

УДК 535.375.5 : 548.0

**ЦИРКУЛЯРНАЯ АНИЗОТРОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ  
СВЕТА НА ПОЛЯРНЫХ КОЛЕБАНИЯХ В ГИРОТРОПНОМ КРИСТАЛЛЕ  
ДИФОСФИДА КАДМИЯ**

Слободянюк А. В.

Исследована циркулярная анизотропия комбинационного рассеяния света (ЦА КРС) на полярных колебаниях  $E$ -симметрии в гиротропных кристаллах  $\text{CdP}_2$  (аксиальный класс 422), которая проявляется в зависимости интенсивности линий КРС от знака циркулярной поляризации возбуждающего света, распространяющегося вдоль оптической оси кристалла. Выяснена связь между ЦА и эллиптичностью колебаний, определяемой соотношением вкладов в наблюдаемое расщепление  $E$ -мод пространственной дисперсии, с одной стороны, и продольного электрического поля и анизотропии короткодействующих сил — с другой, причем в  $\text{CdP}_2$  в некоторых случаях вклад пространственной дисперсии оказывается доминирующим. Такие полярные колебания могут давать вклад в оптическую активность. На основе данных по ЦА проведена корректная классификация линий КРС  $E$ -спектра  $\text{CdP}_2$ .

Циркулярная анизотропия (ЦА) комбинационного рассеяния света (КРС) принадлежит к числу малоисследованных, но весьма интересных для спектроскопии кристаллов явлений. ЦА является типичным эффектом пространственной дисперсии (ПД), проявление которой в КРС впервые наблюдалось Пайном и Дрессельхаузом на колебаниях  $E$ -симметрии в кристаллах кварца в геометриях рассеяния «вперед» и «назад» при распространении света вдоль оптической оси [1]. Наличие ЦА явилось важным дополнительным аргументом при интерпретации обнаруженного расщепления одной из  $TO$ -ветвей как эффекта ПД, однако ее количественные характеристики при этом существенно не использовались.

В случае одноосных кристаллов тетрагональной сингонии применение подобных геометрий для выяснения влияния ПД на КРС на полярных колебаниях типа  $E$  в принципе невозможно из-за равенства нулю соответствующих компонент тензора КРС, но ЦА КРС на таких колебаниях можно наблюдать в 90-градусной геометрии при распространении возбуждающего света вдоль оптической оси [2, 3]. В такого рода геометриях рассеяния, когда волновой вектор фонона, участвующего в рассеянии, не совпадает с оптической осью  $c$ , часто наблюдается расщепление  $E$ -линий, величина которого зависит от полярности моды и от угла  $\theta = (\mathbf{q} \wedge \mathbf{c})$  [4] (так называемое  $LO$ - $TO$  расщепление). В гиротропных кристаллах в наблюдаемое расщепление  $E$ -линий может давать существенный вклад (в некоторых случаях доминирующий) ПД. В настоящей работе результаты экспериментальных исследований ЦА КРС на полярных колебаниях  $E$ -симметрии в сильно гиротропных кристаллах  $\text{CdP}_2$  обсуждаются с учетом выявленной специфики полярных мод в гиротропных кристаллах и ее связи с ЦА, измерение величины которой позволяет оценить вклад гиротропии в наблюдаемое расщепление  $E$ -линий. Показано, что ЦА  $E$ -линий может служить удобным и надежным спектроскопическим критерием при идентификации линий сложных  $E$ -спектров в гиротропных кристаллах.

**Методика эксперимента  
и экспериментальные результаты**

Спектры КРС регистрировались в числовой и аналоговой формах с помощью охлаждаемого ФЭУ, работающего в режиме счета фотонов, и двойного монохроматора Jarrel—Ash, управляемого компьютером СВМ-3032. Для возбужде-

ния спектров КРС использовался лазер на красителе Coherent Radiation 590 при выходной мощности излучения 300—500 мВт на длинах волн 580—630 нм. Измерения проводились при различных температурах от 1.6 К до комнатной. Окна криостатов были специально проверены на отсутствие поляризационной

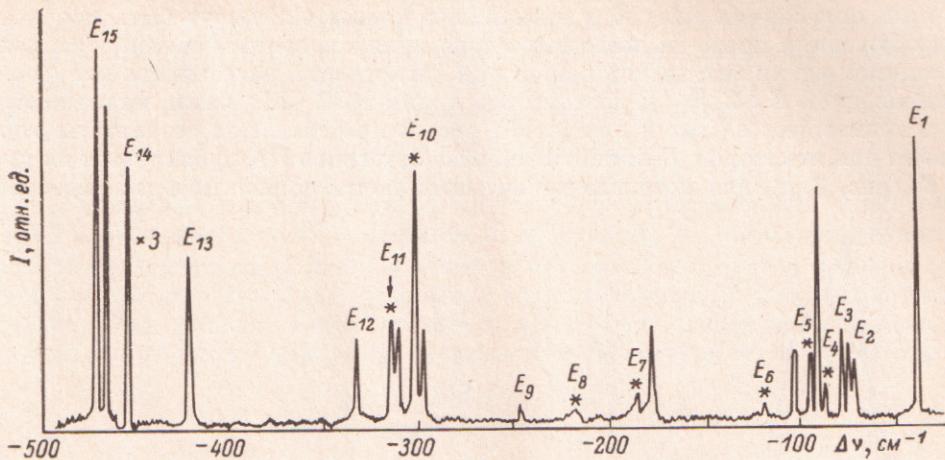


Рис. 1. Спектр КРС кристалла  $\text{CdP}_2$  в геометрии  $z (\xi + \eta, z) x$ .  $T = 1.6$  К.

анизотропии. Для изменения состояния поляризации лазерного излучения без изменения его интенсивности применялся компенсатор Солейля, а для анализа рассеянного света — поляроид.

Образцы, изготовленные из монокристаллов  $\text{CdP}_2$  высокого оптического качества, имели размеры  $2 \times 2 \times 3$  мм<sup>3</sup>. Поверхности, перпендикулярные оптической оси, были получены скальванием, а другие представляли собой естественные грани либо были сошлифованы и отполированы с необходимой ориентацией относительно кристаллофизических осей  $OX$  и  $OY$ , определенных рентгенографическим методом. Точное совмещение направлений распространения лазерного и рассеянного излучений внутри образца с выбранными кристаллографическими направлениями контролировалось по коноскопическим фигурам с точностью до 1°.

На рис. 1 показан общий вид спектра КРС первого порядка  $\text{CdP}_2$  при направлении на кристалл вдоль оптической оси  $c \parallel OZ$  линейно поляризованного света, причем из рассеянного в направлении  $X$  излучения выделяется компонента, поляризованная вдоль  $Z$ . В такой геометрии можно наблюдать КРС на колебаниях  $E$ -симметрии. Соответствующие линии обозначены буквой  $E$ , а их положение в спектре приведено в табл. 1. Состояние поляризации лазерного излучения в кристалле мы обозначаем как  $\xi + \eta$ , так как внутри кристалла в данном случае распространяются две циркулярно поляризованные нормальные волны с векторами поляризации  $\xi = (e_x + ie_y)/\sqrt{2}$  и  $\eta = (e_x - ie_y)/\sqrt{2}$  и равными амплитудами. Такая геометрия непопулярна при измерениях КРС в гиротропных кристаллах из-за «вращения» плоскости поляризации возбуждающего света в образце. Тем не менее приведенные спектры дают правильное соотношение интенсивностей линий КРС, усредненных по двум нормальным волнам возбуждающего света, несмотря на сильную оптическую активность (удельное вращение  $\rho$  до  $10^3$  град/мм при  $\lambda < 600$  нм), так как размеры образца вдоль

Таблица 1

Колебания  $E$ -симметрии, проявляющиеся в спектрах КРС кристаллов  $\text{CdP}_2$

Обозначение $E$ -колебания	$\nu, \text{см}^{-1}$ при $T = 1.6$ К
$E_1$	40
$E_2$	73
$E_3$	77
$E_4$	87.5
$E_5$	95.1; 95.8
$E_6$	119.2; 119.8
$E_7$	186; 188
$E_8$	218.7; 219.3
$E_9$	247; 252
$E_{10}$	301.5
$E_{11}$	314; 315
$E_{12}$	334
$E_{13}$	420
$E_{14}$	455.5
$E_{15}$	471

оси  $c$  (3 мм) существенно превосходят «когерентную длину»  $L=90^\circ/\rho$ , и эффектами интерференции нормальных волн рассеянного света в соответствии с [5, 6] можно пренебречь.

Наиболее информативные и простые для интерпретации спектры КРС на полярных колебаниях типа  $E$  в кристаллах класса 422 могут быть получены при возбуждении право- и левоциркулярно поляризованным светом, распространяющимся вдоль оптической оси, и при регистрации рассеянного излучения с поляризацией  $E \parallel Z$  [5, 6]; поэтому все линии КРС  $\text{CdP}_2$  были детально изучены в геометриях  $z(\xi z)x$  и  $z(\eta z)x$ . На рис. 2 представлены результаты этого изучения для некоторых  $E$ -линий. Наиболее отчетливо ЦА проявляется на дублете  $E_5$  (рис. 2, а), для которого наблюдается почти полное перераспределение

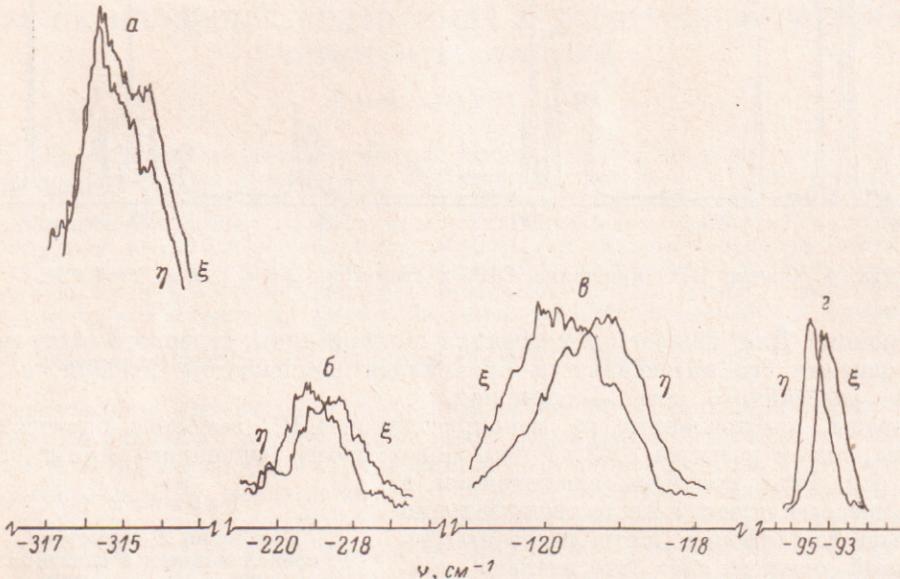


Рис. 2. Циркулярная анизотропия некоторых линий КРС  $\text{CdP}_2$  в геометриях  $z(\xi z)x$  и  $z(\eta z)x$  при  $T=1.6$  К.

а, б, в, г — дублеты  $E_5$ ,  $E_6$ ,  $E_8$ ,  $E_{11}$ .

интенсивности между компонентами при изменении знака циркулярной поляризации возбуждающего излучения. Применение циркулярно поляризованного света позволило обнаружить неэлементарность и некоторых других линий  $E$ -спектра  $\text{CdP}_2$ . Так, линия  $E_6$  является дублетной с расщеплением порядка  $0.6 \text{ см}^{-1}$ , но наблюдаемое перераспределение интенсивности здесь меньше, чем в дублете  $E_5$ , в частности, из-за большей полуширины компонент (рис. 2, б). Знаки ЦА дублетов  $E_5$  и  $E_6$  противоположны друг другу. Линия  $E_8$  также представляет собой дублет с расщеплением порядка  $0.7 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2, в), сходный по своим свойствам с  $E_6$ . Заметную неэлементарность проявляют линии  $E_{11}$  (рис. 2, г) и  $E_{10}$ . Расщепление последней, по-видимому, не превышает  $0.5 \text{ см}^{-1}$  и наблюдаемая ЦА невелика. Слабой ЦА обладает и достаточно хорошо разрешаемый дублет  $E_7$ . Таким образом, ЦА характерна для целого ряда  $E$ -линий спектра КРС  $\text{CdP}_2$ , но ее величина и знак могут быть различными.

#### Обсуждение

**1.** Влияние пространственной дисперсии на форму колебательных движений в одноосном кристалле достаточно наглядно можно представить следующим образом. Возьмем в качестве примера кристаллическую структуру, принадлежащую аксиальному классу 422, к которому относится  $\text{CdP}_2$ . Ее можно рассматривать как возникшую в результате одноосной деформации некоторой кубической структуры, принадлежащей гиротропному аксиальному классу 432, вдоль одной из осей четвертого порядка (например,  $OZ$ ). Эта деформация моде-

лирует реально существующую в кристалле анизотропию силовых постоянных (короткодействующих сил). Следуя методике, изложенной в [7], рассмотрим первоначально трижды вырожденное в Г-точке полярное колебание типа  $F_1$  (это максимальная кратность вырождения колебательной моды в кубическом кристалле при пренебрежении длинноволновым кулоновским полем и гиротропией). Частоты и собственные векторы колебательных мод, возникающих при расщеплении колебания  $F_1$  при деформации ( $F_1 \rightarrow A_2 + E$  в пределе  $\mathbf{q} \rightarrow 0$ ), могут быть получены в процессе диагонализации матрицы

$$H = H_0 + V_{LT} + V_s + Aq\hat{I}, \quad (1)$$

где  $V_{LT}$  учитывает влияние длинноволнового кулоновского поля, приводящего к  $LO\text{-}TO$  расщеплению;  $V_s$  — влияние анизотропных короткодействующих сил (деформации); последний член, в котором  $\mathbf{q}$  — волновой вектор фона, а  $\hat{I}$  — оператор момента импульса, учитывает пространственную дисперсию первого порядка. Для случая, когда волновые векторы  $\mathbf{k}^L$  падающего лазерного и  $\mathbf{k}^s$  рассеянного излучений лежат в плоскости  $XZ$ , матрица (1) имеет вид

$$\begin{bmatrix} v_x & -iAq\gamma & \alpha\gamma\Delta v_{LT} \\ iAq\gamma & v_y & -iAq\alpha \\ \alpha\gamma\Delta v_{LT} & iAq\alpha & v_z \end{bmatrix}, \quad (2)$$

где  $\alpha$  и  $\gamma$  — направляющие косинусы вектора  $\mathbf{q}$  относительно осей  $OX$  и  $OZ$  соответственно;  $\Delta v_{LT} = v_{LO} - v_{TO}$ ;  $v_x = v_{TO} + \Delta v_\perp + \alpha^2 \Delta v_{LT}$ ,  $v_y = v_{TO} + \Delta v_\parallel$ ,  $v_z = v_{TO} + \Delta v_\parallel + \alpha^2 \Delta v_{LT}$ , причем  $\Delta v_\perp$  и  $\Delta v_\parallel$  есть изменения исходной частоты  $v_{TO}$  колебания  $F_1$  под действием деформации;  $A$  — параметр гиротропии.

Аналитические выражения для собственных значений и собственных векторов матрицы (2) можно получить только для двух специальных направлений  $\mathbf{q}$ . Для  $q \parallel OX$  ( $\theta = 90^\circ$ ) частоты невырожденных колебаний есть

$$v_0(90) = \perp v_x, \quad v_{1,2}(90) = 0.5(\perp v_z + v_y) \pm \sqrt{(\perp v_z - v_y)^2 + 4A^2q^2}, \quad (3)$$

где  $\perp v_x = v_{TO} + \Delta v_\perp + \Delta v_{LT}$ ,  $\perp v_z = v_{TO} + \Delta v_\parallel$ , причем «+» соответствует частоте  $v_1$ , а «-» — частоте  $v_2$ . Соответствующие собственные векторы

$$\psi_0(90) = x, \quad \psi_1(90) = y \cos \frac{\Omega}{2} + iz \sin \frac{\Omega}{2}, \quad \psi_2(90) = -y \sin \frac{\Omega}{2} + z \cos \frac{\Omega}{2}. \quad (4)$$

Частота  $v_0$  относится к чисто продольному колебанию, а частоты  $v_1$  и  $v_2$  — к чисто поперечным. Атомы, участвующие в поперечных колебаниях, движутся по эллипсам, оси которых совпадают с осями  $OY$  и  $OZ$ . Эллиптичность определяется величиной  $\alpha = \operatorname{tg} \frac{\Omega}{2}$ , причем

$$\Omega = \arctan [2Aq/(v_y - \perp v_z)], \quad (5)$$

т. е. эллиптичность зависит от соотношения вкладов в наблюдаемое расщепление  $\Delta v_{12}$  частот поперечных колебаний пространственной дисперсии, с одной стороны, и анизотропии короткодействующих сил и длинноволнового кулоновского поля — с другой,

$$\Delta v_{12} = \sqrt{(\perp v_z - v_y)^2 + 4A^2q^2}. \quad (6)$$

Существенно, что в отсутствие ПД первого порядка ( $A=0$ ) колебания чисто линейны и происходят вдоль осей  $OY$  и  $OZ$ .

В другом крайнем случае  $\mathbf{q} \parallel c$ , исследованном впервые в [1], имеются одно чисто продольное колебание с частотой  $v_0(0) = v_{TO} + \Delta v_\parallel + \Delta v_{LT}$  и собственным вектором  $\psi_0(0) = z$  и два чисто поперечных колебания с частотами

$$v_{1,2}(0) = v_{TO} + \Delta v_\perp \pm Aq \quad (7)$$

и собственными векторами

$$\psi_{1,2}(0) = (x \pm iy)/\sqrt{2}. \quad (8)$$

Таблица 2

Собственные частоты и собственные векторы полярных колебаний  
в одноосном гиротропном и негиротропном кристаллах  $\nu_{TO} = 100 \text{ см}^{-1}$ ,  
 $\Delta\nu_{LT} = 3 \text{ см}^{-1}$ ,  $\Delta\nu_{\perp} = 1 \text{ см}^{-1}$ ,  $\Delta\nu_{\parallel} = 0$

$\theta$ , град	$Aq = 1 \text{ см}^{-1}$			$Aq = 0$
	$\nu, \text{ см}^{-1}; \phi$	$\alpha$	$\gamma$	$\nu, \text{ см}^{-1}; \phi$
0	$\nu_0 = 103; \psi_0 = z$			$\nu_0 = 103; \psi_0 = z$
	$\nu_1 = 102$			$\nu_1 = \nu_2 = 101$
	$\psi_1 = 0.707x + i0.707y$	1	1	$\psi_1 = x$
	$\nu_2 = 100$			$\psi_2 = y$
22.5	$\psi_2 = 0.707x - i0.707y$	1	-1	
	$\nu_0 = 103.212$			$\nu_0 = 103.199$
	$\psi_0 = 0.542x + i0.082y + 0.836z$	0.72	0.95	$\psi_0 = 0.516x + 0.857z$
	$\nu_1 = 104.885$			$\nu_1 = 101$
45	$\psi_1 = 0.532x + i0.737y - 0.418z$	0.72	0.95	$\psi_1 = y$
	$\nu_2 = 99.903$	0.97	-0.99	$\nu_2 = 100.8$
	$\psi_2 = 0.65x - i0.668y - 0.356z$			$\psi_2 = 0.856x + 0.516z$
	$\nu_0 = 103.592$			$\nu_0 = 103.581$
67.5	$\psi_0 = 0.822x + i0.07y + 0.565z$	0.65	0.81	$\psi_0 = 0.811x + 0.585z$
	$\nu_1 = 101.73$			$\nu_1 = 101$
	$\psi_1 = 0.215x + i0.797y - 0.527z$	0.65	0.81	$\psi_1 = y$
	$\nu_2 = 99.678$	0.81	0.98	$\nu_2 = 100.419$
90	$\psi_2 = 0.487x - i0.6y - 0.527z$	0.81	0.98	$\psi_2 = 0.585x - 0.811z$
	$\nu_0 = 103.89$			$\nu_0 = 103.888$
	$\psi_0 = 0.958x + i0.036y + 0.285z$	0.15	0.29	$\psi_0 = 0.956x + 0.294z$
	$\nu_1 = 101.644$			$\nu_1 = 101$
1	$\psi_1 = 0.127x + i0.838y - 0.532z$	0.15	0.29	$\psi_1 = y$
	$\nu_2 = 99.466$	0.47	-0.77	$\nu_2 = 100.113$
	$\psi_2 = 0.258x - i0.545y - 0.798z$			$\psi_2 = 0.294x - 0.956z$
	$\nu_0 = 104; \psi_0 = x$			$\nu_0 = 104; \psi_0 = x$
90	$\nu_1 = 101.618$	0	0	$\nu_1 = 101$
	$\psi_1 = i0.851y - 0.526z$			$\psi_1 = y$
	$\nu_2 = 99.382$	0	0	$\nu_2 = 100$
	$\psi_2 = -i0.526y - 0.851z$			$\psi_2 = z$

Получение столь же простых аналитических выражений для собственных частот и собственных векторов при произвольной ориентации ( $0 < \theta < 90^\circ$ ) невозможно, но численный анализ позволяет проследить основные тенденции и установить, что нового вносит в динамику полярной моды учет ПД. Обратимся к табл. 2, левая часть которой соответствует гиротропному кристаллу, а правая — негиротропному, причем все остальные параметры кристаллов одинаковы. При  $\theta = 0$  и  $\theta = 90^\circ$  результаты численного расчета полностью совпадают с вычислениями по формулам (3)–(8). Из табл. 2 видно, что в гиротропном кристалле собственный вектор, соответствующий любой из невырожденных частот, в общем случае может быть представлен линейной комбинацией

$$\psi_i = a_i x + b_i y + c_i z, \quad (9)$$

где коэффициенты  $a_i$ ,  $b_i$ ,  $c_i$  — комплексные числа. Проекции собственных векторов на координатные плоскости представляют собой эллипсы (эллиптичность проекции на плоскость  $XY$   $\alpha$  приведена в табл. 2). Следует отметить, что в гиротропном кристалле в интервале  $0 < \theta < 90^\circ$  не существует чисто по-перечных колебаний, таких как колебание вдоль оси  $OY$  с частотой  $\nu_2 = 101 \text{ см}^{-1}$  в негиротропном.

2. Рассмотрим теперь связь между эллиптичностью колебаний и ЦА КРС. Тензоры КРС (ТКРС), соответствующие собственным векторам (9), есть аналогичные линейные комбинации неприводимых ТКРС

$$A_i = a_i A_x + b_i A_y + c_i A_z. \quad (10)$$

В случае кристаллического класса 422 координата  $z$  преобразуется по не-приводимому представлению  $A_2$ , которому соответствует полностью антисим-

метрический ТКРС, т. е. вдали от резонансов движение вдоль  $z$  не дает вклада в КРС первого порядка; поэтому ТКРС для колебаний с частотами  $\nu_1$  и  $\nu_2$ , которые при  $\theta=0$  и  $90^\circ$  являются чисто поперечными, можно записать в виде

$$A_1 = a_1 [A_x + a_1 \exp(i\delta_1) A_y] \quad \text{и} \quad A_2 = b_2 [\exp(i\delta_2) A_x + A_y], \quad (11)$$

где  $a_1 = |b_1|/|a_1|$ ,  $\delta_1 = \arg b_1 - \arg a_1$ ;  $a_2 = |a_2|/|b_2|$ ,  $\delta_2 = \arg a_2 - \arg b_2$ .

Следуя методике, изложенной в [6], и используя явный вид неприводимых ТКРС для  $E$ -колебаний, табулированных Лоудоном [8], (вдали от резонансов рассматриваем только их симметричную часть),

$$A_x = \begin{bmatrix} 0 & 0 & f \\ 0 & 0 & 0 \\ f & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad A_y = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{bmatrix}, \quad (12)$$

можно вычислить интенсивность рассеянного в направлении  $OX$  излучения с поляризацией  $E \parallel Z$ : например, для колебания с частотой  $\nu_1$

$$I_1 = k \frac{E_0^2}{2} |a_1|^2 |f|^2 [1 + \alpha_1^2 + 2\alpha_1 \cos(\Delta - \delta_1)]. \quad (13)$$

Здесь  $E_0$  — амплитуда падающей на кристалл лазерной волны,  $\Delta$  — разность фаз между ее составляющими  $E_x$  и  $E_y$  ( $E_x = E_y$ ),  $k$  — коэффициент пропорциональности, зависящий от условий эксперимента. При возбуждении светом правой ( $\xi$ ) и левой ( $\eta$ ) циркулярных поляризаций ( $\Delta = \pi/2$  и  $\Delta = -\pi/2$  соответственно) интенсивность рассеянного света равна

$$I_{1\xi} (\eta) = \frac{1}{2} k E_0^2 |a_1|^2 |f|^2 [1 + \alpha_1^2 \pm 2\alpha_1 \sin \delta_1], \quad (14)$$

где знак «+» отвечает  $I_{1\xi}$ , а знак «—» —  $I_{1\eta}$ . За меру ЦА удобно принять величину  $\gamma = (I_\xi - I_\eta)/(I_\xi + I_\eta)$ . Тогда для линий КРС на колебаниях с частотами  $\nu_1$  и  $\nu_2$  получаем

$$\gamma_1 = 2\alpha_1 \sin \delta_1 (1 + \alpha_1^2)^{-1}; \quad \gamma_2 = 2\alpha_2 \sin \delta_2 (1 + \alpha_2^2)^{-1}. \quad (15)$$

Если гиротропии нет ( $A \neq 0$ ), то  $\delta_1 = \delta_2 = 0$  и ЦА отсутствует, а при наличии гиротропии ( $A \neq 0$ ) разности фаз  $\delta_1$  и  $\delta_2$  равны по модулю  $\pi/2$  и противоположны по знаку. Компоненты дублета типа  $E$  в спектре КРС должны иметь, таким образом, ЦА противоположных знаков, что и наблюдается экспериментально. В табл. 2 приведены рассчитанные по соотношению (15) величины  $\gamma$  для двух низкочастотных невырожденных мод при каждой ориентации  $q$ , а на рис. 3 — зависимость степени ЦА  $\gamma$  от эллиптичности  $\alpha$ , рассчитанная по соотношению (15).

3. На основании изложенного в п. 1, 2 можно сделать некоторые заключения об относительном вкладе гиротропии в расщепление  $E$ -мод в  $\text{CdP}_2$ . Максимальную ЦА с  $\gamma$ , близким к 1, проявляет дублет  $E_5$ . Вклад гиротропии в этом случае можно считать преобладающим. ЦА заметно уменьшается при переходе к дублетам  $E_7$ ,  $E_8$ ,  $E_{10}$ ,  $E_{11}$ , что свидетельствует об относительном уменьшении вклада гиротропии и о возрастании роли других факторов, в частности, длинноволнового кулоновского поля. Это подтверждается данными по ИК отражению  $\text{CdP}_2$  [9]. Именно вблизи частот 200 и 300  $\text{cm}^{-1}$  наблюдаются самые сильные полосы отражения в поляризации  $E \perp c$ . Рассчитанные по этим спектрам отражения значения частот  $\nu_{TO}$ ,  $\nu_{LO}$  ( $\text{cm}^{-1}$ )  $E$ -мод весьма близки к измеренным в настоящей работе: 184.6 и 190.6 ( $E_7$ ); 216.9 и 217.9 ( $E_8$ ); 311.0 и 311.2 ( $E_{11}$ ). Сильное ИК отражение свидетельствует о значительном дипольном моменте, связанным с этими модами. В то же время мода  $E_5$  вообще не проявляется в спектрах ИК отражения, что согласуется со сделанным ранее выводом о малом вкладе длинноволнового кулоновского поля в ее расщепление.

4. Как известно, вопрос о числе проявляющихся в КРС кристаллов  $\text{CdP}_2$   $E$ -мод однозначно не решен. Из фактор-группового анализа следует существование в этих кристаллах 17 оптических мод  $E$ -симметрии, активных одновременно в КРС и ИК поглощении. Но поскольку число наблюдаемых линий

$E$ -симметрии не равно 17, то возникает задача группирования одних линий в  $E$ -дублеты или же обнаружения дублетного расщепления других линий. При этом группирование линий  $E$ -спектра в так называемые  $LO\text{-}TO$  дублеты проводится на основании различных косвенных соображений ([<sup>10</sup>] и ссылки, содержащиеся в ней). Как отмечалось в [<sup>6</sup>], для идентификации линий  $E$ -дублетов в спектрах КРС гиротроических кристаллов могут быть использованы данные по ЦА. Подробное сопоставление линий, наблюдавшихся в геометриях  $z(\xi + \eta, z) x$  и  $z(\xi + \eta, y) x$ , а также при промежуточных между  $z$  и  $y$  положениях анализатора, позволило установить, что к  $E$ -спектру  $\text{CdP}_2$  на рис. 1 относится 15 линий, обозначенных буквой  $E$ . Прочие линии принадлежат другим типам симметрии. Звездочками отмечены дублетные линии, компоненты которых проявляют ЦА взаимно противоположных знаков. Каждый такой дублет должен быть отнесен к отдельной  $E$ -моде. Существенно, что такие дублеты в целом или их отдельные компоненты нельзя объединять с другими линиями  $E$ -спектра, как это, например, сделано в [<sup>10</sup>], где к одной  $E$ -моде отнесены дублетная линия  $E_6$  и отстоящая от

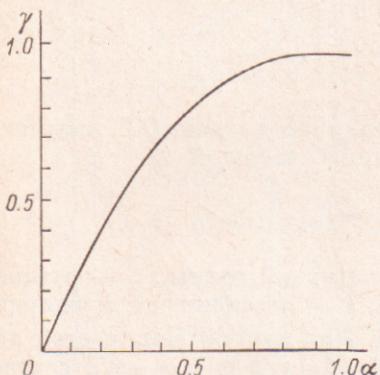


Рис. 3. Зависимость степени ЦА линии КРС  $\gamma$  от эллиптичности  $\alpha$  соответствующего колебания.

нее на  $60 \text{ см}^{-1}$  линия  $183.6 \text{ см}^{-1}$ , дублет  $E_7$ , объединен с дублетом  $E_8$ , а линия  $E_4$  — с дублетом  $E_5$ .

Тот факт, что в спектре КРС кристаллов  $\text{CdP}_2$  проявляется меньше 17 мод, может иметь два объяснения: 1) сечение рассеяния на ненаблюдаемых колебаниях очень мало; 2) частоты некоторых  $E$ -мод очень близки друг к другу и не могут быть разрешены, как это утверждается в [<sup>10</sup>]. Примером, подтверждающим первую возможность, может быть обнаружение в настоящей работе дублета  $E_9$ , который ранее в КРС  $\text{CdP}_2$  не наблюдался, хотя он проявляется в ИК отражении [<sup>6</sup>], из спектра которого вычислены частоты  $\nu_{T0} = 248.9$  и  $\nu_{L0} = -252.3 \text{ см}^{-1}$  (при  $T=300 \text{ K}$ ), весьма близкие к частотам, измеренным в КРС. Это послужило основанием к отнесению обеих линий в спектре КРС к одной моде (ЦА дублета  $E_9$  не обнаружена — полярность этой моды по [<sup>9</sup>] велика). Относительно второй возможности следует заметить, что, несмотря на большую разрешающую способность, достигнутую в настоящей работе по сравнению с [<sup>10</sup>] и ей предшествующими, не получено каких-либо ясных доказательств в ее пользу. Напротив, подробное изучение впервые разрешенных линий показало, что некоторые из них не принадлежат  $E$ -спектру, как, например, линия при  $465 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1).

#### Литература

- [1] Pine A. S., Dresselhaus G. — Phys. Rev., 1969, v. 188, N 3, p. 1489—1496.
- [2] Горбань И. С., Грищук В. П., Губанов В. А., Мороз В. М., Орленко В. Ф., Слободянюк А. В. — ФТТ, 1981, т. 23, № 5, с. 1435—1487.
- [3] Горбань И. С., Грищук В. П., Губанов В. А., Орленко В. Ф., Слободянюк А. В. — ФТТ, 1982, т. 24, № 6, с. 1816—1821.
- [4] Овандер Л. Н. — Опт. и спектр., 1962, т. 6, в. 2, с. 361—365.
- [5] Грищук В. П., Слободянюк А. В. — Укр. физ. журн., 1982, т. [27], № 12, с. 1816—1822.
- [6] Грищук В. П., Слободянюк А. В. — Опт. и спектр., 1984, т. 56, в. 4, с. 681—686.
- [7] Imaino W., Ramdas A. K., Rodriguez S. — Sol. St. Commun., 1978, v. 28, N 2, p. 211—216.
- [8] Hayes W., Loudon R. Scattering of light Crystals, Wiley, N.—Y., 1978.
- [9] Sobotta D., Neumann H., Syrgu N. N., Riede V. — Phys. St. Sol. (b), 1984, v. 125, N 1, p. K17—K19.
- [10] Горбань И. С., Губанов В. А., Саливон Г. И., Янчук З. З. — Укр. физ. журн., 1985, т. 30, № 2, с. 202—211.

Поступило в Редакцию 28 апреля 1986 г.