

論高阶輻射过程 Raman 效应及其 在光譜学中的应用*

李 蔭 远

(中国科学院)

提 要

在 laser 光束的高强度电磁辐射場内,可以观察到物质从光束吸收二个光子,同时放出一个光子,并产生能級跃迁的效应。这是一个与通常的 Raman 散射相类比的高阶辐射过程。本文中提出了理論分析并得出这样的結論:使用能量流密度为 $0.1\text{MW}/\text{cm}^2$ 的 laser 光束即可方便地通过这一效应来观测分子或晶体的振動譜。由于其选择定則有异于紅外吸收和通常的 Raman 效应的选择定則,因而提供了一个新的光譜学实验方法。同时还指出了实现三光子 Raman 效应激射現象的可能性。

一、

作为相干的、单色的高强度光源, laser 已成为基本研究工作中的一种前所未有的工具^[1]。自从用上了它,在最近的一年多当中已經出現了不少有意义的成果。例如,初次观察到一系列光的非綫性現象:倍頻^[2],和頻^[3],……,等效应。在过去,这些都是只能在无綫电电子学的波段内实现。通过量子辐射理論来考查,它們都是三光子辐射过程或称三阶辐射过程。在 Armstrong 等人^[4]的論文中,已經具体地写出相应的理論公式。在一般条件下,高阶辐射过程出現的几率很小;然而, laser 光束中强度极高的光子場使高阶的(至少是三阶的)辐射过程并不难于实现。物质在包含頻率 ω_1 和 ω_2 的高强度的光子場内吸收了 ω_1 的和 ω_2 的光子各一个,同时放出一个 $\omega_3(=\omega_1 + \omega_2)$ 的光子,产生和頻效应。或吸收一个 ω_1 的光子,放出一个 ω_2 的光子,同时又放出一个 $\omega_4(=\omega_1 - \omega_2, \omega_1 > \omega_2)$ 的光子,产生差頻效应。这里物质的始态和終态相同,在理論公式中出現二个虛的中間态。类似的三光子过程,其 $\omega_3 \neq \omega_1 + \omega_2$, 或 $\omega_4 \neq \omega_1 - \omega_2$, 同时物质的終态与始态不同者,一直还没有人进行研究。这是本文提出討論的对象,我們將称之为三光子 Raman 效应,簡單表示如图 1, 其中 (a) 为本文中所討論的三光子 Raman 效应, (b) 为通常的(二光子) Raman 效应。

以下针对三光子 Raman 效应作出理論分析,闡述其在分子光譜和晶体光譜实验方法上的重要性。根据后面就要得出的估計,使用 $0.1\text{MW}/\text{cm}^2$ 的 laser 光束即可方便地观测分子或晶体的振動譜。

* 1963年5月20日收到。

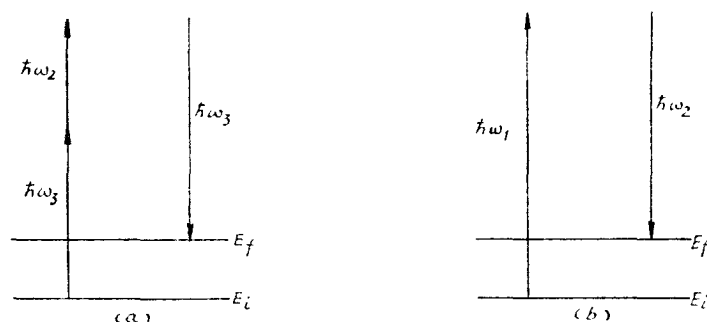


图 1

二、

当含有 ω_1 和 ω_2 ($\omega_1 > \omega_2$) 两种频率的强光照射某些介质时, 三阶过程的诱发电偶极矩可能包含频率为 $2\omega_1 + \omega_{if}$, $2\omega_2 + \omega_{if}$, $\omega_1 + \omega_2 + \omega_{if} (\equiv \omega_3)$, $\omega_1 - \omega_2 + \omega_{if} (\equiv \omega_i)$ 和 ω_{if} 的五个成分。这里

$$\omega_{if} = E_i - E_f/\hbar, \quad (1)$$

i 和 f 分别表示物质的始态和终态。如 $i = f$, 则上列五者中的前二者为倍频效应, ω_3 和 ω_i 为和频与差频, 而最后 $\omega_{if} = 0$ 为光整流效应^[5]。在下面的讨论中, $i \neq f$ 。我们将只具体分析 ω_3 的情况 [图 1(a)]。顺便应该指出, ω_{if} 辐射的出现, 在这里是一个高阶诱发电辐射。起诱发作用的场中的光子数并无增加或减少, 而且 ω_{if} 与高强度辐射场的频率毫无数值上的联系。

我们采用半经典方式进行理论分析, 在表达式中的符号尽可能地与文献[6]中所用的相接近。电场和电偶极矩写作

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}^- e^{-i\omega t} + \mathbf{E}^+ e^{i\omega t}, \quad (2)$$

$$\mathbf{m}(t) = \mathbf{m}^- e^{-i\omega t} + \mathbf{m}^+ e^{i\omega t}, \quad (3)$$

其中 $\mathbf{E}^-$ 和 $\mathbf{E}^+$, $\mathbf{m}^-$ 和 $\mathbf{m}^+$ 分别地互为复数共轭量。频率为 ω_3 的三阶诱发电偶极矩可写作

$$m_{3a}^{if}(\text{III}) = \sum_{\rho\sigma} \{ P_{\rho\sigma a}^{if}(\omega_1, \omega_2, \omega_3) E_{1\rho}^+ E_{2\sigma}^+ e^{i\omega_3 t} + [P_{\rho\sigma a}^{if}(\omega_1, \omega_2, \omega_3)]^* E_{1\rho}^- E_{2\sigma}^- e^{-i\omega_3 t} \}, \quad (4)$$

式中 E 和 m 的足标 1, 2 或 3 表示相关的频率各为 ω_1 , ω_2 或 ω_3 。希腊字母的足标表示方向 x , y 或 z 。相应于 ω_i 的 $m_{ia}^{if}(\text{III})$ 可以仿照 (4) 写出。

为了便于比较, 我们也写出二阶的诱发电矩^[6]

$$m_{ia}^{if}(\text{II}) = \sum_{\beta} \{ P_{\beta a}^{if}(\omega) E_{\beta}^+ e^{i(\omega+\omega_{if})t} + [P_{\beta a}^{if}(\omega)]^* E_{\beta}^- e^{-i(\omega+\omega_{if})t} \}. \quad (5)$$

如所熟知, $f = i$ 和 $f \neq i$ 的二阶诱发电矩分别产生 Rayleigh 和通常的二光子 Raman 效应。

我们采用电偶极近似的微扰哈密顿量

$$H' = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{E}, \quad (6)$$

$$\mathbf{M} = \sum_N e_N \mathbf{X}_N - e \sum_n \mathbf{x}_n. \quad (7)$$

$\mathbf{X}$ 和 $\mathbf{x}$ 分别为核与电子的位置向量, 按照一般的微扰论计算方法, 得到

$$\begin{aligned} P_{\alpha\beta\gamma}^{ij}(\omega_1, \omega_2, \omega_3) = & \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\substack{j \neq i \\ k \neq f}} \left\{ \frac{\langle i | M_\alpha | j \rangle \langle j | M_\beta | k \rangle \langle k | M_\gamma | f \rangle}{(\omega_{ji} - \omega_1)(\omega_{kf} - \omega_3)} + \right. \\ & + \frac{\langle i | M_\beta | j \rangle \langle j | M_\alpha | k \rangle \langle k | M_\gamma | f \rangle}{(\omega_{ji} - \omega_2)(\omega_{kf} - \omega_3)} + \frac{\langle i | M_\beta | j \rangle \langle j | M_\gamma | k \rangle \langle k | M_\alpha | f \rangle}{(\omega_{ji} - \omega_2)(\omega_{kf} + \omega_1)} + \\ & + \frac{\langle i | M_\alpha | j \rangle \langle j | M_\gamma | k \rangle \langle k | M_\beta | f \rangle}{(\omega_{ji} - \omega_1)(\omega_{kf} + \omega_2)} + \frac{\langle i | M_\gamma | j \rangle \langle j | M_\alpha | k \rangle \langle k | M_\beta | f \rangle}{(\omega_{ji} + \omega_3)(\omega_{kf} + \omega_2)} + \\ & \left. + \frac{\langle i | M_\gamma | j \rangle \langle j | M_\beta | k \rangle \langle k | M_\alpha | f \rangle}{(\omega_{ji} + \omega_3)(\omega_{kf} + \omega_1)} \right\}. \quad (8) \end{aligned}$$

由上式看出,

$$P_{\alpha\beta\gamma}^{ij}(\omega_1, \omega_2, \omega_3) = P_{\beta\alpha\gamma}^{ji}(\omega_2, \omega_1, \omega_3). \quad (9)$$

故在 $\omega_1 = \omega_2$ 的情况下, 有 P 的第一和第二两足标对称的结论, 即

$$P_{\alpha\beta\gamma}^{ij}(\omega_1, \omega_1, \omega_3) = P_{\beta\alpha\gamma}^{ji}(\omega_1, \omega_1, \omega_3). \quad (10)$$

如 $\omega_1 \neq \omega_2$, P 的足标缺乏任何对称关系. ($\omega_1 = \omega_2$ 的高阶过程只需要一支 laser 的幅照即可实现, 因而是一个重要的特例.)

在以下的分析中, 我们只关心 ω_1, ω_2 和 $\omega_3 \gg \omega_{if}$ 的. 有关 $P_{\alpha\beta\gamma}^{ij}(\omega_1, \omega_2, \omega_4)$ 的问题, 只要 ω_1, ω_2 和 $\omega_4 \gg \omega_{if}$, 大体上与本文中对 $P_{\alpha\beta\gamma}^{ij}(\omega_1, \omega_2, \omega_3)$ 的讨论是平行的.

设物质(分子或晶体)的波函数适用绝热近似, 因而可以写作

$$\phi_{n_i v_i}(\mathbf{x}, \mathbf{X}) = \phi_{n_i}(\mathbf{x}, \mathbf{X}) \chi_{n_i v_i}(\mathbf{X}), \quad (11)$$

.....

其中 n 和 v 分别代表电子运动状态和原子(或离子)振动状态的量子数. 在省略原子间作用力的非简谐部分的前题下, χ 为谐振子波函数的连乘积, 于是矩阵元 $\langle i | M_\alpha | j \rangle \cdots$ 等改写为 $\langle n_i, v_i | M_\alpha | n_j, v_j \rangle \cdots$ 等. 我们要讨论的是

$$n_i = n_j = n_0, \quad v_i \neq v_j \quad (12)$$

的振动谱 Raman 效应. 容易看出, $P_{\alpha\beta\gamma}^{ij}(\omega_1, \omega_2, \omega_3)$ [以下略作 $P_{\alpha\beta\gamma}^{ij}(\omega_3)$] 可分成下列三个部分:

i) 离子极化的贡献: 令 (8) 中 $n_j = n_k = n_0$ 所得的部分贡献, 完全不包含表现电子极化的矩阵元.

ii) 混合极化的贡献: 令 (8) 中 n_j 或 n_k 之一为 n_0 所得的部分贡献.

iii) 电子极化的贡献: (8) 中 n_j 和 n_k 均不为 n_0 的部分, 完全不包含只代表离子极化的矩阵元.

在附录 A 中, 我们证明了, 在 $\omega_{vj} \ll \omega_1, \omega_2$ 和 ω_3 的前题下, 离子极化部分完全可以略去, 其他两部分简约后, 写成

$$P_{\alpha\beta\gamma}^{v_i v_j}(\omega_3) = \langle v_i | P_{\alpha\beta\gamma}(\omega_3, \mathbf{X}) | v_j \rangle. \quad (13)$$

上式中 $P_{\alpha\beta\gamma}(\omega_3, \mathbf{X})$ 的表达式可从 (A7) 和 (A8) 读出. 尽管经过这些简化之后, 如 $\omega_1 \neq \omega_2$ 三阶张量 $P_{\alpha\beta\gamma}^{v_i v_j}(\omega_3)$ 的足标依旧缺乏对称关系. 如所熟知, 二阶极化率在经过同样的简化

之后,写作

$$P_{\alpha\beta}^{\nu_i\nu_f}(\omega) = \langle \nu_i | P_{\alpha\beta}(\omega, \mathbf{X}) | \nu_f \rangle, \quad (14)$$

$P_{\alpha\beta}(\omega, \mathbf{X})$ 为一对称张量,其表达式为 (A10).

将 $P_{\alpha\beta}(\omega, \mathbf{X})$ 和 $P_{\alpha\beta\gamma}(\omega_3, \mathbf{X})$ 展开成为正则振动坐标 Q 的泰勒級数:

$$P_{\alpha\beta}(\omega, \mathbf{X}) = P_{\alpha\beta}(\omega, \mathbf{X}_0) + \sum_a P_{\alpha\beta,a}(\omega, \mathbf{X}_0) Q_a + \cdots, \quad (15)$$

$$P_{\alpha\beta\gamma}(\omega_3, \mathbf{X}) = P_{\alpha\beta\gamma}(\omega_3, \mathbf{X}_0) + \sum_a P_{\alpha\beta\gamma,a}(\omega_3, \mathbf{X}_0) Q_a + \cdots, \quad (16)$$

式中 $\mathbf{X}_0$ 为 $\mathbf{X}$ 的平衡点. 与上两式中各項相关的光学效应如下: (15) 的第一項 Rayleigh 散射,第二項 Raman 散射(基頻). (16) 的第一項和頻效应,第二項三光子 Raman 效应(基頻). $P_{\alpha\beta\gamma}(\omega_3, \mathbf{X})$ 为 $\mathbf{X}$ 的奇函数. 如分子或晶体具有中心对称,則 (16) 式右边各个含 $\mathbf{X}_0$ 的参量均为 $\mathbf{X}_0$ 的偶函数. 因之,有 $P_{\alpha\beta\gamma}(\omega_3, \mathbf{X}_0) = 0$, 而第二項的 $\sum_a$ 的求和实际上只包含奇对称振动模. (16) 的較高次項相应于多声子过程,产生泛頻以及联合頻率的 Raman 譜,在本文中將不加以討論.

我們以下面的方式来估計观测三光子 Raman 譜的实验中必須的能量流密度:設 ϵ 和 E 各为使通常的 Raman 散射和三光子 Raman 效应获得同等强度散射光所需的激发光的电場振幅,則显然有如下的关系:

$$P_{\alpha\beta\gamma,a} |E|^2 = P_{\alpha\beta,a} |\epsilon|. \quad (17)$$

略去电声子耦合作用可能有一点差别,

$$P_{\alpha\beta\gamma,a}/P_{\alpha\beta,a} = |e\langle x \rangle|/E_{ex} - E_0 \sim 10^{-6} \text{esu}. \quad (18)$$

在一般 Raman 散射的实验中,样品受到的光照强度不过是 $100 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ¹⁾, 相当于 $|\epsilon| \sim 10^{-3} \text{esu}$; 故产生同样强度的三光子 Raman 效应所需的能量流强度 $\sim \frac{c}{4\pi} 10^6 |\epsilon|$, 約为 $0.1 \text{MW}/\text{cm}^2$ ²⁾. 目前 laser 发展的最高水平已經超过这个要求三个数量级以上. 因之,我們在本文中討論的三光子 Raman 效应絕非学院式的問題,而是在現阶段即可能实现的.

直到目前为止,無論在理論或实验方面,国际文献上尚未接触到本文中所討論的三光子 Raman 效应. 值得順带提一下的是, Abella^[8] 以及 Boyne 和 Martin^[9] 均曾經仔細地測量过 laser 光束通过非中心对称的晶体产生的倍頻光与入射光的頻率的精确比值. 他們发现,这一比值等于 2 的准确度极高;例如, KDP 产生的倍頻光与入射光頻率之比 $= 2 \pm (1.5 \times 10^{-6})$. 由此可見,声子完全未参与这一已經有了較多研究的倍頻效应. 在

1) 近年来制出的高压水銀灯发出的 $\lambda = 5461 \text{\AA}$ 单色光在 10cm 远处,約有 $300 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 的强度^[7]. 相应地估計到,在較早期的 Raman 散射实验中,样品受到的光照不超过 $100 \mu\text{W}/\text{cm}^2$.

2) 目前普遍使用的紅宝石 laser 每次受激发射包含为数极多的小脉冲. 后者的瞬时能量流 W' 高于总的平均能量流 $\bar{W}$. 設 t 为一次发射总经历的时间, $n\Delta t$ 为其中总共 n 个小脉冲所共经历的时间. 平均能量流为 $\bar{W}$ 的 laser 光所能激发的三光子 Raman 效应的輸出能量等于均匀能量流为 $\bar{W}$ 的光束所激发者乘以如下的因子:

$$\left(\frac{W'}{\bar{W}}\right)^2 \frac{n\Delta t}{t} = \frac{W'}{\bar{W}} > 1,$$

故如果使用平均能量流密度为 $0.1 \text{MW}/\text{cm}^2$ 的紅宝石 laser 光束,所能得到的效果应超过正文的估計中所要求者.

他們的工作中,为了获得清晰的摄譜,必須使用低功率的 laser 和短時間的曝光;例如,上面举的 KDP 的数据就是通过泵功率仅稍大于閾值、并且只用一次閃光获得的記錄讀出者。在进行三光子 Raman 效应的觀測时,恰与此相反,我們必須使用較高功率的 laser 輸出和較長時間的摄譜記錄。laser 的工作物質在受激輻射过程中温度改变,引起入射光和倍頻光的頻移,但 Raman 頻移($\sim 10^3\text{cm}^{-1}$)較之上述温度頻移($\sim 10\text{cm}^{-1}$)高二个数量級,故仍能明确地觀察到。

在足够高強度的入射光照下,出現了三光子 Raman 綫伴随和頻或倍頻綫。但如使用具有中心对称的晶体,則后者极为微弱^[10]。故在企图驗證三光子 Raman 效应的實驗中,使用具有中心对称的晶体,例如 NaCl 为样品,也許是有利的。其次,反 Stokes 綫与 Stokes 綫应同时出現,其強度之比与通常 Raman 效应中相同,即近似地等于

$$\left(\frac{\omega_1 + \omega_2 + \omega_a}{\omega_1 + \omega_2 - \omega_a}\right)^4 e^{-\hbar\omega_a/kT},$$

其中 ω_a 是 Q_a 的頻率。

基于通常 Raman 效应的激射(受激发射)現象已被 Eckhart 等人^[11]使用巨脉冲 laser 光泵所实现。同样,基于三光子 Raman 效应的激射現象也应该能够用类似的方法观察到,所产生的激射光的頻率高于用来激发的 laser 光的頻率,接近后者的倍頻。

三、

三光子 Raman 效应(以下簡称 R_3)实际上提供了一个光譜学的新方法。容易看出,这一方法对于研究分子和晶体的振動譜可能發揮一定的作用。

如所周知,通过紅外吸收(IR)和 Raman 效应(RE)只能測出分子振動的一部分正則模的頻率。如分子具有中心对称,則由前者只能測得部分奇振動的頻率,而由后者只能測得部分偶模的頻率(就基頻的吸收和散射而言)。即使包括对泛頻和联合頻率的效应以及利用各种破坏选择定則的因素来增加能測出的振動頻率,也不能完全滿意地获得分子振動的全部頻譜的可靠實驗数据。因之,引入力模型算出的正則模頻率只有一部分可能与實驗結果直接驗證。晶体振動譜中,波矢为 0 的光学支声子的頻率也同样不能全部由光学實驗測出。在討論了 R_3 的基頻选择定則后,我們即可肯定这一新方法能够补充許多不能被 IR 和 RE 測出的頻率。一个最簡單的例子是,NaCl 的光学支振動不可能参与一阶(单声子过程)的 RE,但将在一阶的 R_3 觀測到。由于振動譜的研究在物理化学及其相关的領域內具有很大的重要性,因之,三光子 Raman 效应并不是仅只属于基本研究上的課題而已。当然,这一方法的应用不限于振動譜的研究。

任一点羣以缺乏任何对称性的三阶张量为基的表示的特征标为

$$\chi(\mathbf{r}\mathbf{r}'\mathbf{r}'') = (\pm 1 + 2\cos\phi)^3, \quad (19)$$

其維数等于 27。上式中 ϕ 为旋轉角度。单纯旋轉(C_n)相应于(19)中取正号,旋轉兼反射(S_n)取負号。以有一对足标互相对称的三阶张量为基的表示的特征标为

$$\chi(\mathbf{r}\mathbf{r}\mathbf{r}') = 2\cos\phi(\pm 1 + 2\cos\phi)^2, \quad (20)$$

其維数等于 18。根据羣表示理論的定理,将以上两种三阶张量表示分解为某一点羣的不可約表示,即可得到相关分子或晶体的各个振動模頻率是否可能在 $\omega_1 \neq \omega_2$ 和 $\omega_1 = \omega_2$ 的

R_3 中出現的結論。在附录 B 中, 我們以 C_6H_6 分子 (D_{6h} 羣) 和 KDP 晶体 (D_{2d} 羣) 为例, 具体作了計算。

我們注意到下列几点: (i) 除在少数高度对称的分子或晶体外, R_3 激发一切振动模 (或一切奇振动模)。少数例外的, 如具有 O 羣对称的晶体, 要是属于不可約表示 A_1 的振动模, 則相关长波声子的基頻被 $R_3(\omega_1 \neq \omega_2)$ 所激发, 而不能通过 $R_3(\omega_1 = \omega_2)$ 被激发。又 T_d 羣对称的如有属于表示 A_2 的模也是同样的。(ii) 将 $\mathbf{rr}'\mathbf{r}''$ 和 $\mathbf{rrr}'$ 分别分解为点羣的不可約张量, 即可看出激发各个振动模的光子偏振态。例如, 在附录 B 的表 3 中查到, 由于光子偏振态的要求, 用一支 laser 的偏振光束所产生的 R_3 不能观察 C_6H_6 的属于 A_{1g} 的振动的基頻。

由此类推, 四光子 Raman 效应如能实现, 可以测出有对称中心的分子或晶体的偶模的頻率。設 E' 为能同样方便地观测四光子效应所需的电向量强度, 依前面用过的估計方法,

$$|E'|^3 = 10^6 |E|^2 = 10^{12} |\epsilon|. \quad (21)$$

取 $|\epsilon| \approx 10^{-3} \text{ esu}$, 得出 $|E'| \approx 10^3 \text{ esu}$ 。这相当于需要 10^2 MW/cm^2 的能量流密度, 比观察 R_3 所需要的高三个数量級。从 laser 器件的已有成就和可能性来看, 这一要求毫不成为問題。但是, 在如此强光的照射下, 有些样品可能迅速地产生物理的或化学的变化。因而使观测难于进行。

褚克弘同志参加了表 2—4 的計算, 并对文中表达方式提出有益的意見, 特此致謝。

附 录 A

$P_{\alpha\beta\gamma}^{ij}(\omega_3)$ 分为三部分, 簡約如下:

i) $n_j = n_k = n_0$ 的: 由于 $\omega_{n_0\nu, n_0\nu'} \ll \omega_1, \omega_2$ 或 ω_3 , (8) 中 $\{\cdots\}$ 內第一項可写作

$$\frac{1}{\omega_3\omega_1} \sum_{\substack{\nu_j \neq \nu_0 \\ \nu_k \neq \nu_f}} \langle \nu_i | (M_\alpha)_{00} | \nu_j \rangle \langle \nu_j | (M_\beta)_{00} | \nu_k \rangle \langle \nu_k | (M_\gamma)_{00} | \nu_f \rangle, \quad (A1)$$

我們定义了

$$(M_\alpha)_{j_0} = \int \phi_{n_j}(x, X) M_\alpha(x, X) \phi_{n_0}(x, X) dx. \quad (A2)$$

近似地取消 (A1) 內求和号下的限制, 并引用 $\sum_\nu |\nu\rangle\langle\nu| = I$, 則 (A1) 簡化为

$$\frac{1}{\omega_3\omega_1} \langle \nu_i | (M_\alpha)_{00} (M_\beta)_{00} (M_\gamma)_{00} | \nu_f \rangle. \quad (A3)$$

于是, $P_{\alpha\beta\gamma}^{ij}(\omega_3)$ 的六項之和为

$$\begin{aligned} & \frac{2}{\hbar^2} \langle \nu_i | (M_\alpha)_{00} (M_\beta)_{00} (M_\gamma)_{00} | \nu_f \rangle \left(\frac{1}{\omega_2\omega_3} + \frac{1}{\omega_3\omega_1} - \frac{1}{\omega_1\omega_2} \right) = \\ & = \frac{2(\omega_1 + \omega_2 - \omega_3)}{\hbar^2\omega_1\omega_2\omega_3} \langle \nu_i | (M_\alpha)_{00} (M_\beta)_{00} (M_\gamma)_{00} | \nu_f \rangle \ll \\ & \ll \frac{1}{\hbar^2\omega_1^2} \langle \nu_0 | (M_\alpha)_{00} (M_\beta)_{00} (M_\gamma)_{00} | \nu_f \rangle. \end{aligned} \quad (A4)$$

这里我們引用了 $\omega_1 + \omega_2 - \omega_3 \ll \omega_1, \omega_2$ 或 ω_3 的条件。

ii) n_j 或 n_k 之一为 n_0 的: 将(8)的 { } 中的第一項取 $n_k = n_0$ 和第六項取 $n_j = n_0$, 合并写作

$$\frac{1}{\omega_3} \left\{ \sum_{n_j \neq n_0} \frac{-1}{\omega_{n_j n_0} - \omega_1} \sum_{v_k \neq v_f} \langle v_i | (M_\alpha)_{0j} (M_\beta)_{j0} | v_k \rangle \langle v_k | (M_\gamma)_{00} | v_f \rangle + \right. \\ \left. + \sum_{n_k \neq n_0} \frac{1}{\omega_{n_k n_0} + \omega_1} \sum_{v_j \neq v_0} \langle v_i | (M_\alpha)_{0k} (M_\beta)_{k0} | v_j \rangle \langle v_j | (M_\gamma)_{00} | v_f \rangle \right\}, \quad (\text{A5})$$

近似地取消求和当中 $v_k \neq v_j$ 和 $v_j \neq v_0$ 的限制后, 上式简化为

$$\frac{-2\omega_1}{\omega_3} \sum_{n_j \neq n_0} \frac{1}{\omega_{n_j n_0}^2 - \omega_1^2} \langle v_i | (M_\alpha)_{0j} (M_\beta)_{j0} (M_\gamma)_{00} | v_f \rangle. \quad (\text{A6})$$

$P_{\alpha\beta\gamma}^{ij}(\omega_3)$ 的各项合并之后得

$$-\frac{2}{\hbar^2} \sum_{n_j \neq n_0} \left\{ \frac{\omega_{n_j n_0}^2 - \omega_1 \omega_2}{(\omega_{n_j n_0}^2 - \omega_1^2)(\omega_{n_j n_0}^2 - \omega_2^2)} \langle v_i | (M_\alpha)_{0j} (M_\beta)_{j0} (M_\gamma)_{00} | v_f \rangle + \right. \\ \left. + \frac{\omega_{n_j n_0}^2 - \omega_2 \omega_3}{(\omega_{n_j n_0}^2 - \omega_2^2)(\omega_{n_j n_0}^2 - \omega_3^2)} \langle v_i | (M_\beta)_{0j} (M_\gamma)_{j0} (M_\alpha)_{00} | v_f \rangle + \right. \\ \left. + \frac{\omega_{n_j n_0}^2 - \omega_3 \omega_1}{(\omega_{n_j n_0}^2 - \omega_3^2)(\omega_{n_j n_0}^2 - \omega_1^2)} \langle v_i | (M_\gamma)_{0j} (M_\alpha)_{j0} (M_\beta)_{00} | v_f \rangle \right\}. \quad (\text{A7})$$

iii) n_j 和 n_k 都不同于 n_0 的: (8) 简化为

$$\frac{1}{\hbar^2} \sum_{\substack{n_j \neq n_0 \\ n_k \neq n_0}} \left\{ \frac{\langle v_i | (M_\alpha)_{0j} (M_\beta)_{jk} (M_\gamma)_{k0} | v_f \rangle}{(\omega_{n_j n_0} - \omega_1)(\omega_{n_k n_0} - \omega_3)} + \frac{\langle v_i | (M_\beta)_{0j} (M_\alpha)_{jk} (M_\gamma)_{k0} | v_f \rangle}{(\omega_{n_j n_0} - \omega_2)(\omega_{n_k n_0} - \omega_3)} + \right. \\ \left. + \frac{\langle v_i | (M_\beta)_{0j} (M_\gamma)_{jk} (M_\alpha)_{k0} | v_f \rangle}{(\omega_{n_j n_0} - \omega_2)(\omega_{n_k n_0} + \omega_1)} + \frac{\langle v_i | (M_\alpha)_{0j} (M_\gamma)_{jk} (M_\beta)_{k0} | v_f \rangle}{(\omega_{n_j n_0} - \omega_1)(\omega_{n_k n_0} + \omega_2)} + \right. \\ \left. + \frac{\langle v_i | (M_\gamma)_{0j} (M_\alpha)_{jk} (M_\beta)_{k0} | v_f \rangle}{(\omega_{n_j n_0} + \omega_3)(\omega_{n_k n_0} + \omega_2)} + \frac{\langle v_i | (M_\gamma)_{0j} (M_\beta)_{jk} (M_\alpha)_{k0} | v_f \rangle}{(\omega_{n_j n_0} + \omega_3)(\omega_{n_k n_0} + \omega_1)} \right\}. \quad (\text{A8})$$

集合 (A7) 和 (A8) 中的贡献, 写出

$$P_{\alpha\beta\gamma}^{v_i v_f}(\omega_3) = \langle v_i | P_{\alpha\beta\gamma}(\omega_3, \mathbf{X}) | v_f \rangle, \quad (\text{A9})$$

$P_{\alpha\beta\gamma}(\omega_3, \mathbf{X})$ 的表达式可由 (A7) 和 (A8) 直接讀出。主要的結論是, 极化张量经过一系列的简化之后并未得到新的对称性。

如所熟知, 通过同样的简化之后, $P_{\alpha\beta\gamma}^{v_i v_f}(\omega)$ 成为对称张量, 其相关的力学量

$$P_{\alpha\beta}(\omega, \mathbf{X}) = \frac{1}{\hbar} \sum_{n_j \neq n_0} \left\{ \frac{(M_\alpha)_{0j} (M_\beta)_{j0}}{\omega_{n_j n_0} + \omega} + \frac{(M_\beta)_{0j} (M_\alpha)_{j0}}{\omega_{n_j n_0} - \omega} \right\}. \quad (\text{A10})$$

[我們注意到, 矩陣元 $(M_\alpha)_{0j}$ 在无外加直流磁場的情况下为一实数。 $(M_\alpha)_{0j} = (M_\alpha)_{j0}$, 因而 $(M_\alpha)_{0j} (M_\beta)_{j0} = (M_\beta)_{0j} (M_\alpha)_{j0}$.]

附 录 B

按照正文中已經提到的計算方法^[12], 我們計算了苯分子和 KDP 通过 R_3 可能激发的基頻振動譜。在表 1—2 內同时列出 IR 和 RE 能激发的, 以便比較。在各个表內, n 标志

对称性属于相关点羣的某一个不可約表示的正則模或光学支的个数, IR, RE, $R_3(\omega_1 \neq \omega_2)$ 和 $R_3(\omega_1 = \omega_2)$ 等列内給出的数学个别地是, 羣的向量表示、二阶对称张量, 以及 (19) 和 (20) 的表示分解出来的某一不可約表示的个数。这些数目給出激发某一对称性的振动模可能有几种不同的光子偏振态的配合。表 3—4 中将 $\mathbf{rr}'\mathbf{r}''$ 和 $\mathbf{rrr}'$ 分解为 D_{6h} 和 D_{2d} 的不可約张量。由这两个表直接可以讀出相关的光子偏振态。例如, 如果使用綫偏振的 $\omega_1 = \omega_2$, 所能激发的振动模只能是属于表中 $x^2\mathbf{r}'$, $y^2\mathbf{r}'$, $z^2\mathbf{r}'$ 相关的不可約表示者。

表 1 C_6H_6 点羣 D_{6h}

	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C'_2$	$3C''_2$	n	IR	RE	R_3 ($\omega_1 \neq \omega_2$)	R_3 ($\omega_1 = \omega_2$)
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	2		2		
A_{2g}	1	1	1	1	-1	-1	1		0		
B_{1g}	1	-1	1	-1	1	-1	0		0		
B_{2g}	1	-1	1	-1	-1	1	2		0		
E_{1g}	2	1	-1	-2	0	0	1		1		
E_{2g}	2	-1	-1	2	0	0	4		1		
A_{1u}							0	0		3	1
A_{2u}							1	1		4	3
B_{1u}							2	0		1	1
B_{2u}							2	0		1	1
E_{1u}							3	1		6	4
E_{2u}							2	0		3	2

表 2 KDP 晶体 (每一单包包含 4 个 KH_2PO_4)^[13] 点羣 D_{2d}

	E	C_2	$2S_4$	$2C'_2$	2σ	n	IR	RE	R_3 ($\omega_1 \neq \omega_2$)	R_3 ($\omega_1 = \omega_2$)
A_1	1	1	1	1	1	11	0	2	3	2
A_2	1	1	1	-1	-1	9	0	0	3	2
B_1	1	1	-1	1	-1	10	0	1	3	1
B_2	1	1	-1	-1	1	13	1	1	4	3
E	2	-2	0	0	0	15	1	1	7	5

表 3 D_{6h} 羣的三阶不可約张量

	$\mathbf{rr}'\mathbf{r}''$	$\mathbf{rrr}'$
A_{1u}	$(xy' - yx')z''$ $(x'y'' - y'x'')z$ $(x''y - y''x)z'$	$(xy' - yx')z$
A_{2u}	$(xx' + yy')z''$ $(x'x'' + y'y'')z$ $(x''x + y''y)z$ $zz'z''$	$(x^2 + y^2)z'$ $(xx' + yy')z$ z^2z'
B_{1u}	$(xy'y'' + x'y''y + x''yy') - xx'x''$	$2xyy' - (x^2 - y^2)x'$
B_{2u}	$(xx'y'' + x'x''y + x''xy') - yy'y''$	$2xyx' + (x^2 - y^2)y'$
E_{1u}	$\{zz'x'', \{z'z''x, \{z''zx'$ $\{zz'y'', \{z'z''y, \{z''zy'$	$\{z^2x', \{zz'x$ $\{z^2y', \{zz'y$
	$\{(xx' + yy')x'', \{(x'x'' + y'y'')x, \{(x''x + y''y)x'$ $\{(xx' + yy')y'', \{(x'x'' + y'y'')y, \{(x''x + y''y)y'$	$\{(x^2 + y^2)x', \{(xx' + yy')x$ $\{(x^2 + y^2)y', \{(xx' + yy')y$
E_{2u}	$\{(xy' + yx')z'', \{(x'y'' + y'x'')z, \{(x''y + y''x)z'$ $\{(xx' - yy')z'', \{(x'x'' - y'y'')z, \{(x''x - y''y)z'$	$\{2xyz', \{(xy' + yx')z$ $\{(x^2 - y^2)z', \{(xx' - yy')z$

表 4 D_{2d} 群的三阶不可约张量

	$rr'r''$	rrr'
A_1	$(xy' + yx')z''$ $(x'y'' + y'x'')z$ $(x''y + y''x)z'$	$(xy' + yx')z$ $2xy'z'$
A_2	$(xx' - yy')z''$ $(x'x'' - y'y'')z$ $(x''x - y''y)z'$	$(xx' - yy')z$ $(x^2 - y^2)z'$
B_1	$(xy' - yx')z''$ $(x'y'' - y'x'')z$ $(x''y - y''x)z'$	$(xy' - yx')z$
B_2	$(xx' + yy')z''$ $(x'x'' + y'y'')z$ $(x''x + y''y)z'$ $zz'z''$	$(x^2 + y^2)z'$ $(xx' + yy')z$ z^2z'
E	$\{zz'x'', \{z'z''x, \{z''zx'$ $\{zz'y'', \{z'z''y, \{z''zy'$ $\{yy'x'', \{y'y''x, \{y''yx'$ $\{xx'y'', \{x'x''y, \{x''xy'$ $\{xx'x'', \{yy'y''$	$\{z^2x', \{zx'x$ $\{z^2y', \{zz'y$ $\{yy'x, \{y^2x'$ $\{xx'y, \{x^2y'$ $\{x^2x', \{y^2y'$

在表 1 中, 我們只写出了 C_n 的, 而略去了同样数目的 S_n 的特征标。因为, 已知 IR 和 R_3 只能激发奇对称模的基頻, 而 RE 只能激发偶对称模的基頻, 故在計算当中可以不管 S_n 的部分。

参 考 文 献

- [1] 关于 laser 的总结, 可参考 Yariv, A and Gorton, J. P., *Proc. IEE*, **51** (1963), 4.
- [2] Franken et al., *Phys. Rev. Letters*, **7** (1961), 118.
- [3] Bass et al., *Phys. Rev. Letters*, **8** (1962), 18.
- [4] Armstrong et al., *Phys. Rev.*, **127** (1962), 1918.
- [5] Bass et al., *Phys. Rev. Letters*, **9** (1962), 446.
- [6] Born, M. and Huang Kun (黃昆), *Dynamical theory of Crystal Lattices* (1954), Chap. IV.
- [7] 根据 Шишловский, А. А., *Прикладная Физическая Оптика* (1961) 264 頁上的数据。
- [8] Abella, I. D., *Proc. IRE*, **50** (1962), 1824.
- [9] Boyne, H. S. and Martin, W. C., *J. Opt. Soc. Amer.*, **52** (1962), 880.
- [10] Terhune et al., *Phys. Rev. Letters*, **8** (1962), 404.
- [11] Eckhart et al., *Phys. Rev. Letters*, **9** (1962), 455.
- [12] 关于这里用到的计算方法, 可参考 Wilson, Decius and Cross, *Molecular Vibrations* (1955) 和 Mitra, S. S., *Vibration Spectra of Solids*, *Solid State Physics*, **13** (1962), 2.
- [13] West, J., *Z. Kryst.*, **74** (1930), 306; Frazer, B. C. and Pepinsky, R., *Acta Cryst.*, **6** (1953), 273.

ON THE RAMAN EFFECT OF MULTIPLE RADIATION PROCESS AND ITS APPLICATIONS IN SPECTROSCOPY

LI YIN-YUAN

(*Academia Sinica*)

ABSTRACT

In the strong electromagnetic field of a laser beam, the third-order process of radiation with two photons absorbed and a third one emitted during a transition between energy levels of a material system may become observable. This process has analogy with the ordinary Raman effect, in which only two photons are involved. In this paper a theoretical analysis has been given with the conclusion reached, that with a beam intensity of 0.1 MW/cm^2 the vibrational Raman spectrum of molecules or crystals may be obtained by the three-photon process. It is shown that this effect actually offers a new spectroscopical method. Its importance lies in the difference of the selection rule of this effect and those of the infra-red absorption and the ordinary Raman effect. It is also pointed out that the stimulated radiation of a three-photon Raman effect may be realized when pumped with a powerful laser beam.