), называется оператором числа квазичастиц.

2.3. Теория Рамана динамики кристаллической решетки

В ряде работ²⁵ Раман и его сотрудники²⁶⁻²⁸ развивают теорию колебаний кристаллической решетки, отличную от теории Борна. Основные идеи этой теории заключаются в следующем.

Раман отказывается от упомянутых выше циклических граничных условий Борна, считая, что нормальные колебания частиц кристалла не следует отождествлять со всеми волновыми движениями, следующими из циклических условий. Вместо этого Раман постулирует, что отношения смещений (α , β , γ) любых двух соседних эквивалентных атомов, расположенных вдоль какой-нибудь из трех главных осей решетки Бравэ и участвующих в нормальном колебании, вещественны и одинаковы для каждой пары таких атомов:

$$\alpha, \beta, \gamma = \pm 1.$$

Это означает, что фазы колебаний указанных атомов могут или совпадать, или быть противоположными. Если $\alpha = \beta = \gamma = 1$, т. е. колебания эквивалентных атомов одинаковы, то при наличии в примитивной ячейке n неэквивалентных частиц n взаимопроникающих решеток Бравэ колеблются друг относительно друга с одинаковой фазой колебаний соседних эквивалентных атомов. Всего таких колебаний насчитывается $3n$; семь остальных возможных значений α , β , γ дают еще $21n$ степеней свободы, соответствующих колебаниям, при которых не все соседние плоскости из эквивалентных атомов движутся в фазе (некоторые из них движутся в противофазе). Таким образом, предполагается, что кристалл обладает всего $24n - 3$ степенями свободы, соответствующими реальным физическим колебаниям (среди всех нормальных колебаний 3 соответствуют просто трансляциям кристалла как целого). В соответствии с этим задача сводится к изучению колебаний системы, состоящей из $8n$ атомов, расположенных в 8 смежных элементарных ячейках, что позволяет применить те же рассуждения, что и при рассмотрении многоатомных молекул.

На первый взгляд, теория Рамана и теория Борна динамики кристаллической решетки взаимно исключают друг друга. Однако развитие теории критических точек позволяет установить взаимосвязь этих двух теорий.

2.4. Полярные колебания кристаллической решетки

До сих пор предполагалось, что колебания ионов происходят независимо от электромагнитных нормальных колебаний, распространяющихся в кристалле. Однако это не выполняется для полярных колебаний, связанных с изменением дипольного момента. Мы рассмотрим особенности полярных колебаний на основе теории Борна динамики кристаллической решетки.

Полярные колебания ионов сопровождаются возникновением электромагнитных волн, сильно взаимодействующих с чисто механическими колебаниями, и уравнения движения для таких колебаний описывают как смещения ионов друг относительно друга, так и компоненты электромагнитного поля. Составление и решение таких уравнений для кристаллов различного типа осуществлено в ряде работ. Согласно результатам Борна²⁴, в случае полярной двухатомной решетки кубического кристалла совместное решение уравнений движения для механических смещений атомов и компонент электромагнитного поля с учетом уравнений Максвелла приводит к наличию двух ветвей полярных колебаний — продольных и поперечных. Зависимость частоты ω от волнового вектора \mathbf{k} для этих колебаний схематически представлена на рис. 3. Продольные колебания, по существу, являются колебаниями вектора поляризации кристалла \mathbf{P} , происходящими в направлении распространения волны колебания. Частота продольного колебания находится из соотношения

$$\omega_l^2 = \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} \omega_0^2, \quad (2,42)$$

где ω_l — частота продольного колебания, $\epsilon_0 = \epsilon(0)$ — статическая диэлектрическая постоянная, $\epsilon_\infty = \epsilon_\infty$ — диэлектрическая постоянная на частотах, значительно больших инфракрасных, но меньших частот электронного поглощения; ω_0 — частота механических колебаний без учета взаимодействия с электромагнитным полем (дисперсионная инфракрасная частота). Продольные колебания являются невырожденными.

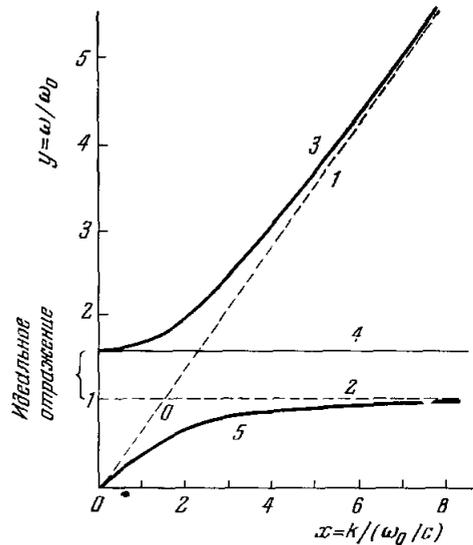


Рис. 3. Оптические и механические волны в кристалле.

1 — оптические волны без учета дисперсии; 2 — механические колебания без учета взаимодействия с электромагнитным полем; 3 — оптические волны с учетом дисперсии; 4 — продольные колебания решетки; 5 — поперечные колебания решетки.

Для двукратно вырожденной поперечной ветви колебаний зависимость частоты от волнового вектора \mathbf{k} находится из соотношения

$$\frac{k^2 c^2}{\omega^2} = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{\omega_0^2 - \omega^2} \omega_0^2, \quad (2,43)$$

где c — скорость света, а остальные величины имеют указанный выше смысл. Как видно, значения частот изменяются с изменением абсолютной величины волнового вектора \mathbf{k} .

На рис. 3 все решения (2,43) представлены сплошными линиями; пунктирными линиями изображены соответствующие кривые для невзаимодействующих электромагнитной и чисто механической подсистем.

Фактически в данном случае мы имеем типичный пример резонанса двух колебательных подсистем. Справа от точки резонанса частота электромагнитных колебаний (ветвь 1) становится настолько большой, что ионы не раскачиваются полем вследствие их большой массы; соответствующие колебания ионов (ветвь 2) являются чисто механическими. Наоборот, вблизи резонанса механические колебания «перемешиваются» с электромагнитными. Квазичастицы кристалла, соответствующие участку дисперсионной кривой 5 вблизи точки O , называются *поляритонами*.

Для более сложных кубических кристаллов уравнения (2,42), (2,43) были обобщены и исследованы в работе²⁹. Согласно результатам этой работы, каждое трехкратно вырожденное колебание векторного типа (т. е. активное в спектре инфракрасного поглощения) расщепляется на невырожденное продольное и двукратно вырожденное поперечное колебания. При этом для кристалла, имеющего n оптических колебаний векторного типа, выполняется следующее соотношение:

$$\prod_{j=1}^n \left(\frac{\omega_{lj}}{\omega_{tj}} \right)^2 = \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty}, \quad (2,44)$$

где ω_{lj} , ω_{tj} — частоты продольных и поперечных колебаний при достаточно больших значениях волнового вектора \mathbf{k} ($k \gg \frac{\omega}{c}$).

Для некубических кристаллов дисперсионные кривые колебательных ветвей имеют более сложный вид. В этом случае частоты полярных колебаний зависят не только от абсолютной величины вектора \mathbf{k} , но и от его направления; разделение колебаний на продольные и поперечные оказывается справедливым лишь для некоторых, наиболее симметричных направлений вектора \mathbf{k} . При изменении направления вектора \mathbf{k} колебание из поперечного может превратиться в продольное и наоборот. Рассмотрим для примера одноосный кристалл, в котором имеется только одна группа из трех колебательных ветвей, активных в спектре инфракрасного поглощения. Вследствие анизотропии кристалла при отсутствии длинноволновых электрических сил, колебание, при котором атомы смещаются вдоль оси z кристалла, имеет частоту $\omega_{||}$, отличающуюся от частоты ω_{\perp} двукратно вырожденного колебания, происходящего в плоскости x, y .

Обобщение уравнений (2,44) для некубических одноосных кристаллов при наличии трех полярных ветвей осуществлено в работах^{30, 31}. Для произвольной ориентации волнового вектора \mathbf{k} фонона относительно оси z получаются два решения. В одном из них векторы \mathbf{E} и \mathbf{P} перпендикулярны как вектору \mathbf{k} , так и оси z . Это решение соответствует обыкновенной волне, для которой справедливо соотношение

$$\frac{k^2 c^2}{\omega^2} = \frac{\omega_{\perp}^2 \varepsilon_{0\perp} - \omega^2 \varepsilon_{\infty\perp}}{\omega_{\perp}^2 - \omega^2}. \quad (2,45)$$

Второе решение соответствует необыкновенной волне. Частоты необыкновенной волны зависят от угла θ между вектором \mathbf{k} и осью z :

$$\frac{k^2 c^2}{\omega^2} = \frac{\left(\frac{\omega_{\parallel}^2 \varepsilon_{0\parallel} - \omega^2 \varepsilon_{\infty\parallel}}{\omega_{\parallel}^2 - \omega^2}\right) \left(\frac{\omega_{\perp}^2 \varepsilon_{0\perp} - \omega^2 \varepsilon_{\infty\perp}}{\omega_{\perp}^2 - \omega^2}\right)}{\left(\frac{\omega_{\parallel}^2 \varepsilon_{0\parallel} - \omega^2 \varepsilon_{\infty\parallel}}{\omega_{\parallel}^2 - \omega^2}\right) \cos^2 \theta + \left(\frac{\omega_{\perp}^2 \varepsilon_{0\perp} - \omega^2 \varepsilon_{\infty\perp}}{\omega_{\perp}^2 - \omega^2}\right) \sin^2 \theta}; \quad (2,46)$$

$\varepsilon_{0\perp}$, $\varepsilon_{\infty\perp}$, $\varepsilon_{0\parallel}$, $\varepsilon_{\infty\parallel}$ — соответствующие значения диэлектрических постоянных.

Удобно ввести следующие обозначения:

$$\omega_{\parallel}^l = \omega_{\parallel} \sqrt{\frac{\varepsilon_{0\parallel}}{\varepsilon_{\infty\parallel}}}, \quad \omega_{\perp}^l = \omega_{\perp} \sqrt{\frac{\varepsilon_{0\perp}}{\varepsilon_{\infty\perp}}}. \quad (2,47)$$

Из (2,45), (2,46) следует, что при $\mathbf{k} = 0$ частоты фононов суть ω_{\parallel}^l и ω_{\perp}^l . Для больших волновых векторов ($k \gg \omega/c$) из (2,45) для обыкновенного фонона имеем $\omega = \omega_{\perp}$ и

$$\begin{aligned} &\left(\frac{\omega_{\parallel}^2 \varepsilon_{0\parallel} - \omega^2 \varepsilon_{\infty\parallel}}{\omega_{\parallel}^2 - \omega^2}\right) \cos^2 \theta + \\ &+ \left(\frac{\omega_{\perp}^2 \varepsilon_{0\perp} - \omega^2 \varepsilon_{\infty\perp}}{\omega_{\perp}^2 - \omega^2}\right) \sin^2 \theta = \\ &= 0 \quad (2,48) \end{aligned}$$

для необыкновенных фононов.

Так как последнее уравнение в общем случае имеет два различных корня ω_1 , ω_2 , при $k \gg \omega/c$ получаем три невырожденные колебательные ветви с частотами ω_{\perp} , ω_1 , ω_2 .

Для анализа общей формулы (2,48) рассмотрим два предельных случая:

1) $|\omega_{\parallel} - \omega_{\perp}| \ll \omega_{\parallel}^l - \omega_{\perp}^l$. В этом случае разница механических упругих коэффициентов колебательных ветвей вследствие анизотропии кристалла много меньше по сравнению с добавками за счет электростатических сил. Примерами таких кристаллов являются кристаллы ZnO и SiC гексагональной модификации и другие. При условии, что ε_{\parallel} и ε_{\perp} отличаются несущественно, получаем из (2,48)

$$\omega_1^2 = \omega_{\parallel}^2 \sin^2 \theta + \omega_{\perp}^2 \cos^2 \theta, \quad \omega_2^2 = (\omega_{\parallel}^l)^2 \cos^2 \theta + (\omega_{\perp}^l)^2 \sin^2 \theta. \quad (2,49)$$

Вид дисперсионных кривых для различных направлений волнового вектора \mathbf{k} схематически изображен на рис. 4, а, в.

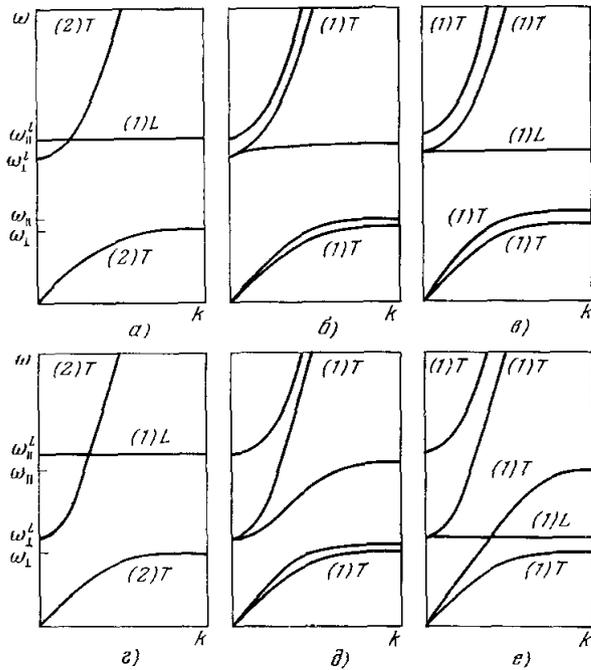


Рис. 4. Дисперсионные кривые оптических колебательных ветвей при малых волновых векторах \mathbf{k} для одноосного кристалла при различном расположении волнового вектора фонона:

а), в) параллельно оси z ; г), е) в плоскости x, y ; б), д) в промежуточном положении. з) соответствуют случаю, когда анизотропные межатомные силы преобладают над электростатическими силами.

2) $|\omega_{\parallel} - \omega_{\perp}| \gg \omega_{\parallel}^i - \omega_{\parallel}, \omega_{\perp}^i - \omega_{\perp}$. В этом случае решения уравнения (2,48) имеют вид

$$\omega_1^2 = \omega_{\perp}^2 \sin^2 \theta + \omega_{\parallel}^2 \cos^2 \theta, \quad \omega_2^2 = \omega_{\perp}^2 \cos^2 \theta + \omega_{\parallel}^2 \sin^2 \theta. \quad (2,50)$$

Соответствующие кривые изображены на рис. 4г — е. Формулы, аналогичные (2,49), (2,50), впервые были получены в работе³². Дальнейшее развитие теории для случаев, когда присутствует более трех полярных колебательных ветвей, осуществлено также в работе³². В общем случае частоты полярных колебаний зависят как от направления волнового вектора, так и от его величины.

2.5. Колебания отдельных молекул или групп атомов в кристаллах

В некоторых кристаллах в элементарной ячейке может находиться много атомов; отдельные атомы сильно притягиваются друг к другу и объединяются в отдельные группы. Такие группы могут быть или нейтральными (молекулы), или заряженными образованиями (CO_3^{--} , H_2PO_4^- и т. д.). В первом приближении можно принять, что отдельные молекулы в решетке молекулярного кристалла или отдельные атомные группы представляют собой жесткие образования, которые, как единое целое, совершают трансляционные и ориентационные колебания. Остановимся более подробно на случае молекулярных кристаллов. В работе А. И. Ансельма и Н. Н. Порфирьевой³³ были выполнены расчеты колебаний одномерной модели молекулярной решетки, которые позволяют составить новое представление об особенностях поставленной задачи.

Рассмотрим вначале одномерную решетку с одной молекулой в элементарной ячейке. Предположим, что положение центра тяжести и ориентация n -й молекулы задаются координатами соответственно x_n и θ_n (молекула может поворачиваться только в одной плоскости). При этом потенциальная энергия n -й молекулы равна

$$u_n = u_0 + \frac{1}{2} a (\theta_{n-1}^2 + \theta_n^2) + \frac{1}{2} b (\theta_n^2 + \theta_{n+1}^2) + c (\theta_{n-1}\theta_n + \theta_n\theta_{n+1}) + \\ + \frac{1}{2} f [(x_{n-1} - x_n)^2 + (x_n - x_{n+1})^2] + g [\theta_{n-1}(x_{n-1} - x_n) + \theta_n(x_n - x_{n+1})] + \\ + h [\theta_n(x_{n-1} - x_n) + \theta_{n+1}(x_n - x_{n+1})] + \dots; \quad (2,51)$$

здесь a, b, c, f, g, h — обычные динамические постоянные. Уравнения движения имеют вид

$$\left. \begin{aligned} m\ddot{x}_n &= -f(2x_n - x_{n-1} - x_{n+1}) - g(\theta_n - \theta_{n-1}) - h(\theta_{n+1} - \theta_n), \\ I\ddot{\theta}_n &= -(a+b)\theta_n - c(\theta_{n-1} + \theta_{n+1}) - g(x_n - x_{n+1}) - h(x_{n-1} - x_n) \end{aligned} \right\} \quad (2,52)$$

(m — масса, I — момент инерции молекулы).

Решение этой системы ищем в виде ориентационно-трансляционных волн

$$x_n = xe^{i(\omega t - n\varphi)}, \quad \theta_n = \theta e^{i(\omega t - n\varphi)}, \quad (2,53)$$

где фаза волны $\varphi = 2\pi a/\lambda$, a — постоянная решетки. Подставляя (2,53) и (2,52), получаем систему двух линейных однородных уравнений для амплитуд x, θ

$$\left. \begin{aligned} [m\omega^2 - 2f(1 - \cos \varphi)]x - [g(1 - e^{i\varphi}) - h(1 - e^{-i\varphi})]\theta &= 0, \\ [g(1 - e^{i\varphi}) - h(1 - e^{-i\varphi})]x - [I\omega^2 - (a + b + 2c \cos \varphi)]\theta &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (2,54)$$

Приравнявая, как обычно, нулю определитель этой системы, находим

$$\omega^2 = \frac{1}{2} \Omega_1^2 (1 - \cos \varphi) + \frac{1}{2} \Omega_2^2 (1 + q \cos \varphi) \pm \left\{ \left[\frac{1}{2} \Omega_2^2 (1 + q \cos \varphi) - \frac{1}{2} \Omega_1^2 (1 - \cos \varphi) \right]^2 + (g_0 - h_0)^2 (1 - \cos \varphi)^2 + (g_0 + h_0)^2 \sin^2 \varphi \right\}^{1/2}; \quad (2,55)$$

здесь $g_0 = g/\sqrt{mI}$, $h_0 = h/\sqrt{mI}$, $\Omega_1^2 = 2f/m$, $\Omega_2^2 = (a+b)I$, $q = 2c/(a+b)$. Величины Ω_1 и Ω_2 представляют собой трансляционную и ориентационную частоты молекулы, когда ее ближайшие соседи закреплены в положении их равновесия.

Из (2,55) можно видеть, что колебания носят в общем случае смешанный характер трансляционно-ориентационных колебаний. Разделение спектра на ориентационные и трансляционные частоты происходит при условии $g = h = 0$. При этом

$$\left. \begin{aligned} \omega_{ор} = \omega_+ = \Omega_2 \sqrt{1 + q \cos \varphi}, \\ \omega_{тр} = \omega_- = \Omega_1 \sqrt{1 - \cos \varphi}. \end{aligned} \right\} \quad (2,56)$$

Предельные частоты для длинных волн $\lambda \rightarrow \infty$ (или $\varphi = 0$) имеют значения

$$\omega_{ор}^2 = \frac{a+b}{I} (1+q), \quad \omega_{тр}^2 = 0. \quad (2,57)$$

Таким образом, трансляционные частоты в этом случае дают обычную акустическую ветвь.

В случае линейной молекулярной решетки с двумя молекулами в элементарной ячейке расчеты Ансельма и Порфирьевой³³ приводят к следующим выражениям для предельных частот:

$$\begin{aligned} \omega_1^2 &= 0, \quad \omega_2^2 = \Omega_2^2 (1-q), \\ \omega_3^2 &= \frac{1}{2} (1+q) \Omega_2^2 + \Omega_1^2 + \left\{ \left[\frac{1}{2} (1+q) \Omega_2^2 - \Omega_1^2 \right]^2 + 4 (g_0 + h_0)^2 \right\}^{1/2}, \\ \omega_4^2 &= \frac{1}{2} (1+q) \Omega_2^2 + \Omega_1^2 - \left\{ \left[\frac{1}{2} (1+q) \Omega_2^2 - \Omega_1^2 \right]^2 + 4 (g_0 + h_0)^2 \right\}^{1/2}. \end{aligned}$$

Первая частота относится к чисто трансляционной акустической ветви, вторая частота — чисто ориентационная. Третья и четвертая ветви смешанные, и разделение их на трансляционную и ориентационную происходит лишь при условии $g_0 + h_0 = 0$.

В последующих работах Порфирьевой³⁴ рассмотрены двумерная и трехмерная модели решеток молекулярного кристалла. Колебания подразделяются на чисто трансляционные и ориентационные только для предельных частот и только при дополнительном условии $g + h = 0$. При этом предельные частоты акустических ветвей чисто трансляционных колебаний равны нулю, чисто ориентационных — пропорциональны $\sqrt{R_i/I_i}$ ($i = x, y, z$). Предельные частоты оптических ветвей для рассматриваемого случая пропорциональны $\sqrt{f_i/m}$ (трансляционные колебания) и $\sqrt{R_i/I_i}$ (ориентационные колебания) (здесь I_x, I_y, I_z — моменты инерции молекулы по соответствующим осям, R_i, R'_i, f_i — некоторые комбинации квазиупругих постоянных решетки). Аналогичные выводы получены в работах³⁵.

3. КЛАССИФИКАЦИЯ ГЛАВНЫХ КОЛЕБАНИЙ КРИСТАЛЛА ПО НЕПРИВОДИМЫМ ПРЕДСТАВЛЕНИЯМ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ГРУПП

3.1. Симметрия кристаллической решетки. Неприводимые представления пространственных групп

Совокупность всех преобразований пространства, занимаемого кристаллом, не изменяющих равновесную конфигурацию (сводящихся к обмену местами тождественных атомов), называется группой симметрии кристалла. Решетка всегда обладает определенной трансляционной симметрией и, кроме того, может обладать осями и плоскостями симметрии*). Совокупность всех этих элементов симметрии кристаллической решетки и называется ее пространственной группой. Различные пространственные группы распределяются по кристаллическим классам. Всего возможны 230 различных пространственных групп.

Каждая пространственная группа содержит подгруппу трансляций, включающую в себя все возможные параллельные переносы, совмещающие кристаллическую решетку саму с собой. Элементы подгруппы трансляций можно записать в виде $\{h_1 | \mathbf{a}\}$, где h_1 — единичный элемент группы направлений кристалла, $\mathbf{a} = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3$ (l_i — целые числа, \mathbf{a}_i — базисные векторы элементарной ячейки).

Пространственные группы являются бесконечными группами, что затрудняет их исследование. Однако группы симметрии кристалла можно рассматривать как конечные группы, если принять выдвинутое Борном²⁴ условие цикличности. Согласно гипотезе Борна, можно полагать, что при достаточно большом числе L трансляций вдоль каждого из векторов $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ кристалл совмещается с самим собой, т. е.

$$\{h_1 | \mathbf{a}_1\}^L = \{h_1 | \mathbf{a}_2\}^L = \{h_1 | \mathbf{a}_3\}^L = \{h_1 | \mathbf{0}\}. \quad (3,1)$$

Из условия цикличности следует, что

$$0 \leq l_1, l_2, l_3 < L. \quad (3,2)$$

Таким образом, подгруппу трансляций можно рассматривать как конечную группу порядка $N = L^3$. Кроме того, так как все трансляции коммутативны, эта группа является абелевой и все ее неприводимые представления одномерны, причем их число также равно N . Описание этих неприводимых представлений удобно проводить в пространстве волновых векторов \mathbf{k} или в обратном пространстве, ортами которого являются векторы

$$\mathbf{b}_i = 2\pi \frac{[\mathbf{a}_k \mathbf{a}_l]}{\mathbf{a}_i \mathbf{a}_k \mathbf{a}_l} \quad (i, k, l = 1, 2, 3). \quad (3,3)$$

Два вектора обратного пространства, отличающиеся друг от друга на целое число базисных векторов \mathbf{b}_i , называются эквивалентными. Совокупность неэквивалентных векторов обратного пространства можно получить, ограничившись зоной Бриллюэна, которая строится следующим образом. Проведем из начала координат векторы во все узлы решетки обратного пространства (т. е. решетки, построенной с помощью векторов $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$) и построим плоскости, перпендикулярные этим векторам и проходящие через их середины. Можно показать, что ограниченная этими плоскостями наименьшая часть пространства, содержащая начало координат, полностью эквивалентна элементарной ячейке, построенной на векторах $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$. Симметричный многогранник, построенный таким путем, называется первой зоной Бриллюэна или просто зоной Бриллюэна. Согласно (2,24) волновые векторы всех плоских волн, распространяющихся в кристалле, оказываются расположенными в первой зоне Бриллюэна; число таких векторов, и соответственно число точек зоны Бриллюэна, равно $N = L^3$. Каждой из указанных точек соответствует неприводимое представление подгруппы трансляций, операторы которого являются просто числами и имеют вид

$$T(\{h_1 | \mathbf{a}\}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{a}} \quad (3,4)$$

и базисные функции

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{a}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{a}}.$$

Обратное пространство имеет простой физический смысл. В системе единиц, в которой $\hbar = 1$, оно совпадает с импульсным пространством квазичастиц кристалла, квазиимпульс которых может принимать лишь ряд N дискретных значений.

*) Совокупность поворотов и отражений в плоскостях симметрии кристалла (собственных и несобственных поворотов) образует группу направлений F , или группу макроскопической симметрии кристалла.

Полная пространственная группа G получается, если добавить к подгруппе трансляций еще $f-1$ элементов вида

$$g_j = \{h_j | \alpha_j\} \quad (j=2, 3, \dots, f);$$

здесь h_j — элементы группы направлений,

$$\alpha_j = p_1 a_1 + p_2 a_2 + p_3 a_3 \quad (0 \leq p_1, p_2, p_3 \leq 1). \quad (3,5)$$

В частном случае, когда все $\alpha_j = 0$, пространственная группа называется синморфной. В этом случае собственные и несобственные повороты в кристалле являются элементами группы симметрии всего кристалла и совмещают не только эквивалентные направления, но и эквивалентные точки. Если же $\alpha_j \neq 0$, то среди элементов группы кристалла имеются винтовые оси или плоскости скольжения.

Теория неприводимых представлений группы направлений F позволяет решить ряд задач, возникающих при исследовании комбинационного рассеяния в кристаллах. Однако часто оказывается необходимым использовать представления всей пространственной группы G . Описание неприводимых представлений пространственных групп дано в ряде работ³⁶⁻⁴². Мы будем основываться на результатах работ^{39, 40}.

Каждое представление τ пространственной группы G характеризуется набором $\{k\}$ векторов из обратного пространства, обладающим тем свойством, что этот набор оказывается инвариантным относительно поворотной части элементов пространственной группы. Таким образом, если $k_i \in \{k\}$, то и $h_j k_i \in \{k\}$ ($j=1, 2, \dots, f$). Указанная совокупность векторов называется звездой представления τ . Звезда $\{k\}$ называется неприводимой, если для любых векторов $k_i, k_j \in \{k\}$ существует поворотный элемент, переводящий k_j в k_i . Неприводимому представлению группы G соответствует неприводимая звезда $\{k\}$.

Каждому вектору k звезды соответствует некоторая подгруппа группы G таких элементов, поворотная часть которых не изменяет вектора k . Совокупность этих элементов называется группой G_k вектора k или «малой» группой. Неприводимые представления группы G_k мы будем обозначать τ_k . Оказывается, что знания этих неприводимых представлений достаточно для нахождения матричных элементов всего неприводимого представления группы G . Более того, для приложений часто нужны характеры неприводимых представлений только группы G_k .

Практически представляет большой интерес группа \hat{G}_k , элементами которой являются поворотные элементы h_j , оставляющие инвариантным (с точностью до вектора обратной решетки) вектор k . При $k=0$ группа \hat{G}_k совпадает с группой направлений F .

Задача построения неприводимых представлений группы G_k удобно решается методом нагруженных представлений группы \hat{G}_k , подробно описанным в^{39, 40}.

3.2. Общая классификация главных колебаний кристаллов

В общей теории малых колебаний главные колебания (т. е. колебания всех частиц с одной и той же частотой) классифицируются по неприводимым представлениям группы симметрии G равновесной конфигурации системы³⁹. Эта классификация осуществляется следующим образом.

Каждый элемент группы симметрии переводит выведенную из положения равновесия систему из одной конфигурации в некоторую, вообще говоря, другую, конфигурацию. Пространство $u_i(\mathbf{r})$ ($i=1, 2, \dots, 3s$, s — число частиц системы, \mathbf{r} — векторы равновесных положений частиц) отклонений частиц системы от положений равновесия называется механическим пространством L_M . При преобразованиях симметрии совокупность отклонений $u_i(\mathbf{r})$ переходит в $\sum_{i'} T_{ii'}(g) u_{i'}(g\mathbf{r})$, где g — элемент группы симметрии системы, $T_{ii'}(g)$ — коэффициенты матрицы, зависящей от элементов группы G .

Если ввести в рассмотрение линейные операторы $T(g)$, определенные равенством

$$T(g) u_i(\mathbf{r}) = \sum_{i'} T_{ii'}(g) u_{i'}(g\mathbf{r}), \quad (3,6)$$

и сопоставить каждому элементу g группы G оператор $T(g)$:

$$g \rightarrow T(g),$$

то получим представление группы G , называемое механическим представлением T_M . Механическое представление T_M является приводимым, и соответственно пространство отклонений L_M также является приводимым.

Основные результаты теоретико-групповой классификации главных колебаний таковы:

1) Каждому главному колебанию ставится в соответствие базисный вектор некоторого пространства L_j , преобразующегося по неприводимому представлению T_j группы G ; при этом L_j является одним из подпространств, на которые разлагается приводимое пространство L_M ; $L_M = \sum L_j$ (знак суммы означает прямую сумму пространств).

2) Все главные колебания, связанные указанным образом с одним и тем же представлением T_j и пространством L_j , имеют одну и ту же частоту. Кроме того, если представление T_j не вещественное, то все главные колебания, соответствующие представлению, комплексно-сопряженному T_j , имеют ту же самую частоту, что и главные колебания, соответствующие T_j . В соответствии с этим, если представление T_j вещественное, то кратность вырождения соответствующей частоты равна размерности пространства L_j ; если же T_j не вещественное, то кратность вырождения этой частоты равна удвоенной размерности пространства.

Из сказанного выше следует, что задача теоретико-групповой классификации главных колебаний решается посредством разложения приводимого механического представления T_M на неприводимые представления T_j и выяснения их вещественности.

В работе Багавантама⁴³ классификация осуществлялась по неприводимым представлениям группы направлений F (это соответствует случаю $k = 0$) и по неприводимым представлениям конечной группы суперъядейки Рамана (см. ниже).

Классификация главных колебаний с учетом всех элементов симметрии кристалла приводится в монографии Г. Я. Любарского³⁹. В работе Пулэ²⁰ рассмотрена классификация колебаний кристалла при $k \neq 0$, однако окончательные формулы этой работы получены только для простейших случаев.

Остановимся на вопросе классификации главных колебаний при $k = 0$ на основе результатов, полученных в³⁹.

Для кристаллов механическим пространством L_M является $3nN$ -мерное пространство отклонений $u_\alpha \begin{pmatrix} 1 \\ \kappa \end{pmatrix}$. Операторы механического представления определяются из соотношения

$$T_M(g) u_\alpha \begin{pmatrix} 1 \\ \kappa \end{pmatrix} = \sum_{\beta} A_{\alpha\beta}(h_j) u_\beta \left[g \begin{pmatrix} 1 \\ \kappa \end{pmatrix} \right], \quad (3.7)$$

где g — элемент группы G , $A_{\alpha\beta}(h_j)$ — коэффициенты матрицы преобразования компонент вектора, $\alpha, \beta = 1, 2, 3$.

Произвольное отклонение $u_\alpha \begin{pmatrix} 1 \\ \kappa \end{pmatrix}$ можно разложить по базисным векторам, преобразующимся по неприводимым представлениям группы трансляций:

$$u_\alpha \begin{pmatrix} 1 \\ \kappa \end{pmatrix} = \sum_k \frac{1}{\sqrt{m_\kappa N}} u_\alpha^{(0)} \begin{pmatrix} k \\ \kappa \end{pmatrix} e^{ikl} = \sum_k u_\alpha \begin{pmatrix} k \\ \kappa \end{pmatrix}, \quad (3.8)$$

где m_κ — масса соответствующего атома.

Разложение (3.8) показывает, что звездой представления T_M является приводимая звезда $\{k\}$, неприводимые составляющие которой представлены всеми неприводимыми звездами первой зоны Бриллюэна. Из (3.8) можно заключить также, что механическое пространство L_M можно разложить на N подпространств L_k , каждое из которых инвариантно относительно группы G_k вектора k («малой» группы), но неинвариантно относительно всех элементов группы G . Каждый вектор из L_k под действием оператора $T_M(g)$ переходит в векторы из этого же пространства. Поэтому в пространстве L_k можно определить операторы $\tau_k(g)$ с помощью соотношений

$$\tau_k(g) u_\alpha \begin{pmatrix} k \\ 1 \\ \kappa \end{pmatrix} = T(g) u_\alpha \begin{pmatrix} k \\ 1 \\ \kappa \end{pmatrix}.$$

Мы будем говорить, что оператор $T_M(g)$ индуцирует в инвариантном подпространстве L_k оператор $\tau_k(g)$ (см. ³⁹). Представление $\tau_k(g)$ является приводимым представлением группы G_k . Для его разложения на неприводимые составляющие необходимо вычислить

характеры $\chi_{\mathbf{k}}(g)$ этого представления. Согласно ²¹, они находятся из общей формулы

$$\chi_{\mathbf{k}}(\{h_j | \mathbf{a}\}) = (\pm 1 + 2 \cos \varphi) \left[\sum_{\mathbf{x}} \delta(\mathbf{x}) e^{i\mathbf{k}_0 \mathbf{x}} \right] e^{i\mathbf{k} \mathbf{a}}, \quad (3,9)$$

где знаки выбираются в соответствии с тем, является поворот собственным или несобственным; суммирование проводится по всем неэквивалентным атомам элементарной ячейки, $\mathbf{a} = \mathbf{a}_j + \mathbf{a}$; символ $\delta(\mathbf{x})$ определяется следующим образом: $\delta(\mathbf{x}) = 1$, если атом остается на месте с точностью до чистой трансляции, и $\delta(\mathbf{x}) = 0$, если неэквивалентные одинаковые атомы меняются местами; $\mathbf{k}_0 = h_j^{-1} \mathbf{k} - \mathbf{k}$ (вектор \mathbf{k}_0 равен вектору обратного пространства или равен нулю, так как $\{h_j | \mathbf{a}\} \in G_{\mathbf{k}}$). Если $\mathbf{k}_0 = 0$, что, в частности, выполняется для всех точек, находящихся внутри зоны Бриллюэна, то формула (3,5) принимает более простой вид, совпадающий с соответствующим результатом работы ²⁰:

$$\chi_{\mathbf{k}}(\{h_j | \mathbf{a}\}) = (\pm 1 + 2 \cos \varphi) n_0 e^{i\mathbf{k} \mathbf{a}}, \quad (3,10)$$

где n_0 — число неэквивалентных атомов внутри элементарной ячейки, оставшихся на месте с точностью до чистой трансляции в результате преобразования симметрии.

Общая формула (3,9) позволяет удобно переходить к характерам нагруженного представления $\hat{\tau}_{\mathbf{k}}(h_j)$ группы $\hat{G}_{\mathbf{k}}$ (точечной группы вектора \mathbf{k}):

$$\hat{\chi}_{\mathbf{k}}(h_j) = \chi_{\mathbf{k}}(\{h_j | \mathbf{a}\}) e^{-i\mathbf{k} \mathbf{a}} = (\pm 1 + 2 \cos \varphi) \left(\sum_{\mathbf{x}} \delta(\mathbf{x}) e^{i\mathbf{k}_0 \mathbf{x}} \right). \quad (3,11)$$

Для числа n_p неприводимых нагруженных представлений с характером $\hat{\chi}^p(h_j)$, содержащихся в приводимом представлении $\hat{\tau}_{\mathbf{k}}(h_j)$, с учетом нагрузки получаем

$$n_p = \frac{1}{f'} \sum_{h_j \in \hat{G}_{\mathbf{k}}} \hat{\chi}_{\mathbf{k}}(h_j) \overline{\hat{\chi}^p(h_j)} e^{i(\mathbf{k} - h_j \mathbf{k}, \mathbf{a})}, \quad (3,12)$$

где $\hat{\chi}_{\mathbf{k}}(h_j)$ находим из (3,11), f' — число элементов группы $\hat{G}_{\mathbf{k}}$.

Рассмотрим несколько подробнее конечную формулу (3,12). Если волновой вектор \mathbf{k} находится внутри зоны Бриллюэна, то $\mathbf{k} - h_j \mathbf{k} = 0$ (нагруженные представления не отличаются от обычных представлений точечной группы $\hat{G}_{\mathbf{k}}$) и (3,12) принимает вид

$$n_p = \frac{1}{f'} \sum_{h_j \in \hat{G}_{\mathbf{k}}} (\pm 1 + 2 \cos \varphi) n_0 \overline{\chi^p(h_j)}, \quad (3,13)$$

где $\chi^p(h_j)$ — характер обычного представления точечной группы $\hat{G}_{\mathbf{k}}$.

В частном случае $\mathbf{k} = 0$ (3,13) упрощается:

$$n_p = \frac{1}{f} \sum_{h_j \in F} (\pm 1 + 2 \cos \varphi) n_0 \overline{\chi^p(h_j)}, \quad (3,14)$$

где F — группа направлений кристалла, f — число элементов этой группы.

Формула (3,14) совпадает с аналогичным результатом работ ^{43, 44}, в которых классификация колебаний кристалла осуществлялась по неприводимым представлениям точечной группы F направлений кристалла. Отсюда можно заключить, что классификация колебаний кристалла по неприводимым представлениям группы является классификацией фононов с $\mathbf{k} = 0$.

После того как найдены неприводимые представления $\tau_{\mathbf{k}}^p$ группы $G_{\mathbf{k}}$, входящие в приводимое представление $\tau_{\mathbf{k}}$, для построения неприводимых представлений всей пространственной группы, входящих в T_M , следует объединить все представления, относящиеся к одной и той же неприводимой звезде $\{\mathbf{k}\}$, в соответствии с известным методом ³⁹ построения неприводимых представлений пространственной группы. Каждому главному колебанию кристалла соответствует полученное этим путем неприводимое представление $\tau_{\{\mathbf{k}\}}^p$.

Теперь остается выяснить вопрос о вещественности неприводимых представлений $\tau_{\{\mathbf{k}\}}^p$, по которым преобразуются пространство $L_{\{\mathbf{k}\}}^p$. Решение этого вопроса легко

осуществляется с помощью критерия вещественности ^{39, 45}

$$\frac{1}{f'} \sum_{h, \mathbf{k} = -\mathbf{k}} \chi_{\mathbf{k}}(g^2) = \begin{cases} 1, & \text{если } \tau_{\{\mathbf{k}\}}^p \text{ вещественно,} \\ 0 \text{ или } -1, & \text{если } \tau_{\{\mathbf{k}\}}^p \text{ не вещественно.} \end{cases} \quad (3,15)$$

Суммирование проводится по всем элементам точечной группы F , для которых выполняется соотношение $h_j \mathbf{k} = -\mathbf{k}$, где \mathbf{k} — какой-либо вектор звезды $\{\mathbf{k}\}$.

Кратность вырождения главного колебания равна размерности соответствующего пространства $L_{\{\mathbf{k}\}}^p$, если представление $\tau_{\{\mathbf{k}\}}^p$ вещественно, и равна удвоенной размерности этого пространства, если представление $\tau_{\{\mathbf{k}\}}^p$ не вещественно. Физически это означает, что все дискретные плоские волны, соответствующие главным колебаниям кристалла, характеризующиеся поляризацией, задаваемой индексом ρ , и направлением распространения \mathbf{k} , соответствуют одной и той же частоте колебаний.

Отметим, что классификация колебательных уровней, соответствующая возбуждениям с $\mathbf{k} = 0$, была в большинстве случаев достаточна на первой стадии экспериментов по КР, когда исследовался спектр $\omega_i(0)$ для различных оптических ветвей.

Классификация колебательных уровней для произвольных волновых векторов необходима при изучении спектров второго порядка.

3.3. Классификация колебаний в кристаллах, содержащих сложные атомные группы

Общая теория, описанная выше, позволяет осуществить классификацию главных колебаний кристалла при любом числе неэквивалентных атомов в элементарной ячейке. Однако часто оказывается, что в связи с характером сил, действующих между частицами, целесообразно выделить отдельные группы атомов, которые могут рассматриваться как новые структурные единицы кристалла. Такими группами могут быть сложные ионы, а в молекулярных кристаллах — отдельные молекулы. При этом нормальные колебания можно подразделить на внешние и внутренние. Внешние колебания — это колебания групп частиц друг относительно друга. Внутренние колебания — это колебания точечных частиц внутри указанных групп.

Векторы отклонений от равновесных положений частиц внутренних колебаний характеризуют отклонения атомов внутри групп. Векторы отклонений внешних колебаний являются трехмерными, если рассматриваемую группу можно считать точкой, и шестимерными, если эту группу рассматривать как твердое тело с шестью степенями свободы.

Следующим шагом является подразделение внешних колебаний на колебания трансляционного типа и колебания ориентационного типа, или вращательные качания. Отметим, что такое подразделение колебаний, если оно физически оправдано, приводит к соответствующему разбиению приводимых пространств $L_{\mathbf{k}}$, однако возможность указанного разбиения может оказаться несправедливой для пространств $L_{\mathbf{k}}$, соответствующих некоторым значениям векторов \mathbf{k} . Практически указанное разбиение оказывается важным лишь для главных колебаний с $\mathbf{k} = 0$. Формулы для характеров соответствующих представлений приведены в табл. I.

Таблица I

| Исследуемый объект | Название представления | Формулы для характеров *) |
|--|---|---|
| В элементарной ячейке содержится n точечных частиц | Механическое представление $\tau_{\mathbf{k}}$, \mathbf{k} принадлежит первой зоне Бриллюэна | $\chi(h) = n_0 (\pm 1 + 2 \cos \varphi)$ |
| | Колебательное представление, $\mathbf{k} = 0$ | $\chi(h) = (n_0 - 1) (\pm 1 + 2 \cos \varphi)$ |
| В элементарной ячейке содержится n точечных | Представление внешних колебаний (без акустических) | $\chi(C_{\varphi}) = (2m_0 - 1) (1 + 2 \cos \varphi)$, $\chi(S_{\varphi}) = 1 - 2 \cos \varphi$ |

*) n_0, m_0, p_0 — числа частиц, оставшихся неподвижными с точностью до трансляции на вектор прямой решетки.

Продолжение табл. I

| Изучаемый объект | Название представления | Формулы для характеров |
|--|---|---|
| частиц, внешние колебания осуществляются m группами | Представление внутренних колебаний | $\chi(C_\varphi) = (n_0 - 2m_0)(1 + 2 \cos \varphi)$ $\chi(S_\varphi) = n_0(-1 + 2 \cos \varphi)$ |
| | Трансляционно-колебательное представление | $\chi(C_\varphi) = (m_0 - 1)(1 + 2 \cos \varphi)$, $\chi(S_\varphi) = (m_0 - 1)(-1 + 2 \cos \varphi)$ |
| | Поворотно-колебательное представление | $\chi(C_\varphi) = m_0(1 + 2 \cos \varphi)$, $\chi(S_\varphi) = m_0(1 - 2 \cos \varphi)$ |
| В элементарной ячейке содержится n точечных частиц, внешние колебания осуществляются m асимметричными группами и p точечными частицами | Внешне-колебательное представление | $\chi(C_\varphi) = (2m_0 + p_0 - 1)(1 + 2 \cos \varphi)$, $\chi(S_\varphi) = (p_0 - 1)(-1 + 2 \cos \varphi)$ |
| | Трансляционно-колебательное представление | $\chi(C_\varphi) = (p_0 + m_0 - 1)(1 + 2 \cos \varphi)$, $\chi(S_\varphi) = (p_0 + m_0 - 1)(-1 + 2 \cos \varphi)$ |
| | Поворотно-колебательное представление | $\chi(C_\varphi) = m_0(1 + 2 \cos \varphi)$, $\chi(S_\varphi) = m_0(1 - 2 \cos \varphi)$ |
| | Внутренне-колебательное представление | $\chi(C_\varphi) = (n_0 - p_0 - 2m_0)(1 + 2 \cos \varphi)$, $\chi(S_\varphi) = (n_0 - p_0)(-1 + 2 \cos \varphi)$ |

Классификация рамановских нормальных колебаний методом теории групп осуществлялась в ряде работ ⁴⁶⁻⁴⁸. При этом обычно классификация осуществлялась в два этапа. Сначала классифицируются $3n$ нормальных колебаний, соответствующих $\alpha = \beta = \gamma = 1$. Для этого рассматриваются неэквивалентные атомы одной элементарной ячейки; группой симметрии системы считается фактор-группа группы G (т. е. группа направлений кристалла), и выводятся формулы для характеров механического и других представлений ⁴⁹, совпадающих с соответствующими результатами табл. I для $k = 0$.

Классификация всех рамановских нормальных колебаний осуществляется при рассмотрении 8 смежных элементарных ячеек (так называемой суперъячейки) и использовании в качестве группы симметрии группы направлений кристалла, дополненной теми трансляциями, которые переводят соседние эквивалентные атомы друг в друга. Например, для алмаза такая группа симметрии содержит 384 элемента (из них только 48 элементов принадлежат группе направлений кристалла). Формулы для характеров механического представления такие же, как в табл. I, с учетом числа всех атомов, находящихся в суперъячейке.

Обсуждение экспериментальных данных по комбинационному рассеянию света в кристаллах с точки зрения теории Рамана будет дано в последующих разделах.

Отметим, что теоретико-групповая классификация полярных колебаний при $k = 0$ с использованием формул табл. I оказывается несправедливой, поскольку механическая система не является независимой, а сильно взаимодействует с электромагнитным полем.

3.4. Пример применения теоретико-групповой классификации колебаний решетки

Примеры применения теоретико-групповой классификации колебательных уровней, соответствующих $k = 0$, подробно описаны в литературе ^{43, 48}. Поэтому мы остановимся лишь на классификации колебательных уровней в общем случае (при любом k). Рассмотрим кристаллы типа ZnS (кубической модификации). Кристалл ZnS относится к группе симметрии T_d^2 .

На рис. 5 изображены элементарная ячейка кристалла ZnS и зона Бриллюэна. Если 2τ — длина ребра кубика, то векторы элементарных трансляций имеют координаты

$$a_1 = \tau(0, 1, 1), \quad a_2 = \tau(1, 0, 1), \quad a_3 = \tau(1, 1, 0).$$

Векторы обратной решетки:

$$b_1 = \frac{\pi}{\tau}(-1, 1, 1), \quad b_2 = \frac{\pi}{\tau}(1, -1, 1), \quad b_3 = \frac{\pi}{\tau}(1, 1, -1).$$

Векторы основных точек зоны Бриллюэна имеют вид (см. 30, 40)

$$\mathbf{k}_2 = \mu (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2) + \mu_3 \mathbf{b}_3 = \frac{\pi}{\tau} (\mu_3, \mu_3, (2\mu - \mu_3)),$$

$$\mathbf{k}_5 = \mu (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3) = \frac{\pi}{\tau} (\mu, \mu, \mu),$$

$$\mathbf{k}_6 = \mu (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2) = \frac{\pi}{\tau} (0, 0, 2\mu),$$

$$\mathbf{k}_7 = \frac{1}{2} (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_3) + \mu (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2) = \frac{\pi}{\tau} (0, 1, 2\mu),$$

$$\mathbf{k}_8 = \frac{1}{4} (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2) + \frac{1}{2} (\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3) = \frac{\pi}{\tau} \left(1, 0, \frac{1}{2} \right),$$

$$\mathbf{k}_9 = \frac{1}{2} (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3) = \frac{\pi}{\tau} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right),$$

$$\mathbf{k}_{10} = \frac{1}{2} (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2) = \frac{\pi}{\tau} (0, 0, 1),$$

$$\mathbf{k}_{11} = 0 = \frac{\pi}{\tau} (0, 0, 0).$$

Они характеризуются различными группами $G_{\mathbf{k}}$. Применяя элементы группы F кристалла к векторам \mathbf{k} , получаем все неприводимые звезды группы G . Характеры представлений $\hat{\tau}_{\mathbf{k}}(h_j)$, соответствующих указанным векторам, находятся с помощью

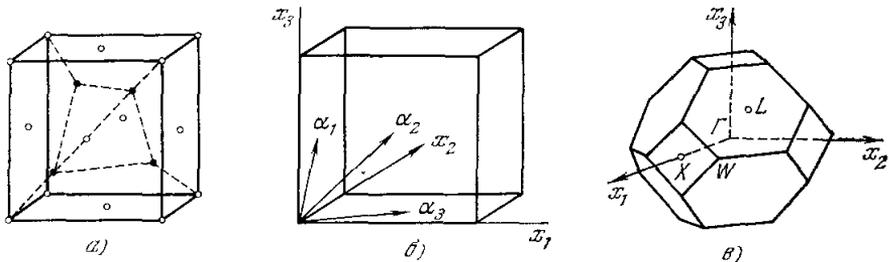


Рис. 5. Кристаллическая решетка ZnS (кубическая модификация).
а, б) Элементарная ячейка; в) зона Бриллюэна.

формулы (3,11). Используя соотношение (3,12), разлагаем приводимые представления $\hat{\tau}_{\mathbf{k}}(h_j)$ на неприводимые. Результаты для всех перечисленных выше векторов приведены в табл. II.

Т а б л и ц а II

| Вектор $\mathbf{k}_2 = \mu(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2) + \mu_3 \mathbf{b}_3$ | | | Вектор $\mathbf{k}_7 = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_3) + \mu(\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$ | | |
|---|-----|----------|---|-----|-------|
| $\hat{G}_{\mathbf{k}}$ | E | σ | $\hat{G}_{\mathbf{k}}$ | E | C_2 |
| $\hat{\chi}_{\mathbf{k}}^{(1)}$ | 1 | 1 | $\hat{\chi}_{\mathbf{k}}^{(1)}$ | 1 | 1 |
| $\hat{\chi}_{\mathbf{k}}^{(2)}$ | 1 | -1 | $\hat{\chi}_{\mathbf{k}}^{(2)}$ | 1 | -1 |
| $\hat{\chi}_{\mathbf{k}}$ | 6 | 2 | $\hat{\chi}_{\mathbf{k}}$ | 6 | -2 |
| $\tau_{\mathbf{k}} = 4\tau_{\mathbf{k}}^{(1)} + 2\tau_{\mathbf{k}}^{(2)}$ | | | $\tau_{\mathbf{k}} = 2\tau_{\mathbf{k}}^{(1)} + 4\tau_{\mathbf{k}}^{(2)}$ | | |

Продолжение табл. II

| Векторы $k_5 = \mu(b_1 + b_2 + b_3)$, $k_9 = \frac{1}{2}(b_1 + b_2 + b_3)$ (L) | | | | Вектор $k_8 = \frac{1}{4}(b_1 + b_2) + \frac{1}{2}(b_2 + b_3)$ (W) | | | | | | | |
|--|---|---------------|-----------|--|-------------|--------------------------|-------|----------------|--------|-----------|----------------|
| \hat{G}_k | E | $C_3^{\pm 1}$ | 3σ | \hat{G}_k | E | C_2 | S_4 | S_4^3 | | | |
| $\hat{\chi}^{(1)}$ | 1 | 1 | 1 | $\hat{\chi}^{(1)}$ | 1 | 1 | 1 | 1 | | | |
| $\hat{\chi}^{(2)}$ | 1 | 1 | -1 | $\hat{\chi}^{(2)}$ | 1 | -1 | | | | | |
| $\hat{\chi}^{(3)}$ | 2 | -1 | 0 | $\hat{\chi}^{(3)}$ | 1 | 1 | -1 | -1 | | | |
| $\hat{\chi}_k$ | 6 | 0 | 2 | $\hat{\chi}^{(4)}$ | 1 | -1 | | | | | |
| | | | | $\hat{\chi}_k$ | 6 | -2 | -2 | -2 | | | |
| $\tau_k = 2\tau_k^{(1)} + 2\tau_k^{(3)}$ | | | | $\tau_k = \tau_k^{(1)} + 2\tau_k + 2\tau_k^{(3)} + \tau_k^{(4)}$ | | | | | | | |
| Векторы $k_6 = \mu(b_1 + b_2)$, $k_{10} = \frac{1}{2}(b_1 + b_2)$ (X) | | | | | | Вектор $k_{11} = 0$ (I) | | | | | |
| \hat{G}_k | E | C_2 | $2S_4$ | $2C_2'$ | $2\sigma_d$ | \hat{G}_k | E | $4C_3^{\pm 1}$ | $3C_2$ | 6σ | $3S_4^{\pm 1}$ |
| $\hat{\chi}^{(1)}$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | $\hat{\chi}^{(1)}$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| $\hat{\chi}^{(2)}$ | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | $\hat{\chi}^{(2)}$ | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| $\hat{\chi}^{(3)}$ | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | $\hat{\chi}^{(3)}$ | 2 | -1 | 2 | 0 | 0 |
| $\hat{\chi}^{(4)}$ | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | $\hat{\chi}^{(4)}$ | 3 | 0 | -1 | -1 | 1 |
| $\hat{\chi}^{(5)}$ | 2 | 0 | -2 | 0 | 0 | $\hat{\chi}^{(5)}$ | 3 | 0 | -1 | 1 | -1 |
| $\hat{\chi}_k$ | 6 | -2 | -2 | 2 | 2 | $\hat{\chi}_k$ | 6 | 0 | -2 | 2 | -2 |
| $\tau_k = \tau_k^{(1)} + 2\tau_k^{(5)} + \tau_k^{(4)}$ | | | | | | $\tau_k = 2\tau_k^{(5)}$ | | | | | |

Соответственно представление T_M состоит из совокупности следующих неприводимых представлений:

$$\begin{aligned}
 & 3\tau_{\{k_2\}}^{(1)} + 3\tau_{\{k_2\}}^{(2)}, \quad \tau_{\{k_5\}}^{(1)} + \tau_{\{k_5\}}^{(2)} + 2\tau_{\{k_5\}}^{(3)}, \\
 & \tau_{\{k_6\}}^{(1)} + 2\tau_{\{k_6\}}^{(5)} + \tau_{\{k_6\}}^{(4)}, \quad 3\tau_{\{k_7\}}^{(1)} + 3\tau_{\{k_7\}}^{(2)}, \\
 & 2\tau_{\{k_8\}}^{(2)} + 2\tau_{\{k_8\}}^{(3)} + 2\tau_{\{k_8\}}^{(4)}, \quad \tau_{\{k_9\}}^{(1)} + \tau_{\{k_9\}}^{(2)} + 2\tau_{\{k_9\}}^{(3)}, \\
 & \tau_{\{k_{10}\}}^{(1)} + 2\tau_{\{k_{10}\}}^{(5)} + \tau_{\{k_{10}\}}^{(4)}, \quad 2\tau_{\{k_{11}\}}^{(3)}.
 \end{aligned}$$

Нумерация неприводимых представлений $\tau_{\{k\}}^{(p)}$ проводится в соответствии с нумерацией нагруженных представлений $\hat{\tau}^{(p)}$ группы T_d^2 , приведенных в 40.

Применяя критерий (3.15), можно выснить вещественность этих представлений. Аналогичные вычисления были выполнены в работе Пулэ²⁰ для четырех точек зоны Бриллюэна: Γ (k_{11}), X (k_{10}), L (k_9), W (k_8). Общие формулы (3.11), (3.12) дают возможность осуществить подобную классификацию также для кристаллов несимметричной группы симметрии в любой точке зоны Бриллюэна.

В дальнейшем мы рассмотрим еще несколько примеров теоретико-групповой классификации главных колебаний в некоторых кристаллах при обсуждении результатов КР в этих кристаллах.

4. КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ ПЕРВОГО ПОРЯДКА В КРИСТАЛЛАХ

4.1. Теория интенсивности КР в кристаллах

Вычисление интенсивности рассеянного света является одной из основных задач теории КР света. При решении этой задачи возникли различные методы рассмотрения КР света.

Одним из первых исследований по теории КР в кристаллах явилась работа Тамма⁵⁰. В этой работе КР света рассматривается как результат взаимодействия нормальных колебаний, соответствующих электромагнитным волнам, с механическими нормальными колебаниями кристаллической решетки — фононами. Формально такие процессы возникают при включении в гамильтониан системы, состоящей из электронов, ядер и поля излучения, наряду с квадратичными также слагаемых третьего и более высоких порядков по амплитудам кристаллических колебаний.

Несмотря на общий подход к проблеме, теория Тамма, по существу, оставалась полуфеноменологической, так как в ней оставались неизвестными явные выражения констант ангармоничности кристалла. Развитие микроскопической теории для молекулярных кристаллов и конкретное вычисление коэффициентов ангармоничности было выполнено в работах Л. Н. Овандера⁵¹. В этих работах из гамильтониана молекулярного кристалла методом канонического преобразования третьего порядка при условии, что взаимодействие между молекулами кристалла достаточно мало, получено

$$H = H^{(2)} + H^{(3)}, \quad (4,1)$$

где

$$H^{(2)} = \sum_{\rho, \mathbf{k}} E_{\rho}(\mathbf{k}) \xi_{\rho}^{+}(\mathbf{k}) \xi_{\rho}(\mathbf{k}), \quad (4,2)$$

$$H^{(3)} = \sum_{\rho_1 \rho_2 \rho_3} Q_{\rho_1 \rho_2 \rho_3}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) \xi_{\rho_1}(\mathbf{k}_1) \xi_{\rho_2}(\mathbf{k}_2) \xi_{\rho_3}^{+}(\mathbf{k}_3) + \text{к.-с.}; \quad (4,3)$$

здесь операторы $\xi_{\rho}^{+}(\mathbf{k})$, $\xi_{\rho}(\mathbf{k})$ являются бозе-операторами рождения и уничтожения квазичастиц кристалла, ρ — индекс поляризации, \mathbf{k} — волновой вектор, $Q_{\rho_1 \rho_2 \rho_3}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)$ — коэффициенты ангармоничности. Гамильтониан системы с учетом членов второго порядка рассматривается как нулевое приближение; он дает энергетический спектр квазичастиц кристалла, подчиняющихся статистике Бозе, т. е. спектр экситонов. Учет членов третьего порядка проводится на основе теории возмущений. Эти слагаемые приводят к процессам с одновременным участием трех квазичастиц (распад одной квазичастицы на две другие и обратный процесс).

Рассмотрим с этой точки зрения КР света. Пусть падающий фотон возбуждающего излучения характеризуется индексами (ρ_0, \mathbf{k}_0) , фотон, участвующий в процессе КР, — индексами (ρ, \mathbf{k}) и рассеянный фотон — индексами (ρ', \mathbf{k}') для стоксова КР и (ρ'', \mathbf{k}'') для антистоксова КР. Соответствующие константы в (4,3) имеют вид $Q_{\rho' \rho \rho_0}(\mathbf{k}', \mathbf{k})$ и $Q_{\rho_0 \rho \rho''}(\mathbf{k}_0, \mathbf{k})$. Увеличение со временем числа квазичастиц для рассматриваемых процессов в первом порядке теории возмущений определяется выражениями

$$\frac{dn(\rho', \mathbf{k}')}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\rho_0 \rho} |Q_{\rho' \rho \rho_0}(\mathbf{k}', \mathbf{k})|^2 n(\rho_0, \mathbf{k}_0) \times \\ \times [n(\rho', \mathbf{k}') + 1] [n(\rho, \mathbf{k}) + 1] \delta\{E(\rho_0, \mathbf{k}_0) - E(\rho', \mathbf{k}')\}, \quad (4,4)$$

$$\frac{dn(\rho'', \mathbf{k}'')}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\rho_0 \rho} |Q_{\rho_0 \rho \rho''}(\mathbf{k}_0, \mathbf{k})|^2 n(\rho_0, \mathbf{k}_0) n(\rho, \mathbf{k}) \times \\ \times [n(\rho'', \mathbf{k}'') + 1] \delta\{E(\rho_0, \mathbf{k}_0) + E(\rho, \mathbf{k}) - E(\rho'', \mathbf{k}'')\}; \quad (4,5)$$

здесь $n(\rho_0, \mathbf{k}_0)$, $n(\rho, \mathbf{k})$, $n(\rho', \mathbf{k}')$, $n(\rho'', \mathbf{k}'')$ — числа квазичастиц возбуждающего света, фононов стоксова и антистоксова рассеянного света соответственно.

Явный вид коэффициентов ангармоничности оказывается очень громоздким, и мы не будем их выписывать. Интенсивность рассеянного света пропорциональна вероятности указанных процессов. Выражения для интенсивности рассеянного света, полученные в ⁵¹, имеют сложный вид, и мы их выписывать не будем. Распространение экситонной теории на случай полупроводниковых кристаллов выполнено в ⁵².

Существенной особенностью теории ⁵² является то, что взаимодействие электромагнитного излучения с электронной и колебательной подсистемами не предполагается малым. Это дает возможность исследовать КР в условиях, когда частота падающего света близка к полосе экситонного поглощения.

Другой подход к явлению КР основан на малости возмущения электронной подсистемы кристалла электромагнитным полем излучения. Непосредственное взаимодействие света с колебаниями ядер вообще не учитывается вследствие большой массы ядер. Однако предполагается, что колебания решетки могут взаимодействовать со светом косвенно, через электронную подсистему. Решение задачи КР света в указанных предположениях подробно рассмотрено в работах ²⁴, ⁵³, ⁵⁴. Рассматривая кристалл как «гигантскую молекулу», можно показать, что интенсивность комбинационного рассеяния с поляризацией σ равна

$$I_{\text{КР}}(\omega') = \frac{I_0 \omega'^4}{4\pi c^3} |\beta_{\rho\sigma}|^2, \quad (4,6)$$

где ρ , σ — индексы осей x , y , z неподвижной системы координат, в которой производится наблюдение рассеянного света, I_0 — интенсивность возбуждающей линии с поляризацией ρ , ω' — частота рассеянного излучения. Если выполнены условия применимости теории поляризуемости, то тензор рассеяния $\beta_{\rho\sigma}$ равен матричному элементу перехода между основным и возбужденным колебательными уровнями тензора $\alpha_{\rho\sigma}$ поляризуемости кристалла, явный вид которого получен на основе микроскопической теории в указанных работах.

Одним из недостатков описанных выше методов, в которых процесс КР рассматривается во втором порядке теории возмущений, является то, что собственные функции невозмущенной электронной подсистемы относятся к неравновесной конфигурации ядер. Конкретный вид таких функций остается неизвестным, поэтому оценки матричных элементов, входящих в выражения для тензора рассеяния, оказываются невозможными. Более естественно использовать в качестве невозмущенных функций электронной подсистемы функции, относящиеся к равновесной конфигурации ядер, а влияние колебаний ядер учитывать путем введения дополнительного возмущения, обусловленного взаимодействием электронов и фононов. Впервые описание комбинационного рассеяния подобным образом было осуществлено И. И. Собельманом ⁵⁵. Детальное развитие указанного метода для простых кристаллов проведено в работах ⁵⁶, ⁵⁷.

В данном методе вероятность КР отлична от нуля только в третьем порядке теории возмущений. Вероятность стоксова КР в единицу времени определяется выражением

$$w_{\text{КР}} = \frac{2\pi}{\hbar^6} \sum_{\mathbf{k}_0 \mathbf{k}'} \left| \sum_{a, b} \frac{\langle n_0 - 1, 1; n + 1; 0 | v | a \rangle \langle a | v | b \rangle \langle b | v | n_0, 0; n; 0 \rangle}{(\omega_a - \omega_0)(\omega_b - \omega_0)} \right|^2; \quad (4,7)$$

здесь a , b — индексы промежуточных состояний всей системы, \mathbf{k}_0 , \mathbf{k}' — волновые векторы падающего и рассеянного света, $v = H_{\text{изл}} + H_{\text{реш}}$ —

оператор возмущения, состоящий из возмущения электронной подсистемы полем излучения и полем фононов. Несмотря на громоздкость выражения (4,7), именно этим путем удалось получить конкретные оценки сечения рассеяния в случае простых кристаллов, так как значения констант электрон-фотонного и электрон-фононного взаимодействий известны для некоторых кристаллов.

Данные прямых измерений величины абсолютного сечения КР света в кристаллах имеются в настоящее время для очень небольшого числа кристаллов⁵⁸⁻⁶⁰.

4.2. Правила отбора в спектрах КР первого порядка

Согласно общей теории⁶¹, матричный элемент $(f_\lambda)_{ik}$ некоторого оператора f_λ отличен от нуля только при условии, что произведение представлений $\Gamma^{i*} \times \Gamma^\lambda \times \Gamma^k$ содержит единичное, т. е.

$$\Gamma^{i*} \times \Gamma^\lambda \times \Gamma^k \supset A, \quad (4,8)$$

где Γ^i — представление группы симметрии квантовой системы, по которому преобразуется волновая функция начального состояния, Γ^k — представление, по которому преобразуется волновая функция конечного состояния (начальное и конечное состояния предполагаются различными), Γ^λ — представление, по которому преобразуется оператор f_λ , A — единичное представление. В случае КР оператором f_λ является в приближении теории поляризуемости симметричный тензор второго ранга $\alpha_{\rho\sigma}$, компоненты которого преобразуются по приводимому представлению $[V]^2$ группы направлений кристалла. Как указывалось, для процесса КР первого порядка переход осуществляется между длинноволновыми колебательными уровнями, которые приблизительно классифицируются по неприводимым представлениям точечной группы F кристалла. Таким образом, для выяснения правил отбора в спектрах КР первого порядка достаточно знания неприводимых представлений группы F .

Рассмотрим стоксово КР (в случае антистоксова КР рассмотрение аналогичное). При этом начальное состояние является основным и соответствует единичному представлению. Поэтому (4,8) принимает вид

$$[V]^2 \times \Gamma^k \supset A. \quad (4,9)$$

В соответствии с общей теорией представлений³⁹ это эквивалентно

$$[V]^2 \supset \Gamma^k, \quad (4,10)$$

т. е. КР оказывается разрешенным для перехода $A \rightarrow \Gamma^k$, если представление $[V]^2$ содержит хотя бы одно неприводимое представление Γ^k . Разложение представления $[V]^2$ на неприводимые составляющие можно осуществить, используя соотношение

$$n_{\Gamma^k} = \frac{1}{f} \sum_h \chi^{[V]^2}(h) \chi^{\Gamma^k}(h). \quad (4,11)$$

где $\chi^{[V]^2}(h) = 2 \cos \varphi (\pm 1 \pm 2 \cos \varphi)$, φ — угол поворота, знаки выбираются в соответствии с тем, является поворот собственным или несобственным, $\chi^{\Gamma^k}(h)$ — характеры неприводимых представлений группы F .

Если $n_{\Gamma^k} \neq 0$, то компоненты тензора поляризуемости, преобразующиеся по этому представлению, также отличны от нуля. Пользуясь (4,11), легко выяснить, какие компоненты тензора КР отличны от нуля для данного кристалла. Результаты для важнейших кристаллических классов представлены в табл. III. Против каждого кристаллического класса

РЕФЕРАТЫ ПУБЛИКУЕМЫХ СТАТЕЙ

523.038

Когерентные механизмы радиоизлучения и магнитные модели пульсаров.
Гинзбург В. Л., Желсзняков В. В., Зайцев В. В. «Успехи физических наук», 1969 г., т. 98, вып. 2, 201—235.

Статья посвящена в первую очередь вопросу о моделях и механизме радиоизлучения пульсаров, поляризации этого излучения и т. п. Для удобства и полноты картины приводятся также краткая сводка данных о пульсарах. Помимо введения и заключения, статья состоит из следующих разделов:

Некоторые сведения о пульсарах.

Пульсары как астрофизические объекты.

Когерентные механизмы радиоизлучения пульсаров.

Модели пульсаров: магнитные пульсирующие белые карлики и нейтронные звезды.

О поляризации радиоизлучения пульсаров.

Синтетические модели пульсаров: магнитные пульсирующие и вращающиеся нейтронные звезды.

Таблиц 1, иллюстраций 8, библиографических ссылок 68.

535.375

Комбинационное рассеяние света в кристаллах. Горелик В. С., Суцкин М. М. «Успехи физических наук», 1969 г., т. 98, вып. 2, 237—294.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) света в кристаллах позволяют получать ценную информацию о динамике кристаллической решетки. В работе дан обзор последних достижений в этой области. Подробно описываются и сравниваются две концепции в теории динамики кристаллической решетки, развитые Борном и Раманом. Метод Борна основан на циклических граничных условиях на границах основного объема кристалла, в то время как Раман исходит из предпосылки, что нормальные колебания частиц кристалла не следует отождествлять со всеми возможными движениями, следующими из циклических условий. При этом в работе описываются колебания одномерной и трехмерной решеток, полярные колебания и колебания отдельных молекул или групп атомов в кристаллах. Вопросы колебаний в кристаллах различных типов подробно освещены с точки зрения теории симметрии кристаллической решетки; общие выводы теории иллюстрируются рядом примеров. Затем в работе устанавливается связь спектров КР с колебаниями кристаллической решетки. Дана современная теория интенсивности линий КР в спектрах первого и второго порядков. На основе общей теории устанавливаются правила отбора в спектрах КР, иллюстрируемые рядом конкретных примеров кристаллов простейшего типа. Рассмотрены особенности рассеяния света в молекулярных и пьезоэлектрических кристаллах и вблизи точек фазовых переходов. Освещены последние достижения в области КР, связанные с использованием лазерных источников света, позволивших наблюдать КР с участием квазичастиц кристалла, отличных от фононов (плазмоны, спиновые волны и т. д.).

Таблиц 11, иллюстраций 16, библиографических ссылок 165.

ВНИМАНИЮ ЧИТАТЕЛЕЙ!

В сентябрьском выпуске журнала «Успехи физических наук» (том 99, вып. 1) предполагается опубликовать статьи:

МОНОГРАФИЧЕСКИЕ СТАТЬИ

- П. Г. Крюков, В. С. Летохов, Распространение импульса света в резонансно усиливающейся (поглощающей) среде.
А. В. Гуревич, Л. П. Питаевский, В. В. Смирнов, Ионосферная аэродинамика.
Б. Т. Гейликман, В. З. Крессин, Кинетические явления в сверхпроводниках.
Г. Гебби, Р. Твисс, Двухлучевая интерференционная спектроскопия.

ФИЗИКА НАШИХ ДНЕЙ

- Р. Вольфганг, Химические ускорители.

ИЗ ИСТОРИИ ФИЗИКИ

- Д. Тер-Хаар, К истории статистики фотонов.

Сентябрьский выпуск журнала УФН можно приобрести, подписавшись на него до 5 августа в любом отделении связи или оставив лично заказ до 20 августа в магазинах издательства «Наука» по адресу: Москва, № 1 — ул. Горького, 8; № 2 — ул. Вавилова; 55/5; Ленинград, Литейный просп., 57; Новосибирск, Красный просп., 51; Киев, ул. Ленина, 42; Баку, ул. Джапаридзе, 13; Алма-Ата, ул. Фурманова, 91/97.

Таблица III

Правила отбора в спектрах комбинационного рассеяния
первого порядка важнейших кристаллов (по данным ⁵⁶)

| Система | Класс | Тензор комбинационного рассеяния |
|-----------------|--|---|
| Моноклинная | 2 <i>m</i> 2/ <i>m</i> | $\begin{pmatrix} a & 0 & d \\ 0 & b & 0 \\ d & 0 & c \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 0 & e & 0 \\ e & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{pmatrix}$ $A(y) \quad B(x, z)$ $A'(x, z) \quad A''(y)$ $A_g \quad B_g$ |
| Орторомбическая | 222 <i>D</i> ₂ <i>mm2</i> <i>C</i> _{2v} <i>mmm</i> <i>D</i> _{2h} | $\begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{pmatrix}$ $A \quad B_1(z) \quad B_2(y) \quad B_3(x)$ $A_1(z) \quad A_2 \quad B_1(x) \quad B_2(y)$ $A_g \quad B_{1g} \quad B_{2g} \quad B_{3g}$ |
| Тригональная | $\bar{3}$ <i>C</i> ₃ $\bar{3}$ <i>C</i> _{3i} 32 <i>D</i> ₃ 3 <i>m</i> <i>C</i> _{3v} $\bar{3}m$ <i>D</i> _{3d} | $\begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} c & d & e \\ d & -c & f \\ e & f & 0 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} d & -c & -f \\ -c & -d & e \\ -f & e & 0 \end{pmatrix}$ $A(z) \quad E(x) \quad E(y)$ $A_g \quad E_g \quad E_g$ $\begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 0 & -c & -d \\ -c & 0 & 0 \\ -d & 0 & 0 \end{pmatrix}$ $A_1 \quad E(x) \quad E(y)$ $A_1(z) \quad E(y) \quad E(-x)$ $A_{1g} \quad E_g \quad E_g$ |
| Тетрагональная | 32 <i>D</i> ₃ 3 <i>m</i> <i>C</i> _{3v} $\bar{3}m$ <i>D</i> _{3d} 4 <i>C</i> ₄ $\bar{4}$ <i>S</i> ₄ 4/ <i>m</i> <i>C</i> _{4h} | $\begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & d & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 0 & -c & -d \\ -c & 0 & 0 \\ -d & 0 & 0 \end{pmatrix}$ $A_1 \quad E(x) \quad E(y)$ $A_1(z) \quad E(y) \quad E(-x)$ $A_{1g} \quad E_g \quad E_g$ $\begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} c & d & 0 \\ d & -c & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & f \\ e & f & 0 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 0 & 0 & -f \\ 0 & 0 & e \\ -f & e & 0 \end{pmatrix}$ $A(z) \quad B \quad E(x) \quad E(y)$ $A \quad B(z) \quad E(x) \quad E(-y)$ $A_g \quad B_g \quad E_g \quad E_g$ |

Продолжение табл. III

| Система | Класс | Тензор комбинационного рассеяния |
|--------------------------|----------------------|---|
| | | $\begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e \\ 0 & e & 0 \end{pmatrix}$ |
| | $4mm$ C_{4v} | $A_1(z)$ B_1 B_2 $E(x)$ $E(y)$ |
| | 422 D_4 | A_1 B_1 B_2 $E(-y)$ $E(x)$ |
| | $\bar{4}2m$ D_{2d} | A_1 B_1 $B_2(z)$ $E(y)$ $E(x)$ |
| | $4/mmm$ D_{4h} | A_{1g} B_{1g} E_{2g} E_g E_g |
| Гексаго- наль- ная | | $\begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & c \\ 0 & 0 & d \\ c & d & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & -d \\ 0 & 0 & c \\ -d & c & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e & f & 0 \\ f & -e & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & f & -e \\ 0 & -e & -f \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ |
| | 6 C_6 | $A(z)$ $E_1(x)$ $E_1(y)$ E_2 E_2 |
| | $\bar{6}$ C_{3h} | A' E'' E'' $E'(x)$ $E'(y)$ |
| | $6/m$ C_{3h} | A_g E_{1g} E_{1g} E_{2g} E_{2g} |
| | | $\begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c \\ 0 & c & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & -c \\ 0 & 0 & 0 \\ -c & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d & 0 & 0 \\ 0 & -d & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ |
| | 622 D_6 | A_1 $E_1(x)$ $E_1(y)$ E_2 E_2 |
| | $6mm$ C_{3v} | $A_1(z)$ $E_1(y)$ $E_1(-x)$ E_2 E_2 |
| | $\bar{6}m2$ D_{3h} | A'_1 E'' E'' $E'(x)$ $E'(y)$ |
| | $6/mmm$ D_{6h} | A_{1g} E_{1g} E_{1g} E_{2g} E_{2g} |
| | Куби- чес- кая | |
| 23 T | | A E E $F(x)$ $F(y)$ $F(z)$ |
| $m\bar{3}$ T_h | | A_g E_g E_g F_g F_g F_g |
| 432 O | | A_1 E E F_2 F_2 F_2 |
| $\bar{4}3m$ T_d | | A_1 E E $F_2(x)$ $F_2(y)$ $F_2(z)$ |
| $m\bar{3}m$ O_h | | A_{1g} E_g E_g F_{2g} F_g F_{2g} |

перечисляются неприводимые представления, активные в спектрах комбинационного рассеяния первого порядка.

Как указывалось выше, тензор комбинационного рассеяния в общем случае не является симметричным. В работах Овандера⁵¹ приводятся отличные от нуля элементы тензора рассеяния, рассматриваемого как тензор второго ранга. Результаты⁵¹ отличаются от приведенных в табл. III наличием дополнительных не равных нулю компонент.

Для вычисления эффективного сечения s или интенсивности I линий комбинационного рассеяния с использованием таблицы необходимо воспользоваться формулой

$$s = A \left[\sum_{\rho\sigma} e_\rho \beta_{\rho\sigma} e'_\sigma \right]^2, \quad (4,12)$$

где A — множитель пропорциональности, e_ρ , e'_σ — компоненты единичных векторов поляризации электрического поля падающего и рассеянного света, $\beta_{\rho\sigma}$ — компоненты тензора комбинационного рассеяния.

В качестве примера рассмотрим комбинационное рассеяние при геометрии, представленной на рис. 6.

Рассмотрим вначале рассеяние на колебании типа B группы C_4 . Эффективное сечение комбинационного рассеяния

$$s = A (e_x \beta_{xx} e'_x - e_x \beta_{xy} e'_y + e_x \beta_{xz} e'_x + e_y \beta_{yx} e'_x + e_y \beta_{yy} e'_y + e_y \beta_{yz} e'_z)^2.$$

Согласно табл. III

$$\beta_{xz} = \beta_{yz} = 0, \quad \beta_{xx} = c, \quad \beta_{xy} = \beta_{yx} = \alpha, \quad \beta_{yy} = -c.$$

Если рассматривать расстояние, поляризованное в плоскости x, z (параллельное рассеяние), то для эффективного сечения получим

$$s_{||} = A (e_x c + e_y d)^2 \cos^2 \psi. \quad (4,13a)$$

Соответственно для рассеяния, поляризованного перпендикулярно плоскости x, z ,

$$s_{\perp} = A (e_x d - e_y c)^2. \quad (4,13b)$$

При этом предполагается, что рассеянный свет является поперечным. Рассмотрим еще пример рассеяния на трехкратно вырожденном колебании типа F_{2g} группы O_h . В этом случае полное эффективное сечение можно представить в виде суммы трех слагаемых, каждое из которых получается из соответствующей матрицы табл. III. В результате вычислений получаем

$$\left. \begin{aligned} s_{||} &= Ad^2 [(e_x \sin \psi)^2 + e_y^2], \\ s_{\perp} &= Ad^2 e_x^2. \end{aligned} \right\} \quad (4,14)$$

В частном случае, если $\psi = \pi/2$, полученные выражения значительно упрощаются.

Важной характеристикой рассеянного света является степень деполаризации ρ , определяемая соотношением $\rho = s_{||}/s_{\perp}$. Степень деполаризации в общем случае зависит от угла ψ и позволяет судить о симметрии колебаний, участвующих в процессе рассеяния. Вычисление степени деполаризации для различных типов кристаллов и различной геометрии освещения осуществлено в ряде работ ^{62, 63}.

Экспериментально для анализа тензора комбинационного рассеяния обычно находится так называемая двумерная таблица интенсивности ⁶⁴. Для построения этой таблицы измеряются интенсивности рассеянного света при различных ориентациях кристалла и поляризующих устройств на пути падающего и рассеянного света. При этом наблюдение осуществляется в направлении, перпендикулярном направлению падающего света. Для теоретического вычисления компонент указанной таблицы для невырожденного колебания необходимо взять квадрат соответствующей компоненты тензора комбинационного рассеяния. Например, компонента таблицы интенсивностей, соответствующая тому, что поляризующие устройства приемника и осветителя были ориентированы вдоль оси x , пропорциональна β_{xx}^2 и т. д. Если колебание, участвующее в процессе комбинационного рассеяния, является вырожденным, компонента таблицы интенсивностей получается суммированием соответствующих квадратов компонент тензора комбинационного рассеяния.

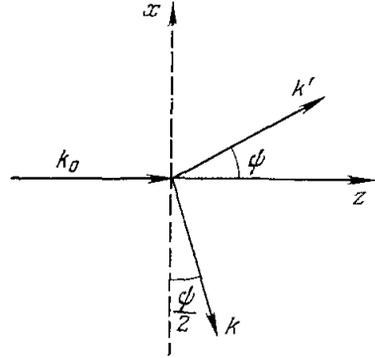


Рис. 6. Геометрические условия рассеяния.

Отметим, что в литературе довольно часто отмечаются случаи нарушения правил отбора в спектрах комбинационного рассеяния в кристаллах. Эти нарушения можно подразделить на два типа. С одной стороны, возможно появление «запрещенных» линий КР из-за компонент тензора КР, равных нулю в таблице. Такие «запрещенные» линии могут наблюдаться при нагревании кристалла^{65, 66}, при приближении возбуждающей линии к актуальной резонансной полосе поглощения кристалла (резонансное КР). Нарушение правил отбора при достаточно высокой температуре вполне естественно, так как при их выводе предполагалось, что перед процессом рассеяния кристалл находится в основном состоянии, что строго выполняется только при $T = 0^\circ \text{K}$ ⁵¹. В случае резонансного КР необходимо учитывать несимметричность тензора КР⁵¹.

С другой стороны, возможно нарушение правил отбора в спектрах КР по квазиимпульсу вследствие нарушения трансляционной инвариантности кристалла при наличии неоднородностей и вакансий⁶⁷. В результате оказывается возможным наблюдение КР с участием одного фонона решетки с произвольным квазиимпульсом. При этом основной вклад в рассеяние должны давать фононы, соответствующие критическим точкам зоны Брюллюэна (см. гл. 6). По-видимому, нарушение правил отбора такого типа позволило наблюдать линии первого порядка в кристаллах SrTiO_3 ⁶⁸. Появление дополнительных резких, но очень слабых линий вблизи сильных линий КР^{69, 70} также обусловлено нарушением правил отбора указанного типа (см. п. 4.3).

Правила отбора могут быть нарушены при наложении внешних полей⁷¹, понижающих симметрию кристалла. Такой прием является очень полезным при изучении колебаний, не активных в спектре КР.

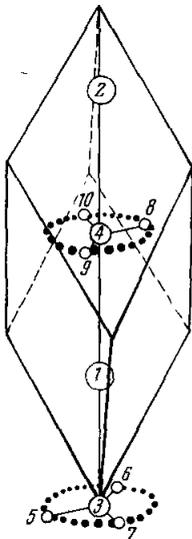


Рис. 7. Элементарная ячейка кристалла кальцита.

4.3. Результаты исследования спектров КР первого порядка простейших кристаллов

а) Кальцит (CaCO_3). Спектр КР кальцита изучался в очень многих работах, так как крупные монокристаллы кальцита сравнительно доступны для исследования, прозрачны в широкой области спектра, однородны и легко обрабатываются. Элементарная ячейка кристалла кальцита изображена на рис. 7. Она содержит две молекулы CaCO_3 . Координаты атомов таковы:

$$\text{Ca} (1; 2): \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}; \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4};$$

$$\text{C} (3; 4): 0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$$

$$\text{O}: (5, 6, 7, 8, 9, 10).$$

Пространственная группа симметрии кристалла D_{3d}^6 , группа направлений D_{3d} . Предельные колебания ($\mathbf{k} = 0$) элементарной ячейки можно подразделить следующим образом. Группы CO_3 можно рассматривать как единое целое и соответственно выделить трансляционные колебания (движение групп CO_3 друг относительно друга и относительно атомов Ca), ориентационные колебания (качания групп CO_3 друг относительно друга в фазе и в противофазе) и внутренние колебания групп CO_3 . Характеры соответствующих колебательных представлений, а также представлений век-

тора и симметричного тензора второго ранга можно вычислить, используя рис. 7 и табл. I. Результаты вычислений представлены в табл. IV.

Таблица IV

Характеры представлений для кристалла кальцита (группа D_{3d}^6)

| Название представления | E | $2S_6$ | $2C_3$ | i | $3\sigma_v$ | $3C_2$ |
|--|-----|--------|--------|-----|-------------|--------|
| Колебательное представление | 27 | 0 | 0 | -3 | -1 | -3 |
| Трансляционное колебательное представление | 9 | 0 | 0 | -3 | -1 | -1 |
| Ориентационное колебательное представление | 6 | 0 | 0 | 0 | 0 | -2 |
| Внешнее колебательное представление | 15 | 0 | 0 | -3 | -1 | -3 |
| Внутреннее колебательное представление | 12 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Представление вектора | 3 | 0 | 0 | -3 | 1 | -1 |
| Представление симметричного тензора | 6 | 0 | 0 | 6 | 2 | 2 |
| A_{1g} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| A_{1u} | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 |
| A_{2g} | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| A_{2u} | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 |
| E_g | 2 | -1 | -1 | 2 | 0 | 0 |
| E_u | 2 | 1 | -1 | -2 | 0 | 0 |

Разлагая приводимые представления на неприводимые, получаем

$$\left. \begin{aligned} \Gamma_{\text{пов}} &= A_{2g} + A_{1u} + E_g + E_u, \\ \Gamma_{\text{тр}} &= A_{2g} + A_{1u} + A_{2u} + 2E_u + 2E_g, \\ \Gamma_{\text{внутр}} &= A_{1g} + 3A_{2g} + A_{1u} + A_{2u} + 2E_u + 2E_g, \\ \Gamma_{\text{полн}} &= A_{1g} + 3A_{2g} + 3A_{1u} + 2A_{2u} + 5E_u + 4E_g. \end{aligned} \right\} (4,15)$$

Сравнивая с представлениями вектора $\Gamma_V = A_{2u} + E_u$ и симметричного тензора $\Gamma_{\text{врс}} = 2A_{1g} + 2E_g$, приходим к выводу, что колебания типов A_{1g} и E_g активны в спектре КР и неактивны в спектре инфракрасного поглощения. При этом в области высоких частот (внутренние колебания) следует ожидать три линии комбинационного рассеяния, в низкочастотном спектре — две линии.

В спектре КР кальцита обнаружено 5 линий с частотами 155, 282, 712, 1086 и 1436 см^{-1} ⁷²⁻⁷⁴. Три последние частоты, очевидно, соответствуют внутренним колебаниям группы CO_3 , причем наиболее сильная линия $\Delta\nu = 1086 \text{ см}^{-1}$ соответствует полносимметричному колебанию типа A_{1g} , а линии 712 и 1436 см^{-1} — колебаниям типа E_g . Оставшиеся две низкочастотные линии соответствуют колебаниям типа E_g .

Последующие исследования спектра КР кальцита^{69-70, 75} показали, что этот спектр имеет гораздо более сложную структуру. В указанных работах было обнаружено дополнительно много слабых резких линий и наличие непрерывного фона в некоторых участках спектра. Так, вблизи линии 1086 см^{-1} появляются слабые сателлиты с частотами 1067, 1072 и 1075 см^{-1} ; вблизи линии 1436 см^{-1} обнаружены линии 1399, 1412 и 1418 см^{-1} и т. д.

В работах^{76, 77} появление дополнительных линий объясняется на основе теории Рамана динамики кристаллической решетки. Эти линии связываются с рассеянием на дополнительных степенях свободы суперъячейки Рамана. Следует отметить, что появление дополнительных линий может быть объяснено и на основе теории Борна — как результат

нарушения закона сохранения квазимпульса вследствие неоднородностей кристаллической решетки.

б) К в а р ц (SiO_2). Экспериментальному исследованию спектров КР кварца посвящено большое количество работ, причем изучены не только частоты, но также интенсивности, состояние поляризации и ширины линий ^{78-82, 62, 76}.

Кристаллическая решетка α -кварца построена из кремнекислородных тетраэдров: каждый ион кремния связан с четырьмя окружающими его ионами кислорода, а каждый ион кислорода связан с двумя ионами кремния. Группа направлений α -кварца D_3 , элементарная ячейка содержит три молекулы SiO_2 . В соответствии с этим в спектрах комбинационного рассеяния при $\mathbf{k} = 0$ разрешены 4 колебания типа A_1 и 8 дважды вырожденных колебаний типа E . Остающиеся степени свободы дают 4 колебания типа A_2 , активных в инфракрасном спектре, и три акустические ветви.

Таблица V
Относительные интенсивности линий КР α -кварца

| Класс симметрии | Частота $\Delta\nu$, см ⁻¹ | Ширина δ , см ⁻¹ | $I_{\infty}(z)$ | $I_{\infty}(x)$ | $I_{\infty}(y)$ | $I_0(z)$ | $I_0(x)$ | $I_0(y)$ |
|-----------------|--|------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------|----------|----------|
| <i>E</i> | 128 | 4,4 | 90 | 55 | 55 | 100 | 60 | 60 |
| <i>A</i> | 206 | 21 | 51 | 66 | 60 | 28 | 30 | 30 |
| <i>E</i> | 266 | 4,4 | 6,2 | 6,5 | 6,0 | 12 | 11 | 12 |
| <i>A</i> | 357 | 4 | 5,3 | 5,7 | 6,1 | 12 | 14 | 13 |
| <i>A</i> | 466 | 6,6 | 180 | 210 | 210 | 180 | 220 | 220 |
| <i>E</i> | 696 | 6,4 | 3,1 | 2,4 | 2,4 | 4,4 | 3 | 3 |
| <i>E</i> | 795 | 8,4 | } 7,3 | 6,4 | 6,2 | 3 | 3,4 | 3,4 |
| <i>E</i> | 805 | 11,3 | | | | 3,8 | 4,3 | 4,1 |
| <i>E</i> | 1061 | 7,9 | | | | 3,1 | 1,9 | 2,1 |
| <i>A</i> | 1081 | 11,5 | 1,5 | 3,3 | 3,1 | 1,1 | 2,8 | 2,7 |
| <i>E</i> | 1159 | 8,4 | 10 | 7,2 | 7 | 10 | 6,9 | 6,5 |
| <i>E</i> | 1228 | 11,6 | 1,4 | 1,6 | 1,4 | 1,3 | 1,1 | 1,2 |

Обычно исследуемые кристаллы кварца имеют форму куба, ребра которого направлены по кристаллографическим осям. В дальнейшем оптическую ось α -кварца будем считать совпадающей с осью z . При этом согласно табл. III для компонент тензора рассеяния имеем $\beta_{xx} = \beta_{yy} \neq \beta_{zz}$; $\beta_{\rho\sigma} = 0$ при $\rho \neq \sigma$ (колебания типа A_1), $\beta_{xx} = -\beta_{yy} = -\beta_{xy}$, $\beta_{xz} = -\beta_{yz}$, $\beta_{zz} = 0$ (колебания типа E). Экспериментально в спектре КР α -кварца обнаружены 12 линий. В табл. V приведены результаты измерений параметров линий α -кварца, выполненных в работе ⁸⁰ фотографическим методом. В этой работе измерения интенсивности линий КР проводились при трех положениях образца, когда с направлением рассеяния поочередно совпадала каждая из трех осей (при постоянстве прочих условий). Значками z , x , y в таблице обозначены данные, полученные при совпадении указанной оси с направлением рассеяния при равномерном освещении образца в плоскости, перпендикулярной этой оси.

Применяя методику поляризационных измерений, Д. Ф. Киселев и Л. П. Осипова ⁸¹ нашли значения интенсивностей для линий комбинационного рассеяния α -кварца. Эти измерения, вообще говоря, могут проводиться несколькими методами: 1) кристалл освещается линейно поляризованным светом, а на пути рассеянного света поочередно уста-

навливается поляроид с направлением поляризации, параллельным и перпендикулярным щели спектрометра; 2) кристалл поочередно освещается линейно поляризованным светом с направлением поляризации, параллельным и перпендикулярным направлению наблюдения; этот метод осуществляется обычно с использованием «трубчатых» поляроидов; 3) кристалл освещается неполяризованным светом, а на пути рассеянного света поочередно устанавливаются поляроиды с направлением поляризации, параллельным и перпендикулярным щели прибора. Каждый из этих методов позволяет по измеренным значениям интенсивности составить таблицу интенсивностей, компоненты которой пропорциональны квадратам компонент тензора рассеяния (методы измерения, расчетов и введения необходимых поправок описаны в работах ^{81, 83}; см. также добавление к книге ⁸⁴). Пользуясь таблицей интенсивностей, легко найти абсолютные значения компонент тензора рассеяния. Определение знаков составляющих этого тензора иногда может быть выполнено на основании простых соображений симметрии, но в ряде случаев требует дополнительных расчетов и измерений. Согласно табл. III $I_{zx} = I_{zy}$, $I_{xx} = I_{yy}$. Таким образом, в таблице интенсивностей и соответственно в тензоре рассеяния имеются только четыре компонента, различающиеся по абсолютной величине. Для линий класса *A* все составляющие тензора рассеяния можно считать положительными. Для наиболее интенсивной линии 466 см^{-1} , по данным ⁸¹, тензор КР имеет вид

$$\beta(466) = \begin{bmatrix} 103 \pm 3 & 14 \pm 12 & 22 \pm 2 \\ 14 \pm 12 & 103 \pm 3 & 22 \pm 2 \\ 22 \pm 2 & 22 \pm 2 & 100 \pm 2 \end{bmatrix}.$$

Аналогичные данные приведены в ⁸¹ для других линий класса *A*. Обратим внимание на то, что смешанные компоненты $\beta_{\rho\sigma}$ ($\rho \neq \sigma$) не равны нулю, т. е. имеют место отступления от правил отбора.

Как показали измерения ⁸¹, для линий 206 , 357 , 466 см^{-1} тензоры рассеяния приближенно сферически симметричны ($\beta_{zz} \approx \beta_{xx} \approx \beta_{yy}$). Четвертая линия типа *A*₁ имеет существенно отличающийся тензор рассеяния (значения компонент даны в той же шкале, как и для тензора $\beta(466)$):

$$\beta(1081) = \begin{bmatrix} 6 & 0 & 5 \\ 0 & 6 & 5 \\ 5 & 5 & 15,3 \end{bmatrix}.$$

Вид этого тензора показывает, что колебания индуцированного электрического момента в данном случае происходят преимущественно вдоль оси *z*.

Для вырожденных колебаний экспериментальное определение тензора комбинационного рассеяния α -кварца выполнено в работе Киселева ⁸². При измерениях использовались два одинаковых кубических образца, которые отличались направлениями кристаллографических осей *x*, *y*. Оси одного образца были направлены по ребрам куба, ребра второго образца составляли с кристаллографическими осями *x*, *y* угол 45° .

Измерения показали, что в пределах ошибок опыта таблицы интенсивностей обоих исследованных образцов для наиболее интенсивных линий типа *E* 128 , 696 , 795 — 805 , 1159 см^{-1} одинаковы.

Для вырожденных колебаний тензор комбинационного рассеяния можно записать в виде

$$\beta_{\rho\sigma} = \beta'_{\rho\sigma} + \beta''_{\rho\sigma},$$

где тензоры β' и β'' относятся каждый к одному из вырожденных колебаний с данной частотой ω . Поскольку два колебания типа E с частотой ω являются нормальными колебаниями, т. е. независимы одно от другого, то

$$I_{\rho\sigma} = (\beta'_{\rho\sigma})^2 + (\beta''_{\rho\sigma})^2 = I'_{\rho\sigma} + I''_{\rho\sigma}.$$

Обработка экспериментального материала в работе⁸² проведена в предположении, что $I'_{\rho\sigma} = -I''_{\rho\sigma}$, вследствие чего тензоры рассеяния β' и β'' отличаются только знаками некоторых составляющих. При этом получены тензоры рассеяния для линий типа E .

5. НЕКОТОРЫЕ ТИПИЧНЫЕ СЛУЧАИ КР СВЕТА В КРИСТАЛЛАХ

Исследования КР света в кристаллах сопряжены с большими экспериментальными трудностями. Прежде всего, для исследования нужно иметь достаточно большие и очень чистые образцы, что значительно ограничивает круг возможных объектов. Работа с порошками и поликристаллами возможна, но связана с дополнительными трудностями. Линии КР в кристаллах часто очень слабы и, кроме того, располагаются вблизи возбуждающей линии, которая дает сильный фон, а при использовании приборов с дифракционными решетками — «духи». Несмотря на это, к настоящему времени исследовано более сотни различных кристаллов, а число работ в области КР составляет несколько сотен. Мы не ставили себе задачу дать систематический обзор всех этих работ, тем более, что имеется несколько обзорных работ по этому вопросу^{5-7, 56, 85}, где приведена обширная библиография. Ниже рассматривается лишь несколько типичных случаев КР в кристаллах, которые, как нам кажется, представляют наибольший физический интерес.

5.1. Молекулярные кристаллы

Интенсивное исследование колебаний решетки молекулярных кристаллов началось после того, как Е. Ф. Гросс и М. Ф. Вукс открыли спектр КР малых частот⁸⁶. Линии этого спектра обладают двумя важными особенностями:

1) Область линий этого спектра лежит в непосредственной близости к возбуждающей линии, и, следовательно, те собственные частоты вещества, которым они соответствуют, очень малы.

2) В спектре кристалла линии выражены совершенно отчетливо; в спектре того же вещества в жидком состоянии в рассматриваемой области наблюдается лишь сплошной спектр (крылья линии Рэлея).

Уже в первых работах Гросс и его сотрудники высказали мнение, что спектр малых частот вызывается межмолекулярными колебаниями — колебаниями кристаллической решетки исследуемого вещества. Этот вывод был подтвержден рядом экспериментов⁸⁷.

Сопоставление спектров кристаллов, квазиупругие постоянные которых можно считать близкими по величине, позволяет в принципе отнести наблюдаемые линии к определенным колебаниям. Систематические исследования такого рода выполнены в ряде работ Е. Ф. Гросса, А. В. Коршунова, М. Ф. Вукса и их сотрудников⁸⁸⁻⁹². В этих работах проводилось сопоставление спектров малых частот кристаллов с подобной структурой, в первую очередь изоморфных кристаллов, в частности парадигалоидо-производных бензола. Теоретико-групповой анализ колебаний этих кристаллов может быть выполнен на основе общей теории, развитой в⁴⁹. Теория колебаний кристаллической решетки молекулярных кристаллов развита в работах⁹³⁻⁹⁷.

Следует заметить, что разделение колебаний на внешние и внутренние не является строгим. Связь внутренних и внешних колебаний, которая обычно остается трудно контролируемой, может привести к смещению положения и изменению других параметров линий в спектрах малых частот. Согласно данным работы Порфирьевой⁹³, в тех случаях, когда внешние предельные колебания полностью разделяются на трансляционные и ориентационные, еще сохраняется связь внутренних и ориентационных колебаний.

Наряду с изучением и сопоставлением спектров подобных (в первую очередь изоморфных) кристаллов, для исследования динамики кристаллической решетки имеют большое значение исследования спектров малых частот при различных температуре и давлении. Подобные исследования дают возможность также в ряде случаев относить линии к тем или иным колебаниям решетки.

Согласно данным^{96, 98, 99}, при понижении температуры наблюдается возрастание частот. Этот эффект, по-видимому, обусловлен сближением молекул в результате сжатия вещества при понижении температуры, что вызывает увеличение квазиупругих постоянных кристалла. Смещение частот имеет плавный, почти линейный характер, замедляясь немного при низких температурах. Для иллюстрации этой закономерности на рис. 8 приведены кривые температурной зависимости частот стильбена и толана, полученные в работе⁹⁹. Аналогичный эффект наблюдается при всестороннем сжатии вещества. По данным Фрюлинга⁹⁸, линии кристаллического бензола, имеющие при обычных условиях частоты 63 и 105 см^{-1} , при давлении 720 атм имеют частоты 66 и 112 см^{-1} соответственно.

При повышении температуры интегральная интенсивность линий комбинационного рассеяния малых частот, по данным⁹⁶, возрастает, причем температурный ход интенсивности соответствует теоретической зависимости.

Исследованию ширины линий в спектрах комбинационного рассеяния малых частот посвящены работы А. В. Коршунова и А. Ф. Бондарева (см. 100–102), П. А. Бажулина, А. В. Ракова и А. А. Рахимова (см. 99, 103). Особый интерес представляют измерения ширины этих линий, выполненные при различных температурах.

Основными причинами уширения линий в спектре малых частот можно, по-видимому, считать ангармоничность колебаний и скачкообразную переориентацию молекул. Качественно влияние ангармоничности на температурную зависимость ширины было рассмотрено в работе¹⁰⁴. При этом для ширины линий получено выражение

$$\delta_{\text{анг}} = \frac{aT\nu}{f}, \quad (5,1)$$

где a — постоянная, T — абсолютная температура, ν — частота данной линии, f — квазиупругая постоянная.

Влияние переориентации молекул в жидкости на ширину линий комбинационного рассеяния, для которых тензор производной поляри-

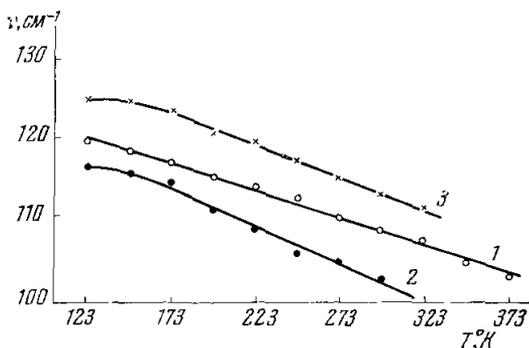


Рис. 8. Температурная зависимость частот. 1 — линия стильбена 110 см^{-1} ; 2 — линия толана 105 см^{-1} ; 3 — линия толана 116 см^{-1} (при температуре 273° К).

зуюмости имеет анизотропную часть, изучалось экспериментально и теоретически в ряде работ. В отличие от жидкости, где повороты молекул возможны в принципе на любой угол, в кристаллах осуществляются только те повороты, которые не нарушают симметрии кристаллической решетки. В работе Ракова¹⁰⁵ впервые было показано оптическим методом, что в ряде кристаллических веществ действительно имеют место случайные переориентации молекул, и были вычислены потенциальные барьеры переориентации U . Для температурной зависимости ширины линий, аналогично жидкостям, имеет место формула

$$\delta_{\text{пер}} = A \exp\left(-\frac{U}{kT}\right). \quad (5.2)$$

Особый интерес представляют исследования переориентации молекул в кристаллической решетке по спектрам малых частот⁹⁹. Согласно (5,1) и (5,2) температурная зависимость ширины линий в общем случае определяется суммой ангармонического и переориентационного членов:

$$\delta = \delta_{\text{анг}} + \delta_{\text{пер}} = AT + B \exp\left(-\frac{U}{kT}\right), \quad (5.3)$$

где A и B — некоторые константы. В соответствии с соотношением указанных двух членов температурная зависимость ширины линий в большей или меньшей степени приближается к линейной или к экспоненциальной зависимости.

На рис. 9 представлена типичная зависимость ширины линий спектра малых частот от температуры по данным⁹⁶. Как можно видеть, для большинства линий эта зависимость линейная, но для частоты 90 см^{-1} зависимость близка к экспоненциальной, т. е. для этой линии основную роль играет переориентация молекул в решетке. Обработка экспериментальных данных позволяет найти потенциальные барьеры переориентации U и среднее время переориентации τ .

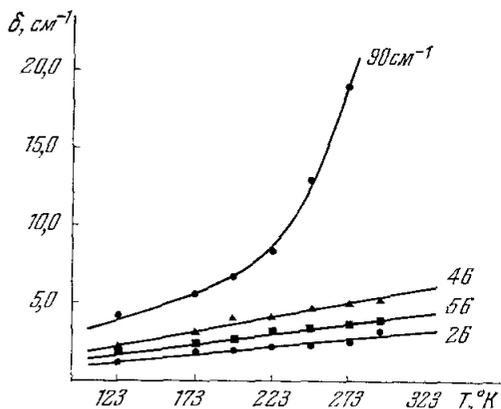


Рис. 9. Зависимость ширины линий спектра малых частот от температуры.

Мы пользовались выше довольно грубыми качественными представлениями о причинах уширения линий в спектрах малых частот. Более строгое решение проблемы дано в работах¹⁰⁶ на основе теории случайных поворотных блужданий молекулы в кристаллической решетке. Согласно этой теории сначала рассматривается рассеяние отдельно взятой молекулой, а затем вычисляется суммарное рассеяние совокупностью молекул, образующих кристалл. Несмотря на классический подход к этой задаче, корреляционная теория¹⁰⁶ приводит к хорошему согласию с экспериментом. Квантовомеханическая теория развита в работе А. А. Рахимова и Л. А. Шелепина¹⁰³. Физический смысл формул квантовой и корреляционной теорий по существу один и тот же.

Рассмотрим теперь возмущения внутримолекулярных колебаний полем кристаллической решетки. Обычно эти возмущения невелики и могут быть объяснены двумя механизмами: а) влиянием статического поля кристалла, которое приводит к сдвигу частот и к изменению правил отбора для внутримолекулярных колебаний (в результате некоторые

запрещенные частоты могут стать активными, а вырожденные частоты — расщепиться); б) резонансным взаимодействием одинаковых колебаний молекул в элементарной ячейке, в результате чего происходит расщепление частот (число компонент расщепленной линии не может превышать числа молекул в элементарной ячейке).

Первый эффект носит название статического расщепления, второй — динамического или давидовского расщепления (он был впервые предложен А. С. Давыдовым для объяснения структуры электронных спектров молекулярных кристаллов⁴⁹).

Исследования расщепления колебательных частот под действием указанных возмущающих факторов проводились до сих пор в основном

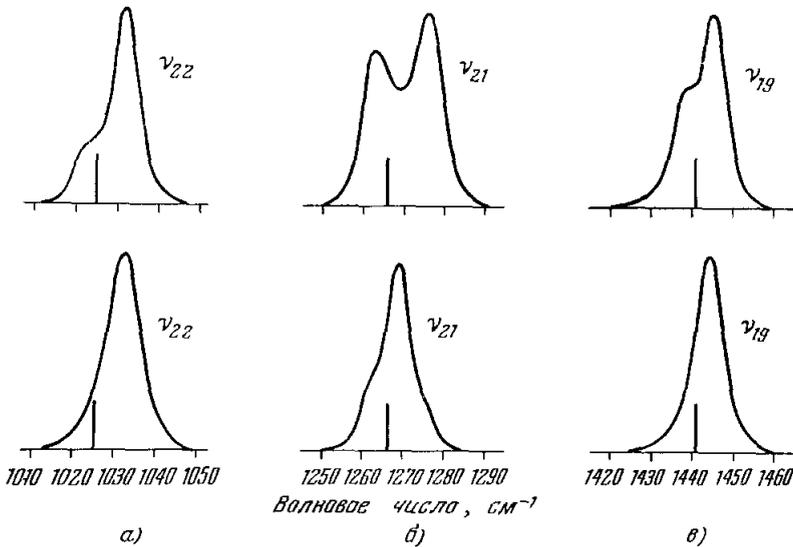


Рис. 10. Микрофотограммы трех линий (а — в) циклогексана при температуре 77° К в переохлажденном кристалле формы I (внизу) и кристалле формы II (вверху).

по спектрам поглощения¹⁰⁷. В некоторых случаях удалось наблюдать расщепление, обусловленное только одним из этих факторов. Так, например, в работе О. В. Фиалковской¹⁰⁸ был исследован спектр инфракрасного поглощения монокристалла антрацена, причем наблюдалось расщепление полосы 740 см^{-1} на компоненты 742 и 728 см^{-1} . У молекулы антрацена нет вырожденных колебаний. Поэтому наблюдавшийся в этой работе эффект может представлять собой только давидовское расщепление. Статическое расщепление вырожденных линий в инфракрасных спектрах имеет тот же порядок величины.

С точки зрения изучения влияния поля решетки на внутримолекулярные колебания представляют большой интерес исследования кристаллов циклогексана. При температуре 46° С циклогексан кристаллизуется в кубической системе (форма I) с четырьмя молекулами в элементарной ячейке, причем расщепления линий в области основных частот не происходит. При температуре —87° С имеет место фазовый переход I рода с образованием кристаллов моноклинной системы (форма II) с восемью молекулами в элементарной ячейке. В инфракрасном спектре формы II многие линии расщеплены¹⁰⁹. Аналогичное расщепление происходит

в спектре комбинационного рассеяния этой формы. По данным М. Ито¹¹⁰, линии типа E_g , имеющие в жидком циклогексане частоты 1025, 1266, 1345 и 1444 $см^{-1}$, расщепляются соответственно на 1023 и 1032, 1264 и 1276, 1335 и 1347, 1439 и 1455 $см^{-1}$. Микрофотограммы трех линий при температуре 77° К в переохлажденном кристалле формы I и кристалле формы II представлены на рис. 10. Кроме того, в спектре формы II появляются линии типа A_g 1055 и 1422 $см^{-1}$, запрещенные правилами отбора в жидкой фазе. Указанные эффекты могут быть объяснены понижением симметрии кристаллической решетки и в свою очередь помогают уточнить группу симметрии кристалла¹¹⁰.

5.2. Исследования спектров КР при фазовых переходах

Уже в одной из первых работ по КР в кристаллах Г. С. Ландсберг и Л. И. Мандельштам¹¹¹ наблюдали изменение интенсивности и ширины линий кварца вблизи точки фазового перехода $\alpha \rightleftharpoons \beta$ при $T = 573^\circ \text{C}$. В этой работе изучались линии 207 и 466 $см^{-1}$. Оказалось, что линия 466 $см^{-1}$ с ростом температуры становится более широкой и диффузной, но положение ее максимума выше точки перехода почти не меняется. Линия 207 $см^{-1}$ с повышением температуры сильно размывается и смещается по направлению к возбуждающей линии. Вблизи точки перехода эта линия становится едва заметной, а выше точки перехода, т. е. в β -кварце, совсем исчезает.

В связи с трудностями эксперимента систематических исследований в этой области после работ¹¹¹ в течение долгого времени не проводилось. Детальное изучение спектров КР вблизи точек фазового перехода II рода началось лишь после того, как В. Л. Гинзбург указал на особенности поведения некоторых линий в этих точках¹¹².

В случае фазовых переходов II рода между различными кристаллическими модификациями происходит или смещение подрешеток кристалла в направлении одного из нормальных колебаний, или упорядочение положения подрешеток вдоль некоторых колебаний. При этом оказывается, что существенное значение имеет форма потенциальной кривой нормального колебания. В случае потенциала с одним минимумом фазовый переход является переходом типа смещения, в случае двух минимумов — типа «порядок — беспорядок». Природу фазового перехода в указанном смысле можно установить на основе точных структурных исследований. Однако в случае сегнетоэлектриков, как показано в¹¹³, для этого достаточно знания результатов электрических измерений; в случае переходов типа смещения константа Кюри — Вейсса по порядку величины составляет 10^5 град, для переходов типа «порядок — беспорядок» — 10^3 град. В частности, к типу смещения относится фазовый переход в кристаллах BaTiO_3 , S_2TiO_3 , KTaO_3 , кварца; ко второму типу относятся фазовые переходы в кристаллах NaNO_2 , NaClO_3 , KN_2PO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, сегнетовой соли, триглицинсульфата и др.

Теория, развитая В. Л. Гинзбургом и А. П. Леванюком¹¹², связывает фазовые переходы II рода, обусловленные смещением подрешеток, с динамикой кристаллической решетки. Согласно этой теории, в случае фазового перехода II рода частота одной (или нескольких) линий КР при приближении к точке перехода стремится к нулю, а интенсивность ее возрастает, если точка перехода является критической. К аналогичным результатам в отношении аномального уменьшения некоторых частот приводит полуфеноменологическая теория сегнетоэлектриков, развитая У. Кокреном¹¹⁴.

Теоретические работы Гинзбурга и Леванюка¹¹², а также Кокрена¹¹⁴ стимулировали многочисленные экспериментальные исследования колебательных спектров кристаллов вблизи точек фазового перехода.

Одним из наиболее интересных объектов является титанат бария BaTiO_3 . В кристалле BaTiO_3 сегнетоэлектрический фазовый переход является переходом I рода (типа смещения), близким к критической точке Кюри; поэтому частота колебания, ответственного за переход, не обращается в нуль. Эта частота относится к колебанию Ba относительно группы TiO_3 . В инфракрасном спектре монокристалла титаната бария проявляются при комнатной температуре частоты 12, 174, 182 и 491 см^{-1} ¹¹⁵, выше точки перехода частота 174 см^{-1} исчезает. Расщепление частоты в области 180 см^{-1} можно объяснить изменением симметрии кристалла, которая является кубической выше точки перехода ($\Theta \approx 120^\circ \text{ C}$) и тетрагональной ниже ее. При повышении температуры частоты 182 и 491 см^{-1} не меняются, тогда как частота первого колебания уменьшается вблизи точки перехода до 6 см^{-1} . Эффект уменьшения частоты в области фазового перехода наблюдался и несколько ранее в работах¹¹⁶. Спектры КР титаната бария также исследованы. В работе⁶⁵ в тетрагональной фазе вблизи точки перехода найдены частоты 235, 306, 512 и 718 см^{-1} . Из них значительно изменяется с температурой лишь первая частота, которая при повышении температуры от 290° до 398° K сдвигается от 271 до 235 см^{-1} . Авторы приписывают эту частоту продольному колебанию, связанному с низкочастотным поперечным сегнетоэлектрическим колебанием. Исследование низкочастотного колебания, ответственного за сегнетоэлектрический переход в монокристаллах BaTiO_3 , производилось в работе¹¹⁷. Так как обсуждаемое колебание является сильно затухающим и имеет очень малую частоту ($\sim 15 \text{ см}^{-1}$), надежная регистрация соответствующей линии оказалась невозможной.

Явление аномального сдвига одной из линий КР к возбуждающей линии при приближении к температуре фазового перехода наблюдалось также в работах^{71, 118}. В работе⁷¹ обнаружено, что частота колебания, ответственного за сегнетоэлектрический переход*), смещается к возбуждающей на $\sim 60 \text{ см}^{-1}$ при охлаждении от 300° до 8° K . Однако оказывается, что частота обсуждаемого колебания хотя и значительно уменьшается, но не обращается в нуль в самой точке перехода. В работе¹¹⁸ обнаружена линия, изменяющаяся согласно теории¹¹². Однако непонятным является тот факт, что указанная линия «лишняя», согласно теоретико-групповой классификации длинноволновых нормальных колебаний, и имеет интенсивность, сравнимую с интенсивностью запрещенных линий и линий второго порядка.

Случай переходов типа «порядок — беспорядок» рассматривался в работе В. Г. Вакса, В. М. Галицкого и А. И. Ларкина¹¹⁹, в которой показано, что в этом случае величина сдвига частоты колебания, ответственного за фазовый переход, зависит от формы потенциальной кривой. Существенное уменьшение ожидается только для невысоких потенциальных барьеров; в общем же случае эта величина стремится к конечному пределу. Этот результат получен только в «классическом» варианте указанной теории, однако представляется нам заслуживающим внимания.

В работе П. А. Бажулина и И. М. Арефьева¹²⁰ исследовался спектр КР сегнетоэлектриков KPi_2PO_4 и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. В спектрах обоих кристаллов была обнаружена линия 34 см^{-1} . При охлаждении до точки перехода частота этой линии в обоих кристаллах уменьшалась на 4 см^{-1} . Следует

*) Отметим, что указанное колебание является неактивным в спектре КР, однако в работе⁷¹ достигнуто нарушение правил отбора посредством наложения внешнего электрического поля.

заметить, что, по данным вычислений Кокрена¹¹⁴, в KN_2PO_4 частота колебания, связанного с сегнетоэлектрическим переходом, должна измениться от 85 см^{-1} при комнатной температуре до 14 см^{-1} в точке перехода.

В работе¹²¹ были исследованы спектры КР в области малых частот сегнетоэлектриков, триглицинсульфата и сегнетовой соли. В спектрах указанных монокристаллов при изменении температуры и прохождении через точку фазового перехода не было обнаружено изменений. Аналогичные результаты получены в¹²².

Некоторые изменения спектров комбинационного рассеяния в точке фазового перехода были обнаружены в^{66, 123} при исследовании монокристалла NaNO_2 . Измерения, выполненные в работе⁶⁶, показали, что при нагревании кристалла NaNO_2 все линии смещаются к возбуждающей линии и уширяются. Эти эффекты яснее всего проявляются на наиболее низкочастотных линиях $\Delta\nu_1 = 121 \text{ см}^{-1}$, $\Delta\nu_2 = 158 \text{ см}^{-1}$ и $\Delta\nu_3 = 184 \text{ см}^{-1}$ (частоты даны при комнатной температуре). В точке сегнетоэлектрического фазового перехода ($\Theta = 160^\circ \text{ C}$) указанные линии имеют частоты $\Delta\nu_1 = 110 \text{ см}^{-1}$, $\Delta\nu_2 = 143 \text{ см}^{-1}$, а линия $\Delta\nu_3$ становится настолько размытой, что ее уже невозможно зарегистрировать. Выше точки перехода в низкочастотной области спектр имеет характер широкой асимметричной полосы с максимумом около 110 см^{-1} . Интенсивность этой полосы равномерно падает при удалении от возбуждающей линии. Кроме того, выше точки перехода исчезают некоторые линии с более высокими частотами, что согласуется с правилами отбора.

Уширение линий комбинационного рассеяния и их сдвиг к возбуждающей линии при нагревании кристалла являются обычными температурными эффектами. Линии с аномально уменьшающейся частотой вблизи точки перехода в работе⁶⁶ обнаружено не было.

Значительно более сильные изменения в спектре комбинационного рассеяния, чем в цитированных выше работах, были обнаружены в¹²⁴ при нагревании кристалла NaClO_3 . Этот кристалл имеет сегнетоэлектрический переход при $\Theta = 593^\circ \text{ K}$. Исследования при более высоких температурах были затруднены, так как температура плавления кристалла составляет 537° K .

Наблюдаемый спектр кристалла NaClO_3 можно подразделить на три группы линий: 1) слабые линии с наиболее низкими частотами $\Delta\nu_1 = 72 \text{ см}^{-1}$, $\Delta\nu_2 = 81 \text{ см}^{-1}$ и $\Delta\nu_3 = 107 \text{ см}^{-1}$, соответствующие, по-видимому, трансляционным колебаниям; 2) линии $\Delta\nu_4 = 123 \text{ см}^{-1}$, $\Delta\nu_5 = 131 \text{ см}^{-1}$, $\Delta\nu_6 = 179 \text{ см}^{-1}$, соответствующие ориентационным колебаниям; 3) линии с более высокими частотами, соответствующие внутренним колебаниям молекулы NaClO_3 (значения частот даны при температуре 45° C). Все колебания активны в спектре комбинационного рассеяния.

При нагревании кристалла все линии, кроме $\Delta\nu_6$, лишь незначительно смещаются по частоте (на $3\text{--}5 \text{ см}^{-1}$) и уширяются. Существенные изменения с температурой обнаруживает линия $\Delta\nu_6$.

Таблица VI

| $T, ^\circ\text{K}$ | $\Delta\nu, \text{см}^{-1}$ | $\delta, \text{см}^{-1}$ | $I_0, \text{усл. ед.}$ | $I_0 \delta$ | $T, ^\circ\text{K}$ | $\Delta\nu, \text{см}^{-1}$ | $\delta, \text{см}^{-1}$ | $I_0, \text{усл. ед.}$ | $I_0 \delta$ |
|---------------------|-----------------------------|--------------------------|------------------------|--------------|---------------------|-----------------------------|--------------------------|------------------------|--------------|
| 83 | 202 | 5 | 70 | 350 | 373 | 172 | 26 | — | — |
| 113 | 198 | 6 | 62 | 370 | 423 | 161 | 32 | 28 | 900 |
| 203 | 192 | 8 | 49 | 392 | 483 | 157 | 44 | — | — |
| 348 | 179 | 16 | 25 | 400 | | | | | |

Результаты измерений параметров линии $\Delta\nu_6$ представлены в табл. VI и иллюстрируются на рис. 11. При нагревании от 83° до 423° К линия $\Delta\nu_6$ сдвигается к возбуждающей на 45 см^{-1} , а ширина ее увеличивается от 5 до 44 см^{-1} . Интегральная интенсивность этой линии, пропорциональная произведению $I_0\delta$, также растет с ростом температуры. Таким образом, все эффекты, предсказываемые теорией, качественно подтверждаются. Новым эффектом, обнаруженным экспериментально

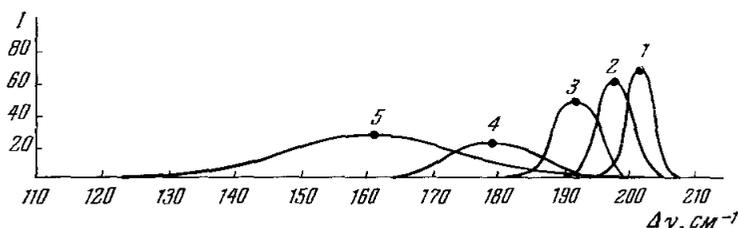


Рис. 11. Изменение линии сдвига $\Delta\nu_6$ с ростом температуры.
 1 — $T = 83^\circ$ К; 2 — $T = 113^\circ$ К; 3 — $T = 203^\circ$ К; 4 — $T = 318^\circ$ К;
 5 — $T = 423^\circ$ К.

в работе ¹²⁴, является значительное уширение линии, связанной с сегнето-электрическим переходом. При высоких температурах эта линия расплывается настолько, что, по-видимому, гармоническое приближение для колебаний кристаллической решетки оказывается несправедливым.

Для более полного выяснения механизмов фазовых переходов в твердом теле, по-видимому, требуются дальнейшие теоретические и экспериментальные исследования.

Наряду с изучением фазовых переходов между различными кристаллическими модификациями, с помощью КР изучаются переходы типа кристалл — жидкость, а также жидкий кристалл — кристалл — жидкость ¹²⁵.

5.3. Рассеяние света в пьезоэлектрических кристаллах

Если кристалл имеет центр симметрии, то все колебания, активные в КР, неактивны в спектре инфракрасного поглощения. Однако если центр симметрии отсутствует, что выполняется для пьезоэлектрических кристаллов, оказывается возможным рассеяние на полярных колебаниях решетке. КР на полярных колебаниях обладает рядом специфических свойств.

В соответствии с особенностями дисперсионных кривых оптических ветвей полярных колебаний частота рассеянного света изменяется в зависимости от величины и направления волнового вектора колебательного кванта, участвующего в процессе рассеяния. Возбуждая при КР те или иные точки в обратном пространстве, можно изучать вид этих дисперсионных кривых. Это осуществляется выбором соответствующей геометрии рассеяния. Как видно из рис. 6, модуль волнового вектора рассеянного света уменьшается при уменьшении угла θ , между направлениями падающего и рассеянного излучений. Если этот угол очень мал, то рассеяние называется продольным. При продольном комбинационном рассеянии возможно возбуждение не только чисто механических колебаний, но и «смешанных» колебательных квантов — поляритонов, частота которых сильно уменьшается с уменьшением волнового вектора. Экспериментально КР на поляритонах было обнаружено в работе ¹ в кубическом

пьезоэлектрическом кристалле GaP. Трудность указанного эксперимента заключается в том, что расходимость пучков падающего и рассеянного излучений должна быть очень мала ($\sim 0,5^\circ$), что сильно уменьшает интенсивность рассеянного света; в качестве источника света в работе ¹ был использован гелий-неоновый лазер. Наблюдаемый сдвиг частоты поляритона составлял 20% при изменении угла θ от нуля до нескольких градусов. В работе ¹²⁶ изучалось продольное комбинационное рассеяние с помощью аргонового лазера ($\lambda = 4880 \text{ \AA}$) для одноосного кристалла ZnO. Луч лазера распространялся вдоль оси x , а рассеянный свет — в плоскости x, z под углом θ по отношению к направлению падающего света (рис. 12). Падающий и рассеянный лучи были поляризованы.

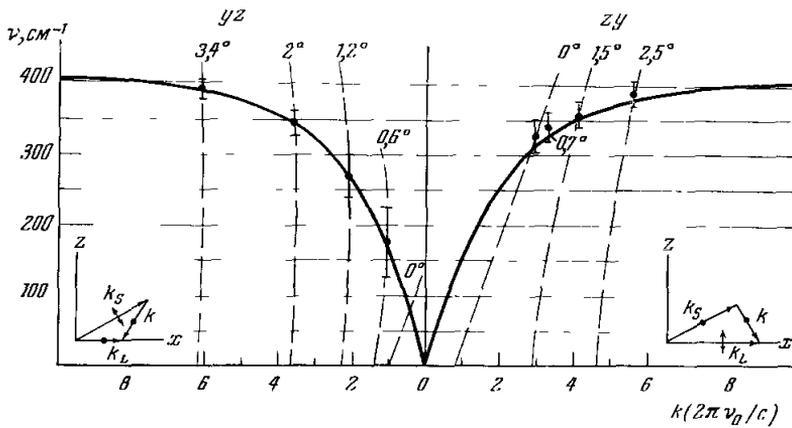


Рис. 12. Дисперсионная кривая для колебания 407 см^{-1} , полученная с помощью КР.

yz — падающий луч поляризован вдоль оси y (обыкновенный луч), рассеянный — вдоль оси z (необыкновенный луч); zy — противоположная поляризация падающего и рассеянного света; k_L — волновой вектор падающего луча; k_S — волновой вектор рассеянного луча; k — волновой вектор фонона; пунктирные линии получены из законов сохранения энергии-квазиимпульса; сплошная линия — дисперсионная кривая, полученная расчетом.

Случай, когда возбуждающий луч являлся обыкновенным, а рассеянный — необыкновенным, обозначен на рис. 12 как yz ; для противоположной поляризации падающего и рассеянного излучений введено обозначение zy .

Для обеих поляризаций падающего и рассеянного света возбуждался обыкновенный поперечный поляритон, поляризованный вдоль оси y . На рис. 12 сплошной линией изображена дисперсионная кривая, вычисленная с помощью соотношения

$$\frac{k^2 c^2}{\omega^2} = \frac{v_0^2 \epsilon_{0\perp} - v_{\perp}^2 \epsilon_{\infty\perp}}{v_0^2 - v^2},$$

где $\omega = 2\pi\nu$, $\epsilon_{0\perp} = 8,15$, $\epsilon_{\infty\perp} = 4,0$ — статическая и высокочастотная проницаемости соответственно, v_0 — дисперсионная частота, равная 407 см^{-1} , выражается в единицах $2\pi\nu_0/c$.

Согласно закону сохранения энергии и квазиимпульса для малых θ выполняются соотношения

$$k = \{[v_l (n_e - n_0) + \nu n_0]^2 - v_l (v_l - \nu) n_e n_0 \theta^2\}^{1/2}$$

для случая yz и

$$k = -\{[\nu n_e - v_l (n_e - n_0)]^2 + v_l (v_l - \nu) n_0 n_e \theta^2\}^{1/2}$$

для случая yz ; здесь ν_1 — частота лазера, n_0 и n_e — показатели преломления для обыкновенного и необыкновенного лучей. Кривые закона сохранения энергии и квазиимпульса, соответствующие этим соотношениям, изображены на рис. 12 пунктирными линиями. На рис. 13 представлены спектрограммы для поляризации yz . Как видно, наблюдаемые частоты изменяются от 407 до 160 см^{-1} при изменении угла от $0,6^\circ$ до $3,4^\circ$.

В описанных экспериментах с помощью КР света изучалась зависимость частот полярных колебаний от абсолютной величины волнового вектора. Однако для некубических кристаллов, как указывалось в п. 2.4, частота полярных колебаний зависит также от направления волнового вектора \mathbf{k} . Эффект такого рода был обнаружен в спектрах комбинационного рассеяния ряда кристаллов¹²⁷⁻¹³⁷.

Особенностью КР света в пьезоэлектрических кристаллах является также аномальная величина степени деполяризации ряда линий¹³⁴, не согласующаяся с теоретическими значениями. Обсуждение этих аномалий проводится в^{135, 51, 56}. Как уже отмечалось выше, вырожденные полярные колебания под действием электростатических сил расщепляются на продольные и поперечные колебания (для кубического кристалла). Интенсивность КР на продольных и поперечных колебаниях различная. Это следует, например, из вида тензора КР, полученного с помощью теории возмущений третьего порядка⁵⁶, так как электрон-фононное взаимодействие для продольных и поперечных колебаний различно.

5.4. Рассеяние с участием магнонов, плазмонов и других квазичастиц

В процессе КР могут участвовать не только фононы, но и любые другие квазичастицы кристалла.

Проблеме рассеяния света в магнитных кристаллах посвящен ряд теоретических работ¹³⁶⁻¹³⁹. Недавно удалось и экспериментально наблюдать явление КР с участием одного и двух магнонов^{2, 3} в антиферромагнетиках FeF_2 и MnF_2 . Возбуждение спектров КР осуществлялось с помощью линии 4880 Å аргонового лазера мощностью 50 мвт; температура образца FeF_2 , представляющего собой ориентированный монокристалл размером $5 \times 5 \times 7 \text{ мм}^3$, изменялась от 10° до 70° K ; точка антиферромагнитного перехода FeF_2 соответствует $78,5^\circ \text{ K}$. При достаточно низких температурах были зарегистрированы два сателлита с частотами $\nu_1 = 52 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_2 = 154 \text{ см}^{-1}$, соответствующие одномагнитному (волновой вектор магнона $\mathbf{k} = 0$) и двухмагнитному рассеянию (волновые векторы магнонов \mathbf{k} и $-\mathbf{k}$ находятся на границе зоны Бриллюэна). В случае MnF_2

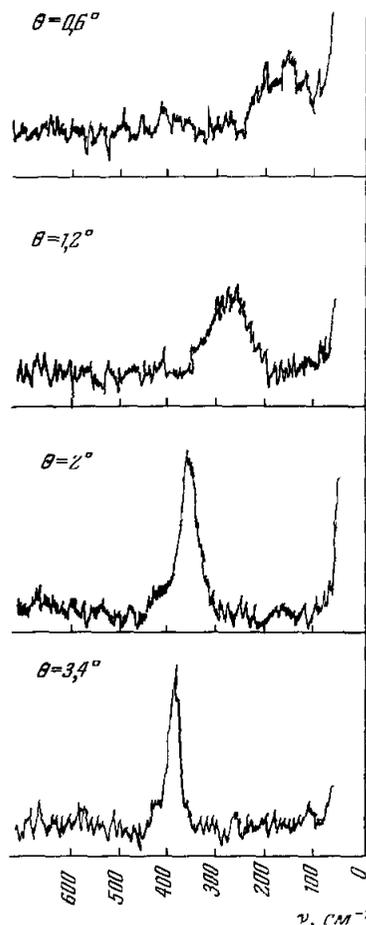


Рис. 13. Микрофотограмма продольного КР в ZnO при различных углах θ между падающими и рассеянными лучами (yz).

спектр первого порядка не удалось обнаружить, так как частота магнона с нулевым волновым вектором оказывается очень малой; однако линия КР второго порядка была зарегистрирована и в этом случае. Интенсивность магнонных сателлитов первого порядка составила 10^{-4} от интенсивности линии КР 992 см^{-1} жидкого бензола, интенсивность двухмагнонного рассеяния по порядку величины оказалась совпадающей с интенсивностью одномагнонного процесса. Хотя последний факт обосновывается теоретически^{138, 139}, необходимо, как нам кажется, дополнительное экспериментальное подтверждение такой особенности.

Возможность рассеяния света с участием плазмонов, являющихся продольными колебаниями электронной плотности, была изучена в работе⁵⁵. Обычно частоты плазмонов намного выше частот оптических фононов. Однако в полупроводниках эти частоты могут быть невелики. Эффект КР с участием плазмонов, взаимодействующих с продольными оптическими фононами, наблюдался в работах^{4, 5}, а также в работах^{140, 141} с использованием лазера на CO_2 в качестве источника возбуждающего излучения. Ценность метода КР в данном случае возрастает в связи с тем, что продольные колебания электронной плотности, не взаимодействующие с поперечными электромагнитными волнами, не могут быть изучены с помощью инфракрасного поглощения.

В работе⁴ исследовался монокристалл арсенида галлия. При увеличении концентрации электронов от $2,3 \cdot 10^{15}$ до $2,9 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-3}$ в этом образце значения плазменной частоты и частоты продольных оптических фононов оказываются близкими по величине; когда плазменная частота при увеличении концентрации электронов приближается к фоновой, линия КР, соответствующая продольным оптическим фононам, уширяется и сдвигается от 300 до 540 см^{-1} ; одновременно возникает слабая широкая линия, приближающаяся по частоте к поперечному оптическому колебанию. Наблюдаемые эффекты хорошо согласуются с теорией¹⁴². Интенсивность линий КР на плазмонах оказывается гораздо большей по сравнению с обычным КР; эффективное сечение рассеяния равно $\sim 10^{-25}\text{ см}^2$ на молекулу¹⁴¹, что в $100\text{--}1000$ раз превосходит соответствующую цифру для рассеяния на фононах; ширина линий плазменного КР также очень велика ($\sim 30\text{ см}^{-1}$), что связано с быстрым затуханием плазменных волн.

В работе¹⁴³ была развита теория КР света на энергетической щели электронного спектра, возникающей в сверхпроводниках ниже точки сверхпроводящего перехода; экспериментальная попытка обнаружить КР такого рода закончилась неудачей¹⁴⁴. В данном случае эксперимент усложняется в связи с тем, что: 1) ширина щели оказывается очень малой ($5\text{--}10\text{ см}^{-1}$); 2) эффективное сечение КР на несколько порядков меньше по сравнению с обычным; 3) так как исследуемым объектом является металл, возбуждающий свет может проникнуть на очень малую глубину (10^{-5} см), что дополнительно уменьшает величину интенсивности рассеянного света.

Следует упомянуть также работы по КР на электронных переходах примесных парамагнитных ионов, вкрапленных в кристаллическую решетку¹⁴⁵⁻¹⁴⁷, по рассеянию на локальных колебаниях¹⁴⁸, на уровнях Ландау¹⁴⁰⁻¹⁴¹, по рассеянию, связанному со спектральным проявлением кристаллитов в стекле¹⁴⁹, представляющие самостоятельный интерес.

6. СПЕКТРЫ КР ВТОРОГО ПОРЯДКА

В КР второго порядка участвуют одновременно два фонона. При этом могут осуществляться следующие процессы.

1) Фотон с частотой ω_0 (падающее излучение) распадается на фотон с частотой ω' (рассеянное излучение) и два фонона с частотами Ω_1 и Ω_2 .

Законы сохранения энергии и квазиимпульса для такого процесса имеют вид

$$\left. \begin{aligned} \hbar\omega_0 &= \hbar\omega' + \hbar\Omega_1 + \hbar\Omega_2, \\ \hbar\mathbf{k}_0 &= \hbar\mathbf{k}' + \hbar\mathbf{k}_1 + \hbar\mathbf{k}_2. \end{aligned} \right\} \quad (6,1)$$

2) Фотон с частотой ω_0 взаимодействует с фононом с частотой Ω_1 . В результате рассеяния получается фотон с частотой ω'' и фонон с частотой Ω_2 . Законы сохранения имеют вид

$$\left. \begin{aligned} \hbar\omega_0 + \hbar\Omega_1 &= \hbar\omega'' + \hbar\Omega_2, \\ \hbar\mathbf{k}_0 + \hbar\mathbf{k}_1 &= \hbar\mathbf{k}'' + \hbar\mathbf{k}_2. \end{aligned} \right\} \quad (6,2)$$

3) Фотон с частотой ω_0 взаимодействует одновременно с двумя фононами с частотами Ω_1 и Ω_2 . В результате возникает рассеянный фотон с частотой ω''' . Законы сохранения принимают вид

$$\left. \begin{aligned} \hbar\omega_0 + \hbar\Omega_1 + \hbar\Omega_2 &= \hbar\omega''', \\ \hbar\mathbf{k}_0 + \hbar\mathbf{k}_1 + \hbar\mathbf{k}_2 &= \hbar\mathbf{k}'''. \end{aligned} \right\} \quad (6,3)$$

Так как абсолютная величина волновых векторов фотонов мала по сравнению с линейными размерами первой зоны Бриллюэна, из (6,1)—(6,2) следует, что для волновых векторов фононов, участвующих в процессе рассеяния, приближенно выполняются соотношения

$$\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = 0 \quad \text{или} \quad \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 = 0. \quad (6,4)$$

Из (6,4) следует, что в процессе комбинационного рассеяния второго порядка могут принимать участие фононы не только начала первой зоны Бриллюэна, но и любой ее точки, в частности лежащей на границе зоны. Таким образом, изучение спектров второго порядка позволяет получить информацию о фононном спектре всей первой зоны Бриллюэна.

Процессы (6,1)—(6,3) можно учесть, вводя в гамильтониан кристалла ангармонические слагаемые четвертого порядка, описывающие процессы с одновременным участием четырех квазичастиц кристалла — двух фотонов и двух фононов. В частности, за процесс рассеяния типа (6,1) оказывается ответственным слагаемое

$$H^{(4)} = \sum_{\rho_0\rho'\rho_1\rho_2} Q_{\rho_0\rho'\rho_1\rho_2}(\mathbf{k}_0, \mathbf{k}', \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}' - \mathbf{k}_1) \times \\ \times \xi_{\rho_0}(\mathbf{k}_0) \xi_{\rho'}^+(\mathbf{k}') \xi_{\rho_1}^+(\mathbf{k}_1) \xi_{\rho_2}^+(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}' - \mathbf{k}_1); \quad (6,5)$$

здесь ξ , ξ^+ — бозе-операторы уничтожения и рождения квазичастиц кристалла, ρ_0 , ρ' , ρ_1 , ρ_2 — индексы поляризации соответствующих квазичастиц, \mathbf{k}_0 , \mathbf{k}' , \mathbf{k}_1 — их волновые векторы. Увеличение числа рассеянных фотонов $n(\rho', \mathbf{k}')$ в единицу времени можно найти, используя теорию возмущений первого порядка:

$$\frac{dn(\rho', \mathbf{k}')}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\rho'\rho_1\rho_2} |Q_{\rho_0\rho'\rho_1\rho_2}|^2 n(\rho_0, \mathbf{k}_0) \{n(\rho', \mathbf{k}') + 1\} \times \\ \times \{n(\rho_1, \mathbf{k}_1) + 1\} \{n(\rho_2, \mathbf{k}_2) + 1\} \delta\{E_{\rho_0\mathbf{k}_0} - E_{\rho'\mathbf{k}'} - E_{\rho_1\mathbf{k}_1} - E_{\rho_2\mathbf{k}_2}\} \dots; \quad (6,6)$$

здесь $n(\rho, \mathbf{k})$ — число квазичастиц на осциллятор (ρ, \mathbf{k}) . Аналогичные выражения можно получить для процессов (6,2) и (6,3). Явные выражения для коэффициентов ангармоничности четвертого порядка до сих пор не получены. Соответствующие формулы, по-видимому, должны быть очень громоздкими.

Процесс КР света второго порядка может быть описан и на основе теории поляризуемости^{150, 151}. Как уже отмечалось, основным результатом теории поляризуемости является тот факт, что интенсивность рассеянного света выражается через матричные элементы поляризуемости электронной подсистемы, зависящей от координат ядер, как от параметров. Для процесса типа (6,4) указанный матричный элемент берется между основным состоянием кристалла и состоянием, соответствующим двукратно возбужденному колебательному уровню. При этом отличным от нуля оказывается матричный элемент слагаемого $\frac{1}{\alpha} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_\mu \partial Q_\nu} \right)_0 Q_\mu Q_\nu$ в разложении электронной поляризуемости по нормальным координатам. Таким образом, интенсивность линий второго порядка пропорциональна величине $\left(\frac{\partial^2 \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_\mu \partial Q_\nu} \right)_0$.

Отметим, что возможно также вычисление интенсивности КР второго порядка исходя из электронных волновых функций, соответствующих равновесной конфигурации ядер; при этом движение ядер учитывается как дополнительное малое возмущение. В этом методе отличная от нуля вероятность рассеяния появляется лишь в четвертом порядке теории возмущений. Вследствие громоздкости конечных формул выполнение такой программы является малоперспективным, однако важным качественным результатом такого подхода является тот факт, что величина сечения КР определяется константами электрон-фононного и электрон-фотонного взаимодействий.

При конкретном вычислении сечения комбинационного рассеяния второго порядка возникают следующие трудности: 1) неизвестно значение констант ангармоничности четвертого порядка, 2) неизвестна плотность двухфононных состояний кристалла, входящая в конечную формулу теории возмущений (вероятность процесса рассеяния пропорциональна плотности конечных состояний, т. е. числу состояний на единичный интервал энергии).

Функция плотности однофононных состояний кристалла находится из векового уравнения (2,26), если известны упругие константы, характеризующие взаимодействие атомов (ионов) кристаллической решетки друг с другом. В общем случае эта функция имеет вид

$$g(\omega) = \frac{2\omega v_0}{3n} \int_{S(\omega^2)} \frac{dS}{|\text{grad}_{\mathbf{k}} \omega^2(\mathbf{k})|}, \quad (6,7)$$

где v_0 — объем элементарной ячейки, n — число атомов в элементарной ячейке, $S(\omega^2)$ — поверхность в зоне Бриллюэна, для которой $\omega^2(\mathbf{k}) = \omega^2$.

Окончательное выражение для функции $g(\omega)$ может быть получено лишь при ряде упрощающих предположений и только для простейших кристаллических решеток. (Для одномерной решетки она была непосредственно вычислена в п. 2.1.) В работах^{150, 151} вычисления такого рода были выполнены для кубических решеток типа NaCl и алмаза при учете взаимодействия лишь ближайших соседей. В результате вычислений было найдено, что зависимость плотности состояний от частоты (функция $g(\omega)$) является достаточно плавной, хотя и имеет несколько максимумов. Таким образом, спектр комбинационного рассеяния второго порядка должен быть квазинепрерывным.

В последнее время было выяснено, что функция плотности однофононных состояний кристалла всегда имеет ряд характерных точек, названных *критическими*. Критической точкой называется такая точка в \mathbf{k} -пространстве, для которой каждая компонента $\text{grad}_{\mathbf{k}} \omega(\mathbf{k})$ или равна нулю, или меняет знак. Согласно (6,7) в этой точке плотность состояний обращается

в бесконечность. На это свойство критических точек впервые было указано в работе¹⁵². Впоследствии Лаудоном и Джонсоном¹⁵³ было установлено, что особенности однофононной функции плотности состояний совпадают с особенностями двухфононной функции плотности состояний при $\mathbf{k} = 0$, необходимой для вычисления вероятности комбинационного рассеяния второго порядка. Знание критических точек, таким образом, позволяет выяснить вклад тех или иных участков зоны Бриллюэна в процесс рассеяния без детального вычисления всей функции плотности состояний. Методы нахождения критических точек были созданы в работах^{152, 154}. Так, для кристаллов типа ZnS (кубическая модификация) и алмаза критическими точками являются точки Γ , L , W , X (см. рис. 5, в). Таким образом, в спектрах комбинационного рассеяния второго порядка, вследствие наличия критических точек, должны возникать резкие максимумы интенсивности; вклад остальных точек зоны Бриллюэна сказывается лишь в виде непрерывного слабого фона рассеянного света.

Экспериментальные данные по спектрам второго порядка до сих пор интерпретируются с двух точек зрения: исходя из динамики кристаллической решетки, развитой Борном, и с точки зрения теории Рамана. Наиболее исследованными являются спектры второго порядка щелочно-галогенидных солей^{9, 155-158}. Пример спектров второго порядка приведен ниже на рис. 15. Наличие резких максимумов в спектрах второго порядка в работах¹⁵⁶ интерпретируется с точки зрения теории Рамана как результат проявления дополнительных степеней свободы суперъядерки Рамана. В то же время в работах^{155, 157, 158} отмечается квазинепрерывный характер спектра второго порядка и указывается на удовлетворительное согласие вида экспериментально полученных спектров с найденной Борном функцией плотности состояний, хотя количество резких максимумов, наблюдаемых экспериментально, оказывается большим, чем следует из теории.

Метод анализа критических точек оказывается более плодотворным, чем теоретические расчеты, основанные на упрощенных моделях кристаллической решетки, и устраняет кажущееся несоответствие динамики кристаллической решетки, развитой Борном, с экспериментом. Отметим, что учет критических точек позволяет также объяснить наличие резких дополнительных линий «нулевой» интенсивности, проявляющихся в спектрах комбинационного рассеяния ряда кристаллов (например, кальция^{75, 77}). Эти линии возникают в результате процессов однофононного рассеяния и обусловлены, по-видимому, невыполнением закона сохранения квазиимпульса из-за нарушения трансляционной инвариантности кристаллической решетки при наличии примесей или дефектов (см. п. 4.2). При этом вероятность рассеяния является наибольшей для критических точек, и поэтому наблюдаемый спектр состоит из резких линий. С другой стороны, оказывается, что дополнительные степени свободы суперъядерки Рамана могут совпадать с нормальными колебаниями кристаллической решетки, соответствующими критическим точкам зоны Бриллюэна.

Рассмотрим с этой точки зрения нормальные колебания кристаллов ZnS и алмаза, соответствующие точкам Γ , L , X . В точке Γ ($\mathbf{k} = 0$) атомы (ионы) соседних ячеек движутся в фазе, что удовлетворяет требованию Рамана. Этой точке соответствуют шесть нормальных колебаний (два атома в элементарной ячейке). В точке L

$$\mathbf{k}_0 = \frac{1}{2}(b_1 + b_2 + b_3) = \left\{ \frac{\pi}{2\tau}, \frac{\pi}{2\tau}, \frac{\pi}{2\tau} \right\}.$$

Соответственно

$$\mathbf{k}_0 \mathbf{a}_1 = \pi, \quad \mathbf{k}_0 \mathbf{a}_2 = \pi, \quad \mathbf{k}_0 \mathbf{a}_3 = \pi,$$

так как

$$\mathbf{a}_1 = \{0, \tau, \tau\}, \quad \mathbf{a}_2 = \{\tau, 0, \tau\}, \quad \mathbf{a}_3 = \{\tau, \tau, 0\}.$$

Таким образом, колебания атомов соседних ячеек происходят в противофазе и поэтому также удовлетворяют условию Рамана ($\alpha = \beta = \gamma = -1$). Так как звезда $\{\mathbf{k}_9\}$ состоит из четырех векторов, точки зоны Бриллюэна, соответствующие этим векторам, обуславливают дополнительные нормальные колебания рамановского типа. При этом полное число таких колебаний, соответствующих звезде $\{\mathbf{k}_9\}$, очевидно, равно 24. Колебания, соответствующие точке X , также удовлетворяют критерию Рамана:

$$\mathbf{k}_{10}\mathbf{a}_1 = \pi, \quad \mathbf{k}_{10}\mathbf{a}_2 = \pi, \quad \mathbf{k}_{10}\mathbf{a}_3 = 0, \quad \mathbf{k}_{10} = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2);$$

так как в этом случае число векторов звезды равно 3, соответствующее число рамановских нормальных колебаний будет 18. Итак, все нормальные колебания, соответствующие критическим точкам Γ , L , X , являются нормальными колебаниями рамановской суперъчейки; более того, так как полное число степеней свободы рамановской суперъчейки в этом случае равно 48, перечисленные нормальные колебания исчерпывают все колебания по Раману. Ясно, что в теории Рамана полезным оказался тот факт, что постулируемые нормальные колебания в данном случае действительно оказываются одними из наиболее важных и дают основной вклад в процессы рассеяния второго порядка. Поэтому расчет частот соответствующих колебаний согласуется с экспериментальными данными. С другой стороны, очевидно, что нормальные колебания, соответствующие критическим точкам, могут и не совпадать с рамановскими нормальными колебаниями. В частности, для указанного выше примера точка W ($k_8 = \frac{1}{4}(b_1 + b_2) + \frac{1}{2}(b_2 + b_3)$) не соответствует колебаниям рамановского типа, хотя и является критической. Таким образом, теория кристаллической решетки, развитая Борном, дополненная представлениями о критических точках, является, по-видимому, наиболее корректной и лучше всего согласуется с экспериментом.

Рассмотрим теперь правила отбора в спектрах КР второго порядка. На основании (6,4) в процессах КР участвуют фононы всей первой зоны Бриллюэна. Рассмотрим правила отбора для процессов типа (6,1)*). Для обертоновых переходов (рассеяние с участием двух тождественных фононов) волновая функция конечного состояния преобразуется по представлению $[\tau]^2$, являющемуся симметричным квадратом физически неприводимого представления τ , по которому классифицируется рассматриваемое нормальное колебание кристаллической решетки. На основании общих правил (см. п. 4.2) при предположении, что начальное состояние кристалла является основным и классифицируется по полносимметричному представлению, получаем правило отбора в этом случае

$$[V]_{\alpha}^2 \times [\tau]^2 \supset A. \quad (6,8)$$

Соответственно для составных переходов получаем

$$[V]_{\alpha}^2 \times \tau_1 \times \tau_2 \supset A. \quad (6,9)$$

Правила (6,8), (6,9) можно переписать в виде

$$[\tau]^2 \supset [V]_{\alpha}^2, \quad (6,10)$$

$$\tau_1 \times \tau_2 \supset [V]_{\alpha}^2, \quad (6,11)$$

*) Правила отбора для процессов типа (6,2), (6,3) выводятся аналогичным образом.

где $[V]_{\alpha}^2$ — неприводимые представления, входящие в $[V]^2$. Согласно ³⁹, физически неприводимое представление τ или является неприводимым вещественным представлением группы G , или записывается в виде прямой суммы двух комплексно-сопряженных представлений τ' и τ'' . В последнем случае $[\tau]^2$ можно представить следующим образом (см. ³⁹):

$$[\tau]^2 = [\tau']^2 + [\tau'']^2 + \tau'\tau'' \quad (6,12)$$

При этом (6,8) эквивалентно соотношениям

$$[\tau']^2 \supset [V]_{\alpha}^2 \quad (6,13a)$$

$$[\tau'']^2 \supset [V]_{\alpha}^2 \quad (6,13б)$$

$$[\tau'\tau''] \supset [V]_{\alpha}^2 \quad (6,13в)$$

Соответственно представление $\tau_1 \times \tau_2$ можно записать в виде суммы произведений неприводимых представлений группы G . Поэтому в обоих случаях правила отбора сводятся к выяснению соотношений типа (6,10), (6,11), где представления τ , τ_1 , τ_2 являются неприводимыми представлениями группы G .

Таким образом, задача о правилах отбора в спектрах комбинационного рассеяния второго порядка может быть решена лишь при выяснении структуры произведений неприводимых представлений всей пространственной группы. Только в частном случае, если в процессе рассеяния возбуждаются фононы с волновым вектором $\mathbf{k} = 0$, представление τ можно рассматривать как представление точечной группы направлений кристалла F и воспользоваться методикой, используемой для молекул.

Задача о разложении произведения представлений пространственных групп решалась в ряде работ ^{17, 18, 159}, связанных с конкретными физическими применениями. В частности, в работах ¹⁷ была разработана общая методика для разложения произведения двух и трех неприводимых представлений пространственной группы на неприводимые и получены правила отбора в случае кристаллов группы T_d^2 для комбинационного рассеяния с участием двух и трех фононов, соответствующих критическим точкам зоны Бриллюэна. Методика, развитая в ¹⁷, основана на построении характеров произведения неприводимых представлений всей пространственной группы на основании характеров малых представлений. Однако общий метод, развитый в ¹⁷, является довольно громоздким, и его использование для расчета правил отбора в спектрах комбинационного рассеяния второго порядка не является необходимым.

Остановимся более подробно на другом методе ¹⁹, аналогичном использованному в работе ³⁹ для выяснения возможности фазовых переходов II рода. Последний метод, наряду с простотой практического применения, обладает еще и тем преимуществом, что позволяет получить конечные результаты в виде формул, удобных для исследования ряда частных случаев и получения общих соотношений.

Рассмотрим способ нахождения общих представлений у симметричного квадрата неприводимого представления $[\tau]^2$ группы G и представления $[V]^2$ симметричного тензора второго ранга, разлагающегося на неприводимые представления $[V]_{\alpha}^2$. Звезда $\{\mathbf{k}\}^2$ представления $[\tau]^2$ состоит из всевозможных векторов вида $\mathbf{k}_i + \mathbf{k}_i'$ ($\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_i'$ — векторы звезды $\{\mathbf{k}\}$ представления τ). Если среди последних векторов нет нуль-вектора, то (6,10) заведомо не выполняется, так как звезда представления $[V]^2$ есть $\{0\}$. Таким образом, для выполнения (6,10) необходимо, чтобы среди векторов звезды $\{\mathbf{k}\}$ присутствовали одновременно векторы \mathbf{k}_i и $\mathbf{k}_i' = -\mathbf{k}_i$. Это требование выражает условие сохранения квазиимпульса в процессе КР. Если представление τ удовлетворяет указанному условию, то звезда $\{\mathbf{k}\}^2$ распадается на две звезды: одна из них содержит только нуль-вектор, другая — все остальные векторы. Соответственно представление $[\tau]^2$ распадается на два представления τ_0 и τ_1 , причем только τ_0 может иметь общие представления с $[V]^2$, что необходимо для выполнения (6,10). Рассмотрим сначала только такие представления τ , звезды которых содержат векторы \mathbf{k}_i , не эквивалент-

ные $-k_i$. Для этого случая, согласно ³⁹, получаем

$$n([V]_{\alpha}^2) = \frac{l}{2f'} \sum_{h_j \in \hat{G}_{k_1}} \{ \chi^{(1)}(g) \chi^{(1)}(g_{11}^{-1} \cdot g g_{11}') \chi_{[V]_{\alpha}^2}(g) + \chi^{(1)}(g_{11} \cdot g g_{11}' \cdot g) \chi_{[V]_{\alpha}^2}(g_{11}' \cdot g) \}, \quad (6,14)$$

где $g = \{h_j | \alpha_j\}$; l — число векторов звезды $\{k\}$; f' — число элементов точечной группы вектора $k_1 \in \{k\}$; $g_{11} \cdot k_1 = k_1, = -k_1, g_{11} \in G, \chi^{(1)}(g)$ — характеры малого представления группы \hat{G}_{k_1} ; $\chi_{[V]_{\alpha}^2}$ — характер неприводимого представления $[V]_{\alpha}^2$, входящего в представление $[V]^2$; $n([V]_{\alpha}^2)$ — число неприводимых представлений $[V]_{\alpha}^2$, содержащихся в представлении τ_0 . Если векторы звезды представления таковы, что каждый вектор k_1 эквивалентен вектору $-k_1$, то, согласно ³⁹, имеем

$$n([V]_{\alpha}^2) = \frac{l}{2f'} \sum_{h_j \in \hat{G}_{k_1}} \{ [\chi^{(1)}(g)]^2 + \chi^{(1)}(g^2) \} \chi_{[V]_{\alpha}^2}(g). \quad (6,15)$$

Все обозначения те же, что и в формуле (6,14).

Для выполнения соотношения $\tau_1 \times \tau_2 \subset [V]_{\alpha}^2$, где τ_1, τ_2 — неприводимые представления группы G , необходимо, чтобы звезда $\{k\}_1 \times \{k\}_2$ представления $\tau_1 \times \tau_2$ содержала звезду $\{0\}$. Это выполняется, если звезды $\{k\}_1$ и $\{k\}_2$ можно представить в виде

$$\left. \begin{aligned} \{k\}_1 &= \{k_1, k_2, \dots, k_l\}, \\ \{k\}_2 &= \{-k_1, -k_2, \dots, -k_l\}. \end{aligned} \right\} \quad (6,16)$$

Если существует элемент $g \in G$ такой, что $gk_1 = -k_1$ ($k \in \{k\}_1$), то звезды $\{k\}_1$ и $\{k\}_2$ состоят из одних и тех же векторов k . При указанном условии произведение представлений $\tau_1 \times \tau_2$ разлагается на представление τ_0 со звездой $\{0\}$ и представление τ_1 , звезда которого содержит все остальные векторы. Число неприводимых представлений $[V]_{\alpha}^2$, содержащихся в представлении $\tau_1 \times \tau_2$, находится по формуле

$$n([V]_{\alpha}^2) = \frac{l}{2f'} \sum_{h_j \in G_{k_1}} \chi^{(1)}(g) \chi^{(1)'}(g) \chi_{[V]_{\alpha}^2}(g), \quad (6,17)$$

где $g = \{h_j | \alpha_j\} \in G, \chi^{(1)}(g)$ — характер малого представления $\tau_{k_1}(g), \chi^{(1)'}$ — характер малого представления $\tau_{-k_1}(g)$.

Отметим, что, если τ_1 и τ_2 являются комплексно-сопряженными не вещественными представлениями, всегда выполняется соотношение

$$\tau_1 \times \tau_2 \supset A, \quad (6,18)$$

т. е. произведение комплексно-сопряженных представлений всегда содержит единичное представление.

Используя соотношения (6,14), (6,15), легко определить правила отбора для обертоновых переходов и с помощью формулы (6,17) выяснить правила отбора для составных переходов. В частном случае, если векторы звезды $\{k\}$ произвольным образом расположены внутри зоны Бриллюэна, единственным элементом точечной группы F , посредством которого вектор k можно перевести в вектор $-k$, является инверсия. Используя общие формулы (6,14), (6,17), получаем в обоих случаях

$$\langle n [V]_{\alpha}^2 \rangle = \chi_{[V]_{\alpha}^2}(e) \neq 0,$$

т. е. комбинационное рассеяние всегда оказывается разрешенным для обертонового и составного переходов указанной симметрии в случае кристаллов, имеющих центр инверсии. Этот результат согласуется с аналогичным выводом работы ¹⁸, полученным при непосредственном построении характеров неприводимых представлений всей пространственной группы. Отметим также, что, согласно формуле (6,18), обертоновый переход для приводимого представления τ , состоящего из двух комплексно-сопряженных неприводимых представлений, всегда является разрешенным за счет скалярной компоненты тензора поляризуемости.

В качестве примера рассмотрим правила отбора в спектрах комбинационного рассеяния второго порядка для группы C_{2h}^2 . Каждый элемент этой группы представляет собой произведение трансляции $\{e | a\}$ ($a = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3, n_1, n_2, n_3 = 0, \pm 1, \dots$) на один из элементов вида

$$\{e | 0\}, \{e_2 | a_1\}, \{i | a_2\}, \{\sigma_h | a_3\}; \quad (6,19)$$

здесь $\alpha_1 = \frac{1}{2} a_3$, $\alpha_2 = \frac{1}{2} (a_1 + a_3)$, $\alpha_3 = \frac{1}{2} a_1$; a_1, a_2, a_3 — векторы элементарных трансляций (см. ³⁹). Группой направлений кристалла является точечная группа $C_{2h} = \{e, C_2, i, \sigma_h\}$. Согласно ³⁹, в зоне Бриллюэна рассматриваемой группы имеется 14 характерных точек, каждой из которых можно сопоставить соответствующую звезду неприводимого представления группы G . Рассмотрим некоторые из этих точек.

а) Точка $\mathbf{k}_1 = \frac{1}{2} (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)$. Соответствующая звезда неприводимого представления τ состоит только из одного вектора ($l = 1$), так как все элементы группы F оставляют вектор \mathbf{k}_1 инвариантным. Точечной группой вектора \mathbf{k}_1 является поэтому группа C_{2h} . Легко проверить также, что выполняется отношение $\mathbf{k} = -\mathbf{k}$ (с точностью до эквивалентности). Таким образом, необходимо использовать общую формулу (6,15). Используя результаты работы ³⁹, получаем, что группа C_{2h} имеет только одно нагруженное двумерное представление $\hat{\tau}$ в рассматриваемой точке. В табл. VII указаны матрич-

Таблица VII

| $\hat{G}=C_{2h}$ | e | C_2 | i | σ_h |
|--|--|---|---|--|
| $\hat{\tau}$ | $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ |
| $G_{\mathbf{k}}$ $\mathbf{k} = \frac{1}{2} (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)$ | $\{e 0\}$ | $\{C_2 \frac{1}{2} a_3\}$ | $\{i \frac{1}{2} (a_1 + a_2)\}$ | $\{\sigma_h \frac{1}{2} a_1\}$ |
| $\tau_{\mathbf{k}}$ | $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & i \\ i & 0 \end{pmatrix}$ |
| $\chi(g)$ | 2 | 0 | 0 | 0 |

ные элементы представлений $\hat{\tau}$, $\tau_{\mathbf{k}}$ и характеры представления $\tau_{\mathbf{k}}$, необходимые для расчета по формуле (6,15). Из критерия вещественности с помощью табл. IX получим, что неприводимое представление $\hat{\tau}$ пространственной группы G является вещественным. Используя формулы (6,15) и (6,17), получаем в данном случае

$$[\tau]^2 \supset A_g, \quad \tau \times \tau \supset A_g + B_g.$$

Таким образом, обертонный переход оказывается разрешенным за счет полносимметричных компонент тензора поляризуемости $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}, \alpha_{xy}$; составной переход оказывается разрешенным для всех компонент этого тензора.

б) Точка $\mathbf{k} = \frac{1}{2} (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$. Эта точка, как и предыдущая, находится на границе зоны Бриллюэна. Точечной группой симметрии является группа C_{2h} . Нагруженные представления этой группы для вектора $\mathbf{k} = \frac{1}{2} (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$ одномерны (табл. VIII). Используя критерий вещественности (табл. IX), получаем, что все неприводимые представления $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4$ пространственной группы, соответствующие $\hat{\tau}^{(1)}$,

Таблица VIII

| $\hat{G}=C_{2h}$ | e | C_2 | i | σ_h |
|---|-------------|-----------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| $\hat{\tau}^{(1)}$ | 1 | 1 | 1 | -1 |
| $\hat{\tau}^{(2)}$ | 1 | 1 | -1 | 1 |
| $\hat{\tau}^{(3)}$ | 1 | -1 | 1 | 1 |
| $\hat{\tau}^{(4)}$ | 1 | -1 | -1 | -1 |
| $g \in G_{\mathbf{k}}$ $\mathbf{k} = \frac{1}{2} (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$ | $\{e 0\}$ | $\{C_2 \frac{1}{2} a_3\}$ | $\{i \frac{1}{2} (a_1 + a_3)\}$ | $\{\sigma_h \frac{1}{2} a_1\}$ |

Продолжение VIII

| $\hat{C}=C_2h$ | e | C_2 | i | σ_h |
|----------------|-----|-------|-----|------------|
| $\tau_k^{(1)}$ | 1 | i | -1 | - i |
| $\tau_k^{(2)}$ | 1 | i | 1 | i |
| $\tau_k^{(3)}$ | 1 | - i | -1 | i |
| $\tau_k^{(4)}$ | 1 | - i | 1 | - i |
| $\chi_1(g)$ | 1 | i | -1 | - i |
| $\chi_2(g)$ | 1 | i | 1 | i |
| $\chi_3(g)$ | 1 | - i | -1 | i |
| $\chi_4(g)$ | 1 | - i | 1 | - i |

Таблица IX

| $g \in G$ | $\{e 0\}$ | $\{C_2 \frac{1}{2}a_3\}$ | $\{i \frac{1}{2}(a_1 - a_3)\}$ | $\{\sigma_h \frac{1}{2}a_1\}$ |
|--|-------------|----------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| g^2 | $\{e 0\}$ | $\{e a_3\}$ | $\{e 0\}$ | $\{e a_1\}$ |
| $\chi(g^2)$ | 2 | 2 | 2 | -2 |
| $\mathbf{k} = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$ | 1 | -1 | 1 | -1 |
| $\chi_1(g^2), \chi_2(g^2), \chi_3(g^2), \chi_4(g^2)$ | | | | |

$\hat{\tau}^{(2)}, \hat{\tau}^{(3)}, \hat{\tau}^{(4)}$, не эквивалентны своим комплексно-сопряженным. Объединяя комплексно-сопряженные представления, получаем физические неприводимые представления $\tau_I = \tau_1 + \tau_3$ и $\tau_{II} = \tau_2 + \tau_4$. На основании формулы (6,18) уже можно утверждать, что обертонные переходы активны в комбинационном рассеянии за счет компонент тензора поляризуемости симметрии. Используя общие формулы (6,15), (6,17) и табл. VIII—IX, получаем

$$\begin{aligned} [\tau_I]^2 &\supset A_g + B_g, & [\tau_{II}]^2 &\supset A_g + B_g, \\ \tau_I \times \tau_I &\supset A_g + B_g, & \tau_{II} \times \tau_{II} &\supset A_g + B_g. \end{aligned}$$

Таким образом, обертонные и составные переходы в спектрах комбинационного рассеяния разрешены для всех компонент тензора поляризуемости.

Знание критических точек и правил отбора в спектрах КР, а также данные по инфракрасному поглощению, рассеянию нейтронов и расчеты

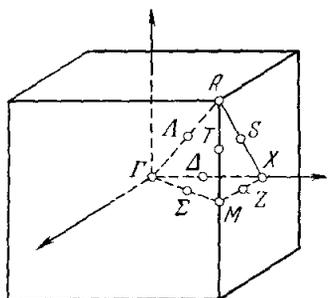


Рис. 14. Зона Бриллюэна с характерными точками для кристаллов типа CsBr.

вида дисперсионных кривых, вообще говоря, позволяют производить соотнесение наблюдаемых линий в спектрах второго порядка, хотя, конкретное выполнение такой программы часто оказывается затруднительным.

Остановимся на некоторых примерах интерпретации спектров второго порядка.

В работах ^{158, 160} исследовался спектр второго порядка в кристалле CsBr. Группой симметрии этого кристалла является пространственная группа O_h^1 . В элементарной ячейке содержится два неэквивалентных атома. Зона Бриллюэна для рассматриваемой группы изображена на рис. 14. Классификация колебательных уровней в этой работе

осуществляется с помощью соотношений совместности для неприводимых представлений группы G_k . В соответствии с поляризацией колебаний произ-

водится их разделение на поперечные и продольные. Согласно правилам отбора, спектр комбинационного рассеяния второго порядка этого кристалла оказывается разрешенным как для обертонов, так и для составных тонов в точках Г, Δ, Т, X, Λ, R, Σ, S, Z, M. Из расчета дисперсионных кривых, приведенных в работе,¹⁶⁰ следует, что точки Г, M, X, Λ, R, S, Σ и Т являются критическими. Вследствие выполнимости правил отбора и наличия большого числа критических точек, в спектре обнаруживается довольно много резких максимумов (рис. 15). Используя вычисленные значения частот, авторы работы¹⁶⁰ пытаются интерпретировать все наблюдаемые линии (табл. X). Особенностью обсуждаемого спектра является тот факт, что многие комбинации пар фононов дают вклад в один и тот же максимум интенсивности, что затрудняет их однозначное отнесение.

В работе¹⁶¹ был изучен спектр комбинационного рассеяния второго порядка кристалла GaP. Кристаллическая решетка этого кристалла точно такая же, как и у кубической модификации кристалла ZnS (см. рис. 5). Точки Г, L, X, W являются критическими точками зоны

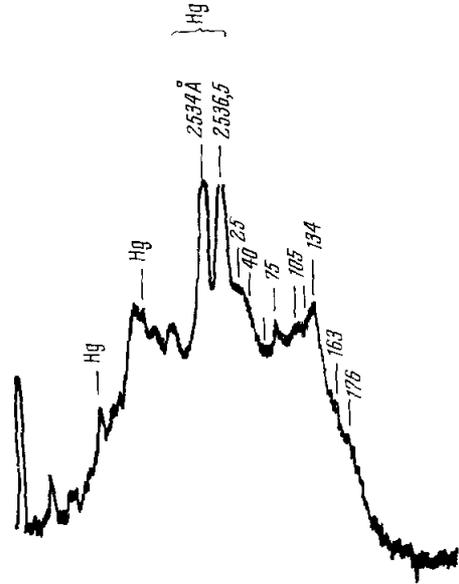


Рис. 15. Спектр КР второго порядка кристалла CsBr¹⁶⁰.

Таблица X

Спектр комбинационного рассеяния второго порядка в кристалле CsBr

| Эксперимент 158: Δν, см ⁻¹ | Расчет Δν, см ⁻¹ | Отнесение |
|--|--------------------------------|--|
| 25 | 24 | LA (M) - TA ₂ (M), LO (T) - LA (T) |
| 40 | 41 | LO (S) - LA (S), TO ₁ (Z) - TA ₁ (Z) |
| 54 | 52 | LO (Γ) - TO (Γ), LO (X) - TO (X), LO (T) - LA (T) |
| 75 | 83 | LO (S) - TA ₂ (S), LO (Z) - TA ₁ (Z) |
| 105 | 105 | LO (M) - TA ₂ (M), LO (X) - TA (X), LO (S) - TA ₁ (S) |
| 125 | 125 | LO (Z) - TA ₂ (Z) |
| 134 | 134 | LA (M) + TA ₂ (M), 2LA (T), TA (S) + TA ₂ (S) |
| 134 | 135 | 2TO ₂ (M), TO ₁ (T) + LA ₁ (T), TO ₂ (S) + TA ₁ (S) |
| 134 | 133 | LA (Z) + TA ₁ (Z) |
| — | 155 | LO (X) + TA (X), LO (T) + LA (T), TO ₁ (S) + LA (S) |
| 163 | 163 | TO ₁ (S) + LA (S), TO ₁ (Z) + TA ₁ (Z) |
| 176 | 182 | TO (X) + LA (X), LO (M) + TO ₂ (M) |
| | | LO (M) + LA (M) |
| | | LO (R) + LA (R), LO (T) + TO (T) |
| | | TO ₁ (S) + TA ₁ (S), LO (Z) + TA ₁ (Z) |
| | | 2LA (Z), 2LO (T), LO (S) + TO ₁ (S), 2TO ₁ (Z) |
| | | 2LO (M), 2LO (T), LO (S) + TO ₁ (S), LO (Z) + TO ₁ (Z) |
| | | 2LO (X), 2LO (S), 2LO (Z) |

LO, LA — продольные оптические и акустические ветви, TO, TO₁, TO₂, TA₁, TA₂, TA — поперечные оптические и акустические ветви.

Бриллюэна. Согласно работе ¹⁵⁹, все обертоновые и составные переходы оказывались разрешенными в комбинационном рассеянии в каждой из

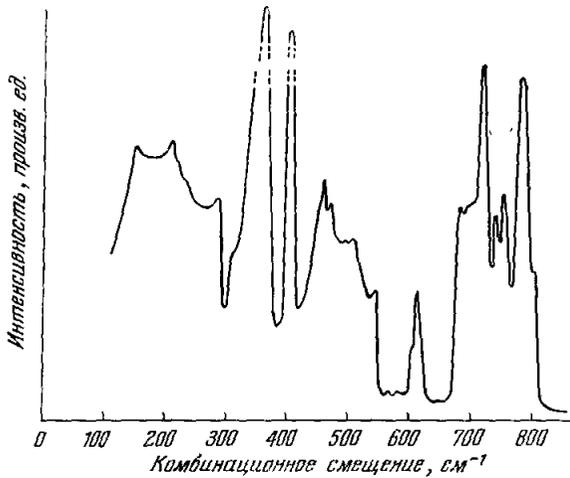


Рис. 16. Спектр КР второго порядка кристалла GaP при 20° К ¹⁵⁹.

этих точек. На рис. 16 представлен спектр этого кристалла при 20° К. Согласно расчетам дисперсионных кривых кристалла GaAs оказывается, что продольная оптическая ветвь (LO) и поперечная оптическая ветвь (TO) пересекаются, так что $LO > TO$ в начале зоны Бриллюэна и $TO > LO$ и почти достигает оптической ветви на краю зоны Бриллюэна. В работе ¹⁶¹ предполагается, что для GaP дисперсионные кривые колебательных ветвей имеют приблизительно такой же вид.

При этом условии можно следующим образом объяснить наблюдаемый спектр комбинационного рассеяния этого кристалла (см. рис. 16). Наблюдаемый спектр можно подраз-

Таблица XI

Спектр комбинационного рассеяния кристалла GaP

| Частота, см ⁻¹ | Отнесение | Частота, см ⁻¹ | Отнесение |
|---------------------------|---|---------------------------|-----------------------------------|
| 804 | Максимум двухфононной плотности состояний | 548 | Максимум $TA \div TO$ комбинаций |
| 802 | $2 \times TO (W)$ | 546 | $TO_1 (W) + TA_1 (W)$ |
| 786 | $2 \times TO (X)$ | 533 | $TO_2 (W) + TA_2 (W)$ |
| 770 | $2 \times TO (W)$ | 570 | $2 \times LA (X)$ |
| 756 | $2 \times TO (L)$ | 495 | $TO (X) \div TA (X)$ |
| 745 | $TO (X) + LO (X)$ | 471 | $2 \div LA (L)$ |
| 740 | $TO (L) + LO (L)$ | 460 | $LO (X) + TA (X)$ |
| 721 | $2 \times LO (L)$ | 450 | $TO (L) + TA (L)$ |
| 705 | $2 \times LO (X)$ | 402 | } Линии первого порядка |
| 687 | $2 \times LO (W)$ | 366 | |
| 650 | } $LA + TO$ | 309 | $TA (L) + LA (L)$ |
| 618 | | 289 | Максимум $2 \times TA$ комбинаций |
| 613 | | 285 | $2 \times TA (W)$ |
| 607 | | 209 | $2 \times TA (X)$ |
| 582 | } $LA + LO$ | 151 | $2 \times TA (L)$ |
| 567 | | | |

LO, LA — продольные оптические и акустические ветви; *TO, TA, TA₁, TA₂* — поперечные оптические и акустические ветви.

делить на три области. Интервал 670—800 см⁻¹ соответствует суммарным переходам пар оптических фононов, вторая область простирается от 293 до

613 см^{-1} ; соответствующие линии возникают за счет суммарных комбинаций пар оптических и акустических фононов; в интервале $289-150 \text{ см}^{-1}$, по-видимому, проявляются фононы поперечной акустической ветви. Разностные процессы не приводят к появлению комбинационного рассеяния вследствие достаточно низкой температуры кристалла. Линии с частотами 366 и 422 см^{-1} возникают вследствие КР первого порядка на поперечных и продольных длинноволновых оптических колебаниях. Пик интенсивности при 289 см^{-1} , вероятно, соответствует суммарному процессу пар фононов края поперечной акустической ветви. Пик интенсивности при 804 см^{-1} соответствует обертоному переходу на продольном длинноволновом оптическом колебании. Наличие нескольких максимумов в области 786 см^{-1} свидетельствует о том, что поперечная оптическая ветвь сильно смещается при достижении края зоны Бриллюэна. В табл. XI указаны возможные отнесения остальных наблюдаемых линий. Таким образом, изучение спектров КР второго порядка может дать полезную информацию о дисперсионных кривых колебательных ветвей кристаллов.

* * *

В последнее время получены новые интересные результаты по исследованию КР света в кристаллах. К ним относятся: работа ¹⁶², в которой впервые обнаружено КР в металле Ве и сплаве AuAl_2 , данные по рассеянию света вблизи точки фазового перехода в SrTiO_3 ¹⁶³, подтверждающие общую теорию рассеяния света вблизи точки фазового перехода II рода ¹¹², новая работа по КР в кварце ¹⁶⁴, в которой авторы полагают, что колебание, ответственное за фазовый переход в этом кристалле, является результатом резонансного взаимодействия линий первого и второго порядка, а также детальная теория КР света в кристаллах ¹⁶⁵.

Физический институт
им. П. Н. Лебедева АН СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Henry, T. T. Hopfield, Phys. Rev. Lett. 15, 964 (1965).
2. P. A. Fleury, S. P. S. Porto, L. E. Gheesman, H. T. Guggenheim, Phys. Rev. Lett. 17, 84 (1966).
3. P. A. Fleury, S. P. S. Porto, R. Loudon, Phys. Rev. Lett. 18, 658 (1967).
4. A. Mooradian, G. B. Wright, Phys. Rev. Lett. 16, 999 (1966).
5. B. Tell, R. Martin, Phys. Rev. 167, 381 (1968).
6. A. C. Menzies, Rept. Progr. Phys. 16, 83 (1953).
7. S. Bhagavantam, S. Venkatarayudu, Proc. Ind. Acad. Sci. A9, 224 (1939).
8. J. P. Mathieu, Phys. Soc. Year Book, vol. 23, 1956; Proc. of the Conf. on Optics and Spectroscopy at all Wavelengths. 1962, стр. 476.
9. Е. Ф. Гросс, П. П. Павинский, А. И. Стеханов, УФН 43 (3), 536 (1951).
10. П. Е. Данильцева, В. А. Зубов, М. М. Сущинский, И. К. Шувалов, ЖЭТФ 44, 2193 (1963).
11. П. Е. Данильцева, В. А. Зубов, М. М. Сущинский, И. К. Шувалов, Тр. Комиссии по спектроскопии АН СССР (ВИНИТИ) 1, 696 (1965).
12. А. С. Львова, В. А. Зубов, М. М. Сущинский, В. А. Чирков, Оптика и спектроскопия 23, 168 (1967).
13. I. Brandmüller, H. Packer, Schrotter, Chem. Ber. 22, 765 (1966).
14. I. P. Russel, J. Phys. 26, 620 (1965).
15. R. C. C. Leite, S. P. S. Porto, Phys. Rev. Lett. 17, 10 (1966).
16. S. P. S. Porto, B. Tell, T. C. Damen, Phys. Rev. Lett. 16, 450 (1966).

17. I. L. Birman, Phys. Rev. **127**, 1033 (1962); **131**, 1489 (1963).
18. R. Loudon, Phys. Rev. **137**, 1784 (1965).
19. В. С. Горелик, Кристаллография **13**, 696 (1968).
20. H. Poulet, J. Phys. **26**, 684 (1965).
21. В. С. Горелик, Кристаллография **13**, 841 (1968).
22. M. Born, T. Karman, Phys. Z. **13**, 297 (1912).
23. М. Борн, М. Гепперт-Мейер, Теория твердого тела, М., Гостехиздат, 1938.
24. М. Борн, Хуан Кунь, Динамическая теория кристаллических решеток, М., ИЛ, 1958.
25. S. V. Raman, Proc. Ind. Acad. Sci. **A14**, 459 (1941); **A18**, 237 (1943); **A26**, 356, 359, 370, 383, 391, 396 (1947); **A34**, 61, 141 (1951); **A44**, 99 (1956).
26. K. C. Ramanathan, Proc. Ind. Acad. Sci. **A28**, 454 (1948).
27. R. S. Krishnan, R. S. Katiyar, J. Phys. **26**, 630 (1965).
28. R. S. Krishnan, N. Krishnamurty, J. Phys. **26**, 633 (1965).
29. W. Cochran, R. A. Cowley, J. Phys. and Chem. Solids **23**, 447 (1962).
30. L. Merten, Zs. Naturforsch. **A15**, 47 (1960).
31. R. Loudon, Proc. Phys. Soc. (Lond.) **82**, 393 (1963).
32. H. Poulet, Ann. de phys. (Paris) **10**, 908 (1955).
33. А. И. Ансельм, Н. Н. Порфирьева, ЖЭТФ **19**, 439 (1949).
34. Н. Н. Порфирьева, ЖЭТФ **19**, 692 (1949); **22**, 590 (1952).
35. А. М. Раскин, А. В. Сечкарев, Ф. И. Скрипов, ДАН СССР **66**, 837 (1949); Ф. И. Скрипов, ДАН СССР **66**, 1075 (1949).
36. Н. В. Белов, Структурная кристаллография, М., Изд-во АН СССР, 1960.
37. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, гл. XIII, М., «Наука», 1964.
38. C. F. Koster, Solid State Phys. **5**, 230 (1957).
39. Г. Я. Лубарский, Теория группы и ее применения в физике, М., Физматгиз, 1958.
40. О. В. Ковалев, Неприводимые представления пространственных групп, Киев, Изд-во АН УССР, 1961.
41. Д. К. Фаддеев, Таблицы основных унитарных представлений федоровских групп, М., Изд-во АН СССР, 1961.
42. I. S. Lomont, Application of Finite Groups, New York, 1959.
43. С. Багавантам, С. Вепкатарайду, Теория группы и ее применение к физическим проблемам, М., ИЛ, 1962.
44. S. Bhagavantam, Proc. Ind. Acad. Sci. **A37**, 350 (1953).
45. М. Хамермеш, Теория группы и ее применение к физическим проблемам, М., «Мир», 1966.
46. K. G. Ramanathan, Proc. Ind. Acad. Sci. **A28**, 454 (1948).
47. R. S. Krishnan, R. S. Katiyar, J. Phys. **26**, 630 (1965).
48. R. S. Krishnan, N. Krishnamurty, J. Phys. **26**, 600 (1965).
49. А. С. Давыдов, Теория поглощения света в молекулярных кристаллах, Киев, Изд-во АН УССР, 1951; УФН **82** (2), 393 (1964).
50. И. Е. Тамм, Zs. Phys. **60**, 345 (1930).
51. Л. Н. Овандер, УФН **86** (1), 3 (1965); ФТТ **3**, 2394 (1961); **5**, 892 (1963).
52. I. L. Birman, A. E. Ganguly, Phys. Rev. Lett. **17**, 647 (1966).
53. В. Л. Стрижевский, ФТТ **3**, 2932 (1961).
54. O. Theimer, A. C. Saxman, J. Phys. **26**, 697 (1965).
55. И. И. Собельман, в сб. «Исследование по экспериментальной и теоретической физике», М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 192.
56. R. Loudon, Adv. Phys. **13**, 423 (1964).
57. R. Loudon, J. Phys. **26**, 677 (1965).
58. В. С. Рязанов, М. М. Сущинский, Оптика и спектроскопия **23**, 580 (1964).
59. В. С. Рязанов, М. М. Сущинский, ЖЭТФ **54**, 1099 (1968).
60. В. С. Рязанов, В. С. Горелик, Т. В. Перегудов, В. А. Чирков, М. М. Сущинский, ФТТ **10**, 1909 (1968).
61. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, М., Физматгиз, 1963, стр. 422.
62. B. D. Sakseena, Proc. Ind. Acad. Sci. **A11**, 229 (1940), **A12**, 93 (1940).
63. N. Chandrasekharan, Zs. Phys. **175**, 63 (1963).
64. I. P. Mathie, Spectres de vibration et symetrie des molecules et des cristaux, Paris, 1945.
65. C. H. Pegg, D. B. Hall, Phys. Rev. Lett. **15**, 700 (1965).
66. В. С. Горелик, И. С. Желудев, М. М. Сущинский, Кристаллография **11**, 604 (1966).
67. R. Loudon, Proc. Phys. Soc. **84**, 379 (1964).

68. P. S. Nagaуanen, K. Vedam, *Zs. Phys.* **168**, 158 (1951).
69. R. S. Krishnan, *Proc. Ind. Acad. Sci.* **A22**, 182 (1945).
70. N. Krishnamurty, *Proc. Ind. Acad. Sci.* **A46**, 183 (1957).
71. P. A. Fleury, G. M. Worlock, *Phys. Rev. Lett.* **18**, 665 (1967).
72. I. Cabannes, *Compt. Rend.* **188**, 1041 (1929).
73. H. Nisi, *Proc. Imp. Acad. Tokyo* **5**, 127 (1928).
74. F. Rasetti, *Nature* **127**, 626 (1931); *Nuovo Cimento* **9**, 72 (1932).
75. А. И. Стеханов, *Оптика и спектроскопия* **3**, 143 (1957).
76. N. Chandrasekharan, *Proc. Ind. Acad. Sci.* **A128**, 409 (1948).
77. D. Krishnamurty, *Proc. Ind. Acad. Sci.* **A46**, 183 (1957).
78. Г. С. Ландсберг, *Изб. труды, М., Изд-во АН СССР, 1958*, стр. 101.
79. D. Krishnamurty, *Proc. Ind. Acad. Sci.* **A47**, 276 (1958).
80. В. Г. Зубов, Л. П. Осипова, *Кристаллография* **6**, 418 (1961).
81. Д. Ф. Киселев, Л. П. Осипова, *Кристаллография* **11**, 279, 401 (1966).
82. Д. Ф. Киселев, *Кристаллография* **11**, 886 (1966).
83. Ю. М. Паберухин, *Оптика и спектроскопия* **13**, 483 (1962).
84. И. Брандмюллер, Т. Мозер, *Введение в спектроскопию комбинационного рассеяния света, М., «Мир», 1964*.
85. E. Burstein, *Lattice Dynamics*, в сб. «*Proc. Intern. Conference on Lattice Symmetry*», 1963, стр. 315.
86. Е. Ф. Гросс, М. Ф. Вукс, *Nature* **135**, 100, 431 (1935); *J. phys. et radium* **7**, 113 (1936).
87. Е. Ф. Гросс, Е. Комаров, *Acta Physicochimica URSS* **6**, 637 (1937).
88. Е. Ф. Гросс, А. И. Раскин, *ДАН СССР* **24**, 125 (1939); А. И. Раскин, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **11**, 367 (1947).
89. Е. Ф. Гросс, А. В. Коршунов, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **4**, 32 (1940).
90. Е. Ф. Гросс, А. В. Коршунов, *ЖЭТФ* **20**, 292 (1950); **22**, 579 (1952).
91. М. Ф. Вукс, *ЖЭТФ* **7**, 270 (1937); **16**, 410 (1946).
92. А. В. Коршунов, В. Е. Волков, *Физич. пробл. спектроскопии, т. 1, М., Изд-во АН СССР, 1962*, стр. 398.
93. Н. Н. Порфирьева, *ЖЭТФ* **33**, 47 (1957).
94. S. Bhagavantam, *Proc. Ind. Acad. Sci.* **13A**, 543 (1941).
95. Ф. И. Скрипов, *Канд. диссертация (Ленинград, 1952)*.
96. А. А. Рахимов, *Канд. диссертация (Москва, ФИАН, 1966)*.
97. М. С. Шур, *ФТТ* **8**, 57, 1290, 2504 (1966).
98. A. Frühling, *Recherches sur le spectre Raman de quelques monocristaux aromatiques, Theses a la faculté des Sciences de Université de Paris, Serie A, Nr. 2308, 1950*.
99. П. А. Бажулин, А. А. Рахимов, *ФТТ* **7**, 94 (1965).
100. А. В. Коршунов, *Труды Сибирского лесотехнического института* **18**, 27 (1958).
101. А. В. Коршунов, А. Ф. Бондарев, *Оптика и спектроскопия* **15**, 182 (1963).
102. А. В. Коршунов, А. Ф. Бондарев, Е. К. Тустановская, *Спектроскопия. Методы и применения, М., «Наука», 1964*.
103. П. А. Бажулин, А. В. Раков, А. А. Рахимов, *Оптика и спектроскопия* **16**, 1027 (1964); П. А. Бажулин, А. А. Рахимов, Л. А. Шелепин, *ФТТ* **7**, 2088 (1965).
104. А. Ф. Бондарев, *Изв. Сибирского отд. АН СССР, сер. хим.* **7**, 74, 196 (1963).
105. А. В. Раков, *Труды ФИАН* **27**, 111 (1964).
106. Е. И. Иванов, К. А. Волков, *Оптика и спектроскопия* **19**, 897 (1965).
107. D. A. Dows, *Physics and Chemistry of Organic Solid State* **1**, 658 (1963).
108. О. В. Фиалковская, *Оптика и спектроскопия* **17**, 397 (1964).
109. Т. Н. Жижич, *Канд. диссертация (ФИАН, 1965)*.
110. M. Ito, *Spectrochim. Acta* **21**, 2063 (1965).
111. Г. С. Ландсберг, Л. И. Мандельштам, *Zs. Phys.* **58**, 250 (1929).
112. В. Л. Гинзбург, *ДАН СССР* **105**, 240 (1955); *ФТТ* **2**, 2031 (1960); *УФН* **77**, 621 (1962); В. Л. Гинзбург, А. П. Леванюк, *ЖЭТФ* **39**, 132 (1960).
113. Ф. Иона, Д. Ширане, *Сегнетоэлектрические кристаллы, М., «Мир», 1965*.
114. W. Cochran, *Adv. Phys.* **9**, 387 (1960); **10**, 401 (1961).
115. I. M. Vallantune, *Phys. Rev.* **A136**, 429 (1964).
116. В. И. Мурзил, А. И. Демешина, *Оптика и спектроскопия* **13**, 826 (1962); *ФТТ* **6**, 182 (1964).
117. M. Di Domenico, S. P. S. Porto, S. U. Wemple, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 855 (1967).

118. S. M. Shapiro, D. C. O'Shea, H. Z. Cummins, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 361 (1967).
119. В. Г. Вакс, В. М. Галицкий, А. И. Ларкин, Препринт ИАЭ-1141, 1966.
120. П. А. Бажулин, И. М. Арефьев, *ФТТ* **7**, 409 (1965).
121. А. И. Арбатская, И. С. Желудев, У. А. Зирнит, М. М. Сущинский, *Кристаллография* **10**, 335 (1965).
122. R. S. Krishnan, P. S. Nagaуanan, *Crystallography and Crystal Perfection*, London—New York, 1963.
123. Э. В. Числер, *ФТТ* **7**, 2258 (1965).
124. В. С. Горелик, И. В. Гаврилова, И. С. Желудев, Г. В. Перегудов, В. С. Рязанов. М. М. Сущинский, *Письма ЖЭТФ* **5**, 214 (1967).
125. V. S. Gorelic, G. V. Peregudov, V. S. Rjasanov, M. M. Sushchinsky, *Modern Optics*, New York, 1968, стр. 349.; М. М. Сущинский, А. С. Львова, Препринт ФИАН А-92, 1965.
126. S. P. S. Porto, B. Tell, T. C. Damen, *Phys. Rev. Lett.* **16**, 41, (1955).
127. L. Couture-Mathieu, J. P. Mathieu, *Compt. Rend.* **231**, 838 (1952).
128. L. Couture-Mathieu, J. P. Mathieu, *J. Phys.* **13**, 271 (1952).
129. A. Well, J. P. Mathieu, *Compt. Rend.* **238**, 251 (1954).
130. А. Трамер, *Compt. Rend.* **249**, 2531 (1959).
131. Y. Corre, *Compt. Rend.* **257**, 3352 (1964).
132. B. Tell, T. C. Damen, S. P. S. Porto, *Phys. Rev.* **144**, 771 (1966).
133. L. Couture, J. P. Mathieu, *Ann. Phys.* **8**, 521 (1948).
134. J. P. Mathieu, *J. Chem. Phys.* **46**, 58 (1949).
135. H. Poulet, *Ann. Phys (Paris)* **10**, 908 (1955).
136. Ф. Г. Басс, М. И. Каганов, *ЖЭТФ* **37**, 1390 (1959).
137. Y. R. Shen, N. Bloembergen, *Phys. Rev.* **143**, 372 (1966).
138. В. С. Львов, *ФТТ* **9**, 2693 (1967).
139. В. М. Генкин, Г. М. Генкин, В. М. Файн, *ФТТ* **10**, 66 (1968).
140. R. E. Slusher, C. K. N. Patel, P. A. Fleury, *Phys. Rev. Lett.* **18**, 77 (1967).
141. C. K. N. Patel, R. E. Slusher *Phys. Rev.* **167**, 413 (1968).
142. В. В. Варге, *Phys. Rev.* **137**, A1896 (1965).
143. А. А. Абрикосов, Л. А. Фальковский, *ЖЭТФ* **13**, 179 (1960).
144. М. С. Хайкин, В. П. Бойков, *ЖЭТФ* **3**, 119 (1965).
145. R. T. Elliot, R. Loudon, *Physics Lett.* **3**, 189 (1963).
146. I. T. Hougен, S. Singh, *Phys. Rev. Lett.* **10**, 406 (1963).
147. I. T. Hougен, S. Singh, *Proc. Roy. Soc. A277*, 193 (1964).
148. D. W. Feldman, M. Ashkin, J. H. Parker, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 1200 (1966).
149. M. Haas, H. B. Rosenstock, *Appl. Opt.* **6**, 2079 (1967).
150. M. Born, B. Bradburn, *Proc. Roy. Soc. A188*, 161 (1947).
151. H. M. Smith, *Phil. Trans. A241*, 105 (1948).
152. L. Van Hove, *Phys. Rev.* **89**, 1189 (1953).
153. R. Loudon, F. A. Johnson, *Proc. Roy. Soc. A281*, 274 (1964).
154. I. C. Phillips, *Phys. Rev.* **104**, 1263 (1956).
155. E. Fermi, F. Rosetti, *Zs. Phys.* **71**, 689 (1931).
156. R. S. Krishnan, *Proc. Ind. Acad. Sci. A18*, 298 (1943); *Proc. Roy. Soc. A187*, 188 (1946); *Nature* **159**, 266 (1947).
157. Е. Ф. Гросс, А. И. Стеханов, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **11**, 364 (1947).
158. H. L. Welsh, M. F. Crawford, W. I. Staple, *Nature* **164**, 737 (1949); А. И. Стеханов, А. П. Корольков, *ФТТ* **11**, 3156 (1962).
159. M. Lax, J. J. Hopfield, *Phys. Rev.* **124**, 125 (1961).
160. S. Ganesan, E. Burstein, A. U. Karo, I. R. Hardy, *J. Phys.* **26**, 668 (1965).
161. J. P. Russel, *J. Phys.* **26**, 620 (1965).
162. D. W. Feldman, G. H. Parker, M. Ashkin, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 607 (1968).
163. P. A. Fleury, G. F. Scott, G. M. Worlock, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 16 (1968).
164. S. M. Shapiro, H. Z. Cummins, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 1578 (1968).
165. A. K. Gaugaly, J. L. Birman, *Phys. Rev.* **162**, 806 (1967).