

中国物理学会
光散射专业委员会

第二届 全国光散射学术会议 论文集

上

1983·10

江苏省苏州市

前 言

第二届全国光散射学术会议于1983年10月12日至16日在苏州大学举行。出席会议的有55个单位的130位代表。会议宣读了论文约80篇，其中特邀报告3篇。这些论文和报告引起了与会代表的很大兴趣，反映普遍良好。与会代表认为，我国关于近代光散射的研究，虽然起步较晚，但发展比较迅速，参加的单位多，投入的力量不少；从前景看，我国的光散射工作大有希望。我们的这些论文和报告，与国际水平相比，差距还很大，但这些都是我国今后光散射发展的基础，是很有价值的历史文献。所以，苏州会议决定，印刷出版本届会议论文集并补印第一届会议论文集。这对于加强学术交流也是必要的。

在这个论文集中共收集了一百余篇论文的详细摘要，内容涉及到物理、化学、生物、矿物谱学、材料、仪器设备和测试方法等方面，有些工作已具较高水平。物理方面有利用喇曼散射研究固体（主要是铁电体、半导体等）的晶格振动模式、振动位形和晶体中的结构相变；有非线性喇曼散射的工作，涉及到相干反斯托克斯喇曼散射、高压氢气、液态空气和光纤中的受激散射等。对高压下晶体及薄层中喇曼光谱也有了些研究；布里渊散射工作水平又有了提高。化学（方面）基础理论研究

中采用了光散射的方法，诸如研究大分子的结构、高分子的尺寸及构型；研究催化机理和络合物的结构等。生物方面利用光散射的手段，为生物大分子结构的确定，提供了信息。仪器的研究和应用方面开始注意了微处理机的使用；对于设计和制造光散射谱仪，提出了一些新的设计思想。有些工作，例如催化、燃烧诊断测试方法等已注意到使光散射的研究在国民经济中发挥效益。这些工作都表明，我国光散射的研究有了良好的开端。

但是，对于共振喇曼散射特别是半导体的共振喇曼散射这个重要方面几乎没有什么工作；对于时间分辨和空间分辨喇曼光谱方面，工作也很少；现在的许多研究工作，只能认为是初步的，尚停留在“识谱”的阶段，对于谱的机制的分析有待注意、有待发展。此外，还应注意加强微处理机的应用、软件的研究和使用。特别是，要进一步加强光散射工作中物理、化学和生物等学科的联系和合作。

为了编辑、出版这个文集，四川大学物理系的同志付出了辛勤的劳动；又光散射专业委员会主任及各副主任所在单位出资资助，谨此一并致谢。由于时间匆促，人力较少，还限于水平，文集编辑中定多错误，尚祈指正。

第二届全国光散射学术会议论文集

编辑委员会

一九八四年六月

第二届全国光散射学术会议论文集

编辑委员会

主 编 方俊鑫

副 主 编 周仲璧 王宗明 张鹏翔

编辑委员 韩和相 兰国祥 周赫田 王仲权 赵永年
朱自莹 王卫国 顾本源 王文澄 郭奕理
杨先春 李长江 李志超 凌德洪 杨经国

校 对 刘新民 杜定旭 余学君 薛 康

目 录 (上)

A、喇曼散射 (物理类)

固体 (波导) 中的元激发与导波光的散射	方俊鑫 (1)
高压下吡啶的喇曼光谱	
.....商玉生 贾惟义 王彦云 姚振益 何寿安 刘丽玲 周赫田 张树霖	(5)
偏硼酸钡晶体喇曼光谱的群论分析	张光寅 杨延勇 (9)
铌酸锶钡晶体铁电相变的喇曼光谱研究	杨洗陈 李 兵 蓝国祥 王华馥 (13)
Nd^{3+} —YAP 晶体的一阶喇曼光谱研究	于海良 刘士毅 连世阳 (16)
$\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$ 晶体的光折变对喇曼光谱的影响	
.....刘思敏 张光寅 吴仲康 李冠告 冯尚婷 张家民 赵家鼎 徐良英	(21)
金绿宝石 Al_2BeO_4 的喇曼散射谱	
.....贾惟义 郑庆荣 商玉生 王彦云 姚振益 何寿安 周赫田 刘莉玲	(25)
高压下 CaF_2 晶体的喇曼光谱及压力相变	
.....刘丽玲 周赫田 张树霖 周学秋 商玉生 王彦云 姚振益	(29)
高压下 BaF_2 的喇曼光谱和压力相变	
.....周赫田 刘丽玲 张树霖 周学秋 商玉生 王彦云 姚振益	(33)
$\text{Na}_2\text{O}—\text{B}_2\text{O}_3—\text{SiO}_2$ 系卤化银光色玻璃的喇曼光谱研究	
.....金宜芬 沈菊云 陈祥生	(35)
铌酸钡铅单晶的喇曼谱	陈至立 王评初 陈焕鑫 (37)
BNN 晶体简正振动群论分析及其喇曼谱中有关问题的讨论	
.....龚 俊 王文澄	(47)
α —石英晶体中旋光性对喇曼散射的影响	贾惟义 裴力伟 (52)
LiNbO_3 单晶的各相异性自散焦及其对光散射的影响	张鹏翔 刘玉龙 (56)
掺氧液相外延 GaAs 的喇曼光谱	韩和相 汪兆平 李国华 赵学恕 向贤碧 (59)
LiNbO_3 和 LiTaO_3 晶体的喇曼光谱及方向色散	
.....王华馥 杨洗陈 兰国祥 李 兵	(63)

氯化物和氢化的无定形硅的喇曼谱和红外谱·····汪兆平 韩和相 李国华 赵学恕 (68)	
静压下 GaP 的喇曼散射 ·····李国华 赵学恕 韩和相 汪兆平 唐汝明 胡敬竹 (72)	
铁电晶体 KNSBN 的喇曼光谱·····陈 亨 宋树贵 许煜寰 (76)	
磁性介质中法拉弟旋转对声子喇曼散射的影响·····张鹏翔 屠 安 (79)	
薄膜波导中的喇曼散射·····周金哲 吴阳青 (84)	
表面作用对 GaN 喇曼光谱的影响·····申德振 金周哲 (87)	
用激光喇曼光谱测量 GaAs 及 $Ga_{1-x}Al_xAs$ / GaAs 导质结的有关参数 ·····周愈波 金周哲 (90)	
光声喇曼光谱的理论和实验浅释·····朱涵如 凌德洪 (93)	
$Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系列微晶玻璃结构的喇曼光谱研究 ·····徐永晨 吕美安 (96)	
GeSe ₂ 玻璃在激光激励下的结晶及其可逆性·····徐知三 (100)	
B、喇曼散射 (化学、生物类)	
$\alpha-P_4S_4$ 的喇曼散射谱和红外吸收谱·····王宗明 李 科 (104)	
固氮酶铁蛋白 (AVI) Fe-S 原子簇的共振喇曼光谱研究 ·····廖远琰 M. A. Walters P. A. Lindahl W. H Orme-Johnson (109)	
天花粉蛋白的喇曼光谱研究·····朱自莹 方一行 何大钧 (112)	
环型聚苯乙烯的分子尺寸 ·····贺智端 阮梅娜 金晓明 黄家贤 李春荣 王林富 (115)	
Bi ₂ O ₃ 的高压喇曼光谱及其相变·····赵永年 崔启良 邹广田 (119)	
激光喇曼光谱研究 Co / TiO ₂ (Anatase) 催化剂·····杨先春 崔剑文 李大东 (122)	
氮合成铁催化剂上氮、氢化学吸附态的激光喇曼光谱研究 ·····廖代伟 王仲权 张鸿斌 蔡启瑞 (126)	
磷脂物性的喇曼光谱研究·····隋森芳 赵南明 刘海林 黄有国 杨福愉 (129)	
山梨醇二半叉对结晶聚丙烯影响的光散射研究 (II) ·····盛 京 杜玉英 沈宁祥 陈秀兰 李治崇 (132)	
喇曼光谱定量测量辐照高聚物的气体产值 ·····赵永年 陈欣方 张利华 李淑华 张自成 (135)	
山茛菪碱与脂质膜作用的激光喇曼光谱·····孙永泰 朱克利 (138)	

生物大分子的激光喇曼光谱及实验技术	孙永泰 朱克莉 (143)
鲱精蛋白及鲱精酮蛋白的喇曼光谱	许以明 (148)
杂氮硅三环的激光喇曼光谱	刘海林 吴治新 鲁开娟 吴观丽 (154)
激光喇曼光谱法定量分析三甲酚磷酸脂位变异构体	姜玉春 (158)
铜铀云母的喇曼光谱研究	曹淑德 张小新 (162)
透石膏天青石的喇曼光谱研究	曹淑德 (164)
共振喇曼光谱在化学中的应用	江天籛 (165)
配位络合物的喇曼光谱	梁映秋 赵永年 赵文运 (166)
激光喇曼光谱在生物学上的应用	周永津 孙永泰 (167)

C、布里渊散射

用布里渊散射研究晶体相变	顾本源 H. Z. Cummins (168)
在 BiVO_4 和 LaNbO_4 单晶中的声学软模和铁弹相变	顾本源 H. Z. Cummins S. L. Qiu M. Copie (175)
非晶态高聚物的瑞利-布里渊散射	李长江 刘竞业 张鹏翔 刘玉龙 (180)
SrTiO_3 单晶中氧缺位对布里渊散射的影响	杨文煌 周佩珍 李从周 (183)

D、非线性光散射

国内外受激光散射研究现状	郭奕理 (188)
一个 CW 光外差喇曼感应克尔效应光谱学实验	毛叔其 (194)
强光作用下喇曼散射空间分布的研究	王恭明 陈 湛 王文澄 章志鸣 (197)
全波段 H_2 喇曼移频器某些特性的研究	姜采芸 姚敏言 丁海曙 李 港 郭奕理 (200)
光导纤维中毫微秒光脉冲产生的连续谱	刘邦翀 刘祖荫 张建军 (204)
磁化水受激布里渊散射 ("SB S") 实验研究	周仲璧 刘新民 杨经国 余学君 (206)
D S S 晶体的 C A R S 光谱研究	李郁芬 钱士雄 董耕发 金耀根 (209)
光纤中的多级斯托克斯及反斯托克斯谱线	姚敏言 (212)
染料与受激喇曼散射放大	梁振斌 李月友 (215)
表面增强喇曼散射的受迫表面等离激元模型	张兵临 (218)

液态空气的受激喇曼散射……………杨经国 刘新民 杜定旭 余学君 罗 好 周仲璧 (220)

喇曼谱线宽度对气体CARS轮廓的影响

……………金耀根 徐兆顺 董根发 钱士雄 叶衍铭 吕诚哉 李郁芬 (221)

费因曼图在非线性光学中的应用……………李士杰 (222)

E、瑞利散射等

二元共混高聚物的小角激光瑞利散射研究……………胡世如 徐 懋 (223)

海水粒子散射及其对海洋水下摄影系统的影响……………林金豆 (225)

用平面内散射的测量方法研究 LiNbO_3 平面光波导中的光折变效应

……………章吉良 许政权 陈益新 (228)

单轴拉伸聚偏氟乙烯的小角激光散射研究……………薛碚华 金佩君 (232)

安瓿污染物的散射检测……………方显承 杨 皋 盛家铁 (234)

聚对苯二甲酸二乙酯形态结构的小角光散射研究

……………张皓瑜 赵 明 杨秉新 姜炳政 (237)

外加盐引起溴代十四烷基吡啶胶团长大的瑞利散射研究

……………周祖康 吴佩强 曹运红 (240)

小角光散射研究热致性高分子液晶的形态结构……………王霞瑜 (244)

F、实验方法及仪器设备等

128道光子相关器……………王 煜 戴乐山 (245)

全息凹面光栅单色仪杂散光的实验测定

……………朱亚一 印建平 顾华俭 杜亚彬 凌德洪 (248)

小型激光喇曼光谱仪的研制……………凌德洪 杜亚彬 顾华俭 禅耀新 (250)

适于瞬态喇曼光谱测量的一种三级光谱仪的原理设计……………李志超 (252)

激光小角散射仪的研制及其应用……………杨定超 (254)

微计算机在激光喇曼光谱中的应用……………张 箭 刘海林 赵根锁 (257)

布里渊散射仪和技术的几点经验和建议……………李志超 (263)

JY-T800喇曼光谱仪及其应用……………许以明 (264)

喇曼光谱仪用计算机作数据处理……………李庆华 李勤庸 (268)

受激喇曼散射 (SR S) 及受激布里渊散射 (SB S) 实验装置……………杨经国等 (272)

附: 第二届全国光散射学术会议纪要 (273)

固体（波导）中的元激发与导波光的散射

方 俊 鑫

（上海交大应用物理系）

七十年代初出现的低损耗光纤和导波激光，已发展成为实用化光纤通信的手段，此外，单模光纤中单偏振的导波激光已用来制成多种多样的光纤感知器（Optical-fibre Sensors），可能的应用十分广泛。光纤中的受激散射，有着非常显著的加强效应，已引起了光散射工作者的浓厚兴趣，而光纤中的导波激光在光散射上有着许多特殊的性质和效用，也值得研究和发掘。光纤中的孤子（Solitons）对于发展长距离大容量的光纤通信，起着关键性的作用。凡此种种已构成成为纤维光学、导波光学等新兴学科。一九七八年以来，我们为了探讨光纤通信中最佳工作波长选择的理论依据，致力于导波光形成机理的研究，取得了一些初步结果，弄清了一些原来感到困惑的问题，同时也认识到导波光的物理问题很多，而又深刻。我们认为，固体物理中的元激发理论是打开导波光奥秘之门的锁钥，而光散射则是揭示导波光中一些过程的重要手段。本文的目的在于介绍导波光的一些物理问题，其中许多是与光散射直接或间接有关的，希望能引起光散射工作者以及固体物理、基础光学工作者们的重视或注意。

光是不能自动地形成导波的，光导波是光与波导（光纤）物质及其内在运动

相互作用的结果。导波光的性质与普通光（包括普通激光）的性质很不相同，这些特殊性质是由波导（光纤）的内在结构与运动所决定的。因此，欲研究、掌握和利用导波光的本征性质，必须从研究波导介质的微观结构、运动及其与光的相互作用入手。

光波导一般是由固态介质组成。固体和一切凝聚态物质，因其结构比较紧密、质粒（分子、原子、离子以及电子等）间相互作用较强，因而运动或激发时，质粒相互带动，形成集体运动或集体激发。对于这种集体性的运动或集体性的激发，应该采取波场的观点进行描述。场的激发单元（付里叶分量）叫做元激发（Elementary Excitations）^(1,2,3)。但由于质粒的运动是发生在 10^{-8} 厘米的范围，元激发在本质上是量子性的。根据波粒二相性，每个平面波对应于一个准粒子（Quasi-particle）^(1,2)。当把场加以量子化，得出激发场的能量量子，称之为元激发准粒子^(1,2,3)。凝聚态介质中，原子（离子）振动的波场量子，称为声子（Phonons）；原子激发的波场量子，称为激子（Excitons）（原子的价电子激发时，在价带中留下空穴，激子是电子、空穴对的激发。）。熟知的光子（Photons）是电磁场

(辐射场)的能量量子。为了讨论它们之间的相互作用,可以引进相应的产生算符与湮灭算符⁽⁴⁾,运算上也比较便捷。凝聚态中的光学现象大都是其中的元激发与光相互作用的结果。

我们认为⁽⁵⁾并进而论证了⁽⁶⁾导波光是波导介质的电磁性元激发^(1'2'3)与光杂交(Hybridize)耦合的结果。导波光中所包含的不是纯态光子(Photons)而是电磁耦合场量子(Polaritons),具有物质元激发准粒子(例如,声子或激子等)和光子的双重性(duality)。因此,导波光具有一系列普通光(包括普通激光)所不能具有的优异性质,这些性质是波导介质元激发所固有的。麦氏电磁场方程组只能描述导波光的电磁性,不能描述导波光的物质性。换句话说,用麦氏方程组来描述导波光是不完全的。例如,导波光的色散关系不能由麦氏方程组导出,因为它是受波导介质元激发色散关系所制约的。又导波光场中的迅衰场(Evanescent field)($e^{-\alpha x}$)不是光辐射的特征,而是波导中电磁性元激发在波导边界外的表现。

当光形成导波时,波导介质元激发的属性就转移到光辐射场上,从而改变了原来光子的性质,构成为导波光场量子(Guided-wave Polaritons)。所以,光形成导波时,性质上有了根本的改变。实际上,我们已经论证了⁽⁷⁾导波光的形成是一个类二级相变过程^(7·8)(按Landau-Anderson判据),出现对称性破缺(Symmetry breaking),原来的TEM波变为TE波或TM波。这个过程也几个有序化过程,序参量是 α ⁽⁷⁾(迅衰场 $e^{-\alpha x}$ 的衰减系数);在此过程中光场量子的准动量 $\hbar\vec{\beta}$ 变为长程有序。换句

话说,导波光量子的特征就是它们的纵向准动量 $\hbar\vec{\beta}$ 长程有序,亦即理想光导波的表式可写为 $e^{i\vec{\beta}z}$ 。由于导波光场量子的准动量长程有序,所以,导波光在光纤中传输没有什么衍射,衰减损耗很小;理想的情形应该是没有损耗的,可以与超流、超导相类比。也由于导波光场量子的纵向准动量长程有序,所以,用线光学(Ray Optics)描述导波光的传输(运行)可以得出很好的结果。

导波激光是激光的进一步有序化。激光是位相上的有序化(Phase Ordering)而导波激光除位相有序外,还有准动量 $\hbar\vec{\beta}$ 的有序(Quasi-momentum Ordering)。无论是位相上的有序还是准动量上的有序都是来源于物质分子、原子或电子的关联性(Correlation)。所以,导波光的问题是凝聚态物质中相干态问题的一部分;从相干态的角度看,导波激光比普通激光至少深一个层次,将来在理论上或实用上都更有发展前途。单模光纤中,单偏振的导波激光是光的高度有序态,因而对于外界微扰十分敏感。这是光纤感知器(Optical-fibre Sensors)工作的根本原理所在,带有普遍性,从而可以发展出多种多样的感知器,为不同目的的需要,应用很广。

在以上基础上,再围绕导波激光的散射以及光散射密切联系的光纤传输问题(包括光纤通信中的最佳工作波长区问题和光纤中的孤子问题)作些说明:

(1) 光纤中导波激光由于波矢 $\vec{\beta}$ 的长程有序,在受激喇曼散射(SRS)或受激布里渊散射(SBS)中,具有显著的加强效应。因此,可以得出很强的高阶Stokes散射谱,有可能用以制成远红外可调谐激光器(Far IR Tunable Lasers)。

(2) 理想的导波光 ($e^{i\beta z}$) 在一阶过程中, 应不受瑞利散射 (元激发在散射过程中发生自动调整, 使导波光等效地免受瑞利散射), 否则不可能保持 $\hbar\beta$ 长程有序。文献上所讲的光纤衰减损耗的最低限受瑞利散射制约, 为 0.2 db/km 。这是按常识判断的, 还值得推敲。

(3) 电介质光纤中, 有两大类光耦合场量子 (Polaritons): 声子—光子耦合场量子 (Phonon-Polaritons) 与激子—光子耦合场量子 (Exciton-Polaritons)。

(4) 光子、声子都是玻色子 (Bosons)。激子是赝玻色子 (Pseudo-Bosons), 实际上, 它是费米子 (Fermions) 的成对激发 (电子、空穴对的激发——互相束缚着的电子—空穴成对地激发)。

(5) 声子—光子耦合场量子 (Phonon-Polaritons) 是稳定的。激子—光子耦合场量子 (Exciton-Polaritons) 是不稳定的, 光强增加, 它趋于分解。

(6) 对于光纤通信, 从光场量子的稳定性看, 工作在激子区是不理想的。至于目前所采用的工作波长 $1.3 \mu\text{m}$ 是否工作在激子区, 这可通过分析它的喇曼谱 (Raman Spectra) 特别是谱的色散关系来检验。

(7) 光纤中的孤波 (Solitary Waves) 现象, 是导波激光有序的表现。孤子 (Solitons) 来源于物质的关联性, 也可认为是一种元激发; 以前发现于畴结构 (Domain Structure) 的有序化物质 (例如, 铁磁或铁电材料) 中, 现在又发现于光纤中, 因此, 可认为孤子是一种有序化的元激发。孤子在光纤中的作用,

原则上讲, 可以使光纤中的脉冲整齐地排列, 而不互相干扰, 因此, 这类孤子对于长距离大容量 (几十公里以上、速率大于 10^4 Mb/s) 的光纤通信起着关键性的作用。

(8) 在长距离大容量的光纤通信中, 将来一定要请孤子出场来帮助的。但孤子是固体中一种“非线性元激发”, 光纤中孤子传输的稳定性要求较高光强所产生的非线性来保证。按文献⁽¹¹⁾, 当这种非线性效应与负群速色散结合在一起, 可以使脉冲变窄。由此也可以看出, 对于工作在激子区的光纤来说, 孤子的稳定性与导波光场量子 (Guided-Wave Exciton-Polaritons) 本身的稳定性是不能兼顾的。因此, 工作在激子区的光纤一般是难以在长距离大容量光纤通信上使用的。关于孤子传输的研究终究会使得人们摒弃⁽¹¹⁾零色散判据来选择光纤通信的工作波长。

(9) 在光纤的受激散射中, 孤子的作用可能已经存在, 值得从事这方面研究的光散射工作者的注意。

(10) 我们认为光纤中的孤子问题是固体物理、凝聚态物理中相干态问题的一部分, 值得重视。

※ ※ ※

我们尚没有这方面的实验工作, 实验手段正在建立或正打算建立, 目前我们只有一些理论工作。以上这些是我们关于导波光微观理论研究的一些结果或推论, 都是没有经过实践检验的。但这些问题是重要的, 是值得认真地研究的。这里提出来的目的是为了抛砖引玉或引起重视。请批评指正。

参考资料

- (1) S. Nakajima et. al. The Physics of Elementary Excitations, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (1980)
- (2) 方俊鑫 陆 栋主编《固体物理学》(下册)第十二章固体中的元激发(上海科技出版社)(1981年)
- (3) O. Madelung, Introduction to Solid-state Theory Springer-Verlag (1978)
- (4) 周世勋编《量子力学教程》(人民教育出版社)(1979年)
- (5) 方俊鑫《介质波导中的元激发与光导波》及《光导波的元激发耦合理论刍议》两文收集在光导波理论论文集(一)上海交大应用物理系(1981年)
- (6) 周礼冲、郑杭、孙弘等博士生、硕士生的论文工作(待发表)
- (7) 林苗《光介质波导中的迅衰场及致衰量子》(摘要)
上海交大应用物理系研究生硕士学位论文摘要汇编 1982年第39—42页
- (8) Fang Jun-xin, Characteristic Properties and Phase Transition Features of Guided-Wave Light
- (9) Fang Jun-xin, A Few Remarks on the Intrinsic Properties of Guided-Wave Light (在国际光波导科学讨论会上的报告1983年6月于桂林)
- (10) M. O. Scully, et. al, Coherence in Optical Properties of Solids, P. 1—31 in Optical Properties of Solids—New Developments edited by B. O. Seraphin (North-Holland Publ. Co. 1976)
- (11) L. F. Mollenauer and R. H. Stolen, Solitons in Optical Fibers, Fiberoptic Technology P.193—198 April 1982

高压下吡啶的喇曼光谱

商玉生 贾惟义 王彦云 姚振益 何寿安

(中国科学院物理研究所)

刘丽玲 周赫田 张树霖

(北京大学)

在各向同性高压下固体的晶格动力学性质将发生显著变化,晶格振动频率将随晶格的收缩而明显地移动;在足够高的压力下,还可以出现压力感应的相变。研究高压下这类晶格动力学行为的最方便的手段则是喇曼散射技术⁽¹⁾。

各种分子晶体振动模的高压行为有许多共同的特征,其内振动模的频率随压力变化很小,外振动模的频率随压力变化很大。这表明分子晶体的很高的压缩率主要来源于分子间距离的收缩,而不是分子本身的缩小。这方面的例子是苯(C_6H_6)⁽²⁾。利用喇曼散射观测到在6.4kbar压力下苯发生液—固 I 相变,固苯 I 具有 D_{2h}^{15} 对称性。压力大于15kbar时发生第二次相变,固苯 II 具有 C_{2h}^5 对称性。吡啶 C_5NH_5 在某些方面类似苯,它的一个 N 原子代替苯环上的 C,并丢掉一个 H 原子,分子的对称性由苯 D_{6h} 变为 C_{2v} ,其液态和固态的喇曼谱都将比苯复杂一些。

实验在室温下进行,用金刚石压砧压

力室(DAC),采用弹簧钢片做封垫。样品为分析纯吡啶。吡啶内加入几颗数微米大小的红宝石颗粒,用其荧光标定压力。

用氩离子激光器4880 Å线激发,用HRD—1型双光栅单色仪和光子计数器分析讯号。

吡啶分子共有27个振动模,全部是喇曼活性的。实验中仅监测其中三条最强的喇曼散射峰:全对称环呼吸模 998 cm^{-1} , 三角形环呼吸模 1032 cm^{-1} , 及 CH 伸缩模 3060 cm^{-1} 。这三条谱线都随压力增高移向高频,但在液态,移动速度很小(见附图1)。

当压力增加到12.5kbar时,观测到吡啶由液态到固态的相变。在相变前后,喇曼散射谱发生明显的变化:(1)瑞利线突然变窄。在液态情况,由于分子的热运动,瑞利线宽至 100 cm^{-1} 以上,相变后缩为 40 cm^{-1} 左右。(2)在低波数区,出现六条外振动模(晶格模),如附图2所示。(3)三支分子内振动模频率随压力的变化在相变点有突变(见图1)。

由图1可以看出,外振动模都在低波

数区, 远离内振动模。外振动模(晶格模)随压力的频移一般比内振动模大。比如, 对外振动模 47 cm^{-1} , 115 cm^{-1} 和 150 cm^{-1} , 其压力引起的频移分别为 0.48 , 1.58 , $1.90\text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$; 内振动模 998 cm^{-1} , 1032 cm^{-1} , 3060 cm^{-1} , 其频移分别为 0.26 , 0.26 , $1.13\text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ 。CH伸缩模 3060 cm^{-1} 有较大的频移, 意味着这一振动模和其他内振动模相比, 具有较强的非简谐特性。

振动模的非简谐性质, 常用 Grüneisen 参数描述:

$$\gamma_i = -\frac{1}{\beta\omega_i} \frac{\partial\omega_i}{\partial P}$$

ω_i 是振动模 i 的频率, P 是压力, β 是等温压缩率。固体吡啶的等温压缩率尚未见报导。这里以 β 为参数, 计算出几种振动模的 γ_i 值:

内振动模:

$$\gamma(998) = 0.00026 \frac{1}{\beta}$$

$$\gamma(1032) = 0.00025 \frac{1}{\beta}$$

参考文献

- (1) A. Jayaraman, Rev. Mod. Phys. 55, 65 (1983)
- (2) W. D. Ellenson and M. Nicol, J. Chem. Phys. 61, 1380 (1974)

$$\gamma(3060) = 0.00037 \frac{1}{\beta}$$

外振动模:

$$\gamma(47) = 0.010 \frac{1}{\beta}$$

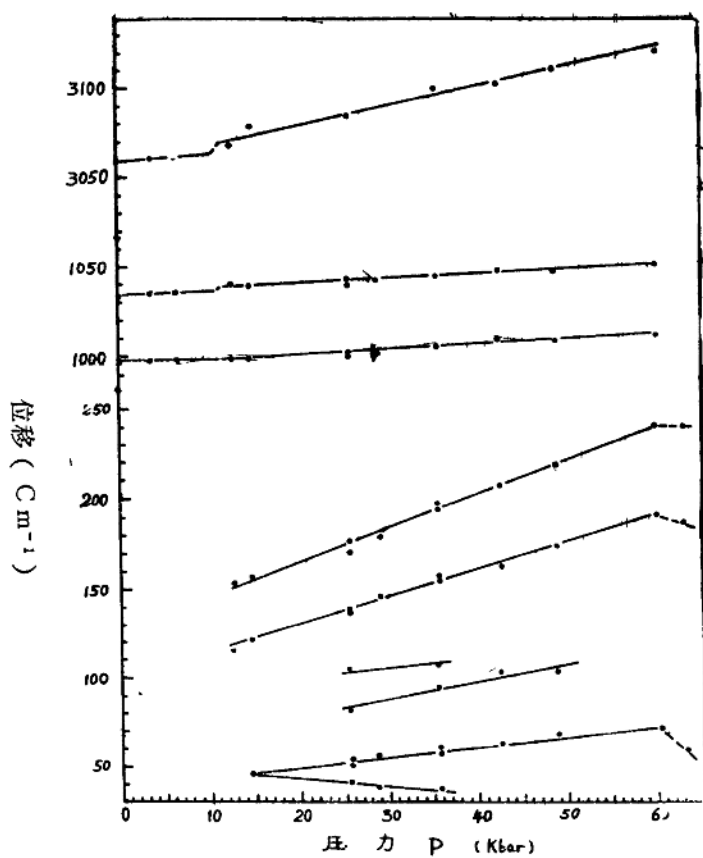
$$\gamma(115) = 0.013 \frac{1}{\beta}$$

$$\gamma(150) = 0.012 \frac{1}{\beta}$$

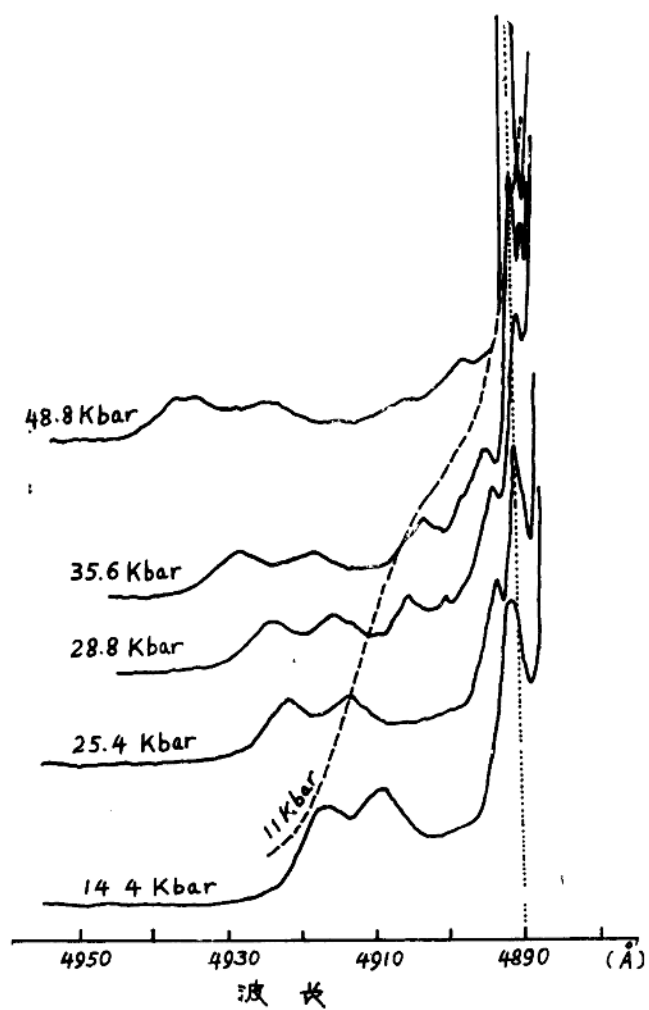
内振动模的 Grüneisen 参数比外振动模小 50 倍; 外振动模满足 Grüneisen 近似; 对所有模, γ 值近似相等。这些都是分子晶体的共同特征。一般分子晶体外振动模的 γ 值近于 1, 由此估计固体吡啶的等温压缩率具有 $1 \times 10^{-2}\text{ kbar}^{-1}$ 数量级。

由图 1 和图 2 看出, 外振动模 47 cm^{-1} 随压力发生分裂, 其中一个分裂出来的模随压力发生软化, 这种软化也许是 60 kbar 附近可能存在某种相变的征兆。

固体吡啶的晶体结构尚不清楚, 难于对振动模进行系统的分析。



附图 1、吡嗪的喇曼位移随压力的变化



附图 2、 不同压力下固态吡啶的喇曼光谱（晶格模）

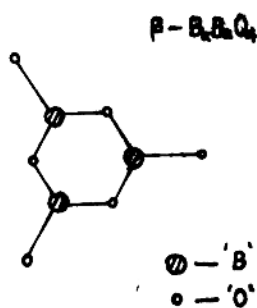
偏硼酸钡晶体喇曼光谱的群论分析

张光寅 杨延勇

(南开大学物理系)

一、引言

由中国科学院福建物质结构所陈创天等同志首先发现的晶体“ β -BaB₂O₄”是一种很有希望的新型紫外倍频晶体⁽¹⁾。已引起国内外普遍重视。为全面了解该晶体结构与性能,深入研究其晶格的振动是很有必要的。我们用群论的方法对该晶体的喇曼光谱进行了分析,对全部378个基本晶格振动模进行了对称性分类,并指明这是一种典型的分子性晶体。还得到初步实验验证。



(图一) 分子构形

二、晶格结构

β -BaB₂O₄晶体属于三方晶系⁽²⁾, 空间群为 $C_3^4-R^3$, 点群为 C_3 。以 $(B_3O_6)^{3-}$ 平面环状基团为基本结构单元与 B^{3+} 离子交错排列构成层状阶梯式结构。取六方坐标系, 晶胞参数为 $a=b=12.532 \text{ \AA}$, $c=12.717 \text{ \AA}$ 。 $(B_3O_6)^{3-}$ 环平面垂直于三次轴。每个原胞含有6个分子, 126个原子, 共378个自由度, 因而只有378个基本晶格振动模。

三、理论分析

由于这种晶体基团效应很强, 因而我们采用位置对称性的分析方法⁽³⁾。

1. (B_3O_6) 环分子振动的对称性分析:

(B_3O_6) 分子有9个原子, 27个振动模。分子构形如图一。点群 $G_m = D_{3h}$ 。其不可约表示的特征标及对称操作变换下的可约表示“ Γ ”⁽⁴⁾的特征标均列于表1中。

表 1、分子点群特征标表

D_{3h}	E	2 C_3	3 C_2	σ_h	2 S_3	3 σ_v		
A_1'	1	1	1	1	1	1	R_2	$X^2 + Y^2, Z^2$
A_2'	1	1	-1	1	1	-1		
E'	2	-1	0	2	-1	0	X, Y	$X^2 - Y^2, X \cdot Y$
A_1''	1	1	1	-1	-1	-1		
A_2''	1	1	-1	-1	-1	1	Z	
E''	2	-1	0	-2	1	0	R_x, R_y	$X \cdot Z, Y \cdot Z,$
u_R	9	0	3	9	0	3		
$2 \cos \theta_R \pm 1$	3	0	-1	1	-2	1		
$X(R)$	27	0	-3	9	0	3		

表中: U_R 表示对称操作下, 位置不变的原子个数。" Γ " 的特征标计算公式为⁽⁸⁾:

$$X(R) U_R (2 \cos \theta_R \pm 1);$$

由特征标约化公式:

$$n_\mu = \frac{1}{g} \sum_R X(\mu)^* (R) \cdot X(R)$$

其中: g —点群阶数。 μ —不可约表示指标; $X^\mu(R)$ —第 μ 个不可约表示的特征标。计算得到:

$$\Gamma = 3A_1' + 3A_2' + 6E' + 3A_2'' + 3E''$$

又可分为:

外振动 { 平移 $A_2'' + E'$
转动 $A_2' + E''$
内振动 }

$$3A_1' + 2A_2' + 5E' + 2A_2'' + 2E''$$

(E' 为两度简并)

(E'' 为两度简并)

按照选择定则: A_1', E', E'' 为喇曼活性, E_1', A_2'' 为红外活性。

2. 由晶体结构知, $(B_3O_6)^{3-}$ 基团在晶体中的位置群 $G_s = C_3$, 与空间群的商群同构的是晶体点群 C_3 。 Ba^{2+} 处于一般点, $G_s = C_1$ 。由相关原理⁽⁸⁾ 可得到晶格振动的对称性分类, 列于表 2。

表 2. 振动模相关分类表

分子基团	离子振动			Q_m, Q_s 耦合			分 类	
	T	E	2V	D_{2d}	C_2	C_3	外振动	内振动
$(B_3O_6)^{3-}$		1^{12}	3^{12} 2^{24} 8^{12} 2^{24} 1^{12} 2^{24}	A_1' $A_2' \rightarrow A$ $E' \rightarrow E$ $A_2'' \rightarrow E$ $E'' \rightarrow E$	A A E E		78A 24E	84A 84E
Ba^{2+}	3^{12}			$C_1 A$				
总 计	90	36	252				78A+24E = 126	84A+84E = 252