

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
ИНСТИТУТ ФИЗИИ им. Л. В. КИРЕНСКОГО

Препринт ИФСО - 168 Ф

А.Н.Ботвич, В.Г.Подопригора, А.Н.Вторин,  
Н.Д.Шестаков, В.Ф.Шабанов

АБСОЛЮТНАЯ ИНТЕНСИВНОСТЬ ЛИНИЙ КР ФОНОННЫХ  
СПЕКТРОВ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛИКОВ

Красноярск  
1981

Выведена развернутая формула для определения интенсивности линий ИР фононных спектров молекулярных кристаллов. Показана экспериментальная возможность выделение в спектрах ИР продольных и поперечных колебаний. Выделен вклад в интенсивность линий, связанный с электрооптическим взаимодействием поля световой волны с упругими колебаниями кристаллической решетки.

Ответственный за выпуск Н.П.Шестаков

© Институт физики СО АН СССР, г.Красноярск, 1981г.

## ВВЕДЕНИЕ

Потребности науки и техники ставят на повестку дня более глубокое проникновение в тайну строения вещества и изучение микроскопических процессов в нем. Особое место среди методов исследования структуры и свойств материи занимают спектральные методы, дающие прямую информацию о свойствах электронных и колебательных переходов в атомах и молекулах, о природе межмолекулярного взаимодействия и механизмах фазовых переходов.

Одним из самых эффективных методов изучения свойств твердых и жидких тел является спектроскопия комбинационного рассеяния света (ИРС). С появлением лазеров (мощных источников монохроматического поляризованного излучения) стали возможными поляризационные исследования низкочастотного спектра ИР решеточных колебаний кристаллов. Изучая этот спектр, получающийся как известно, в результате взаимодействия световой возбуждающей волны с упругими колебаниями кристалла, можно получить сведения о силовых постоянных кристаллической решетки, электрооптических и пьезооптических параметрах, а также разделять продольные и поперечные колебания фононов.

Однако сдерживающим фактором развития спектроскопии ИР являлось отсутствие теории интенсивности линий для сложных молекулярных кристаллов, обладающих низкой симметрией. Лишь в последнее время развита теория интенсивности линий фононных спектров молекулярных кристаллов на основе квантово-механического рассмотрения [1-3], для кубических кристаллов с одной молекулой в ячейке.

Для правильной интерпретации динамических процессов в веществе необходимо выделить вклад в интенсивность ИР, обусловленный различными механизмами рассеяния света на фононах. Практический интерес представляет определение вклада, связанного с не-

линейными электрооптическими параметрами, которые позволяют найти из интенсивности спектра ИР значение величин, характеризующих, в частности, процесс генерации второй оптической гармоники. Ранее методика нахождения этого вклада из спектральных данных в явном виде была разработана /3-7/ лишь для высокосимметричных кристаллов, в приближении ориентированного газа, на основе сравнительного изучения интенсивности линий продольных (LO) и поперечных (TO) колебаний.

Молекулярные кристаллы, основной объект наших исследований, обладают, как правило, низкой симметрией, и большой анизотропией кристаллического поля, в связи с чем применимость полученных выражений неочевидна. Трудности обработки фоновых спектров нискосимметричных кристаллов усугубляются также наличием значительного числа перекрывающихся линий, а это требует дополнительной математической обработки спектрального контура.

В настоящей работе предложен метод определения абсолютной интенсивности линий ИР внешних решеточных колебаний кристаллов любой симметрии с выделением вкладов от различных механизмов рассеяния. Значительное внимание удалено разработка методики определения абсолютной интенсивности линий ИР, выделению в них LO и TO колебаний, а также разделению спектрального контура на индивидуальные составляющие.

#### § I. Кристаллическая среда в поле свестовой волны

Определим поляризацию кристалла под воздействием электромагнитной волны падающего света

$$\bar{E} = E^0 (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \quad (I.1)$$

Для простоты рассмотрим область частот  $\omega$  (I.1), малых по сравнению с частотой электронной дисперсии  $\omega_e$  и больших по сравнению с частотой внешних колебаний молекул  $\omega_2$ . Тогда поляризация среды будет иметь чисто электронную природу и инду-

цированные дипольные моменты молекул будут бессинерционно следовать за изменением поля  $\bar{E}$ , не оказывая влияния на собственные колебания молекулярного остова.

Величина индуцированного дипольного момента  $\bar{P}^{(m)}$  зависит от поляризуемости молекулы  $\bar{f}$  и действующего на неё локального поля  $\bar{F}^{(m)}$  ( $m$  – номер молекулы в элементарной ячейке):

$$\bar{P}^{(m)} = \bar{f}^{(m)} \bar{F}^{(m)} \quad (I.2)$$

Локальное поле  $\bar{F}^{(m)}$  представляет собой сумму внешнего поля  $\bar{E}$  и поля  $\bar{E}_1^{(m)}$ , создаваемого на  $m$ -молекулу всеми окружающими диполями;

$$\bar{E}_1^{(m)} = \sum_{\zeta, n} \nabla \nabla \frac{1}{|\bar{r}_{\zeta}^n|} \cdot \bar{P}_{\zeta}^n \quad (I.3)$$

где  $\bar{r}_{\zeta}^n = \bar{r}_{\zeta} + \bar{r}_{\zeta n} - \bar{r}_{\zeta m}$ , т.е.  $\bar{r}_{\zeta}^n$  радиус-вектор диполя, занимающего положение  $n$  в элементарной ячейке, относительно диполя  $m$  в "0" ячейке.

Таким образом, внутреннее поле  $\bar{E}_1^m$  определяется лишь структурой кристалла и величиной диполей в узлах решетки.

Наиболее изящный метод определения  $\bar{E}_1$  был разработан Борном [8], который заменил суммирование в (I.3) интегрированием, начиная с некоторого радиуса  $\xi$ . Однако, его рассмотрение обладало существенным недостатком – не были учтены эффекты запаздывания. Поэтому для длинных электромагнитных волн при  $k \rightarrow 0$  поле диполей в точке  $\bar{r}_0^m$  определяется неоднозначно, знак его будет зависеть от того, справа или слева стремится к нулю значение волнового вектора  $K$ .

Эту неоднозначность можно преодолеть, если перейти от статических к переменным во времени полям  $\bar{E}(r, t)$  [9]. Тогда при расчете внутреннего поля следует учесть, что поле от каждого диполя  $\bar{P}(r_{\zeta}^n)$  будет проходить в точку  $\bar{r}_0^m$  за время

$$\frac{1}{c} \bar{r}_e^n \quad (C - \text{скорость света}).$$

Тогда внутренне поле в узле решетки кристалла будет

$$\bar{E}_1^m = -\frac{4\pi}{V} \sum_{\vec{k}, n} \frac{\exp[i\vec{q}\vec{k} - \frac{1}{4k^2}((q^2 + k^2)^2 - \frac{\omega^2}{c^2})] \bar{P}^k}{(q^2 + k^2)^2 - \frac{\omega^2}{c^2}} +$$

$$\sum_n \left\{ H^0(\bar{r}_e^n) + \sum_{\vec{k}} [H(\bar{r}_e^n) - G(\bar{q}\vec{k}) \cos 2\bar{q}\vec{k} \bar{r}_e^n] \right\} \quad (I.4)$$

где  $\bar{q}\vec{k} = \vec{l}_1 \vec{b}_1 + \vec{l}_2 \vec{b}_2 + \vec{l}_3 \vec{b}_3$  - вектор, определяющий положение  $\vec{k}$ -элементарной ячейки в обратном пространстве;  $\vec{l}_1, \vec{l}_2, \vec{l}_3$  - целые числа,  $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$  - вектора элементарной ячейки в обратном пространстве; вид функций  $H^0, H, G$  совпадает с проведенным ранее [10].

Перепишем уравнение I.4 в компактной форме:

$$\bar{E}_1 = \frac{2}{V} e^{-i\omega t + i\vec{k}\bar{r}_e^m} \sum_{\vec{s}, \vec{g}} \varphi_{\vec{s}\vec{g}} \bar{P}_{\vec{s}\vec{g}} \quad (I.5)$$

Очевидно, что тензор второго ранга  $\varphi_{\vec{s}\vec{g}}$  зависит только от геометрии решетки и от волнового вектора  $\vec{k}$ . Необходимо отметить, что при  $K=0$  в  $\varphi$  можно выделить сингулярную и несингулярную часть решеточной суммы:

$$\varphi^k = \frac{4\pi}{V} (\alpha^k + L^k) \quad (I.6)$$

Расчет решеточной суммы  $L$  не представляет трудности [10] и поэтому мы рассмотрим подробнее  $\alpha^k$ , которая не определена однозначно при  $K \rightarrow 0$ .

Из (I.4) видно, что величины  $K^2$  и  $\omega^2/c^2$  будут существенны лишь в нулевых членах по  $\bar{r}_e$ , т.е. в пределах "нулевой" элементарной ячейки:

$$\frac{4\pi}{V} \frac{\exp[-\frac{1}{4k} (k^2 - \frac{\omega^2}{c^2})]}{k^2 - \frac{\omega^2}{c^2}} \approx \frac{4\pi}{V} \frac{1}{k^2 - \frac{\omega^2}{c^2}} - \frac{\bar{K}}{c^2 V} \quad (I.7)$$

Таким образом, получим вклад во внутреннее поле

$$\bar{E}_{s0} = -\frac{4\pi}{V} \sum_m \frac{(\bar{P}_m \bar{E}) \bar{k} - \bar{P}_m \frac{\omega^2}{c^2}}{k^2 - \frac{\omega^2}{c^2}} \quad (I.8)$$

Если пренебречь запаздыванием, то получим поле

$$\bar{E}_{s0} = -\frac{4\pi}{V} \sum_n \frac{(\bar{P}_m \bar{k}) \bar{k}}{k^2} \quad (I.9)$$

которое неоднозначно при  $K=0$  ( $\bar{E}_{s0} = \pm \frac{4\pi}{V} \bar{P}$ ). Поправка на запаздывание позволяет определить точное значение

$$\lim_{k \rightarrow 0} \bar{E}_{s0} = -\frac{4\pi}{V} \bar{P} \quad (I.10)$$

независимо от направления  $\bar{P}$  и  $\bar{k}$  ( $\bar{P}$  - суммарный дипольный момент ячейки  $\bar{P} = \sum_m \bar{P}_m$ ).

Рассмотрим поведение  $\bar{E}_{s0}$  при различных направлениях волн поляризации и упругих колебаний кристаллической решетки. Для этого перепишем уравнение (I.6) в более удобном виде:

$$\bar{E}_{s0} = -\frac{4\pi}{V} \sum_{ij} \bar{P}_m \frac{1}{k_i^2 - \frac{\omega^2}{c^2}} (k_i k_j - \frac{\omega^2}{c^2} \delta_{ij}), \quad (I.11)$$

$$\text{где } k = |\vec{k}| = \sqrt{|k_1|^2 + |k_2|^2 + |k_3|^2}$$

Пусть в кристалле по направлению одной из главных осей эллипсоида рефракции распространяется волна, поляризация которой  $\bar{P} \perp \bar{k}$ . В этом случае уравнение (I.9) станет существенно проще:

$$\bar{E}_{s0}(\omega) = -\frac{4\pi}{V} \bar{P} \frac{-\frac{\omega^2}{c^2}}{k^2 - \frac{\omega^2}{c^2}} \quad (I.12)$$

Очевидно, что на оптических частотах в знаменателе (I.12) стоят сопоставимые величины  $k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} n$  (где  $n$  - показатель преломления) и поэтому эффектом запаздывания нельзя пренебречь.

$$\bar{E}_{s0}(\omega) = \frac{4\pi}{V} \bar{P} \frac{1}{n^2 - 1} \quad (I.13)$$

В случае распространения продольной электромагнитной волны  $\bar{P} \parallel \bar{k}$

$$\bar{E}_{s0}(\omega) = -\frac{4\pi}{V} \bar{P} \quad (I.14)$$

Таким образом, продольные и поперечные волны поляризации дают различный вклад во внутреннее поле кристалла, что неизбежно должно вести к различию в частотах и интенсивностях линий для

TO и LO колебаний.

Для фононов, участвующих в КР под углом в  $90^\circ$  ( $\vec{k}$  - фона)  $\approx 10^5 \text{ см}^{-1}$ , а  $\frac{\beta_e}{c^2} \approx 100 \text{ см}^{-1}$  и поэтому можно пренебречь взаимным влиянием оптических и акустических волн в кристалле, т.е. поляризационными эффектами.

При наблюдении КР вперед (рассечение при  $0^\circ$ ) волновой вектор фона сравним по величине с  $\frac{\beta_e}{c^2}$ , по этой причине в спектрах возможно проявление поляризационных эффектов.

## § 2. Поляризация кристалла

Как отмечалось выше (I.2), (I.3) дипольный момент молекулы зависит от действующего на неё поля  $\vec{F}^{(n)}$ , и нормальной координаты  $Q^{(m)}$

$$\bar{P}^{(m)} = \bar{P}(\vec{F}^{(n)}, Q^{(m)}) \quad (2.1)$$

При малых смещениях молекулы из положения равновесия и малых изменениях локального поля  $\vec{F}^{(n)}$ , дипольный момент можно

$$P_i^{(n)} = P_i^{(n)}(0) + f_{ij}^{(n)} F_j^{(n)} + \frac{1}{2} \beta_{ije} F_j Q_e^{(m)} + \gamma_{ij}^{(n)} Q_j^{(m)} + \frac{\partial \chi_{ij}}{\partial Q_e} Q_e^{(m)} \quad (2.2)$$

$$\text{где } f_{ij}^{(n)} = \left. \frac{\partial P_i^{(n)}}{\partial F_j} \right|_{Q=\text{const}}, \beta_{ije}^{(n)} = \left. \frac{\partial F_j^{(n)}}{\partial Q_e} \right|_{Q=\text{const}}, \gamma_{ij}^{(n)} = \left. \frac{\partial P_i^{(n)}}{\partial Q_j} \right|_{F=\text{const}}$$

А действующее (локальное) поле равно

$$F_i^{(n)} = \sum_{m'} \Phi_{ij}^{(mm')} P_j^{(m')} \quad (2.4)$$

$$\text{где } \Phi_{ij}^{(mm')} = \Phi_{ij}^{(mm')}(Q) = \varphi_{ij}^{(mm')}(0) + \sum_{m''} V_{ije}^{(mm'm'')} Q_e^{(m'')} \quad (2.5)$$

$$V_{ije}^{(mm'm'')} = \left. \frac{\partial \Phi_{ij}^{(mm')}}{\partial Q_e} \right|_{Q=0} \quad (2.5b)$$

Подставим в уравнение (2.4) уравнения (2.5a) и (2.5b). Тогда действующее поле на  $m$  молекуле будет равно:

$$F_i^{(m)} = \sum_{m'} [\varphi_{ij}^{(mm')} P_j^{(m')} + \sum_{m''} V_{ije}^{(mm'm'')} Q_e^{(m'')} P_e^{(m'')}] \quad (2.6)$$

Перепишем уравнение (2.2) с учетом (2.6):

$$P_i^{(m)} = P_i^{(m)}(0) + f_{ij}^{(n)} \sum_{m'} \left\{ \varphi_{je}^{(mm')} + \sum_{m''} V_{jes}^{(mm'm'')} Q_s^{(m'')} \right\} P_e^{(m')} + \frac{1}{2} \beta_{ije}^{(n)} \sum_{m'} \left[ \varphi_{je}^{(mm')} + \sum_{m''} V_{jes}^{(mm'm'')} Q_s^{(m'')} \right] P_e^{(m')} \sum_{m''} \left[ \varphi_{je}^{(mm')} + \sum_{m'''} V_{jes}^{(mm'm'')} Q_s^{(m'')} \right] P_e^{(m')} + \sum_{m''} V_{jes}^{(mm')} P_e^{(m')} + \sum_{m''} V_{jes}^{(mm')} \frac{\partial P_e^{(m')}}{\partial Q_e} + \frac{\partial \chi_{ij}}{\partial Q_e} \sum_{m''} V_{jes}^{(mm')} Q_e^{(m'')} = \quad (2.7)$$

(суммирование идет по всем повторяющимся индексам, кроме  $m$ )

$$= P_i^{(n)}(0) + f_{ij}^{(n)} \varphi_{je}^{(mm')} P_e^{(m')} + f_{ij}^{(n)} V_{jes}^{(mm'm'')} P_e^{(m')} Q_s^{(m'')} + \frac{1}{2} \beta_{ije}^{(n)} \left\{ \varphi_{je}^{(mm')} P_e^{(m')} \varphi_{je}^{(mm')} P_e^{(m')} + \varphi_{je}^{(mm')} P_e^{(m')} \varphi_{je}^{(mm')} P_e^{(m')} \right\} + \sum_{m''} V_{jes}^{(mm')} P_e^{(m')} Q_s^{(m'')} \varphi_{je}^{(mm')} P_e^{(m')} + \frac{\partial \chi_{ij}}{\partial Q_e} \sum_{m''} V_{jes}^{(mm')} P_e^{(m')} Q_e^{(m'')} \quad (2.7a)$$

## Полная поляризация молекулы

$$\bar{P} = \bar{P}(\omega=0) + \bar{P}(\omega_0) + \bar{P}(\omega) + \bar{P}(\omega_-) + \bar{P}(\omega_+) + \dots \quad (2.8)$$

где  $\omega_- = \omega - \omega_0$ , а  $\omega_+ = \omega + \omega_0$

Выпишем составляющие дипольного момента на различных частотах. Начнем с  $\bar{P}(\omega)$ , дающего основной вклад  $P(\omega) \gg P(\omega_0, \omega_\pm, \omega_0)$ .

$$P_i(\omega) = f_{ij}^{(n)}(\omega) \varphi_{je}^{(mm')}(\omega) P_e^{(m')}(\omega) + \frac{1}{2} \beta_{ije}^{(n)}(\omega, 0, \omega) \varphi_{je}^{(mm')}(\omega) + V_{ije}^{(mm')} P_e^{(m')}(\omega) P_e^{(m')}(\omega) + \frac{1}{2} \beta_{ije}^{(n)}(\omega, \omega, \omega) \varphi_{je}^{(mm')}(\omega) P_e^{(m')}(\omega) \varphi_{je}^{(mm')}(\omega)$$

Ограничимся членами до второго порядка малости, получим:

$$P_i^{(m)}(\omega) = [f_{ij}^{(n)}(\omega) \varphi_{je}^{(mm')}(\omega) + \beta_{ije}^{(n)}(\omega, 0, \omega) \varphi_{je}^{(mm')}(\omega) P_e^{(m')}(\omega) \varphi_{je}^{(mm')}(\omega)] P_e^{(m')}(\omega) = \tilde{f}_{ij}^{(n)}(\omega) \varphi_{je}^{(mm')}(\omega) P_e^{(m')}(\omega) \quad (2.10)$$

что после выше преобразования даёт:

(2.11)

Для того, чтобы данная система имела нетривиальное решение необходимо, чтобы

(2.12)

Поскольку, мы отбросили нелинейные добавки в , т.е. пренебрегли ослаблением из-за передачи энергии в ( ), то получили уравнения для линейной оптики.

Не проводя углубленного исследования достоинств той или иной модели и применимость для интерпретации экспериментальных результатов рассмотрим, вкратце, несколько частных случаев решения данного уравнения. Для этого преобразуем его с учетом 1.6 к виду

(2.13)

Т.к. в системе индексов рефракции (в которой проводится дальнейшее рассмотрение) световая волна всегда поперечна, то для справедливо равенство , позволяющее преобразовать уравнение 2.13

(2.13(I))

Причем тензор всегда симметричен, а для кристаллов пространственных групп выше моноклинной диагонален (если используется приближение молекула-точечный диполь).

Величина, стоящая в левой части уравнения (2.13(I)), является не чем иным, как обратным тензором локального поля  $\Pi_{11}, \Pi_{12}$ . Вид его, определяемый параметрами и , зависит от структуры и электронных свойств конкретного кристалла.

В наиболее простом случае кристалла с кубической решеткой, содержащего одну изотропную структурную единицу в элементарной

ячейке тензора и диагональны, а  $\Pi_{11} = 1/3$ . После очевидных преобразований приходим к хорошо известному уравнению линейной оптики

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\mathcal{R}}{3} \frac{1}{V} \tilde{f}_{ii}$$

(уравнение Лорентц-Лорентца [13]).

2.13(2)

Для оптически анизотропных кристаллов часто используют упрощенное уравнение, вид которого определяется предположением о форме тензора локального поля. Так положив  $f_{ii} = \frac{n_i^2 + 2}{3}$ , получаем из (2.13) уравнение известное ранее [14]

$$\frac{n_i^2 - 1}{n_i^2 + 2} = \frac{4\mathcal{R}}{3} \frac{1}{V} \tilde{f}_{ii}$$

2.13(3)

Покомпонентное суммирование приводит к обобщенному уравнению Клаузиса-Массоти (ф-ла Нойбауера [15] уравнение 33)

$$\frac{n_x^2 + 2}{n_x^2 - 1} + \frac{n_y^2 + 2}{n_y^2 - 1} + \frac{n_z^2 + 2}{n_z^2 - 1} = \frac{9V}{3} \frac{1}{4\mathcal{R}} \left( \frac{1}{f_{xx}} + \frac{1}{f_{yy}} + \frac{1}{f_{zz}} \right)$$

2.13(4)

Это уравнение, несмотря на его широкое использование, особенно в электрооптике жидких кристаллов [16], обладает рядом существенных недостатков: во-первых, оно справедливо лишь для кристаллов с одной молекулой в ячейке, во-вторых, при его выводе было использовано свойство равенства нулю суммы всех анизотропий компонент, что привело к потере информации о расположении молекул в кристаллической решетке. Поэтому этим уравнением нельзя пользоваться при описании свойств анизотропных кристаллов. В том редком случае, когда структурная анизотропия компенсирует электронную тензор локального поля не зависит от направления  $f_{ii} = \frac{n^2 + 2}{3}$  и уравнение принимает вид

$$\frac{n_i^2 - 1}{n_i^2 + 2} = \frac{4\mathcal{R}}{3} \frac{1}{V} \tilde{f}_{ii}$$

2.13(5)

аналогичный предложенному Вуксом [17]. Безусловно, более корректным будет подход, при котором не накладываются ограничения на вид тензора локального поля, а проводится последовательное

вычисление решёточных сумм и поляризуемостей молекул в кристалле и находится их связь с макроскопическими электрооптическими параметрами.

Так в наиболее простом случае кристалла с одной молекулой в элементарной ячейке в системе главных осей эллипсоида рефракции

$$\frac{n_i^2 - 1}{1 + (n_i^2 - 1)L_{ii}} = \frac{4\pi}{V} \tilde{\chi}_{ii}. \quad 2.13(6)$$

Эта связь включает в себя и решёточную сумму  $L_{ij}$ , описывающую анизотропию распределения молекул в кристалле. Расчёт структурного фактора  $L_{ij}$  с использованием ЭМ достаточно прост, однако, по-прежнему имеются попытки разработать упрощенные методы расчёта  $L_{ij}$ . В вышней недавно работе [18] была приведена формула для определения эффективной поляризуемости молекулы аналогичная 2.13(6), но решёточные суммы для реальных кристаллов вычислялись по формуле  $L_{ij} = \frac{4\pi}{3} \frac{\epsilon_{ij}}{\epsilon}$ , применимость которой вызывает сомнение даже для кристаллов с одной молекулой в ячейке ( $\epsilon$  зависит не только от  $L$  но и от  $\tilde{\chi}$ ), не говоря уже о более сложных объектах.

Однако, следует отметить, что для простейших анизотропных кристаллов, содержащих один изотропный ион в ячейке, возможен расчёт по упрощенным формулам. Представим решёточную сумму в виде двух слагаемых  $L = L^{ud} + L^{an}$ . Первое из них описывает изотропную часть решёточной суммы и имеет диагональный вид  $L^{ud} = \frac{1}{3} \delta_{ij}$ , второе – структурную анизотропию, которое также диагонально в этих осях.

Основываясь на этих предположениях, преобразуем уравнение

2.13

$$1 - \tilde{\chi}(w) \left[ \frac{4\pi}{V} \tilde{\chi}(w) + \frac{4\pi}{V} \left( \frac{1}{3} \delta_{ij} + L^{an} \right) \right] = 0 \quad 2.13(7)$$

- 12 -

Для изотропной молекулы уравнение 2.13(7) можно переписать, учитывая I.13, в следующем виде

$$\frac{1}{\epsilon - 1} + \frac{1}{3} \delta_{ij} + L^{an} = \left( \frac{4\pi}{V} \tilde{\chi} \right)^{-1} \quad 2.13(8)$$

И значения  $L^{an}$  легко определить, воспользовавшись системой уравнений

$$\begin{aligned} L_{11}^{an} - L_{22}^{an} &= \frac{1}{3} \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{(\epsilon_1 - 1)(\epsilon_2 - 1)} \\ L_{22}^{an} - L_{33}^{an} &= \frac{1}{3} \frac{\epsilon_2 - \epsilon_3}{(\epsilon_2 - 1)(\epsilon_3 - 1)} \\ L_{11}^{an} - L_{33}^{an} &= \frac{1}{3} \frac{\epsilon_1 - \epsilon_3}{(\epsilon_1 - 1)(\epsilon_3 - 1)} \end{aligned} \quad 2.13(9)$$

которая аналогична системе уравнений, полученных [19]. Возможности этой модели, также как и предыдущей 2.13(6) ограничены лишь узким кругом объектов с одной структурной единицей в элементарной ячейке.

Для более сложных решеток в этих моделях теряется первоначальный смысл термина "локальное поле", как поле, действующее на определенную структурную единицу в кристалле и под ним подразумевается поле усредненное по объему элементарной ячейки.

На основе анализа приведенных моделей, можно сделать вывод, что формула 2.13 является наиболее общей формулой линейной оптики, позволяющей связать микроскопические параметры (поляризуемость, структурную анизотропию) с макро-параметрами исследуемого вещества (показателями преломления или диэлектрической восприимчивости). Причем уравнение 2.13 обладает известной универсальностью введении определенных ограничений, преобразует его в один из частных видов, известных ранее.

В линейном приближении локальное поле на  $m$ -молекуле

$$\begin{aligned} F_i^{(m)}(w) &= \varphi_{ij}^{(mm)}(w) P_j^{(m)}(w) = \left[ \frac{4\pi}{V} \tilde{\chi}_{ij}^{(mm)}(w) + \right. \\ &\quad \left. \frac{4\pi}{V} L_{ij}^{(mm)} \right] P_j^{(m)}(w) = E_i(w) + \frac{4\pi}{V} L_{ij}^{(mm)} f_{je}^{(m)}(w) F_e^{(m)}(w) \end{aligned} \quad (2.14)$$

- 13 -

Здесь  $E_i(w)$  - максвелловское макроскопическое поле в кристалле, связанное с полем внешним источниками  $E_o(w) = \bar{E} \bar{E}(w)$ .

Из уравнения (2.14) найдем связь локального поля  $\bar{F}^{(m)}(w)$  с макроскопическим  $E(w)$ . Для этого перенесем в правую часть уравнения член, связанный с  $\bar{F}^{(m)}(w)$ :

$$[\delta_{ij}\delta_{mm'} - \frac{4\pi}{V} \bar{L}_{ij}^{(mm')} f_{je}^{(m)}] \bar{P}_e^{(m)}(w) = E_e(w) \quad (2.15)$$

Отсюда

$$\bar{F}^{(m)}(w) = [1 - \frac{4\pi}{V} \bar{L}_{ij}^{(mm')} f_{je}^{(m)}]^{-1} \bar{E}(w) = \hat{f} \bar{E}(w) \quad (2.16)$$

Величина, стоящая в квадратных скобках, это так называемый тензор локального поля, методы расчета которого достаточно хорошо разработаны [10-12].

Теперь выпишем поляризацию среди на частоте фона  $\Omega$ :

$$\bar{P}_i^{(m)}(\Omega) = \hat{f}_{ij}^{(m)}(\Omega) \psi_{je}^{(m)}(\Omega) \bar{P}_e(\Omega) + \hat{P}_{id}^{(m)}(\Omega) \bar{Q}_d(\Omega) \quad (2.17)$$

где

$$\hat{P}_{id}^{(m)}(\Omega) = \bar{\eta}_{id}^{(m)}(\Omega) + f_{ie}^{(m)}(\Omega) \psi_{es}^{(mm'm')}(\Omega, 0, \Omega) \bar{P}_s(0) + \frac{\partial \bar{\eta}_{id}^{(m)}(\Omega, 0, \Omega)}{\partial \Omega} \bar{P}_d(0) \quad (2.18)$$

Подставим (2.14) в (2.17), получим:

$$\bar{P}_i^{(m)}(\Omega) = \hat{f}_{ij}^{(m)}(\Omega) E_j(\Omega) + \hat{f}_{ij}^{(m)}(w) \frac{4\pi}{V} \bar{L}_{je}^{(mm')} \bar{P}_e(\Omega) + \hat{P}_{id}^{(m)}(\Omega) \bar{Q}_d(\Omega) \quad (2.19)$$

Т.к. внешние поля на частоте  $\Omega$  отсутствуют, то

$$\bar{P}_i^{(m)}(\Omega) - \frac{4\pi}{V} \hat{f}_{ij}^{(m)}(\Omega) \bar{L}_{je}^{(mm')} \bar{P}_e(\Omega) = \hat{P}_{id}^{(m)}(\Omega) \bar{Q}_d(\Omega) \quad (2.20)$$

и дипольный момент  $P(\Omega)$  будет равен

$$P_i(\Omega) = \hat{f}_{ij}^{(m)}(\Omega) \hat{P}_{id}^{(m)}(\Omega) \bar{Q}_d(\Omega) \quad (2.21)$$

Наибольший интерес вызывает поляризация среди на частоте  $\omega_1$ , ибо она определяет процесс комбинационного рассеяния света. Выпишем часть  $P(w_-)$ , ответственную за стоксову компоненту рассеяния.

$$\begin{aligned} P_i^{(m)}(w_-) &= \hat{f}_{ij}^{(m)}(w_-) E_j(w_-) + \hat{f}_{ij}^{(m)}(w_-) \frac{4\pi}{V} \bar{L}_{je}^{(mm')} \bar{P}_e^{(m)}(w_-) + \\ &\quad \frac{\partial \hat{f}_{ij}^{(m)}(w_-, w)}{\partial Q_d(\Omega)} \psi_{js}^{(mm')}(\bar{P}_s^{(m)}(\Omega, 0, \Omega) + \beta_{ijj'}^{(m)}(w, w, \Omega)) + \\ &\quad [\psi_{js}^{(mm')}(\bar{P}_s^{(m)}(\Omega, 0, \Omega) + \psi_{je'd}^{(mm')}(\Omega, 0, \Omega) \bar{P}_e^{(m)}(\Omega) \bar{Q}_d(\Omega))] + \\ &\quad \psi_{js}^{(mm')}(\bar{P}_s^{(m)}(w) + \hat{f}_{ij}^{(m)}(w_-) \psi_{je'd}^{(mm')}(\Omega, w, \Omega) \bar{P}_e^{(m)}(w) \bar{Q}_d(\Omega)) \end{aligned} \quad (2.22)$$

Учитывая, что внешнее поле на частоте  $\omega$  отсутствует получим:

$$\begin{aligned} P_i^{(m)}(w_-) &= \hat{f}_{ij}^{(m)}(w_-) \left\{ \frac{\partial \hat{f}_{je}^{(m)}(w, w)}{\partial Q_d(\Omega)} \psi_{es}^{(mm')}(\bar{P}_s^{(m)}(w, w, \Omega) + \right. \\ &\quad \left. \beta_{ijj'}^{(m)}(w, w, \Omega) [\psi_{je'e}^{(mm')}(\Omega) \bar{P}_e^{(m)}(\Omega) \bar{P}_{se}^{(m)}(\Omega) + \right. \\ &\quad \left. \psi_{je'e}^{(mm')}(\Omega, 0, \Omega) \bar{P}_e^{(m)}(0) \psi_{js}^{(mm')}(\bar{P}_s^{(m)}(w) \bar{Q}_d(\Omega)) \right] \right\} \end{aligned} \quad (2.23)$$

Дипольный момент элементарной ячейки равен

$$\bar{P}(w_-) = \sum_m P_i^{(m)}(w_-) \quad (2.24)$$

Тогда дипольный момент решетки, определяющий процесс КР света в кристалле можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned} P_i(w_-) &= \sum_m \hat{f}_{ij}^{(m)}(w_-) \left\{ \frac{\partial \hat{f}_{je}^{(m)}(w, w)}{\partial Q_d(\Omega)} \psi_{es}^{(mm')}(\bar{P}_s^{(m)}(w) + \hat{f}_{ij}^{(m)}(w_-) \psi_{js}^{(mm')}(\bar{P}_s^{(m)}(w, w, \Omega) + \right. \\ &\quad \left. \beta_{ijj'}^{(m)}(w, w, \Omega) \psi_{js}^{(mm')}(\bar{P}_s^{(m)}(w) \bar{P}_{se}^{(m)}(\Omega) \bar{P}_{sd}^{(m)}(\Omega) + \right. \\ &\quad \left. \psi_{je'e}^{(mm')}(\Omega, 0, \Omega) \bar{P}_e^{(m)}(0) \right] \right\} \bar{f}_{sq}^{(m)}(w) \bar{f}_{qq'}^{(m)}(w) E_{q'}(w) \bar{Q}_d(\Omega) \end{aligned} \quad (2.25)$$

Необходимо отметить, что определяя поляризуемость среды, обуславливающую процессы линейной оптики (уравнение 2.13), ик-поглощения (уравнение 2.21) и КР (уравнение 2.25), не учитывались вклады второго порядка малости ( $P, f, \beta$  и  $\psi$  на частоте  $2\omega$ ). Однако генерация второй гармоники представляет значительный интерес и поэтому рассмотрим поляризацию кристалла

на частоте  $\omega$ , называемую падающей световой волной с частотой  $\omega$ .

$$P_i^{(m)}(\omega) = f_{ij}^{(m)}(\omega) \varphi_{je}^{(mm)}(\omega) P_e^{(m)}(\omega) + \beta_{ijj'}^{(m)}(\omega, \omega, \omega) \varphi_{je}^{(mm)}(\omega) * \\ P_e^{(m)}(\omega) \varphi_{je}^{(mm)}(\omega) P_e^{(m)}(\omega) + \beta_{ijj'}^{(m)}(\omega, \omega, \omega) * \quad (2.26)$$

$$\varphi_{je}^{(mm)}(0) P_e^{(m)}(0) \varphi_{je}^{(mm)}(2\omega) P_e^{(m)}(2\omega)$$

Сгруппировав подобные и обозначив

$$\tilde{f}^{(m)}(\omega) = f^{(m)}(\omega) + \beta(\omega, 0, 2\omega) \varphi^{(mm)}(0) P^{(m)}(0)$$

эффективную поляризуемость, получим

$$R(2\omega) - \tilde{f}_{ij}^{(m)}(\omega) \varphi_{je}^{(mm)}(\omega) P_e^{(m)}(\omega) = \beta_{ijj'}^{(m)}(\omega, \omega, \omega) \varphi_{je}^{(mm)}(\omega) P_e^{(m)}(\omega) \varphi_{je}^{(mm)}(\omega) P_e^{(m)}(\omega) \quad (2.27)$$

Что с учетом уравнения 2.14, а также отсутствием поля внешнего источника на частоте второй гармоники даёт

$$P_i^{(m)}(\omega) = \tilde{f}_{ij}^{(m)}(\omega) \beta_{ijj'}^{(m)}(\omega, \omega, \omega) \varphi_{je}^{(mm)}(\omega) P_e^{(m)}(\omega) \varphi_{je}^{(mm)}(\omega) P_e^{(m)}(\omega) \quad (2.28)$$

Если частоты  $\omega$  и  $2\omega$  находятся вдали от частот поглощения вещества, то значения  $\beta(2\omega, \omega, \omega)$  из уравнения 2.28 и  $\beta(\omega, \omega, \omega)$  из 2.25 будут иметь один порядок величины. Поэтому, проводя сравнения интенсивности рассеяния на  $10$  и  $10$  фононах, можно определять значения  $\beta(2\omega, \omega, \omega)$ , а значит и интенсивность генерации второй гармоники.

### § 3. Тензор ИР и симметрия кристалла.

Интенсивность ИР света на упругих колебаниях кристаллической решетки пропорциональна квадрату второй производной от дипольного момента по времени. Если электрический вектор возбуждающего света изменяется со временем по закону

$$\bar{E}(t) = \bar{E}_0(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \quad (3.1)$$

и взаимодействует с упругими волнами решетки

$$\bar{Q}(\omega) = \bar{Q}_0(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \quad (3.2)$$

тогда, используя уравнения 2.25, получим:

$$\frac{\partial^2 P_i(\omega)}{\partial t^2} = \sum_m \tilde{f}_{ij}^{(m)}(\omega) \left\{ \frac{\partial \varphi_{je}^{(mm)}(\omega, \omega)}{\partial Q_e(\omega)} \varphi_{es}^{(mm)}(\omega) + \right. \\ \tilde{f}_{ijj'}^{(m)}(\omega) \varphi_{jsL}^{(mm)}(\omega, \omega, \omega) + \beta_{ijj'}^{(m)}(\omega, \omega, \omega) \varphi_{jsL}^{(mm)}(\omega) \quad (3.3) \\ \left. [\varphi_{je}^{(mm)}(\omega) f_{es}^{(m)}(\omega) \varphi_{jsL}^{(mm)}(\omega) + \varphi_{jsL}^{(mm)}(\omega, 0, 0) P_e^{(m)}(0)] \right\} * \\ \varphi_{sq}^{(m)}(\omega) f_{qq}^{(m)}(\omega) E_{eq}^{(m)}(\omega) \bar{Q}_0(\omega) e^{i\omega t} / (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})$$

Процесс ИР удобно описывать тензором  $\hat{\chi}^{kp}$

$$\hat{\chi}^{kp}(\omega) = \sum_m \tilde{f}_{ij}^{(m)}(\omega) \left\{ \frac{\partial \varphi_{je}^{(mm)}(\omega, \omega)}{\partial Q_e(\omega)} \varphi_{jsL}^{(mm)}(\omega) + \right. \\ \beta_{ijj'}^{(m)}(\omega, \omega, \omega) \varphi_{jsL}^{(mm)}(\omega) [\varphi_{jsL}^{(mm)}(\omega) f_{jsL}^{(m)}(\omega) + \\ \left. \varphi_{jsL}^{(mm)}(\omega, 0, 0) P_e^{(m)}(0)] \right\} \varphi_{sq}^{(m)}(\omega) f_{qq}^{(m)}(\omega) \quad (3.4)$$

Интенсивность стоксовой компоненты ИР в единичном телесном можно представить в виде [20] :

$$J = \frac{16 \pi^4 n_s^2 \omega^2 g_L}{3 c^4 n_i [1 - \exp(-\frac{\hbar \omega}{kT})]} |\hat{\chi}^{kp}(\omega)|^2 J_0 \quad (3.5)$$

где  $n_i$  и  $n_s$  – показатели преломления падающего и рассеянного излучения,  $C$  – скорость света,  $g_L$  – степень вырождения  $L$  – колебания,  $J_0$  – интенсивность возбуждающего света.

Рассмотрим подробнее тензор ИР. Он состоит из членов, описывающих различные механизмы рассеяния света на фононах. Так, первые два члена данного уравнения обусловлены, соответственно, изменением поляризуемости молекулы за счет изменения ориентации и дисперсионного взаимодействия, третий же член определяет вклад в тензор ИР от эффекта электрооптического взаимодействия: следует отметить, что полностью все слагаемые в тензоре ИР имеют место лишь для полярных колебаний кристаллических решеток, обладающих низкой симметрией. Если же кристалл высокосимметричен,

или исследуются только полносимметричные колебания решетки, то вид тензора существенно упрощается. Так, например, электрооптический эффект при бездипольных (полносимметричных) колебаниях в низкосимметричных кристаллах проявляется лишь в тех, решетка которых образована молекулами с постоянным дипольным моментом

$$P(0) \hat{\chi}^{kp}(w) = \sum_m \hat{f}^{(m)}(w) \left[ \frac{\partial \hat{f}(w, w)}{\partial Q(\omega)} \hat{\varphi}^{(mm)}(w) + \hat{f}^{(m)}(w) \psi^{(mm)}(w) \right] + \hat{\beta}^{(m)}(w, w, \omega) \hat{\varphi}^{(m)}(w) \psi^{(mm)}(w) P(0) \hat{f}^{(m)}(w) \hat{f}^{(m)}(w) \quad (3.6)$$

Для центросимметричных кристаллов  $\hat{\beta}^{(m)}(w, w, \omega) = 0$  для любых типов колебания решетки и тензор ИР будет иметь вид

$$\hat{\chi}^{kp}(w) = \sum_m \hat{f}^{(m)}(w) \left[ \frac{\partial \hat{f}(w, w)}{\partial Q(\omega)} \hat{\varphi}^{(mm)}(w) + \hat{f}^{(m)}(w) \psi^{(mm)}(w) \right] \hat{f}^{(m)}(w) \hat{f}^{(m)}(w) \quad (3.7)$$

аналогичный известному ранее [21, 22], т.е. полностью отсутствует вклад в интенсивность линий, связанный с электрооптическим взаимодействием.

Наиболее простой вид тензор ИР будет иметь для кубических кристаллов с одним изотропным атомом в элементарной ячейке.

$$\hat{\chi}^{kp}(w) = \hat{f}(w) \frac{\partial \hat{f}(w, w)}{\partial Q(\omega)} \hat{\varphi}(w) \hat{f}(w) \hat{f}(w) \quad (3.8)$$

Используя уравнения (1.6, 1.13), а также учитывая, что  $n^2(w) = 1 + \frac{4\pi}{v} f(w) \hat{f}(w)$  преобразуем уравнение (3.8) к виду,

$$\hat{\chi}^{kp}(w) = \hat{f}(w) \frac{\partial \hat{f}(w, w)}{\partial Q(\omega)} \hat{f}(w) \quad (3.9)$$

который соответствует полученному ранее для простых кубических решеток на основе квантово-механического рассмотрения [2, 3]. Но если рассматривать молекулу как совокупность атомных подрешеток, то решеточные суммы даже для кубического кристалла могут быть диагональными, кроме того, будут отличными от нуля

и производные от решеточных сумм по поворотам. Поэтому формула 3.9 применима лишь для модельных рассмотрений идеальных кубических кристаллов с одной изотропной структурной единицей в ячейке, для расчета же интенсивности ИР в реальных кристаллах следует пользоваться формулой 3.7 либо 3.6.

Таким образом, на основе проведенного анализа, можно сделать вывод, что выведенный нами тензор ИР (3.4) имеет наиболее общий вид и пригоден для расчета интенсивности линий фононного спектра кристаллов, относящихся к различным сингониям. Более того, он позволяет выделить вклад в ИР, связанный с электрооптическим взаимодействием, что даёт возможность выявить продольные и поперечные колебания кристаллической решетки.

#### § 4. Определение абсолютной интенсивности линий ИР

Для проверки полученного выражения для тензора ИР (3.4) представляет особый интерес рассчитать интенсивность спектра для кристалла, тензор рассеяния которого содержит все слагаемые. Прекрасными модельными объектами являются кристаллы метанитрозамещенных бензола, решетки которых образована молекулами с постоянным дипольным моментом  $P(0) = 4 \text{ D}$  расположеннымными в общем положении в элементарной ячейке. Кроме того, эти кристаллы имеют большую нелинейную восприимчивость, что позволяет использовать их как эффективные преобразователи лазерного излучения [12, 23].

Рассмотрим для примера кристалл метабромитробензола. Его структура описывается пространственной группой симметрии  $P_{\bar{b}, \bar{d}, 2}$ , с четырьмя молекулами в ячейке, занимающими общее положение.

Динамическая задача, необходимая для определения собственных частот и векторов фононного спектра, решалась методом атом-атомного потенциала [24]. Значения, представленные в табл. I, показывают удовлетворительное соответствие рассчитанных и экспериментально найденных значений частот.

Решеточные суммы, используемые для нахождения значений коэффициентов локального поля, а также их производные по трансляционным и ориентационным смещениям молекулы, рассчитанные по формулам из работы 12, приведены в таблицах 2 и 3. Способ вычисления эффективной поляризуемости молекулы и её производных по нормальным координатам разработан нами ранее достаточно полно [22, 25, 26]. Значения поляризуемости молекулы в свободном состоянии и в кристалле совместно с производными по нормальным смещениям представлены в таблицах 4 и 5.

Следует отметить, что вклад вышеперечисленных величин в интенсивность фонового спектра молекулярных кристаллов учитывался ранее [21, 22, 25, 26], поэтому мы уделим особое внимание исследованию слагаемых в тензоре КР, связанных с электрооптическим эффектом:

$$\bar{X}_{(\omega)}^{(m)} = \sum_m^k \hat{f}^{(m)} \beta_{(\omega), \omega, \Omega}^{(m)} \varphi_{(\omega)}^{(mm')} + \\ [\varphi_{(\omega)}^{(mm')} f^{(m'm')} \hat{g}^{(m')}_{(\Omega)} + \varphi_{(\omega)}^{(mm')} P_{(\omega)}] \gamma_{(\omega)}^{(m)} \hat{f}^{(m)}$$
(4.1)

Учет электрооптического эффекта взаимодействия позволяет найти различие в интенсивности линий КР для продольных и поперечных фононов. Так, для поперечных колебаний первое слагаемое в  $(\Omega)$  обращается в нуль (см. I.6 и I.12), для продольных же имеет значение равное 1. Следовательно, интенсивность линий LO и TO колебаний будет отличаться на величину, пропорциональную

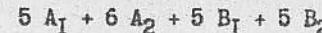
$$\Delta Y_{1,2}^{(m)} = \frac{4\pi}{\sqrt{f(\omega)}} \sum_m^k \hat{f}^{(m)} \beta_{(\omega), \omega, \Omega}^{(m)} \varphi_{(\omega)}^{(mm')} + \\ \hat{f}^{(mm')} \hat{g}^{(m')}_{(\Omega)} \varphi_{(\omega)}^{(m')} \hat{f}^{(m')}$$
(4.2)

Величина  $\Delta X_{(\omega)}^{(m)}$  составляет приблизительно 10-15% от общей величины  $X_{(\omega)}^{(m)}$  (см.табл.6) и поэтому выделение LO и TO колебаний при исследовании молекулярных кристаллов весьма сложно. Трудности усиливаются также почти полным отсутствием частотного расщепления на продольные и поперечные моды, причиной является слабое электрооптическое взаимодействие в данном типе кристаллов. Поэтому до последнего времени удавалось разделить на TO и LO лишь решеточные колебания ионных кристаллов [6-9].

Однако, несмотря на перечисленные выше трудности, нами была разработана методика определения абсолютной интенсивности линий КР молекулярных кристаллов, при которой возможно разделить внешние колебания решетки на продольные и поперечные.

Во-первых, для повышения точности сбора спектральной информации мы отказались от традиционного метода регистрации спектра, полученного на спектрометре ДФС-24, с помощью самописца. Разработанная нами система сбора информации базируется на основе спектрометра ДФС-24 и анализатора импульсов АИ-4096 обладает рядом существенных преимуществ [26]. Главное из них, – возможность накопления информации в процессе многократного сканирования выбранного участка спектра. Это позволяет существенно увеличить отношение сигнал/шум и осуществить предварительное сглаживание спектральной кривой. Параллельно со сбором спектральной информации осуществляется контроль мощности излучения лазера (двухлучевая схема), что даёт возможность в дальнейшем определить абсолютное значение сечения комбинационного рассеяния.

Во-вторых, выбор специальной геометрии съемки поляризованных спектров, при которой проявляется либо продольный, либо поперечный тип решеточных колебаний. Так, для исследуемого кристалла -бромнитробензола теоретико-групповое рассмотрение даёт следующую классификацию оптических колебаний



Особый интерес вызывают полярные колебания типа  $A_1$ , интенсивность линий которых определяется диагональными членами тензора  $(XX, YY, ZZ)$ . Кристалл имеет полярную ось, совпадающую по направлению с кристаллографической осью  $\bar{C}$  ( $Z$ ), вдоль которой имеются фононы ( $XX, YY, ZZ$ ). Поэтому, если направить луч извера вдоль оси  $Z$ , при этом направление распространения света параллельно полярному фонону, и производить регистрацию рассеянного света под углом  $0^\circ$ , то получим информацию о продольных колебаниях решетки (компоненте  $Z(YY)Z$ ). Если же направление распространения возбуждающего излучения перпендикулярно к полярной оси, то спектре проявятся чисто поперечные колебания (компонента  $X(YY)X$ ). На приведенной спектрограмме (рис. I) видно различие в интенсивности для продольных и поперечных колебаний.

И в-третьих, разработан пакет программ, позволяющий разложить сложный спектральный контур с сильным перекрыванием линий на ряд индивидуальных составляющих (обозначены пунктирными линиями на рис. I). Полученные числовые значения параметров линий (положение максимума, полуширина, интегральная интенсивность) существенно облегчают анализ спектра.

Возросшая точность обработки спектральной информации дала возможность выявить различия в интенсивности линий продольных и поперечных фононов. Таким образом удалось экспериментально подтвердить различие интенсивности ИР на продольных и поперечных фононах молекулярных кристаллах, а также определить вклад в интенсивность, условленный электрооптическим эффектом.

#### З а к л ю ч е н и е

Таким образом, в работе получила дальнейшее развитие теория интенсивности линий ИР света в молекулярных кристаллах. Получено выражение для тензора ИР, в котором наравне с вкладами, связанными с электронной природой рассеяния света, учтены эффекты

электрооптического взаимодействия световой волны с упругими колебаниями решетки. Показано, что выражения для интенсивности ИР, использованные в предыдущих работах, являются частными случаями и могут быть получены при определенных условиях из выведенной нами формулы.

Большой интерес представляет также методика съемки спектров абсолютной интенсивности линий ИР. Использование системы автоматизированного сбора спектральной информации позволило значительно повысить информативность эксперимента, его точность. Особо следует отметить возможность получения спектров ИР для продольных и поперечных фононных мод в молекулярных кристаллах. Интенсивность линий для  $L_0$  и  $T_0$  колебаний оказалась различной, что подтвердило правильность теории, используемой нами. Можно ожидать, что различие в интенсивности  $L_0$  и  $T_0$  колебаний будет возрастать при переходе к кристаллам, содержащим молекулы с большим дипольным моментом, например, диметиами, нитробензол, метанитроанилин.

Table 2

Дипольные решеточные суммы  $m$ -бромнитробензола

	$XX$	$XY$	$XZ$	$YY$	$YZ$	$ZZ$
$L^{(11)}$	1.037	.239	.245	-1.166	.411	1.129
$L^{(12)}$	.042	-.014	0	.942	0	.016
$L^{(13)}$	.096	0	0	.840	0	.064
$L^{(14)}$	-.035	0	0	1.07	0	-.035

и тензор локального поля  $f_{(\omega)}^{(1)}$  (оси рефракции)

I.535	-.016	.090
-.001	I.778	.012
.046	-.025	I.502

Собственные частоты и собственные вектора решеточных колебаний  
и дромантробанола

Табл. I

pac.	sec.	$\omega$						$\omega$						
		X	Y	Z	$\theta_x$	$\theta_y$	$\theta_z$	X	Y	Z	$\theta_x$	$\theta_y$	$\theta_z$	
A	24	24	-65	-15	0	.42	.38	.48	49	39	0	-.55	.53	.57
	94	94	-.38	-.36	0	-.85	-.04	-.07	29	27	0	.35	.71	-.02
	53	73	.55	-.18	0	-.10	-.04	.81	67	61	0	.74	.14	.31
	130	103	.16	.55	0	-.27	.77	.01	121	93	0	.11	-.11	-.13
	44	44	-.32	.71	0	-.15	-.51	.33	46	34	0	.11	-.43	-.92
												.77	.18	.43
$\omega$		X	Y	Z	$\theta_x$	$\theta_y$	$\theta_z$	X	Y	Z	$\theta_x$	$\theta_y$	$\theta_z$	
A <sub>2</sub>	53	72	-.21	.20	-.31	.82	-.24	.32	30	13	.77	0	.04	-.31
	41	50	-.35	-.33	.69	.01	.29	.45	41	34	-.48	0	.55	.01
	31	28	.13	.52	.63	-.32	.01	-.45	69	50	.34	0	.61	.63
	91	94	.79	.14	.13	.02	-.01	.58	B <sub>2</sub>	121	.94	.20	0	.01
	129	106	-.20	-.17	.12	.26	-.92	.12	54	44	-.03	0	-.56	.67
	36	44	-.40	.73	-.05	.41	.12	.36					.27	.40

Таблица 4

Поляризуемость молекулы *m*-бромнитробензола  
в свободном состоянии и в кристалле (в осях  
молекулы)

$\alpha$	03	A	$\gamma$	03	A
23.38	0	0	21.29	.12	.09
20.0		0	19.34	.14	
		10.05	11.80		

Таблица 5

Производные от восприимчивости по смещениям

$\frac{\partial \chi}{\partial x}$	$\frac{\partial \chi}{\partial y}$	$\frac{\partial \chi}{\partial z}$
-3.1	0	0
0	-1.0	-1.5
0	-1.5	2.4

Таблица 5а

Производные от восприимчивости по воворотам

$\frac{\partial \chi}{\partial \theta_x}$	$\frac{\partial \chi}{\partial \theta_y}$	$\frac{\partial \chi}{\partial \theta_z}$
-.68	-2.37	2.51
-8.10	4.28	-3.97
	8.96	-1.73

Производные от дипольных решеточных сумм по трансляциям  
 $\frac{\partial L}{\partial x_i}$  и ориентации:  $\frac{\partial L}{\partial \theta_i}$

Табл.3.

	$L_{ijk}^{(12)}$	$\frac{\partial L}{\partial \theta_u}$	$\frac{\partial L}{\partial \theta_v}$	$\frac{\partial L}{\partial \theta_w}$	$L_{ijk}^{(13)}$	$\frac{\partial L}{\partial \theta_u}$	$\frac{\partial L}{\partial \theta_v}$	$\frac{\partial L}{\partial \theta_w}$	$L_{ijk}^{(04)}$	$\frac{\partial L}{\partial \theta_u}$	$\frac{\partial L}{\partial \theta_v}$	$\frac{\partial L}{\partial \theta_w}$
Xxx	-.012	.035	-.048	.078	0	.007	.028	.013	0	0	0	0
Xxy	-.080	-.179	-.003	.073	-.037	-.018	-.044	-.038	0	0	0	0
Xxz	0	-.005	-.033	-.036	0	-.008	-.003	.008	0	0	0	0
Xyz	-.009	.004	.054	.054	0	.002	-.033	-.035	0	0	-.001	-.001
Xyz	0	-.028	.023	-.013	-.002	-.004	0	.003	0	0	0	0
Xzz	.026	-.054	.019	.005	0	-.012	-.010	.018	0	0	0	0
Yyz	-.014	.250	-.080	-.189	.093	.007	-.029	-.033	0	-.046	-.022	-.003
Yzz	0	-.033	-.001	.018	0	-.027	.004	-.008	0	0	0	0
Yyz	.089	-.186	.008	-.086	-.056	-.069	-.047	-.020	0	0	0	0
Zzz	0	.039	-.032	.018	0	-.035	-.001	-.016	0	.001	0	0

## ЛИТЕРАТУРА

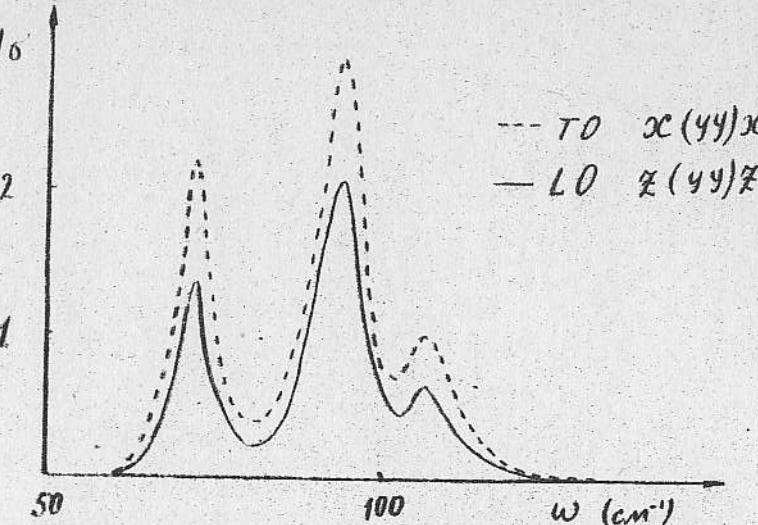


Рис. 1 Абсолютное дифференциальное сечение КР  $m$ -броминтробензола при комнатной температуре в нормальном давлении (рассеяние вперед).

1. Овандер Л.Н., Ту Н.С. Теория комбинационного рассеяния света на внешних колебаниях молекулярных кристаллов. Опт. и спектр., 1977, 42, 511.
2. Овандер Л.Н., Ту Н.С. Комбинационное рассеяние света на бездипольных колебаниях молекулярных кристаллов. ЖПС, 1978, 29, № 873.
3. Ovander L.N., Tui N.S. Theory of Raman Scattering on Polar Phonons. Phys. Stat. Sol., 1979, B91N1.
4. Kamionov J.P., Jonston W.D. Contributions to Optical nonlinearity in GAs as Determined from Raman Scattering Efficiencies. Phys. Rev., 1963, 188, № 3, 1209
5. Jonston W.D. Nonlinear Optical Coefficients and the Raman Scattering Efficiency of L0 and T0 phonons in acentric Insulating Crystals. Phys. Rev., 1970, B1, № 8, 3495
6. Байрамов В.Х., Китаев Д.Э., Негодуйко В.К., Хашкожев. Эффективность рассеяния света оптическими фононами и нелинейные оптические свойства . МИТ, 1974, 16, № 4, 1829.
7. Горелик В.С., Золотухин О.Г., Сущинский И.М., О связи комбинационного рассеяния света с нелинейными оптическими эффектами в нецентросимметричных кристаллах. Препринт ФИ АН СССР № 96, Москва, 1977, 27 с.
8. Ворн М., Хуан Кунь. Динамическая теория кристаллических решеток. М., ИЛ, 1968.
9. Толпиго К.В. Состояние теории поляризации идеальных ионных и валентных кристаллов. УФН, 1961, 74, № 2, 269.
10. Cummins P.G., Dummur D.A., Munn R.W., Newkam R.J. Applications of Ewald Method. I. Calculation of Multipole Sattice Sums. Acta Cryst. 1976, A32, 814
- II. Cummins P.G., Dummur D.A., Munn R.W. The effective molecular polarizability in molecular crystals. Chem. Phys. Lett. 1975, 36, 199

Шабанов В.Ф., Подопригора В.Г., Ботвич А.Н., Ермаков В.П.  
возможности вычисления локальных полей и восприимчивостей в  
молекулярных кристаллах. Кристаллография, 1981, №4, 677-681.

Lorentz H.A. Theory of Electrons. Berlin, 1909, 337 p.  
Bunn C., Doubeny R. Optical anisotropus of some  
organic molecules. Trans. Faraday Soc, 1954, v. 50, p. 1113.  
Leidebauer H.B.J. Clausius-Mossotti equation for  
certain types of anisotropic crystals. Can. J.  
Phys. 1954, v. 32, №1, p. 1.  
Suzframhanyan H.S., Prasad T.S. Refractive indices  
densities, Polarizabilities and molecular Order  
of Nematic *p*-ethoxy benzylidene-*p*-n-butylaniline  
mol. Cryst. Lig. Cryst. 1976, v. 37, p. 23.

Буко М.Ф. Определение оптической анизотропии молекул аромати-  
ческих соединений из двойного лучепреломления кристаллов.  
Опт. и спектр., 1966, т.20, №4, с.644.

Буко М.Ф., Шевляков В.В. Внутреннее поле в анизотропных кристал-  
ах и поляризуемости молекул. ЖФХ, 1980, т.54, №II, с.2957.

Севрюгин Г.С., Кондиленко И.И., Коротков П.А. Внутрикристалличес-  
ное поле анизотропии. УФМ, 1981, т.26, №4, с.644.

Шабанов В.Ф., Подопригора В.Г. Определение интенсивности линий  
спектрах комбинационного рассеяния решеточных колебаний I, 3, 5-  
карбонобензола. Опт. и спектр., 1976, т.41, №6, с.1069.

Sathy T., Misra Sankar, Mill R.W. Raman  
intensities of lattice vibrations in molecular  
crystals. Chem. Phys. 1978, v. 29, №3, p. 353.

Подопригора В.Г., Ботвич А.Н., Шестаков Н.П., Шабанов В.Ф. Интенсив-  
ность линий ИР фононных спектров и электрооптические параметры  
молекулярных кристаллов. Опт. и спектр., 1981, т.50, №2, с.301.

Еликова Г.С., Головей М.П., Шигорин В.Д., Шипуло Г.П. Генерация  
второй оптической гармоники в кристаллах метадинитробензола.  
Опт. и спектр., 1976, т.39, №4, с.779.

24. Ботвич А.Н., Шестаков Н.П., Шабанов В.Ф., Подопригора В.Г.  
Спектры предельных частот решеточных колебаний кристалла  
м-динитробензола. В сб. "Спектроскопические методы в анализе  
и исследовании свойств веществ в конденсированном состоянии".  
Красноярск, 1979, с.124.
25. Шабанов В.Ф., Подопригора В.Г., Ботвич А.Н., Шестаков Н.П.  
Электрооптические параметры и интенсивности линий КР фонон-  
ных спектров молекулярных кристаллов. Красноярск, Препринт,  
ИФ СО АН СССР, №14Ф, 1979, 43 с.
26. Шабанов В.Ф., Подопригора В.Г., Ботвич А.Н., Шестаков Н.П.,  
Ермаков В.П. Локальное поле и оптические свойства молеку-  
лярных кристаллов. Красноярск, Препринт ИФ СО АН СССР № 130Ф,  
1980, 24 с.
27. Вторин А.Н., Кабанов И.С., Шабанов В.Ф., Шестаков Н.П.,  
Шкуряев П.И. Метод классификации линий колебательного  
спектра несоразмерных фаз по типам симметрии. Красноярск,  
Препринт ИФ СО АН СССР № 143Ф, 1980, 43 с.

## СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ . . . . .	3
§ 1. Кристаллическая среда в поле световой волны . . . . .	4
§ 2. Поляризация кристалла . . . . .	8
§ 3. Тензор ИР и симметрия кристалла . . . . .	16
§ 4. Определение абсолютной интенсивности поглощений ИР . . . . .	19
ЗАКЛЮЧЕНИЕ . . . . .	22

660036, г.Красноярск, Академгородок

Институт физики им.Л.В.Киренского СО АН СССР

Заказ № 1. Объем п.л. 1.2. Тираж 200.

Подписано к печати 04.01.82 АЛО 4019