

拉曼光谱

- 实验、第一性原理计算简介

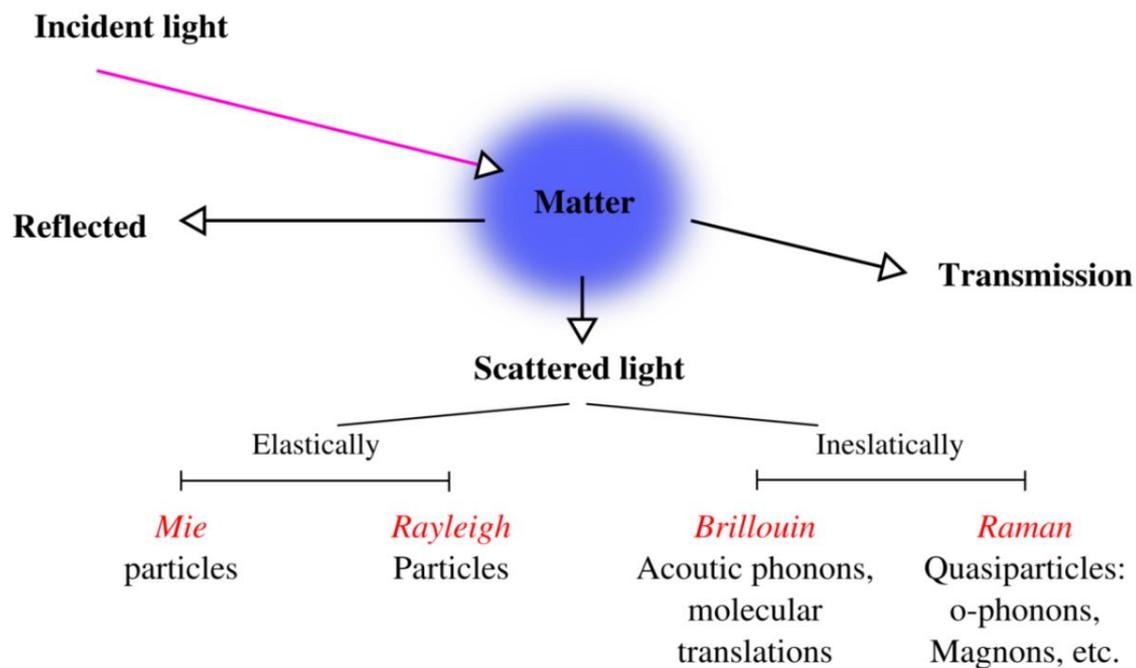
1

2015年7月21日

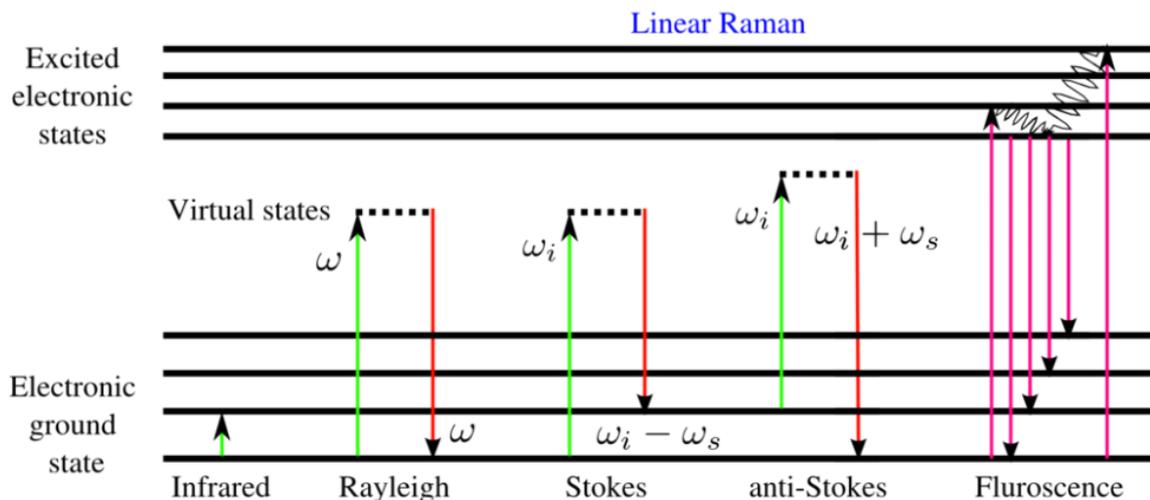
肖瑞春
xiaoruichun@foxmail.com

一、拉曼效应简介

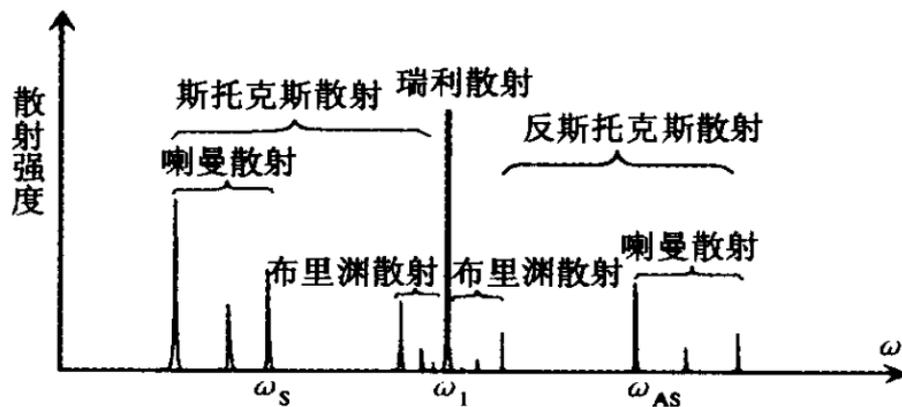
拉曼效应，也称拉曼散射，1928年由印度物理学家拉曼发现，指光波在被散射后频率发生变化的现象，对与入射光频率不同的散射光谱进行分析以得到晶格振动。



一、拉曼效应简介



Stokes	anti-Stokes
$\omega_s = \omega_i - \Omega$	$\omega_s = \omega_i + \Omega$
$\mathbf{k}_s = \mathbf{k}_i - \mathbf{K}$	$\mathbf{k}_s = \mathbf{k}_i + \mathbf{K}$



斯托克斯散射强度大于反斯托克斯散射的强度

图 9.1 固体光散射示意图

※光的动量非常小，因此拉曼散射只涉及 Γ 点附近的声子与光的相互作用。

一、拉曼效应简介

	红外光谱	拉曼光谱
物理过程	线性过程 反射光频率不发生变化	非线性过程 散射光频率发生变化
光源	红外光源	可见光
实验上的配置	反射式	背向散射 直角散射
得到信息	红外活性的晶格振动模	拉曼活性的晶格振动模
共同点	Γ 点附近的声子	

- 具有红外活性的晶格振动模会发生LO-T0劈裂； $\omega_{LO} > \omega_{TO}$
- 具有中心反演对称性的体系，红外和拉曼活性振动模相互排斥；
- 在非中心对称点群中可以同时具有红外和拉曼活性。

二、拉曼实验的几何配置

(1) 直角散射

散射光的波矢 k_2 与入射光的波矢 k_1 成直角，如图 8-2 所示。图 8-3 则是直角散射的实验布局。直角散射便于实验布局，由此获得的是大波矢 q 值的声子散射。

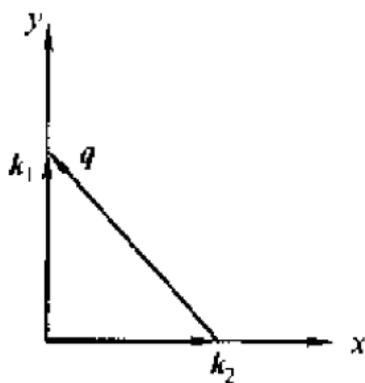


图 8-2 直角散射
几何配置

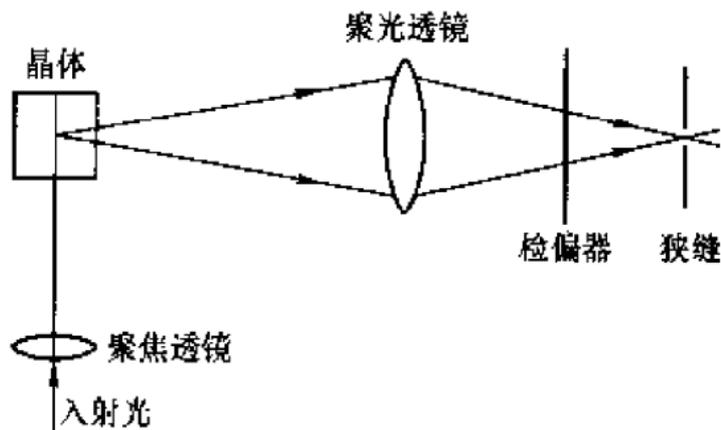


图 8-3 直角散射的实验布局

二、拉曼实验的几何配置

(2) 背向散射

散射光与入射光的波矢的夹角接近于 180° ，如图 8-4 所示。图 8-5 是背向散射的实验布局。

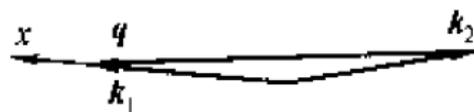


图 8-4 背向散射几何配置

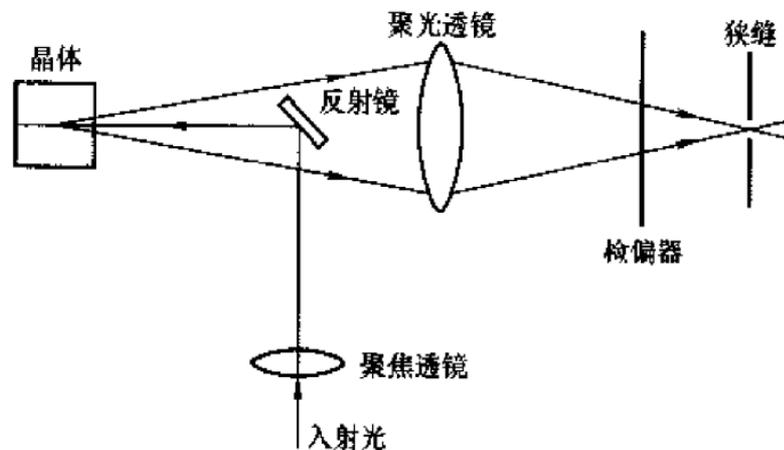


图 8-5 背向散射的实验布局

三、拉曼活性模的判断与观测

1. 点群的特征标表

点群的熊夫利符号

归类的群元素（操作类）， C_3 前的2和 σ_v 前的3分别为该类操作的阶，代表属于该类对称操作的数目

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	变换的基
A_1	1	1	1	T_z x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	-1	R_z
E	2	-1	0	$(T_x, T_y), (R_x, R_y)$ $(x^2-y^2, xy), (xz, yz)$

群的不可约表示的 Mulliken符号

群的不可约表示的特征标，它具体说明右边列出的表示的基向量的变换方式

拉曼活性

红外活性

表 2.2 不可约表示的 Mulliken 符号

维数	A, B : 一维, 即 $\chi(A/B)=1$
	E : 二维, 即 $\chi(E)=2$
	T/F : 三维, 即 $\chi(T/F)=3$; F 用于晶格振动问题, T 用于电子问题
上标	' : 对 σ_h 操作为对称, 即 $\chi(\sigma_h)=1$
	" : 对 σ_h 操作为反对称, 即 $\chi(\sigma_h)=-1$
下标	(a)
	g : 对 i 操作为对称, 即 $\chi(i)=1$
	u : 对 i 操作为反对称, 即 $\chi(i)=-1$
	(b) 对 A, B 表示
	1: 对 C_2 或 σ_v 操作为对称, 即 $\chi(C_2)$ 或 $\chi(\sigma_v)=1$
	2: 对 C_2 或 σ_v 操作为反对称, 即 $\chi(C_2)$ 或 $\chi(\sigma_v)=-1$
	(c) 对于 E 和 T
	下标的数字 1、2、 g 、 u 的意义同上, 但它不只是对 C_2 或 σ_v

三、拉曼活性模的判断与观测

2. 振动模式的判断方法与步骤 (1)

1、查明晶体所属空间群和点群，确定原胞中所含原子数以及各种原子占据的 Wyckoff 位置；

2、求出原胞内所有原子在空间群操作待约表示的特征标，包括原胞平移，原胞内离子和分子的平移，分子转动，以及分子内部原子振动表示的特征标：

(1) 原胞中所有原子在真转动和非真转动操作下可约表示的特征标为：

$$\chi(R) = N_R(1 + 2\cos\theta_R) \quad (2-42)$$

其中 θ_R 为 $\{R|\tau_R\}$ 操作对应的转角， N_R 表示在操作下不动的原子数目，+ 代表真转动，- 代表非真转动；

(2) 原胞平移对应的可约表示的特征标为：

$$\chi(T) = \pm(1 + 2\cos\theta_R) \quad (2-43)$$

其中，+ 代表真转动，- 代表非真转动。

(3) 原胞内分子平移对应的可约表示的特征标为：

$$\chi(T') = [N_R(s) - 1][\pm(1 + 2\cos\theta_R)] \quad (2-44)$$

其中 $N_R(s)$ 表示在 R 对称操作下，重心不变的分子(或离子)数目。

(4) 原胞内分子转动对应的可约表示的特征标为：

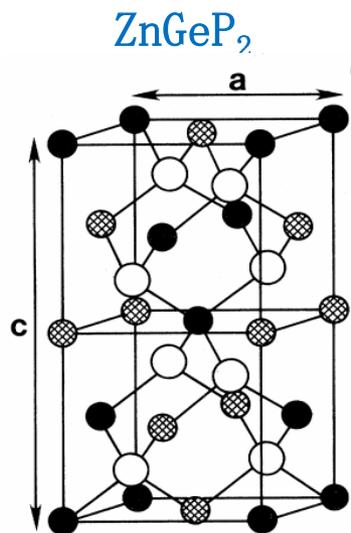
$$\chi(R') = N_R(s-v)[\pm(1 + 2\cos\theta_R)] \quad (2-45)$$

3、根据点群特征标表，利用公式

$$n_m = \frac{1}{g} \sum_{\{R|\tau_R\}} \chi^m(R) \chi(R|\tau_R) = \frac{1}{g} \sum_{\{R|\tau_R\}} \chi^m(R) (\pm 1 + 2\cos\theta_R) U_{\{R|\tau_R\}} \quad (2-47)$$

三、拉曼活性模的判断与观测

2. 振动模式的判断方法与步骤 (1)



$\bar{I}42d$

Zn
Ge
P

	Wyckoff 位置	对称性	x	y	z
A	$4b$	2	0	0	1/2
B	$4a$	$\bar{4}$	0	0	0
C	$8d$	$\bar{4}$	u	1/4	1/8

$\bar{4}2d$	E	$2S_4$	C_2	$2C_2'$	$2\sigma_d$	Symmetry	Activity	Number	
								Optic	Acoustic
A_1	1	1	1	1	1	x^2+y^2, z^2	R	1	
A_2	1	1	1	-1	-1		ia	2	
B_1	1	-1	1	1	-1	x^2-y^2	R	3	
B_2	1	-1	1	-1	1	xy, z	R, ir	3	1
E	2	0	-2	0	0	$(xz, yz); (x, y)$	R, ir	6	1

其中声学 and 光学模式分别为: $\Gamma_{aco} = 1B_2 + 1E$

$$\Gamma_{opt} = 1A_1 + 2A_2 + 3B_1 + 3B_2 + 6E$$

三、拉曼活性模式的判断与观测

2. 振动模式的判断方法与步骤 (2)

<http://www.cryst.ehu.es/rep/sam.html>

IR Raman and Hyper-Raman Modes

OPTION 1: Space group

Enter the sequential number of group as given in *International Tables for Crystallography*, Vol. A or **choose** it:

OPTION 2: Structure

Structure Data
[in CIF format]

Structure

HINT: [The option for a given filename is preferential]

```
# Comments start with #
# Space Group ITA number
167
# Lattice parameters
4.7597 4.7597 12.9935 90 90 120
# Number of independent atoms in the asymmetric unit
2
# [atom type] [number] [WP] [x] [y] [z]
Al 1 12c 0.0000 0.0000 0.3523
O 1 18e 0.3065 0.0000 0.2500
```

Check	WP	Representative
<input type="checkbox"/>	16e	x,y,z
<input checked="" type="checkbox"/>	8d	x,1/4,1/8
<input type="checkbox"/>	8c	0,0,z
<input checked="" type="checkbox"/>	4b	0,0,1/2
<input checked="" type="checkbox"/>	4a	0,0,0

三、拉曼活性模的判断与观测

2. 振动模式的判断方法与步骤 (2)

Information of the Point Group $D_{2d}(-42m)$

Character Table¹

$D_{2d}(-42m)$	#	1	2	-4	2_x	m_d	functions
Mult.	-	1	1	2	2	2	.
A_1	Γ_1	1	1	1	1	1	x^2+y^2, z^2
A_2	Γ_2	1	1	1	-1	-1	J_z
B_1	Γ_3	1	1	-1	1	-1	x^2-y^2
B_2	Γ_4	1	1	-1	-1	1	z, xy
E	Γ_5	2	-2	0	0	0	$(x,y), (xz,yz), (J_x, J_y)$

Acoustic and Optic modes:

$$\Gamma_{\text{acoustic}} = B_2 + E$$

$$\Gamma_{\text{optic}} = A_1 + 2A_2 + 3B_1 + 3B_2 + 6E$$

IR Active Modes

WP	A_1	A_2	B_1	B_2	E
8d	.	.	.	2	3
4b	.	.	.	1	2
4a	.	.	.	1	2

Infrared active modes: $3B_2 + 6E$ (Acoustic modes not included)

Raman Active Modes

WP	A_1	A_2	B_1	B_2	E
8d	1	.	1	2	3
4b	.	.	1	1	2
4a	.	.	1	1	2

Raman active modes: $A_1 + 3B_1 + 3B_2 + 6E$ (Acoustic modes not i

三、拉曼活性模的判断与观测

3. 红外活性模L0-T0劈裂的的讨论

- A、B模式是非简并的模式，E、T模式是简并模式。
- 具有红外活性的A模式和B模式也会发生L0-T0劈裂。
- 声子模式数目会大于3N个？

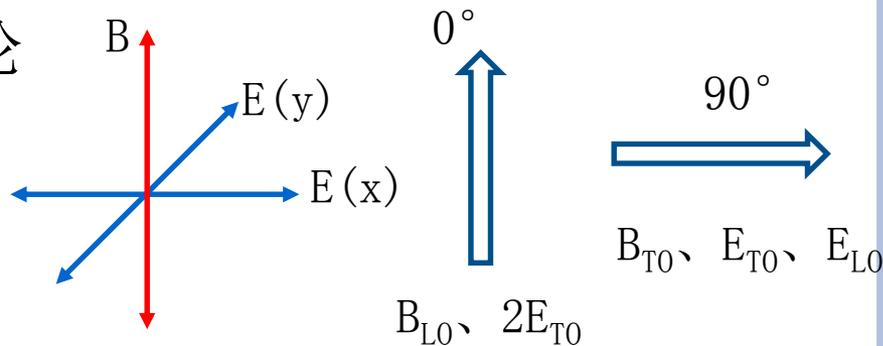


表 4-1 单轴晶体极性声子方向色散的可能耦合方式

声子种类	波矢平行于光轴($\theta=0^\circ$)		波矢垂直于光轴($\theta=90^\circ$)	
	频率符号	振动的对称性与方式	振动的对称性与方式	频率符号
异常声子	ω_{eL} ω_{oT}		ω_{eT} ω_{eL}	
寻常声子	ω_{oT}		ω_{oL}	

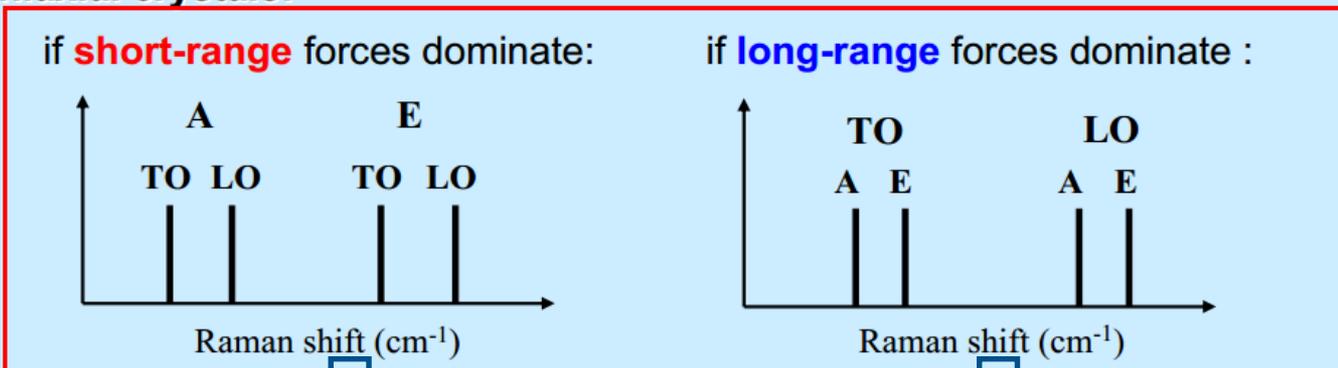
单轴晶体红外活性模方向色散特性

- 单轴晶体的各项异性，红外活性的晶格振动模的频率随波矢方向发生变化；
- 任何振动方向，寻常声子(o)是横向振动的，频率不随波矢的方向发生变化；
- 异常(e)声子在一般波矢方向，既不是横模也不是纵模，也没有确定的对称性，是A\B与E模的混合模；
- 只有波矢沿着光轴方向和垂直于光轴的方向，晶格振动模式纯的纵模或横模。

三、拉曼活性模的判断与观测

3. 红外活性模LO-TO劈裂的的讨论

Uniaxial crystals:



异常波的
表达形式:

$$\omega^2 = \omega_{B_2(\text{TO})}^2 \sin^2 \theta + \omega_{B_2(\text{LO})}^2 \cos^2 \theta,$$

$$\omega^2 = \omega_{E(\text{TO})}^2 \cos^2 \theta + \omega_{E(\text{LO})}^2 \sin^2 \theta,$$

$$\omega^2 = \omega_{B_2(\text{TO})}^2 \cos^2 \theta + \omega_{E(\text{TO})}^2 \sin^2 \theta,$$

$$\omega^2 = \omega_{B_2(\text{LO})}^2 \sin^2 \theta + \omega_{E(\text{LO})}^2 \cos^2 \theta.$$

under certain propagation and polarization conditions →
quasi-LO and **quasi-TO** phonons of **mixed A-E** character

三、拉曼活性模的判断与观测

4. 拉曼活性模实验上的观测

斯托克斯散射：
$$I^{\nu} = \frac{(\omega_i - \omega_{\nu})^4}{\omega_{\nu}} |\mathbf{e}_i \cdot \alpha_{is} \cdot \mathbf{e}_i|^2 (n_{\nu} + 1)$$

- \mathbf{e}_i 和 \mathbf{e}_s 为入射光和散射光的偏振方向；
- n_{ν} 为波色-爱因斯坦占据数；
- α_{is} 为拉曼张量---二阶对称张量；
- 每一个点群的每一种拉曼活性振动模可以查表得到。

Raman Tensors

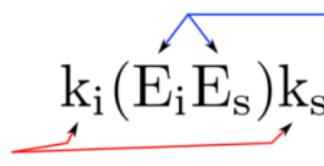
A ₁			B ₁			B ₂ (z)			E(x)		E(y)	
a	·	·	c	·	·	·	d	·	·	·	·	e
·	a	·	·	-c	·	d	·	·	·	e	·	·
·	·	b	·	·	·	·	·	·	e	·	e	·

三、拉曼活性模的判断与观测

4. 拉曼活性模实验上的观测

实验上的配置：
波托 (Porto) 表示

Directions of the propagation of incident (i) and scattered (s) light



Directions of the polarisation of incident (i) and scattered (s) light

Geometry	Sample	Laser	Polarisation		
Backscattering (180°) 		 $(q_x, 0, 0)$	$\bar{X}(YY)X$ $E_i \parallel E_s$ α_{YY} $\alpha_{\alpha\beta}^n$	$\bar{X}(YZ)X$ $E_i \perp E_s$ α_{YZ}	$\bar{X}(ZZ)X$ $E_i \parallel E_s$ α_{ZZ}
Right angle 		 $(q_x, q_y, 0)$	$Y(XZ)X$ $E_i \perp E_s$ α_{XZ} $\alpha_{\alpha\beta}^n$	$Y(XY)X$ $E_i \parallel E_s$ α_{XY}	$Y(ZZ)X$ $E_i \parallel E_s$ α_{ZZ}

n : X=LO and Y,Z=TO

n : X,Y=LO+TO and Z=TO

$k_i = k_s + q$, E is always \perp to k

*光的横波特性和

三、拉曼活性模的判断与观测

4. 拉曼活性模实验上的观测

Polarization Selection Rules

Back scattering geometry

If you want to know more about this configuration please click [here](#)

	A ₁	B ₁	B ₂ (LO)	E(LO)
-X(YY)X	x	x	.	.
-X(YZ)X	.	.	.	x
-X(ZZ)X	x	.	.	.
-Y(XX)Y	x	x	.	.
-Y(XZ)Y	.	.	.	x
-Y(ZZ)Y	x	.	.	.
-Z(XX)Z	x	x	.	.
-Z(XY)Z	.	.	x	.
-Z(YY)Z	x	x	.	.

Note: x represents the modes that can be observed in each configuration. In the first column the experimental configuration in Porto's notation.

Right angle scattering geometry

If you want to know more about this configuration please click [here](#).

	A ₁	B ₁	B ₂ (LO+TO)	B ₂ (TO)	E(LO+TO)	E(TO)
X(YY)Z	x	x
X(YZ)Y	x	.
X(ZZ)Y	x
Y(XX)Z	x	x
Y(XY)X	.	.	.	x	.	.
Y(XY)Z	.	.	x	.	.	.
Y(XZ)X	x	.
Y(ZZ)X	x
Z(XX)Y	x	x
Z(XY)X	.	.	x	.	.	.
Z(XZ)X	x

四、计算方法简介

几种常见软件计算拉曼方法总结

	CASTEP	ABINIT	QE	VASP+Phonon
线性响应 (DFPT)	✓	✓	✓	✓
冻结声子 (直接方法)	✓	✓		✓

DFPT方法是目前比较流行的方法，通过计算系统能量对外场微扰的响应来求出晶格动力学性质。该方法最大的优势在于它不限定微扰的波矢与原胞边界正交，不需要超原胞也可以对任意波矢求解。

冻结声子的方法，最早开始于80年代初。计算简便，不需要特别编写的计算程序。

※ABINIT和QE计算拉曼只支持LDA近似模守恒赝势。

四、计算方法简介

Abinit计算方法步骤（教程lesson on static non-linear properties）

☆参考文献：*Phys. Rev. B 71, 125107 (2005)*.

☆在ANADDB的out文件查找每个振动的对称性，然后查表得到对称性。

- with ANADDB (output file):

```
Analysis of degeneracies and characters (maximum tolerance=0.000001 a.u.)
Symmetry characters of vibration mode # 1
  degenerate with vibration modes # 2 to 3
  3.0 -3.0 -1.0 1.0 -1.0 1.0 -1.0 1.0 1.0 -1.0 -1.0 1.0 1.0 -1.0 -1.0 1.0
  0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 -1.0 -1.0 1.0 -1.0 1.0 1.0 -1.0
  0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 -1.0 1.0 -1.0 -1.0 1.0 -1.0 1.0
Symmetry characters of vibration mode # 4
  degenerate with vibration modes # 5 to 6
  3.0 -3.0 -1.0 1.0 -1.0 1.0 -1.0 1.0 1.0 -1.0 -1.0 1.0 1.0 -1.0 -1.0 1.0
  0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 -1.0 -1.0 1.0 -1.0 1.0 1.0 -1.0
  0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 -1.0 1.0 -1.0 -1.0 1.0 -1.0 1.0
Symmetry characters of vibration mode # 7
  degenerate with vibration modes # 8 to 9
  3.0 3.0 -1.0 -1.0 -1.0 -1.0 -1.0 -1.0 1.0 1.0 -1.0 -1.0 1.0 1.0 -1.0 -1.0
  0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 1.0 -1.0 -1.0 -1.0 -1.0 1.0 1.0
  0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 1.0 1.0 1.0 -1.0 -1.0 -1.0 -1.0
```

- assignments:

modes	E	4	2	3	2'	I	-4	m	-3	m
1-3	3	1	-1	0	-1	-3	-1	1	0	1 → F1u
4-6	3	1	-1	0	-1	-3	-1	1	0	1 → F1u
7-9	3	-1	-1	0	1	3	-1	-1	0	1 → F2g

四、计算方法简介

拉曼张量的表达式

For pure transverse optical phonons, $\partial\chi_{ij}^{(1)}/\partial\tau_{\kappa\beta}$ can be computed as a mixed third-order derivative of the energy with respect to an electric field, twice, and to an atomic displacement under the condition of zero electric field

$$\left. \frac{\partial\chi_{ij}^{(1)}}{\partial\tau_{\kappa\lambda}} \right|_{\varepsilon=0} = -\frac{6}{\Omega_0} E^{\tau_{\kappa\lambda}} \varepsilon_i \varepsilon_j. \quad (29)$$

optical coefficients $\chi_{ijk}^{(2)}$. For longitudinal optical phonons, Eq. (29) has to be modified as follows:³⁶

$$\frac{\partial\chi_{ij}^{(1)}}{\partial\tau_{\kappa\lambda}} = \left. \frac{\partial\chi_{ij}^{(1)}}{\partial\tau_{\kappa\lambda}} \right|_{\varepsilon=0} - \frac{8\pi}{\Omega_0} \frac{\sum_l Z_{\kappa\lambda l}^* q_l}{\sum_{l,l'} q_l \varepsilon_{ll'} q_{l'}} \sum_l \chi_{ijl}^{(2)} q_l. \quad (30)$$

在anaddb中输入要研究声子色散的方向

```
# Wave vector list no. 2
#*****
nph21    5      ! number of directions in list 2
qph21
1.0  0.0  0.0   0.0
0.0  1.0  0.0   0.0
0.0  0.0  1.0   0.0
1.0  0.0  1.0   0.0
1.0 -1.0  0.0   0.0
```

四、计算方法简介

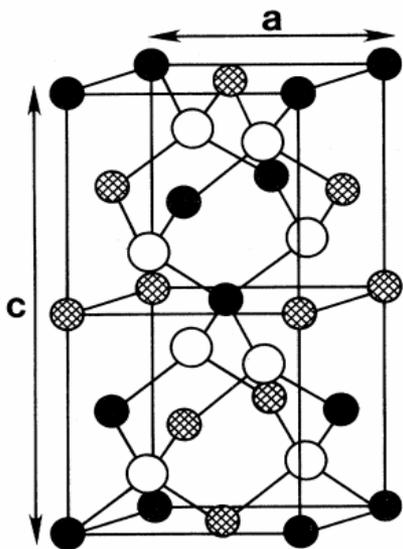
- `m=24 ; %mode number`
- `g=2; % 声子线宽, 单位cm-1`
- `w=[0:0.1:600]; %输出声子的范围和步长`
- `T_i=1.4404/300 ; %测量温度温度因子, 室温300K`
- `e1=[1, 1, 0]; %入射光的偏振方向`
- `e2=[0; 0; 1]; %散射光的偏振方向`
- `wl=19436.34; %激光频率, 单位cm-1`
- `A=[]; %拉曼张量`
- `wm =[]; %本征振动频率`

- `I_b=0;`
- `for i=4:m`
- `a(: , :, i)=A(3*i-2:1:3*i , :);`
- `I_p(i)= (e1*a(: , :, i)*e2)^2/(wm(i)*(1-exp(-wm(i)/T_i))); %Ref : Physics of the Earth and Planetary Interiors. 2009;174(1-4):113-21`
- `I_b=I_b+ I_p(i)*g./((w-wm(i)).^2+g^2);`
- `i=i+1;`
- `end;`

- `dw=[w', I_b'];`
- `plot(w, I_b);`

五、计算结果与实验比较

ZnGeP₂ $\bar{I}42d$



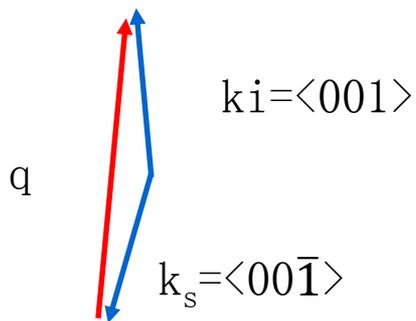
$\bar{4}2d$	E	$2S_4$	C_2	$2C'_2$	$2\sigma_d$	Symmetry	Activity	Number	
								Optic	Acoustic
A_1	1	1	1	1	1	x^2+y^2, z^2	R	1	
A_2	1	1	1	-1	-1		ia	2	
B_1	1	-1	1	1	-1	x^2-y^2	R	3	
B_2	1	-1	1	-1	1	xy, z	R, ir	3	1
E	2	0	-2	0	0	$(xz, yz); (x, y)$	R, ir	6	1

TABLE I. Polarization configuration and selection rules in the backscattering geometry for the three faces used in this experiment. We define $a = \langle 110 \rangle$ and $b = \langle \bar{1}10 \rangle$.

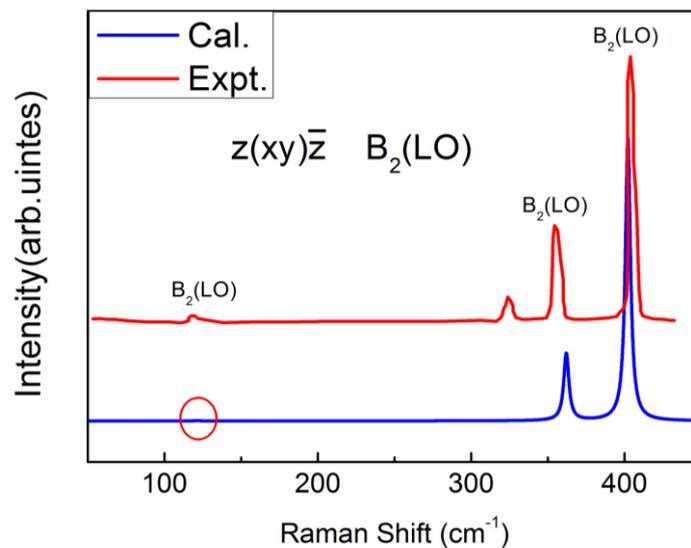
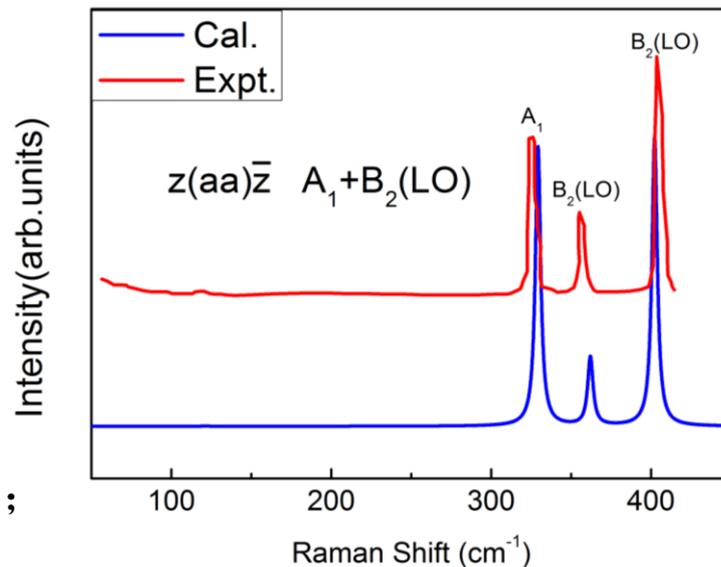
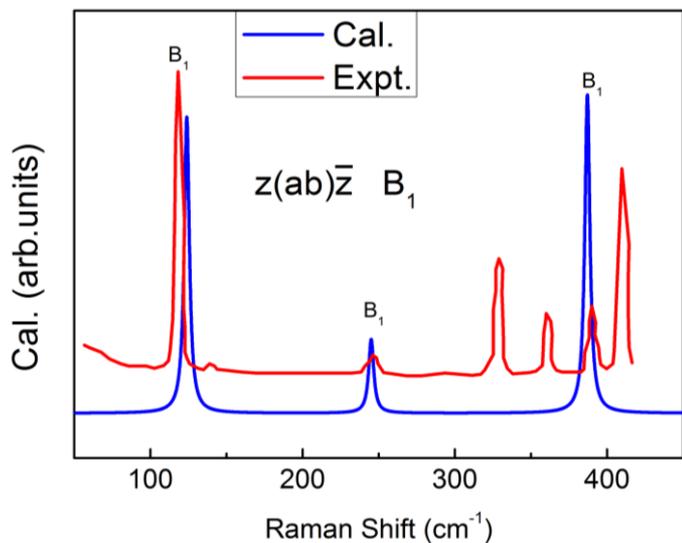
Crystal face	Geometry	Allowed symmetry type
(001)	$z(ab)z$ $z(xy)z$ $z(aa)z$	B_1 $B_2(\text{LO})$ $A_1 + B_2(\text{LO})$
(010)	$y(xzy)$	A_1 $E(\text{LO})$
(110)	$y(xx)y$ $b(aa)b$ $b(az)b$	$A_1 + B_1$ $A_1 + B_2(\text{TO})$ $E(\text{TO})$

五、计算结果与实验比较

- 涉及声子色散方向 $\langle 001 \rangle$
- 求出 $\langle 001 \rangle$ 方向的声子频率和拉曼张量

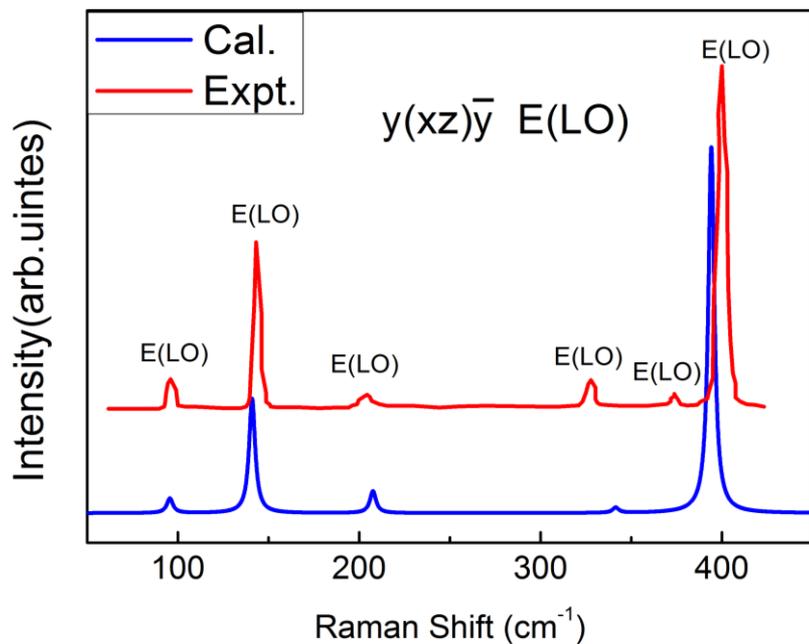


高斯展宽;
 $\Gamma_m = 2\text{cm}^{-1}$



五、计算结果与实验比较

$\langle 010 \rangle$ 方向的声子



$\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方向的声子

