

# PWG 玻璃陶瓷中的喇曼选择定则的失效及其态密度

孔祥贵, 陈宝玖, 许 武, 黄世华, 范希武, 曹望和

(中国科学院激发态物理开放研究实验室, 吉林 长春 130021;

中国科学院长春光学精密机械与物理研究所 吉林 长春 130021)

**摘要:** 提出了关于  $\text{PbF}_2 + \text{WO}_3 + \text{GeO}_2$  (PWG) 玻璃陶瓷中介电相关函数的计算。这个计算表明: 在这类无序材料中, 正则振动模的短相干长度使喇曼选择定则失效, 并且在态密度函数以及随频率而变的正则振动模振幅基础之上分析推导出一级喇曼散射强度的表达式。

**关键词:** 玻璃陶瓷; 喇曼选择定则; 态密度

中图分类号: O472.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-7032(2000)04-0373-03

## 1 引 言

目前由于人们对红光上转换激光材料 PWG 玻璃陶瓷的兴趣<sup>[1]</sup>, 更加激发了人们在这一方面的研究热情。因此, 对 PWG 的物理特性的认识和理解是非常有意义的, 人们一直在试图理解 PWG 一类材料的喇曼光谱的线型。在最频繁研究的物质中, 如硅玻璃陶瓷和 PWG 玻璃陶瓷等, 在室温<sup>[2]</sup>和低温<sup>[3]</sup>下都获得了很好的喇曼光谱数据, 但是, 对于所观察到的喇曼带还缺乏合理的解释。在这一工作中, 我们对于玻璃陶瓷中振动态密度的喇曼光谱散射强度提供了一个计算光谱轮廓方程, 并把这些结果应用于已获得的玻璃陶瓷的喇曼散射的实验数据中, 得到了令人满意的结果。

## 2 计 算

对于玻璃陶瓷中的振动模做如下的假设: (1) 设这些振动是简谐振动以便能把它们按正则模进行分析; (2) 材料电极率变化使这些振动能与光耦合; (3) 正则模的相干长度与光波波长相比要短得多。短相干长度的假定使正常的波矢选择定则失效并允许材料的所有正则振动模的光散射过程发生。这是玻璃陶瓷和晶体的最根本的区别所在。喇曼光谱的散射截面与受散射微扰的时空自相关函数 Fourier 分量成正比<sup>[4]</sup>, 对于光散射我们需要处理介质的局域光学介电张量  $P_{\alpha\beta}(\mathbf{r}', t)$  的变量。

对于所有可能的实验喇曼散射截面应正比于介电涨落相关函数的时空 Fourier 分量的线性组

合, 因此, 介电张量涨落的二阶相关函数可表示为如下形式:

$$G_{\alpha\beta, \gamma\delta}(\mathbf{r}, t) = \langle \Delta P_{\alpha\beta}(\mathbf{r}', t) \Delta P_{\gamma\delta}(\mathbf{r}' + \mathbf{r}, t' + t) \rangle \quad (1)$$

式中括号表示在一个相当长的时间间隔内求平均,  $\alpha, \beta, \gamma = x, y, z$  (或 1, 2, 3)。 $\mathbf{r}$  或  $\mathbf{r}'$  为  $t$  或  $t'$  时刻的原子位移。

现在按原子位移展开介电张量来考虑正则振动模对光学介电常数的调制, 设系统有  $3N$  振动模, 并对第  $j$  个振动模用正则坐标表示位移。我们有如下简单的形式:

$$\Delta P_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t) = \sum_j^{3N} \frac{\partial P_{\alpha\beta}(\mathbf{r})}{\partial Q_j} Q_j(t) \quad (2)$$

除非诸如反演对称这样的局域对称性能抵消来自于近邻原子位移的贡献, 否则微商  $\frac{\partial P}{\partial Q}$  一般不等于零。

当把正则模(2)的展开式代入相关函数式(1)中时, 我们有:

$$G_{\alpha\beta, \gamma\delta}(\mathbf{r}, t) = \sum_j R_{\alpha\beta, \gamma\delta}(\mathbf{r}, j) \langle Q_j(t') Q_j(t' + t) \rangle \quad (3)$$

这里

$$R_{\alpha\beta, \gamma\delta}(\mathbf{r}, j) = \left\langle \frac{\partial P_{\alpha\beta}(\mathbf{r})}{\partial Q_j} \frac{\partial P_{\gamma\delta}(\mathbf{r}' + \mathbf{r})}{\partial Q_j} \right\rangle \quad (4)$$

$R_{\alpha\beta, \gamma\delta}(\mathbf{r}, j)$  在此的物理意义为介电张量分量随第  $j$  个正则振动模变化的空间相关函数。与(1)式相同, 式中括号表示在一个相当长的空间间隔内求平均。

这个重要的结果表明对于每个模  $j$ , 空间和时间相关性是可分离的。为了得到这个结果, 我们利用了不同模正则坐标统计的独立性。应用简谐振子的性质容易得到

$$\langle Q_j(t') Q_j(t' + t) \rangle = \frac{1}{2\omega} \{ n(\omega) e^{i\omega t} + [1 + n(\omega)] e^{i\omega' t} \} \quad (5)$$

这里  $n(\omega) = [\exp(\hbar\omega/kT) - 1]^{-1}$  为振动能量量子数的平均值。因此, 由(5)式表明, 正则振动的时间相关性是已知的, 并且为了把我们的结果应用于喇曼光散射, 仅仅需要讨论可能的空间相关性。

含有式(4)和(5)的表达式(3)具有相当的普遍性, 它不含任何与材料有关的任何参数。晶体、非晶以及玻璃和玻璃陶瓷材料之间的区别在于相关函数扩展的范围的大小不同。介电涨落的空间相关函数  $R(r, j)$  实质上刚好反应了正则振动模原子位移的空间相关函数。因此,  $R(r, j)$  的相关范围应是第  $j$  个模的相关范围。在一个理想的晶体中, 由于晶格具有周期性, 正则模振动在无限范围内像波一样传播。相应地空间相关函数  $R(r, j)$  与波长  $\lambda = 2\pi/q_j$  的  $r$  之间应具有一个正弦的关系。  $q$  等于喇曼光散射波矢。这就是在晶体光谱中看到的系列分立线的动量选择定则。

在玻璃陶瓷材料中, 由于失去了表征晶体特性的跃迁对称性, 从而导致相关函数的局域化。假定振动模具有  $\frac{1}{10}$  光学波长(40nm)的相干长度或略少一些, 而单一的波矢将不能表示这样模的特征, 也不遵守动量选择定则。

对于  $R(r, j)$  短程的假定具有一个直接的结果, 那就是它的 Fourier 变换在  $q = 0$  附近具有宽而平的最大, 而不是在特定的波矢  $q_j$  处出现锐峰, 这对于所有的  $j$  这都是正确的, 因此, 材料的所有振动模对光的喇曼散射谱都要有贡献。具有范围  $\Delta_j$  (在  $\Lambda \ll 1$  限制内) 的相关函数的空间 Fourier 变换具有如下形式

$$\{ R_{\alpha\beta, \gamma\delta}(r, j) \}_{q=0} = A_{\alpha\beta, \gamma\delta}(j) \Lambda_j^3 \quad (6)$$

$q$  具有独立性。  $A(j)$  为测量模的介电调制强度, 而  $\Lambda_j^3$  实际上是模相干区的体积。

在这种近似下, 对于喇曼散射光波的波矢介电相关性的时空分量为:

$$G_{\alpha\beta, \gamma\delta}(q, \omega) = \sum_{j=1}^{3N} A_{\alpha\beta, \gamma\delta}(j) \Lambda_j^3 (\hbar/2\omega) \{ n(\omega) \cdot \delta(\omega + \omega_j) + [1 + n(\omega)] \cdot \delta(\omega - \omega_j) \} \quad (7)$$

函数  $\delta(\omega + \omega_j)$  给出反斯托克斯部分(频率上移的散射光), 而函数  $\delta(\omega - \omega_j)$  给出斯托克斯部分(频率下移的散射光)。这个表达式表示所有模都将对玻璃陶瓷材料的喇曼光谱有贡献, 但在这个式中有一个由光学耦合张量构成的权重因子和模体积  $\Lambda_j^3$ 。

我们预期正则振动模应成为具有与微观运动、频率、光学耦合以及相干长度相类似的带, 例如, 伸缩带, 弯曲带等等。因此, 对于一个给定带的所有模, 我们将用一个系数替代项  $A(j) (\Lambda_j)^3$  的近似, 尤其假定这个系数是与这个带中各个模的频率无关。因此所有模的求和就变成带内所有模的一组求和, 并且频率间隔是极其密积的。因此, 不连续的求和可由每个带的态密度函数替代, 而态密度给出每个单位频率内模的数目。在这些假定下, 斯托克斯光谱的线形将是

$$I_{\alpha\beta, \gamma\delta}(\omega) = \sum_b C_b^{\alpha\beta, \gamma\delta} (1/\omega) [1 + n(\omega)] g_b(\omega) \quad (8)$$

求和是对所有带求和。系数  $C_b^{\alpha\beta, \gamma\delta}$  将取决于带  $b$ , 标有  $\alpha\beta, \gamma\delta$  的张量元由入射光和散射光的偏振性来决定。  $g_b(\omega)$  是带的态密度。方程(8)中与频率相关的因子  $1/\omega$  和  $1 + n(\omega)$  改变具有态密度  $g_b(\omega)$  的散射带的线型分布, 对于所有玻璃陶瓷中看到的低频带, 这个特征尤其是明显的<sup>[5,6]</sup>。要注意到因子  $[1 + n(\omega)]$  刚好是初态的热布居并且出现在所有的喇曼强度的表达式中。

光谱线型(8)的表达式是我们计算的主要结果。它表示玻璃陶瓷材料的振动态密度对散射光谱线型的影响。

作为在解释喇曼光谱中应用(8)式的一个例子, 在图1中给出了我们的有关PWG玻璃陶瓷

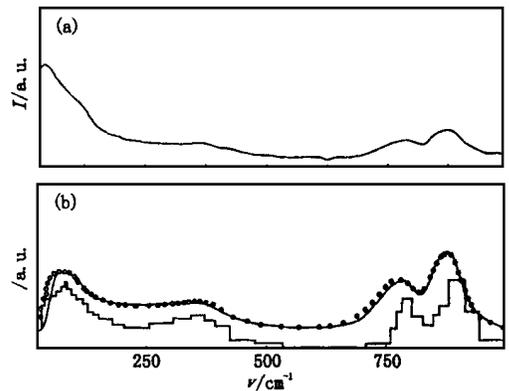


图 1 1<sup>#</sup> PWG 玻璃陶瓷样品的喇曼偏振光谱

(a) 扣除因子  $[1 + n(\omega)]/\omega$  后的 1<sup>#</sup> PWG 的 VI 偏振光谱  
(b) 平滑曲线为扣除因子  $[1 + n(\omega)]/\omega$  后的 1<sup>#</sup> PWG 的 VV 偏振光谱

Fig. 1 Raman polarization spectra of PWG glass ceramics.

扣除热布居因子 $[1 + n(\omega)]$ 和一个完全与频率有关的振动强度因子 $[1 + n(\omega)]/\omega$ 的实验喇曼偏振的光谱强度(见图 1(a) 和(b)中的平滑曲线), 为了便于比较, 我们把这两个结果和 Bell, Bird 和 Dean 计算的态密度矩形图画在了一起<sup>[5]</sup>。VV 光谱具有入射光和散射光偏振方向垂直于散射平面, 而 VH 光谱的入射光的偏振方向垂直于散射平面, 散射光偏振方向平行于散射平面。

事实上, 大量的振动模分布在低频, 而这在 HV 光谱中是显而易见的。

### 3 结 论

完全扣除热布居因子的 VV 光谱数据与 Dean 计算符合得不理想。我们认为这是由于耦合系数  $C_b$  的不同而造成的。

光谱的低频部分包含支配热动力学性质的模。我们已用我们的数据获得了一个能够获得计算热容温度关系和测量与[2]相一致的低频态密度的线型。

### 参 考 文 献:

- [ 1 ] Xu W, Denis J P, Ozen G, Kermaoui A *et al.* The up-conversion luminescence of  $Tm^{3+}$  in glass ceramics doped with  $Yb^{3+}$  under infrared excitation [J]. *Physics Sol. State*, 1994, (a) 141-445.
- [ 2 ] Flubacher P, Leadbetter A J. Raman scattering noncrystalline silicon [J]. *J. Phys. Chem. Solid.*, 1992, **12**: 53.
- [ 3 ] Hass M. Multiple order Raman scattering by a localized model under low temperature [J]. *Solids State Commun.* 1989, **7**, 1069.
- [ 4 ] Maradudin A A. *Anharmonic attenuation of localized lattice vibrations* [C]. *Solid State Physics*, Vol. 18 Academic Press, 1966.
- [ 5 ] Bell R J, Dean. Raman Scattering of Silicon Glass [J]. *J. Phys. C: Proc. Phys. Soc.*, London: 1988, 299.
- [ 6 ] Shuker R, Gammon R W. *Light Scattering in Solid* [C]. Flammarion Sciences, 1971.

## Failure of Raman Scattering Selection Rule and State Density in $PbF_2 + WO_3 + GeO_2$ Glass Ceramics

KONG Xiang-gui, CHEN Bao-jiu, XU Wu, HUANG Shi-hua, FAN X W, CHAO Wang-he  
(Open Laboratory of Excited State Physics Processes, Chinese Academy of Sciences,  
Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021, China)

**Abstract:** The calculation of dielectric correlation function in  $PbF_2 + WO_3 + GeO_2$ (PWG) glass ceramics was proposed. It shows that Raman scattering selection rules are broken by the short coherent length of the right vibrating modes in the disorder materials. Expression formula of first order Raman scattering intensity was derived and analyzed based on state density function and amplitude change of right vibrating mode with frequencies.

**Key words:** glass ceramics; Raman scattering selection rule; state density