压电晶体拉曼散射的统一量子论*

成 泽†
(华中科技大学物理系,武汉 430074)

(2004 年 4 月 21 日收到;2005 年 4 月 20 日收到修改稿)

发展了拉曼散射的一个广义量子理论,它能同时说明非极性模和极性模的作用.在场论中,光被纵光学和横光学模的拉曼散射能在一个统一的理论框架内描述.

关键词:拉曼散射,声子,量子场论
PACC:7830,6320

1. 引 言

拉曼散射光谱学是研究晶体光学振动谱的一个最简单的方法[1—3].晶体的光学振动分为两个截然不同的类型:携带电偶极矩的极性模和不携带电偶极矩的非极性模.在本文涉及的压电晶体中,极性模在拉曼散射中是能激活的.光被非极性模的拉曼散射的经典和量子理论已很好地建立起来了[4,5].这种散射机理起源于晶体电子与晶格振动的耦合.通过依赖离子位移的电子波函数的畸变,这种耦合转移到极化率理论中去了.光被极性模的拉曼散射的经典和量子理论也已很好的建立起来了.有两个机理导致了光被极性模的拉曼散射.第一个机理与非极性模的拉曼散射机理完全一样.纵极性模产生了一个晶格极化强度,进一步这个极化强度在压电晶体中产生了一个宏观电场,这个电场反过来又修正了晶体的线性拉曼极化率,这就是线性的电光效应或泡克耳斯效应.因此,第二个机理就起源于与纵极性模相联系的宏观电场所产生的线性电光效应.经典理论认为,横极性模也能对晶体中的宏观电场做出贡献,因此横极性模就能引起这样一个附加的散射机理[6,7].

在最近的工作中[8,9],我们发展了压电晶体中超拉曼散射的量子场论.本文将把这个理论推广成拉曼散射的理论.玻恩和他的学生们对晶体的拉曼散射作出了大量的理论解释[10].对极性模的散射研究是一个复杂的事情,有着长期的历史.在立方晶体中的极性模首次被黄昆全面地处理了[11].自从黄昆的开创性工作以来,人们已经认识到,极性模有着与非极性模完全不同的性质.横极性模能与入射光子相耦合形成一个混合激发模,这个模是由部分声子和部分光子所组成的,它被称为极化激元.所观察到的极性模的简并通常小于群论的预言,基于晶体对称群的理论并不能正确预言分裂的极性模的散射相对强度.随后人们辨认出了在闪锌矿对称晶体中的极性模散射的明显异常性质的起源.在理论解释光被晶体的拉曼散射时,物理学家已经发表了各种各样的文章,它们能在文献[4,5]中查到.然而这些文章有着下面的缺点:1)仅只集中在散射的某些特定方面;2)没有一个统一的理论框架去描述光被非极性模和纵、横光学模的拉曼散射;3)使用了具体的电子-声子相互作用哈密顿量,这就失去了普遍性.我们的量子场论开始于第一性原理而且不涉及任何具体的电子-声子相互作用哈密顿量,因此我们的量子场论有着某种普遍性.我们建立了一个统一的理论框架去描述光被非极性模和纵、横光学模的拉曼散射.我们的量子理论给出了结论,的确存在起源于横极性模电光效应的一个附加的拉曼散射机理.

2. 无相互作用系统的量子理论

让我们定义入射光的三个条件.第一个条件:入射光场是具有中心频率 ω 的一个准单色场,它的强

* 国家自然科学基金(批准号:19847004 和 10474025)资助的课题.

† E-mail:zcheng@mail.hust.edu.cn

度很低，以至于不存在非线性光学效应.第二条件：入射光的频率远低于晶体的电子跃迁频率，这些频率位于紫外光谱区域.第三个条件：入射光的频率远高于晶体的离子振动频率，这些频率位于远红外光谱区域.为了满足后面两个条件，入射光的频率必须处在近红外光谱区域内.当后两个条件被满足时，入射光能避免来自晶体的电子和声子的固有吸收并只受到晶体的固有散射，在本文中它就是拉曼散射.

2.1.绝热近似

晶体由体积 V 内的 N 个初基元胞的一个周期排列所组成，在每个元胞内有 r 个基原子.一个原子由一个离子和与这个离子成键的价电子组成.第 j 个离子的位置用 X_j 表示，这里离子指标 j 组合了元胞指标 n 和基原子在元胞中的位置指标 l，即 $j = nl$.假如 s_j 表示了第 j 个离子离开它的平衡位置 $\boldsymbol{R}_j$ 的瞬时位移，那么 $X_j = \boldsymbol{R}_j + \boldsymbol{s}_j$.与第 j 离子成键的第 i 个电子的空间坐标用 $\boldsymbol{x}_{ji}$ 表示.令 $\boldsymbol{r}_{ji}$ 表示第 ji 个电子离开第 j 个离子的平衡位置的相对位置矢量，那么就有 $\boldsymbol{x}_{ji} = \boldsymbol{R}_j + \boldsymbol{r}_{ji}$.不存在外场时的晶体哈密顿量 H_C 由所有电子和所有离子的动能及与这些粒子间的所有相互作用相关联的能量组成，即 $H_C = H_{el} + H_{ion} + H_{el\text{-}ion}$. H_C 的本征函数和本征值分别由 $\Phi_q(\boldsymbol{r},\boldsymbol{s})$ 和 E_q 表示，这里 q 表示必须用来确定晶体的量子数的组合，$\boldsymbol{r}$ 表示电子坐标的集合，$\boldsymbol{s}$ 表示离子坐标的集合.在绝热(玻恩-奥本海默)近似下采用电子系统的薛定谔方程

$$(H_{el} + H_{el\text{-}ion})\varphi_l(\boldsymbol{r},\boldsymbol{s}) = [E_l + U_l(\boldsymbol{s})]\varphi_l(\boldsymbol{r},\boldsymbol{s}), \tag{1}$$

这里 l 表示必须用来确定电子系统的量子数的组合，电子系统的波函数 φ_l 含有作为参数的离子位移，$U_l(\boldsymbol{s})$ 含有关于 s 的非常数项并且充当了离子的势能.由于 $U_l(\boldsymbol{s})$ 微弱的依赖电子态 l，我们能合理的假设：离子在电子基态 $l = 0$ 中运动.假如 $H^*_{ion} = H_{ion} + U_0(\boldsymbol{s})$ 表示离子系统的有效哈密顿量，那么离子系统的运动服从方程 $H^*_{ion}\chi_\upsilon(\boldsymbol{s}) = E_\upsilon\chi_\upsilon(\boldsymbol{s})$，这里 υ 表示必须用来确定离子系统的量子数的组合.晶体的波函数就是乘积 $\Phi_q(\boldsymbol{r},\boldsymbol{s}) = \varphi_l(\boldsymbol{r},\boldsymbol{s})\chi_\upsilon(\boldsymbol{s})$，晶体的能量就是和 $E_q = E_l + E_\upsilon$.

上面已经忽略了电子的自旋坐标.现在引出指标 k 来表示与第 j 个离子成键的第 i 个电子，即 $k = ji$.电子系统的哈密顿量写作

$$H_{el} = -\sum_k \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_k^2 + \frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\sum_{kk'}\frac{e^2}{|\boldsymbol{x}_k - \boldsymbol{x}_{k'}|}, \tag{2}$$

这里 $\hbar$ 是约化普朗克常数，m_e 和 e 是电子的质量和电荷，ε_0 是真空介电常数.第二项表示电子的库仑相互作用且求和上的撇号表示 $k \neq k'$.对于电子-离子的相互作用，写出

$$H_{el\text{-}ion} = \sum_k V(\boldsymbol{r}_k,\boldsymbol{s}). \tag{3}$$

假如在方程(3)中令离子的瞬时位移 s 为零，方程(1)就变成

$$(H_{el} + H_{el\text{-}ion})\varphi_l(\boldsymbol{r},\boldsymbol{0}) = E_l\varphi_l(\boldsymbol{r},\boldsymbol{0}) \tag{4}$$

结果 E_l 给出了离子处于平衡时电子系统的能量.依赖于离子参数的电子波函数 $\varphi_l(\boldsymbol{r},s)$ 就相对于 $\varphi_l(\boldsymbol{r},\boldsymbol{0})$ 形变了.在单电子近似下，多电子系统的波函数可写成下面的分离形式：

$$\varphi_l(\boldsymbol{r},\boldsymbol{s}) = \prod_k \phi_{p_k n_k}(\boldsymbol{r}_k,\boldsymbol{s}). \tag{5}$$

单电子的波函数服从哈特里方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V(\boldsymbol{r},\boldsymbol{s}) - \frac{e}{4\pi\varepsilon_0}\int\frac{\rho(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\mathrm{d}r'\right] \times \phi_{pn}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{s}) = \varepsilon_{pn}(\boldsymbol{s})\phi_{pn}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{s}), \tag{6}$$

这里 $\rho(\boldsymbol{r})$ 表示电子的电荷密度.这个方程描述了在由晶格离子的势能和哈特里近似下的库仑相互作用能所组成的一个周期势中单个电子的运动. $\phi_{pn}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{s})$ 是依赖于离子参数的布洛赫函数，$\boldsymbol{p}$ 和 n 分别表示一个布洛赫电子的波矢量和能带指标. $l = \{\boldsymbol{p}_k n_k\}$ 表示必须用来确定电子态的量子数的集合.电子系统的能量就是 $E_l = \sum_k \varepsilon_{p_k n_k}(\boldsymbol{0})$.

2.2.晶格振动和电磁场的二次量子化

人们需要引出布里渊区中的波矢量 $\boldsymbol{q}$，它取 N 个值.晶格的每个振动频率 $\omega_J(\boldsymbol{q})$ 表示了一个正则模，这个模就用 $\boldsymbol{q}$ 和 J 两个指标来标记.这里 J 是正则模的支指标并从 1 取到 $3r$.现在我们用一个直接晶格矢量 $\boldsymbol{R}_n$ 去定位第 n 个元胞并且引出一组正则坐标 $\{Q_J(\boldsymbol{q})\}$：

$$s_{nl\alpha} = \sum_{\boldsymbol{q}J}\frac{1}{\sqrt{Nm_l}}e_{l\alpha}(\boldsymbol{q}J)Q_J(\boldsymbol{q})\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_n}, \tag{7}$$

这里指标 $\alpha = 1,2,3$ 区别三个正交分量，$\boldsymbol{e}_l(\boldsymbol{q}J)$ 是晶格振动的正交归一的本征矢量，m_l 是元胞中第 l 个离子的质量.正则模由三个声学支和 $3(r-1)$ 个光学支组成，仅只有光学声子参与拉曼散射.晶体的光学振动分为两个截然不同的类型：携带电偶极矩的极性模和不携带电偶极矩的非极性模.在所讨论的

压电晶体中，一个简并的极性模必然被劈裂成纵、横极性模，即纵、横光学模. 晶格振动能被二次量子化，假如令

$$Q_J(\boldsymbol{q}) = \left[\frac{\hbar}{2\omega_J(\boldsymbol{q})}\right]^{1/2}(b_{\boldsymbol{q}J} + b^+_{-\boldsymbol{q},J}), \tag{8}$$

这里 $b^+_{\boldsymbol{q}J}$ 和 $b_{\boldsymbol{q}J}$ 分别是具有波矢 $\boldsymbol{q}$ 的第 J 支声子的产生和湮没算子，它们服从玻色等时对易关系. 则晶格振动的二次量子化哈密顿量就获得

$$H^*_{\mathrm{ion}} = \sum_{\boldsymbol{q}J}\hbar\omega_J(\boldsymbol{q})\left(b^+_{\boldsymbol{q}J}b_{\boldsymbol{q}J} + \frac{1}{2}\right). \tag{9}$$

方程(9)表示了由无相互作用声子所构成的系统的哈密顿量. H^*_{ion} 的本征态 $|\upsilon\rangle$ 和本征值 E_υ 就能容易获得

$$|\upsilon\rangle = \prod_{\boldsymbol{q}J}\left[\frac{1}{\sqrt{\upsilon_{\boldsymbol{q}J}!}}(b^+_{\boldsymbol{q}J})^{\upsilon_{\boldsymbol{q}J}}\right]|0\rangle, \tag{10}$$

$$E_\upsilon = \sum_{\boldsymbol{q}J}\hbar\omega_J(\boldsymbol{q})\left(\upsilon_{\boldsymbol{q}J} + \frac{1}{2}\right), \tag{11}$$

这里 $|0\rangle$ 是真空态，$\upsilon = \{\upsilon_{\boldsymbol{q}J}\}$ 表示必须用来确定振动态的量子数的集合，$\upsilon_{\boldsymbol{q}J} = 0, 1, 2, \cdots$.

压电晶体中的电磁场由单个矢势 $\boldsymbol{A}$ 来表示，它服从库仑规范 $\nabla\cdot\boldsymbol{A} = 0$. 采用具有波矢 $\boldsymbol{k}$ 和偏振指标 $\lambda = 1, 2$ 的线偏振光子的产生和湮没算子 $a^\dagger_{\boldsymbol{k}\lambda}$ 和 $a_{\boldsymbol{k}\lambda}$，那么电磁场的矢势能展开为

$$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}) = \sum_{\boldsymbol{k}\lambda}\left(\frac{\hbar}{2V\varepsilon_0\varepsilon\omega_{\boldsymbol{k}}}\right)^{1/2}\boldsymbol{e}_{\boldsymbol{k}\lambda}(a_{\boldsymbol{k}\lambda}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} + a^+_{\boldsymbol{k}\lambda}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}), \tag{12}$$

这里 $\boldsymbol{e}_{\boldsymbol{k}1}$ 和 $\boldsymbol{e}_{\boldsymbol{k}2}$ 是垂直于 $\boldsymbol{k}$ 的正交单位偏振矢量，$\omega_{\boldsymbol{k}} = c|\boldsymbol{k}|/\sqrt{\varepsilon}$ 是晶体中的光子频率，ε 是晶体的线性介电函数，c 是真空中的光速. 光子的算符服从玻色等时对易关系. 电磁场的量子化哈密顿量 H_{L} 的本征态 $|n\rangle$ 和本征值 E_n 能容易获得

$$|n\rangle = \prod_{\boldsymbol{k}\lambda}\left[\frac{1}{\sqrt{n_{\boldsymbol{k}\lambda}!}}(a^\dagger_{\boldsymbol{k}\lambda})^{n_{\boldsymbol{k}\lambda}}\right]|0\rangle, \tag{13}$$

$$E_n = \sum_{\boldsymbol{k}\lambda}\hbar\omega_{\boldsymbol{k}}\left(n_{\boldsymbol{k}\lambda} + \frac{1}{2}\right), \tag{14}$$

这里 $n = \{n_{\boldsymbol{k}\lambda}\}$ 表示必须用来确定光子态的量子数的集合，$n_{\boldsymbol{k}\lambda} = 0, 1, 2, \cdots$.

3. 光与晶体的相互作用

假如晶体和电磁场无相互作用，那么总系统就会有一个哈密顿量 $H_0 = H_{\mathrm{C}} + H_{\mathrm{L}}$，它有本征态 $\Psi_\alpha(\boldsymbol{r},\boldsymbol{s}) = \varphi_l(\boldsymbol{r},\boldsymbol{s})\chi_\upsilon(\boldsymbol{s})|n\rangle$ 和本征值 $E_\alpha = E_l + E_\upsilon + E_n$，这里 $\alpha = \{l\upsilon n\}$ 表示必须用来确定无相互作用系统的量子数的组合. 事实上，在两个子系统间存在一个相互作用，它由哈密顿量 $H^{(1)}$ 来描述. 现在总系统就由薛定谔方程来确定

$$(H_{\mathrm{C}} + H_{\mathrm{L}} + H^{(1)})\Psi = \mathrm{i}\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}. \tag{15}$$

令晶体中的第 i 个粒子(电子或离子)有电荷 q_i 和质量 m_i，它的位置矢量由 $\boldsymbol{r}_i$ 来表示，它的动量算符由 $\hat{\boldsymbol{p}}_i = -\mathrm{i}\hbar\nabla_i$ 给出. 由最小电磁耦合原理，相互作用哈密顿量 $H^{(1)}$ 获得

$$H^{(1)} = -\sum_i\frac{q_i}{m_i}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_i)\cdot\hat{\boldsymbol{p}}_i. \tag{16}$$

假若入射电磁场很弱，这个相互作用哈密顿量可以被认为是一个小扰动.

我们假定在初始时刻 $t = 0$，总系统处在一个本征态 $\Psi_\beta(\boldsymbol{r},\boldsymbol{s}) = \varphi_{l_0}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{s})\chi_{\upsilon_0}(\boldsymbol{s})|n_0\rangle$ 中，这里 l_0 表示电子基态，υ_0 表示无电磁场时的晶格振动态，$|n_0\rangle = |\{n_{\boldsymbol{k}\lambda}\}\rangle$ 表示入射光子态. 微扰 H_l 在 $t = 0^+$ 时被施加，它就引起总系统从初态 Ψ_β 跃迁到一系列本征态 Ψ_α 中. 因此方程(15)的一般解是这些本征态的线性叠加，即 $\Psi(t) = \sum_\alpha c_\alpha(t)\Psi_\alpha\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_\alpha t/\hbar}$. $|c_\alpha(t)|^2$ 是总系统在时刻 t 处由组合 α 所描述的态中的概率. 采用量子力学的微扰理论，下面计算 $H^{(1)}$ 所引起的跃迁概率. 到任意终态 γ 的 $(s+1)$ 阶跃迁振幅由下式来确定：

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}c^{(s+1)}_\gamma}{\mathrm{d}t} = \sum_\alpha c^{(s)}_\alpha\langle\gamma|H^{(1)}|\alpha\rangle\mathrm{e}^{\mathrm{i}(E_\gamma - E_\alpha)t/\hbar}, \tag{17}$$

这里 $s = 0, 1, 2, \cdots$，$c^{(0)}_\alpha = \delta_{\alpha\beta}$. 假如总系统的能谱是分离的，那么到一个唯一的终态 γ 的 $(s+1)$ 阶跃迁概率 $|c^{(s+1)}_\gamma|^2$ 就会是一个好物理量.

就像我们所假定的那样，总系统的能谱就是在电子系统的一个特定能量 E_l 附近的准连续光子谱. 跃迁不是出现在总系统的一个唯一本征态上，而是出现在一系列准连续本征态上，这些态的能量 E_γ 几乎等于初态能量 E_β. 在 $E_\gamma = E_\beta$ 附近每单位能量的总系统态密度就等于在波矢 $\boldsymbol{k}$ 方向附近每单位立体角和在能量 $E = \hbar\omega_{\boldsymbol{k}}$ 附近每单位能量的光子态密度. 光子的态密度由 $\rho(E,\Omega)$ 表示，这里立体角 Ω 指出了波矢 $\boldsymbol{k}$ 的方向. 为了取代 $|c^{(s+1)}_\gamma|^2$，需要引出每单位时间到一系列准连续本征态 γ 的 $(s+1)$ 阶跃迁概率，这个概率由下式来计算：

$$w^{(s+1)} = t^{-1}\int | c_{\gamma}^{(s+1)}(t) |^2 \rho(E,\Omega)\mathrm{d}E_{\gamma}. \quad (18)$$

$w^{(s+1)}$ 含有在($s+1$)个光子过程中光与物质相互作用的所有信息. $w^{(1)}$ 在描述红外光吸收的问题时是必需的,但是它能被忽略,因为入射光的频率远高于晶体的振动频率. $w^{(2)}$ 是处理光的拉曼散射的基础.

二阶微扰理论允许一个起源于 $H^{(1)}$ 的两光子间接跃迁过程.使用初始条件 $c_{\gamma}^{(s+1)}(0)=0$ 来求解方程(17),关于这个两光子过程的跃迁振幅就能获得

$$c_{\gamma}^{(2)}(t) = \sum_{\alpha\neq\beta}\frac{\langle\gamma | H^{(1)} | \alpha\rangle\langle\alpha | H^{(1)} | \beta\rangle}{E_{\beta}-E_{\alpha}} \times\left[\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}(E_{\gamma}-E_{\beta})t/\hbar}-1}{E_{\beta}-E_{\gamma}}-\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}(E_{\gamma}-E_{\alpha})t/\hbar}-1}{E_{\alpha}-E_{\gamma}}\right]. \quad (19)$$

与保持能量 $E_{\beta}=E_{\gamma}$ 守恒的第一项相比较,在分母中具有 $E_{\alpha}-E_{\gamma}$ 的方程(19)的第二项是可忽略的,这就称作为旋波近似.将方程(19)代入方程(18),由于对积分值的最大贡献来源于包围 $E_{\gamma}=E_{\beta}$ 的区间,我们求得了关于这个两光子过程的每单位时间的跃迁概率为

$$w^{(2)} = \frac{2\pi}{\hbar}\left|\sum_{\alpha\neq\beta}\frac{\langle\gamma | H^{(1)} | \alpha\rangle\langle\alpha | H^{(1)} | \beta\rangle}{E_{\beta}-E_{\alpha}}\right|^2 \times\rho(E,\Omega). \quad (20)$$

这里态 α 是一个中间态或虚态.态 α 与初态 β 相比差一个光子,终态 γ 与态 α 相比也差一个光子,结果终态与初态相比差两个光子.由于在被考虑的频率范围内,初态和终态间不存在电子跃迁,处在终态 Ψ_{γ} 中的晶体也还是处在电子的基态 l_0 中.然而,在初(终)态与中间态之间的电子跃迁是允许的.因此在中间态 Ψ_{α} 上,φ_l 表示了一个电子的激发态.在从初态跃迁到终态时能量是不守恒的,即 $E_{\beta}\neq E_{\alpha}$.

由方程(20)所给出的两光子跃迁的概率涉及到 $H^{(1)}$ 在两个态之间的矩阵元.为了处理这些矩阵元,在相互作用哈密顿量(16)中可以将离子与电子分离开来,并且写出

$$H^{(1)} = \frac{e}{m_e}\sum_{ji}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{x}_{ji})\cdot\hat{\boldsymbol{p}}_{ji} - \sum_{j}\frac{Z_l(\boldsymbol{r})e}{m_l}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{X}_j)\cdot\hat{\boldsymbol{P}}_j, \quad (21)$$

这里 $\hat{\boldsymbol{p}}_{ji}$ 表示与第 j 个离子成键的第 i 个电子的动量算符,$\hat{\boldsymbol{P}}_j$ 是第 j 个离子的动量算符. $Z_l(\boldsymbol{r})$ 是第 l 个基离子的净余电荷数,它依赖于所有电子的坐标,因为价电子参与了在原子间的化学成键.矢势 $\boldsymbol{A}$ 在一个原子和一个原胞的尺寸内的变化是可忽略的.因此可以用离子的平衡位置 $\boldsymbol{R}_j$ 来取代方程(21)中矢势 $\boldsymbol{A}$ 的宗量,这称作为偶极近似.由此 $H^{(1)}$ 变成

$$H^{(1)} = -\sum_{j}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{R}_j)\cdot\left[-\sum_{i}\frac{e}{m_e}\hat{\boldsymbol{p}}_{ji}+\frac{Z_l(\boldsymbol{r})e}{m_l}\hat{\boldsymbol{P}}_j\right], \quad (22)$$

这里对 i 的求和就是对与第 j 个离子成键的那些电子作的.

两光子跃迁的概率涉及到 $H^{(1)}$ 在两个态之间的矩阵元.假如使用方程(5),就可以获得一个电子的位置矢量的矩阵元和它的动量算符的矩阵元之间的一个普遍关系式[12]

$$\langle\varphi_{l'} | \hat{\boldsymbol{p}}_k | \varphi_l\rangle = m_{\mathrm{e}}\mathrm{i}\omega_{\boldsymbol{p}'_k n'_k,\boldsymbol{p}_k n_k}\langle\varphi_{l'} | \boldsymbol{r}_k | \varphi_l\rangle, \quad (23)$$

这里 $\omega_{\boldsymbol{p}'_k n'_k,\boldsymbol{p}_k n_k}=(\varepsilon_{\boldsymbol{p}'_k n'_k}-\varepsilon_{\boldsymbol{p}_k n_k})/\hbar$ 是玻尔跃迁频率,能量守恒要求 $\omega_{\boldsymbol{p}'_k n'_k,\boldsymbol{p}_k n_k}=\pm\omega_{\boldsymbol{k}}$.我们也能推导出一个离子的位移矢量的矩阵元和它的动量算符的矩阵元之间的一个普遍关系式

$$\langle\chi_{v'} | \hat{\boldsymbol{P}}_j | \chi_v\rangle = \pm\mathrm{i}\omega_k m_l\langle\chi_{v'} | \boldsymbol{s}_j | \chi_v\rangle. \quad (24)$$

在偶极近似下,对于晶体中的第 j 个原子可以写出

$$-\sum_{l}\frac{e}{m_e}\hat{\boldsymbol{p}}_{ji}+\frac{Z_l(\boldsymbol{r})e}{m_l}\hat{\boldsymbol{P}}_j = \pm\mathrm{i}\omega_{\mathrm{k}}\left[-e\sum_{i}\boldsymbol{r}_{ji}+Z_l(\boldsymbol{r})e\boldsymbol{s}_j\right],$$

这里正负号分别对应于一个光子的产生和湮没.上式中括号里的表达式表示了第 j 个原子的偶极矩算符.可以比较容易的引出第 j 个原子的电子的偶极矩算符为 $\boldsymbol{m}_j=-e\sum_i\boldsymbol{r}_{ji}$ 和离子的偶极矩算符为 $\boldsymbol{M}_j=Z_l(\boldsymbol{r})e\boldsymbol{s}_j$.将方程(12)代入方程(22)并使用关系式 $\boldsymbol{E}=-\partial\boldsymbol{A}/\partial t$,$H^{(1)}$ 就化简成

$$H^{(1)} = -\sum_{j}\boldsymbol{E}(\boldsymbol{R}_j)\cdot(\boldsymbol{m}_j+\boldsymbol{M}_j), \quad (25)$$

这里电场 $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{R}_j)$ 为

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{R}_j) = -\sum_{k\lambda}i\left(\frac{\hbar\omega_{\boldsymbol{k}}}{2V\varepsilon_0\varepsilon}\right)^{1/2}\left(-a_{k\lambda}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_j}+a_{k\lambda}^{\dagger}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_j}\right)\boldsymbol{e}_{k\lambda}. \quad (26)$$

方程(25)告诉我们,光与晶体的相互作用哈密顿量由光子-电子和光子-声子相互作用组成.

4. 拉曼散射的哈密顿量

拉曼散射对应于偶极近似下由方程(25)所给出的相互作用哈密顿量 $H^{(1)}$ 引起的两光子间接跃迁.一个正的两光子过程涉及到一个入射光子的湮没,然后一个散射光子产生.我们已经把系统的初态标

记为$|\beta\rangle=|t_0\rangle|\upsilon_0\rangle|n_0\rangle$. 对于光的自发拉曼散射，系统的初态应该不含有被散射的光子. 对于一个准单色入射光来讲，这个要求自然地被满足了. 仅只当系统的终态具有形式$|\gamma\rangle=|t_0\rangle|\upsilon'\rangle|n'\rangle$时，这里$|n'\rangle=|n_{k\lambda}-1,n_{k'\lambda'}+1,\cdots\rangle$表示了在系统终态中光子的本征态且$k\lambda$和$k'\lambda'$分别表示入射光子和散射光子的模式，方程(20)中的跃迁概率才不为零. 所有的入射光子近似地有着同一频率ω.

终态可以通过从初态到一个中间态的跃迁来达到:1)湮没算子$a_{k\lambda}$作用在初态$|\beta\rangle$上就产生了中间态$|\alpha\rangle=|l\rangle|\upsilon\rangle|n\rangle$，这里$|n\rangle=|n_{k\lambda}-1,n_{k'\lambda'},\cdots\rangle$. 初态和中间态之间的能量差为

$E_\beta-E_\alpha=E_{t_0}-E_l+E_{\upsilon_0}-E_\upsilon\approx-\hbar(\omega_{l0}-\omega)$，这里$\omega_{l0}=(E_l-E_{t_0})/\hbar$是电子的跃迁频率，由于$|E_\upsilon-E_{\upsilon_0}|\ll\hbar(\omega_{l0}-\omega)$，振动的能量差被忽略了；2)接着产生算子$a^\dagger_{k'\lambda'}$作用在中间态$|\alpha\rangle$上导致了终态$|\gamma\rangle$. 在另一方面，我们必须考虑一个逆两光子过程，它由一个入射光子的产生然后一个散射光子的湮没组成. 因为系统的初态$|\beta\rangle=|l_0\rangle|\upsilon_0\rangle|n_0\rangle$不含被散射的光子，逆两光子过程对方程(20)中的跃迁概率的贡献是零. 尽管如此，逆两光子过程对下面将要引出的晶体的拉曼极化率作出了贡献. 在逆两光子过程中，产生算子$a^\dagger_{k'\lambda'}$对初态$|\beta\rangle$的作用就产生了一个中间态$|\alpha\rangle=|l\rangle|\upsilon\rangle|n\rangle$，这里$|n\rangle=|n_{k\lambda}+1,n_{k'\lambda'},\cdots\rangle$. 初态和中间态之间的能量差就为$E_\beta-E_\alpha\approx-\hbar(\omega_{l0}+\omega)$.

按照上面的分析，在方程(20)中的二阶微扰矩阵元就计算如下：

$$\sum_{\alpha\neq\beta}\frac{\langle\gamma|H^{(1)}|\alpha\rangle\langle\alpha|H^{(1)}|\beta\rangle}{E_\beta-E_\alpha}=\langle n'|\langle\upsilon'|H_{2p}|\upsilon_0\rangle|n_0\rangle,\qquad(27)$$

这里已经引出了两光子间接跃迁的相互作用哈密顿量H_{2p}，它被定义为

$$H_{2p}=-\sum_{j,j'}\sum_\alpha\frac{2\omega_{l0}\langle l_0|\boldsymbol{E}(\boldsymbol{R}_j)\cdot(\boldsymbol{m}_j+\boldsymbol{M}_j)|\alpha\rangle\langle\alpha|\boldsymbol{E}(\boldsymbol{R}_{j'})\cdot(\boldsymbol{m}_{j'}+\boldsymbol{M}_{j'})|l_0\rangle}{\hbar(\omega_{l0}^2-\omega^2)}.\qquad(28)$$

这里并矢$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{R}_j)\boldsymbol{E}(\boldsymbol{R}_{j'})$仅含有$a^\dagger_{k'\lambda'}a_{k\lambda}$和$a_{k'\lambda'}a^\dagger_{k\lambda}$项. 在对中间态$|\alpha\rangle$求和时，使用了关于振动本征态$\upsilon$和光子本征态$n$的封闭关系

$$\sum_\upsilon|\upsilon\rangle\langle\upsilon|=1,\sum_n|n\rangle\langle n|=1.\qquad(29)$$

结果相互作用哈密顿量H_{2p}能被计算成标准形式

$$H_{2p}=-\frac{1}{2}\sum_{j,j'}\boldsymbol{P}_{jj'}(\omega,\boldsymbol{s}):\boldsymbol{E}(\boldsymbol{R}_j)\boldsymbol{E}(\boldsymbol{R}_{j'}),\qquad(30)$$

这里$\boldsymbol{P}_{jj'}(\omega,\boldsymbol{s})$就是由于电磁场中价电子的虚跃迁所引起的拉曼极化率张量. $\boldsymbol{P}_{jj'}(\omega,\boldsymbol{s})$说明了通过价电子在第$j$个原子和第$j'$个原子之间的成键并且含有由相互作用离子构成的晶格的所有信息. 当$j'=j$时，拉曼极化率$\boldsymbol{P}_{jj'}(\omega,\boldsymbol{s})$就化简成原子极化率. 下面只考虑原子$j=nl$和最近邻的原子$j'=nl'$之间的成键. 换句话说，我们只考虑同一元胞中原子间的成键.

拉曼极化率张量被定义为

$$\boldsymbol{P}_{jj'}(\omega,\boldsymbol{s})=\frac{4}{\hbar}\sum_l\frac{\omega_{l0}\langle l_0|(\boldsymbol{m}_j+\boldsymbol{M}_j)|l\rangle\langle l|(\boldsymbol{m}_{j'}+\boldsymbol{M}_{j'})|l_0\rangle}{\omega_{l0}^2-\omega^2}\qquad(31)$$

拉曼极化率张量起源于一个简单的物理机理:在电磁场的影响下，一个原子的电子壳的荷心相对于它的原子核的荷心发生了移动，因此一个电偶极矩$\boldsymbol{P}_{jj'}(\omega,\boldsymbol{s})\cdot\boldsymbol{E}(\boldsymbol{R}_j)$在这个原子中被诱导了，它通过电场$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{R}_{j'})$与第$j'$个原子相互作用.

4.1. 光被非极性模的拉曼散射

众所周知，非极性模不携带离子的偶极矩$\boldsymbol{M}_j$. 非极性模的散射是由于方程(31)中的电子的偶极矩$\boldsymbol{m}_j$所引起的，结果方程(31)中的离子的偶极矩$\boldsymbol{M}_j$可以被忽略. 在这种情形下的$\boldsymbol{P}_{jj'}(\omega,\boldsymbol{s})$被给出

$$\boldsymbol{P}_{jj'}(\omega,\boldsymbol{s})=\frac{4}{\hbar}\sum_l\frac{\omega_{l0}\langle l_0|\boldsymbol{m}_j|l\rangle\langle l|\boldsymbol{m}_{j'}|l_0\rangle}{\omega_{l0}^2-\omega^2}.\qquad(32)$$

在电子态l'和l之间第j个原子的电子的偶极矩算子的矩阵元可显明地表示为

$$\langle l'|\boldsymbol{m}_j|l\rangle=\int\varphi^*_{l'}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{s})(-e\sum_i\boldsymbol{r}_{ji})\varphi_l(\boldsymbol{r},\boldsymbol{s})\mathrm{d}\boldsymbol{r}.\qquad(33)$$

像所显示的的那样，价电子的波函数依赖于离子的坐标. 由此矩阵元$\langle l'|\boldsymbol{m}_j|l\rangle$依赖于离子的坐标$\boldsymbol{s}$，极化率$\boldsymbol{P}_{jj'}(\omega,\boldsymbol{s})$也是如此. 由于声学模不参与拉曼

散射，在这里离子的位移 s 表示光学振动.

极化率 $P_{jj'}(\omega,s)$ 能展开成 s 的幂级数

$$P_{jj'}(s)=P_{ll'}(0)+\delta_1 P_{jj'}(s),\tag{34}$$

$$\delta_1 P_{jj'}(s)=N^{-1/2}\sum_{j_1}B_{jj'j_1}\cdot s_{j_1}+\frac{1}{2}\sum_{j_1j_2}s_{j_1}\cdot B_{jj'j_1j_2}\cdot s_{j_2}+\cdots.\tag{35}$$

这里 $P_{ll'}(0)$ 是在晶格平衡构型中的拉曼极化率. $\delta_1 P_{jj'}(s)$ 是由于电子波函数的畸变所引起的拉曼极化率 $P_{jj'}(s)$ 的改变，$B_{jj'j_1}$ 和 $B_{jj'j_1j_2}$ 是在离子的平衡位置处所计算的三阶和四阶张量. 在方程(35)中，一阶项导致了单声子的拉曼散射，二阶项导致了二声子的拉曼散射. 我们只保留第一项. 由于平移对称性，展开系数 B_{nl,nl',n_1l_1} 只是相对元胞指标 $n_2=n_1-n$ 的函数，即 $B_{nl,nl',n_1l_1}=B_{ll'l_1}(n_2)$. 当方程(7)中正则模的指标 J 表示一个光学支，而离子的位移 s_j 又由方程(7)给出时，$\delta_1 P_{jj'}(s)$ 能被重写为

$$\delta_1 P_{nl,nl'}(s)=N^{-1}\sum_{qJ}T_{1,ll'}(J,q)Q_J(q)\mathrm{e}^{\mathrm{i}q\cdot R_n},$$

$$T_{1,ll'}(J,q)=\sum_{n_2l_1}m_{l_1}^{-1/2}B_{ll'l_1}(n_2)\cdot e_{l_1}(qJ)\mathrm{e}^{\mathrm{i}q\cdot R_{n_2}},\tag{36}$$

这里 $R_{n_2}=R_{n_1}-R_n$. 为方便起见，引出一个量 $T_1(J,q)=\sum_{ll'}T_{1,ll'}(J,q)$，它就是拉曼张量的电子分量.

4.2. 光被极性模的拉曼散射

存在着两种机理导致光被极性模的拉曼散射. 采用数学术语，第一种机理就是由不含 M_j 的相互作用哈密顿量(25)所引起，因此在 4.1 节所发展的理论也适用于光被极性模的拉曼散射的第一种机理. 在物理上，第一种机理起源于晶体电子与晶格振动的耦合，通过依赖于离子位移的电子波函数的畸变，这种耦合转移到了极化率理论中. 现在需要建立一个量子理论去解释光被极性模的拉曼散射的第二种机理. 这个理论的出发点就是当考虑晶格的极性振动时，晶体的电子就在晶格的一个平衡构型中运动. 因此，使用不依赖于离子位移的电子波函数，即 $\varphi_l(r,0)$. 由于极性模携带着电偶极矩，它就由离子的偶极矩 M_j 来表征，现在在方程(31)中应该只保留一个离子的偶极矩 M_j 和一个电子的偶极矩 $m_{j'}$. 利用这个方法，就推导了由极性模的电偶极矩所引起的拉曼极化率上的一个附加改变

$$\delta_2 P_{jj'}(s)=\frac{8}{\hbar}\sum_l\frac{\omega_{l0}\langle l_0\mid M_j\mid l\rangle\langle l\mid m_{j'}\mid l_0\rangle}{\omega_{l0}^2-\omega^2}.\tag{37}$$

然后，理论的发展就平行于在 4.1 节中所建立的表述. 在方程(37)中，使用表达式 $M_j=Z_l(r)es_j$ 和 s_j 的表达式(7)，我们也能将 $\delta_2 P_{jj'}(s)$ 计算成像方程(36)那样的形式：

$$\delta_2 P_{nl,nl'}(s)=N^{-1}\sum_{qJ}T_{2,ll'}(J,q)Q_J(q)\mathrm{e}^{\mathrm{i}q\cdot R_n},\tag{38}$$

$$T_2(J,q)=\sum_{ll'}T_{2,ll'}(J,q)=8\sqrt{N}eZ_J\xi_J(q)m_J/\hbar\omega.\tag{39}$$

这里 $\xi_J(q)$ 是光学模 $Q_J(q)$ 的一个单位偏振矢量，Z_J 就是由下式所定义的第 J 个光学模的有效电荷数：

$$Z_l\xi_J(q)m_J=\sum_{ll'}\frac{Z'_le_l(qJ)m_{l'}}{\sqrt{m_l}},\tag{40}$$

$$m_{l'}=\sum_l\frac{\omega\omega_{l0}\langle l\mid m_{j'}\mid l_0\rangle}{\omega_{l0}^2-\omega^2}.$$

在解耦近似下，我们已经引出了第 l 个基离子的有效电荷数 $Z'_l=\langle l_0\mid Z_l\mid l_0\rangle$，由于平移不变性，$m_{l'}$ 不依赖于元胞指标 n'. 在方程(40)中还引出了联系着第 J 个模的矢量 m_J. 采用这种方式所定义的有效电荷数 Z_J 对所有的非极性模都是零. $T_2(J,q)$ 是拉曼张量的离子分量.

携带着电偶极矩的极性模在晶体中产生了一个宏观电场，这个电场修正了晶体的拉曼极化率并由此产生了一个极化率增量 $\delta_2 P_{jj'}(s)$，这就是线性电光效应或者是泡克耳斯效应. 因此拉曼散射的第二个机理起源于极性模的宏观电场所产生的线性电光效应.

4.3. 普遍情形

上面的两小节能结合成一个普遍情形，这时拉曼激活模可以是非极性模或极性模. 在第 j 个原子和第 j' 个原子之间的拉曼极化率上，由晶格的光学振动所引起的总改变就表示为

$$\delta P_{jj'}(s)=\delta_1 P_{jj'}(s)+\delta_2 P_{jj'}(s),$$

这里对于非极性模来讲第二项是不存在的. 为了方便起见，第 n 个元胞的拉曼极化率的总改变可以写为

$$\delta\boldsymbol{P}_n(\boldsymbol{s}) = \sum_{ll'}\delta\boldsymbol{P}_{nl,nl'}(\boldsymbol{s})$$
$$= N^{-1}\sum_{qJ}\boldsymbol{T}(J,\boldsymbol{q})Q_J(\boldsymbol{q})\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_n}, \quad (41)$$

这里 $\boldsymbol{T}(J,\boldsymbol{q}) = \boldsymbol{T}_1(J,\boldsymbol{q}) + \boldsymbol{T}_2(J,\boldsymbol{q})$是总拉曼张量.拉曼散射的哈密顿量被定义为

$$H_{\mathrm{R}} = -\frac{1}{2}\sum_{j,j'}{}'\delta\boldsymbol{P}_{jj'}(\boldsymbol{s}) : \boldsymbol{E}(\boldsymbol{R}_j)\boldsymbol{E}(\boldsymbol{R}_{j'}), \quad (42)$$

这里求和符号上的撇号表示 $j = nl$ 和$j' = nl'$.

我们可以用直接晶格矢量 $\boldsymbol{R}_n$ 来取代方程(42)中电场 $\boldsymbol{E}$ 的宗量.当把方程(41)代入到方程(42)并使用 $Q_J(\boldsymbol{q})$的表达式(8)和 $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{R}_n)$的表达式(26),拉曼散射的哈密顿量 H_{R} 被二次量子化为

$$H_{\mathrm{R}} = \sum_{qJ}\sum_{k\lambda,\lambda'}V_{qJ}(\boldsymbol{k}\lambda,\lambda')(a^+_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q},\lambda'}a_{\boldsymbol{k}\lambda} + a^+_{\boldsymbol{k}\lambda}a_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q},\lambda'})(b_{\boldsymbol{q}J} + b^+_{-\boldsymbol{q},J}), \quad (43)$$

$$V_{qJ}(\boldsymbol{k}\lambda,\lambda') = \left[\frac{\hbar\omega_{\boldsymbol{k}\mp\boldsymbol{q}}\omega_{\boldsymbol{k}}}{2\omega_J(\boldsymbol{q})\varepsilon(\boldsymbol{k}\mp\boldsymbol{q})\varepsilon(\boldsymbol{k})}\right]^{1/2} \times\left(\frac{\hbar}{4V\varepsilon_0}\right)\boldsymbol{T}(j,\boldsymbol{q}) : \boldsymbol{e}_{\boldsymbol{k}\mp\boldsymbol{q},\lambda'}\boldsymbol{e}_{\boldsymbol{k}\lambda}. \quad (44)$$

这里 $\omega_{\boldsymbol{k}\mp\boldsymbol{q}} = \omega_{\boldsymbol{k}} \mp \omega_J(\boldsymbol{q})$,负号和正号分别表示斯托克斯和反斯托克斯散射事件.方程(43)所给出的哈密顿量 H_{R} 描述了入射光子受到一个光学声子散射的正过程及相联系的反过程.由于入射光是一个准单色场,必须对所有的模式 $k\lambda$ 和 qJ 求和.注意,被散射光子的偏振指标 λ' 可以不同于入射光子的偏振指标λ.

5.光的拉曼散射强度

由方程(20)所给出的两光子过程每单位时间的跃迁概率包含了在这个两光子过程中光与物质相互作用的所有信息.将方程(27)代入到方程(20),就得到了跃迁概率的一个显明表达式

$$w^{(2)} = \frac{2\pi}{\hbar}\left|\langle n'|\langle\upsilon'|H_{2p}|\upsilon_0\rangle|n_0\rangle\right|^2\rho(E,\Omega). \quad (45)$$

在这一节将使用方程(45)来计算光的拉曼散射强度.为了这个目的,方程(45)中的哈密顿量 H_{2p} 要被方程(43)所给出的拉曼散射的哈密顿量 H_{R} 来取代.方程(45)中的态$|\upsilon_0\rangle$是由方程(10)所给出的一个纯多模数态,因此它远离热平衡.然而,在总系统作跃迁之前晶体是处在由某个温度 T 所表征的一个热平衡态中.处在热平衡中的晶体必须以一个确定的概率占据每一个本征态$|\upsilon_0\rangle$.在这些本征态中的概率分布服从玻尔兹曼定律

$$\rho(\upsilon_0) = \frac{\exp(-E_{\upsilon_0}/k_{\mathrm{B}}T)}{\mathrm{Tr}\,\exp(-H^*_{\mathrm{ion}}/k_{\mathrm{B}}T)}, \quad (46)$$

这里 k_{B} 是玻尔兹曼常数,Tr 表示求迹,H^*_{ion}和 E_{υ_0} 分别由方程(9)和(11)给出.假如用权重因子 $\rho(\upsilon_0)$对所有的初态$|\upsilon_0\rangle$求热平均,那么方程(45)就变成

$$w_{\mathrm{R}} = \frac{2\pi}{\hbar}\sum_{\upsilon_0}\rho(\upsilon_0)\left|\langle n'|\langle\upsilon'|H_{\mathrm{R}}|\upsilon_0\rangle|n_0\rangle\right|^2 \times\rho(E,\Omega). \quad (47)$$

在下面,ε_1 和 ε_2 分别表示在入射频率 $\omega_{\boldsymbol{k}}$ 和散射频率 $\omega_{\boldsymbol{k}'}$ 处晶体的相对介电常数.$\boldsymbol{k}'$和 $\omega_2 = c|\boldsymbol{k}'|/\sqrt{\varepsilon_2}$ 表示被散射光子的波矢和频率.w_{R} 表示一个入射光子每单位时间进入到方向 $\boldsymbol{k}'$周围的单位立体角中的拉曼散射概率.使用关系 $E = \hbar\omega_2$,获得了在方向 $\boldsymbol{k}'$周围每单位立体角和在能量 E 周围每单位能量的态密度$\rho(E,\Omega)$:

$$\rho(E,\Omega) = (V/8\pi^3c^3\hbar)\varepsilon_2^{3/2}\omega_2^2. \quad (48)$$

由方程(43)给出的拉曼散射的哈密顿量描述了一个准单色入射光的所有可能的散射事件.为方便起见,考虑一个特定的散射构型,这个构型中一个入射平面光波具有偏振指标 λ 并沿着波矢 $\boldsymbol{k}$ 传播,一个散射光学振动波具有支指标 J 并沿着波矢 $\boldsymbol{q}$ 传播,因此被散射光就具有偏振指标 λ'并沿着波矢 $\boldsymbol{k}' = \boldsymbol{k}\mp\boldsymbol{q}$ 传播.与这个散射构型相一致,就可以去掉方程(43)中的求和并获得关于这样一个特定拉曼散射事件的哈密顿量为

$$H_{\mathrm{R}} = V_{qJ}(\boldsymbol{k}\lambda,\lambda')(a^+_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q},\lambda'}a_{\boldsymbol{k}\lambda} + a^+_{\boldsymbol{k}\lambda}a_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q},\lambda'})(b_{\boldsymbol{q}J} + b^+_{-\boldsymbol{q},J}), \quad (49)$$

这里方程(44)就化简为

$$V_{qJ}(\boldsymbol{k}\lambda,\lambda') = \left[\frac{\hbar\omega_{\boldsymbol{k}\mp\boldsymbol{q}}\omega_{\boldsymbol{k}}}{2\omega_J(\boldsymbol{q})\varepsilon_2\varepsilon_1}\right]^{1/2}\left(\frac{\hbar}{4V\varepsilon_0}\right) \times\boldsymbol{T}(j,\boldsymbol{q}) : \boldsymbol{e}_{\boldsymbol{k}\mp\boldsymbol{q},\lambda'}\boldsymbol{e}_{\boldsymbol{k}\lambda}. \quad (50)$$

由于已经把入射激光理想化为一个单模激光,光场的哈密顿量的对应本征态就写为

$$|n_0\rangle = |n_{k\lambda}\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_{k\lambda}!}}(a^+_{k\lambda})^{n_{k\lambda}}|0\rangle, \quad (51)$$

这里光子数 $n_{k\lambda}\gg 1$.很明显光子的初态不含有被散射的光子,以至于 $a_{k'\lambda'}|n_0\rangle = 0$.在总系统跃迁之后,光子的本征态被确定为$|n'\rangle = a^\dagger_{k'\lambda'}|n_{k\lambda}-1\rangle$.总系统初态中的声子的本征态被写成为$|\upsilon_0\rangle = |\upsilon_{qJ},\upsilon_{q'J'},\cdots\rangle$,它仍由方程(10)给出.在总系统作了跃迁之后,

声子的本征态取形式$|\upsilon'\rangle = |\upsilon_{qJ} \pm 1, \upsilon_{q'J'}, \cdots\rangle$,这里正号和负号分别表示斯托克斯散射和反斯托克斯散射事件.

使用(47)式及随后的表达式,计算了入射光子每单位时间进入到在方向 k' 周围一个无穷小立体角 $\mathrm{d}\Omega$ 中的拉曼散射概率

$$w_{\mathrm{R}}\mathrm{d}\Omega = \frac{\sqrt{\varepsilon_2}\,\omega_2^3}{128\pi^2 c^4 \sqrt{\varepsilon_1}\,\varepsilon_0^2\,\omega_J(\boldsymbol{q})} \left| \boldsymbol{T}(J,\boldsymbol{q}) \vdots \boldsymbol{e}_{k\mp q,\lambda'} \boldsymbol{e}_{k\lambda} \right|^2 I_0 \mathrm{d}\Omega \begin{cases} \bar{\upsilon}_{qJ} + 1 & \text{对于一个斯托克斯线,} \\ \bar{\upsilon}_{qJ} & \text{对于一个反斯托克斯线.} \end{cases} \tag{52}$$

被拉曼散射的光子有着频率 $\omega_2 = \omega_k \mp \omega_J(\boldsymbol{q})$,这里负号和正号分别表示斯托克斯线和反斯托克斯线. $\bar{\upsilon}_{qJ}$是在一个激活的光学模 $\boldsymbol{q}_J$ 中声子数 υ_{qJ} 的平均值,它由下式定义:

$$\bar{\upsilon}_{qJ} = \frac{1}{\exp[\hbar\omega_J(\boldsymbol{q})/k_{\mathrm{B}}T] - 1}. \tag{53}$$

由下式引出入射平面波的强度:

$$I_0 = \frac{n_{k\lambda}\hbar\omega_k}{V}\frac{c}{\sqrt{\varepsilon_1}}. \tag{54}$$

联系着一个激活模的拉曼张量 $\boldsymbol{T}(J,\boldsymbol{q})$就表征了一个晶体散射入射光的能力,因此它完全由晶体的性质来决定.

人们通常在离晶体一个大的距离 R 处观察光的拉曼散射强度 $I(\omega_2)$. 由方程(52)给出的 $w_{\mathrm{R}}\mathrm{d}\Omega$ 表示了光子每单位时间被拉曼散射到方向 k' 周围的一个无穷小立体角 $\mathrm{d}\Omega$ 中的数目. 用 $\hbar\omega_2$ 乘方程(52),得到了 $I(\omega_2)R^2\mathrm{d}\Omega = \hbar\omega_2 w_{\mathrm{R}}\mathrm{d}\Omega$. $I(\omega_2)R^2\mathrm{d}\Omega$ 表示每秒内光被拉曼散射到方向 k' 周围的一个立体角 $\mathrm{d}\Omega$ 中的能量:

$$I(\omega_2)R^2\mathrm{d}\Omega = \frac{\sqrt{\varepsilon_2}\,\hbar\omega_2^4}{128\pi^2 c^4 \sqrt{\varepsilon_1}\,\varepsilon_0^2\,\omega_J(\boldsymbol{q})} \left| \boldsymbol{T}(J,\boldsymbol{q}) \vdots \boldsymbol{e}_{k\mp q,\lambda'} \boldsymbol{e}_{k\lambda} \right|^2 I_0 \mathrm{d}\Omega \begin{cases} \bar{\upsilon}_{qJ} + 1 & \text{对于一个斯托克斯线,} \\ \bar{\upsilon}_{qJ} & \text{对于一个反斯托克斯线.} \end{cases} \tag{55}$$

由于约化普朗克常数 $\hbar$ 出现在上一表达式中,光的拉曼散射是一个量子效应. 方程(55)显示了光强度 $I(\omega_2)$的距离依赖性是一个平方反比定律. 强度 $I(\omega_2)$对应于在方向 $\boldsymbol{e}_{k\mp q,\lambda'}$ 上被分析的散射光,而这个散射光又是由在 $\boldsymbol{e}_{k\lambda}$ 方向上偏振的一个入射辐射所诱导的. 具有频率 $\omega_2 = \omega_k - \omega_J(\boldsymbol{q})$的一个斯托克斯线的强度 $I(\omega_k - \omega_J)$就联系着在拉曼散射中一个光学声子的产生. 具有频率 $\omega_2 = \omega_k + \omega_J(\boldsymbol{q})$的一个反斯托克斯线的强度就联系着在拉曼散射中一个光学声子的湮没. $I(\omega_k - \omega_J)$的温度依赖性不同于 $I(\omega_k + \omega_J)$的温度依赖性. 通过考虑平均声子数 $\bar{\upsilon}_{qJ}$ 的表达式(53),可以得到

$$\frac{I(\omega_k - \omega_J)}{I(\omega_k + \omega_J)} = \frac{n(\omega_k - \omega_J)}{n(\omega_k + \omega_J)}\left[\frac{\omega_k - \omega_J(\boldsymbol{q})}{\omega_k + \omega_J(\boldsymbol{q})}\right]^4 \times \exp[\hbar\omega_J(\boldsymbol{q})/k_{\mathrm{B}}T], \tag{56}$$

这里 $n(\omega_2) = \sqrt{\varepsilon(\omega_2)}$. 方程(56)给出了对于一个确定温度的斯托克斯线和反斯托克斯线的强度比值. $I(\omega_k - \omega_J)/I(\omega_k + \omega_J)$随温度的变化已经在实验中被验证[13].

考察光被极性模的拉曼散射谱是十分有意义的. 携带电偶极矩的极性模产生了一个晶格极化强度,这个极化强度又产生了一个宏观电场. 对于立方对称群来讲,极性矢量表示是三重简并的. 在立方晶体中的宏观场的效应就是解除极性模的群论简并性,结果产生了一个非简并的纵向振动,比起二重简并的横向振动,这个纵向振动位于一个较高的频率处. 这些模就因此在拉曼谱上产生了两个截然不同的峰. 最简单的立方压电晶体就拥有像 GaP 样的闪锌矿结构,它有一个三重极性模. 事实上,人们已经观察到在闪锌矿对称晶体中极性模散射的这种明显异常性质.

6. 讨 论

拉曼散射的早期理论有下面的缺点:1)理论本身是半经典的;2)不存在统一的理论框架去描述光被非极性模和纵、横光学模的拉曼散射;3)三阶微扰理论被使用了;4)理论依赖于电子-晶格相互作用的具体模型. 相比之下,我们的理论有下面的优点:1)

提出了光被压电晶体拉曼散射的一个量子场论；2）建立了一个统一的理论框架去描述光被非极性模和纵、横光学模的拉曼散射；3）使用了二阶微扰理论；4）我们的理论不依赖于电子-晶格相互作用的任何具体模型，因此具有普遍性．现在解释为什么我们的理论比起半经典理论会如此的简单．在半经典理论中，光与晶体的相互作用仅只是一个光子-电子的相互作用，但存在着一个电子-声子的相互作用，结果拉曼散射是一个三光子过程：在第一个过程中，一个入射光子产生了一个虚的电子-空穴对；在第二个过程中，电子（或空穴）发射或吸收了一个声子；在第三个过程中，电子-空穴对的复合就产生了一个被散射的光子．因此晶体中的拉曼散射过程是由光子和声子所诱导的三电子跃迁来表示的，它就要求使用三阶微扰理论．在我们的理论中，光与晶体相互作用的哈密顿量由光子-电子和光子-声子相互作用所组成，但是不存在着电子-声子相互作用，结果拉曼散射是一个两光子过程：在第一个过程中，一个入射光子产生了一个虚的电子-空穴对并发射或吸收了一个声子；在第二个过程中，电子-空穴对的复合就产生了一个被散射的光子．因此晶体中的拉曼散射过程是由光子和声子所诱导的两电子跃迁来表示的，它要求仅只使用二阶微扰理论．通过比较，我们的理论拥有一个清楚的物理图像和严密的系统性．

人们感兴趣的被散射辐射的性质是频率、偏振和强度[14]．频率的确定依赖于入射激光的频率和拉曼激活模的频率．本文中大部分详述的工作都涉及到被散射光的强度，然而我们没有涉及到被散射光的偏振．一般地讲，被散射光的偏振不同于入射光的偏振．被散射光的偏振方向从理论上讲是非常难以确定的，我们的讨论也没有涉及到压电晶体的类型．我们的理论适用于各向同性的压电晶体，对于单轴和双轴压电晶体要做一些修正．单轴和双轴晶体是双折射晶体．当一束偏振光在一个双折射晶体中的任意方向上传播，它就会分裂成两个相互垂直的偏振分量，分别具有不同的速度．这也适用于被散射光．在双轴晶体中基本的极性模在群论上都是非简并的，宏观电场就不能产生任何附加的模分裂．

总起来讲，我们已经建立了光被压电晶体拉曼散射的普遍量子理论．我们的理论能产生光被横极性模拉曼散射的一个附加机理，它起源于横极性模的电光效应．我们已经发展了一个统一的理论框架去描述光被非极性模和纵、横光学模的拉曼散射．

[1] Lu G W *et al* 2002 *Acta Phys*. *Sin*. **51** 424 (in Chinese) [卢贵武等 2002 物理学报 **51** 424]

[2] Cai W Y *et al* 2003 *Acta Phys*. *Sin*. **52** 2923 (in Chinese) [蔡炜颖等 2003 物理学报 **52** 2923]

[3] For a review see：1984 *Light Scattering in Solids*, edited by Cardona M and Güntherodt G (Berlin：Springer-Verlag) Vol. 4, and Vol. 1–3 previously

[4] Hayes W and Loudon R 1978 *Scattering of Light by Crystals* (New York：Wiley) Chap. 4

[5] Poulet H and Mathieu J P 1976 *Vibration Spectra and Symmetry of Crystals* (New York：Gordon and Breach) Chap. 8

[6] Maradudin A A, Montroll E W, Weiss G H and Ipatova I P 1963 *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation* (New York：Academic Press) Chap. VI, Sec. 6

[7] Mills D L and Burstein E 1974 *Rep*. *Prog*. *Phys*. **37** 817

[8] Cheng Z 2002 *Phys*. *Lett*. A **298** 29

[9] Cheng Z 2002 *Phys*. *Rev*. B **66** 165101

[10] Born M and Huang K 1954 *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford：Clarendon Press)

[11] Huang K 1951 *Proc*. *R*. *Soc*. A **208** 352

[12] Cohen-Tannoudji C, Diu B and Laloë F 1977 *Quantum mechanics* (New York：Wiley) Vol. II, p. 1310

[13] Stekhanov A and Chisler E 1962 *Soviet Phys*.—*Solid State* **3** 2549

[14] Yue G M *et al* 2004 *Acta Phys*. *Sin*. **53** 1552 (in Chinese) [岳古明等 2004 物理学报 **53** 1552]

Unified quantum field theory of Raman scattering of light in piezoelectric crystals *

Cheng Ze

(*Department of Physics*, *Huazhong University of Science and Technology*, *Wuhan* 430074, *China*)

(Received 21 April 2004; revised manuscript received 20 April 2005)

Abstract

Although the classical and quantum theories of Raman scattering of light by optical phonons have been well established, the papers genarally emphasized on some particular aspects of the scattering. For this reason, we need to develop a general quantum theory of Raman scattering, taking account of both nonpolar and polar modes. In our quantum theory, Raman scattering of light by longitudinal and transverse polar modes can be described within a unified theoretical framework.

Keywords: Raman scattering, phonons, quantum field theory

PACC: 7830, 6320

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 19847004, 10474025).