

关于三光子 Raman 效应問題的討論*

朱 振 和¹⁾

李蔭远已对三光子 Raman 效应作了理論分析^[1]。本文即在文献[1]的基础上作进一步的討論,特别是进一步考虑了实现三光子 Raman 效应的实验条件。

在文献[1]中曾得出三光子 Raman 效应的三阶极化张量为(見文献[1]的附录A)

$$P_{\alpha\beta\gamma}^{v_i v_f}(\omega_3) = \langle v_i | P_{\alpha\beta\gamma}(\omega_3, \mathbf{X}) | v_f \rangle, \quad (1)$$

其中

$$\begin{aligned} P_{\alpha\beta\gamma}(\omega_3, \mathbf{X}) = & -\frac{2}{\hbar^2} \sum_{n_j \neq n_0} \left\{ \frac{\omega_{n_j n_0}^2 - \omega_1 \omega_2}{(\omega_{n_j n_0}^2 - \omega_1^2)(\omega_{n_j n_0}^2 - \omega_2^2)} \langle v_i | (M_\alpha)_{0j} (M_\beta)_{j0} (M_\gamma)_{00} | v_f \rangle + \right. \\ & + \frac{\omega_{n_j n_0}^2 + \omega_2 \omega_3}{(\omega_{n_j n_0}^2 - \omega_2^2)(\omega_{n_j n_0}^2 - \omega_3^2)} \langle v_i | (M_\beta)_{0j} (M_\gamma)_{j0} (M_\alpha)_{00} | v_f \rangle + \\ & + \left. \frac{\omega_{n_j n_0}^2 + \omega_3 \omega_1}{(\omega_{n_j n_0}^2 - \omega_3^2)(\omega_{n_j n_0}^2 - \omega_1^2)} \langle v_i | (M_\gamma)_{0j} (M_\alpha)_{j0} (M_\beta)_{00} | v_f \rangle \right\} + \\ & + \frac{2}{\hbar^2} \sum_{\substack{n_j \neq n_0 \\ n_k \neq n_0}} \left\{ \frac{\omega_{n_j n_0} \omega_{n_k n_0} + \omega_1 \omega_3}{(\omega_{n_j n_0}^2 - \omega_1^2)(\omega_{n_k n_0}^2 - \omega_3^2)} \langle v_i | (M_\alpha)_{0j} (M_\beta)_{jk} (M_\gamma)_{k0} | v_f \rangle + \right. \\ & + \frac{\omega_{n_j n_0} \omega_{n_k n_0} + \omega_3 \omega_2}{(\omega_{n_j n_0}^2 - \omega_3^2)(\omega_{n_k n_0}^2 - \omega_2^2)} \langle v_i | (M_\beta)_{0j} (M_\gamma)_{jk} (M_\alpha)_{k0} | v_f \rangle + \\ & + \left. \frac{\omega_{n_j n_0} \omega_{n_k n_0} - \omega_1 \omega_2}{(\omega_{n_j n_0}^2 - \omega_2^2)(\omega_{n_k n_0}^2 - \omega_1^2)} \langle v_i | (M_\gamma)_{0j} (M_\alpha)_{jk} (M_\beta)_{k0} | v_f \rangle \right\}. \quad (2) \end{aligned}$$

得出的結論是当 $\omega_1 \approx \omega_2$ 时, 三阶张量 $P_{\alpha\beta\gamma}^{v_i v_f}(\omega_3)$ 的足标缺乏对称关系, 当 $\omega_1 = \omega_2$ 时, 足标 α 和 β 是对称的。

由于 laser 光频率 ω_1, ω_2 一般是在可見光或近紅外区域, $\omega_3 \approx \omega_1 + \omega_2$, 而 $\omega_{n_j n_0}, \omega_{n_k n_0}$ 是电子态跃迁的频率, 对很多透明介质来說, 它是在紫外区, 比 ω_1, ω_2 約高一个数量級。所以在 $(\omega_{1,2,3}/\omega_{n_j n_0})^2 \ll 1$ 的条件下, 我們近似地可以将(2)式中 $\omega_1^2, \omega_2^2, \omega_1 \omega_2 \cdots$ 等因子略去, 得到

$$\begin{aligned} P_{\alpha\beta\gamma}(\omega_3, \mathbf{X}) \doteq & -\frac{2}{\hbar^2} \sum_{n_j \neq n_0} \frac{1}{\omega_{n_j n_0}^2} \{ \langle v_i | (M_\alpha)_{0j} (M_\beta)_{j0} (M_\gamma)_{00} | v_f \rangle + \\ & + \langle v_i | (M_\beta)_{0j} (M_\gamma)_{j0} (M_\alpha)_{00} | v_f \rangle + \langle v_i | (M_\gamma)_{0j} (M_\alpha)_{j0} (M_\beta)_{00} | v_f \rangle \} + \\ & + \frac{2}{\hbar^2} \sum_{\substack{n_j \neq n_0 \\ n_k \neq n_0}} \frac{1}{\omega_{n_j n_0} \omega_{n_k n_0}} \{ \langle v_i | (M_\alpha)_{0j} (M_\beta)_{jk} (M_\gamma)_{k0} | v_f \rangle + \langle v_i | (M_\beta)_{0j} (M_\gamma)_{jk} (M_\alpha)_{k0} | v_f \rangle + \\ & + \langle v_i | (M_\gamma)_{0j} (M_\alpha)_{jk} (M_\beta)_{k0} | v_f \rangle \}. \quad (3) \end{aligned}$$

* 1965 年 1 月 3 日收到。

1) 中国科学技术大学 1964 年应屆毕业生。

由(3)式可以看出,三阶张量 $P_{\alpha\beta\gamma}^{v_i v_f}(\omega_3)$ 的三个足标是完全对称的,我们把这种对称关系称为附加对称性。今后,如果实现了三光子 Raman 效应,可以预期,对很多介质出现的谱线是符合附加对称性的,由于附加对称性,因此谱线数目将减少一些,但减少不很多。

我们还研究了三光子 Raman 效应散射光的偏振性。对于晶体(单晶),问题比较简单,从点群的三阶不可约张量表示就可以查出散射光的偏振态^[1]。对液体或气体,由于各个分子在空间的取向是混乱的,问题就较复杂。我们以 C_6H_6 分子为例,只研究了一束 laser 光入射时(即 $\omega_1 = \omega_2$),在垂直于 laser 光之振动平面的方向观察(见图 1)三光子 Raman 效应散射光的偏振性。对于其他分子和其他情况可类似地讨论。与普通 Raman 效应相对应,定义散射光的退偏振度为

$$\rho_l = (I_T - I_{||})/I_{||}, \quad (4)$$

其中 I_T 为总散射光强; $I_{||}$ 为沿 Z 方向偏振分量的光强。我们有

$$I_T = C \sum_{v_i, v_f} [(P_{YZZ}^{v_i v_f})^2 + (P_{ZZZ}^{v_i v_f})^2] E^4, \quad (5)$$

$$I_{||} = C \sum_{v_i, v_f} (P_{ZZZ}^{v_i v_f})^2 E^4, \quad (6)$$

其中 C 为一个常数因子; E 为 laser 光相应的电场强度,上面一横表示对分子的混乱取向求平均。

均。将 $P_{YZZ}^{v_i v_f}$ 和 $P_{ZZZ}^{v_i v_f}$ 从实验室坐标 X, Y, Z 变换到固定在分子上的坐标 x, y, z:

$$\overline{(P_{YZZ}^{v_i v_f})^2} = \overline{\left(\sum_{\alpha, \beta, \gamma} P_{\alpha\beta\gamma}^{v_i v_f} \Phi_{Y\alpha} \Phi_{Z\beta} \Phi_{Z\gamma} \right)^2}, \quad (7)$$

$$\overline{(P_{ZZZ}^{v_i v_f})^2} = \overline{\left(\sum_{\alpha, \beta, \gamma} P_{\alpha\beta\gamma}^{v_i v_f} \Phi_{Z\alpha} \Phi_{Z\beta} \Phi_{Z\gamma} \right)^2}, \quad (8)$$

其中 α, β, γ 取作对 x, y, z 求和; $\Phi_{Z\alpha}$ 表示 Z 轴和 α 轴夹角的余弦,其他类推。

假定 v_i 仅取基态量子数,经过繁复的但却比较直接的运算,先求出方向余弦的平均,定出三阶张量 $P_{\alpha\beta\gamma}^{v_i v_f}$ 的非零独立分量,然后代入(4)–(8)式进行计算,最后假定附加对称性是满足的,可得出如下结果(如果不假定附加对称性成立,则得出的结果稍复杂一些,不在此写出了):

$$(i) \text{ } C_6H_6 \text{ 分子属 } A_{2u} \text{ 表示的谱线, } \frac{1}{9} < \rho_l < \frac{2}{3};$$

$$(ii) \text{ 属 } B_{1u} \text{ 表示和 } B_{2u} \text{ 表示的谱线, } \rho_l = \frac{2}{3};$$

$$(iii) \text{ 属 } E_{1u} \text{ 表示的谱线, } \frac{1}{9} < \rho_l < \frac{2}{3};$$

$$(iv) \text{ 属 } E_{2u} \text{ 表示的谱线, } \rho_l \approx \frac{2}{9}.$$

在(i)和(iii)两种情况中,只给出了 ρ_l 可能取值的范围,究竟具体数值是多少,不能单纯地从理论计算确定。

众所周知,普通 Raman 效应的退偏振度只是属于恆等表示的谱线,和别的谱线有所

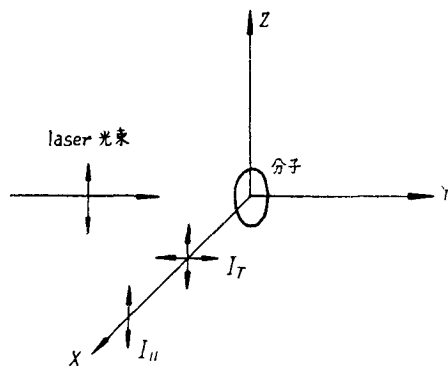


图 1

区别。而从上面的结果可知,三光子 Raman 效应的各条谱线的退偏振度更为复杂,因此可得到更多的知识。

在文献[1]中,通过与普通 Raman 效应相对比而估计出只需约 0.1 MW/cm^2 的光强就能实现三光子 Raman 效应。若进一步考虑到曝光时间,普通 Raman 效应的曝光时间一般要 10—20 分钟,那么观察三光子 Raman 效应就得曝光更长时间,因此给实验观察带来不少的困难。

倍频效应的实验已做得很多了,我们从比较可靠的倍频效应的三阶非线性极化率张量的实验数据出发(KDP 的三阶非线性极化率张量 $d_{36} = 3 \times 10^{-9} \text{ esu}^{[2]}$,故我们取 $d \sim 10^{-9} \text{ esu}$),先估计了三光子 Raman 效应的三阶极化率张量的数量级,再根据电偶矩辐射的公式估计出散射光强度的数量级,最后得出如下结论:用强度高达 1000 MW/cm^2 的 laser 光束照射,假定物质受照射的区域的体积为 1 立方厘米,用一般的棱镜摄谱仪来摄谱,那么要摄下比较清晰的三光子 Raman 效应的谱片需要曝光约 0.1 秒。我们知道,巨脉冲 laser 的脉冲期间约 10^{-8} 秒,需要曝光 0.1 秒就是说需要约 10^7 次脉冲的作用,这几乎是办不到的。但是,如果我们能将 laser 光束很好地聚焦,就能得到极高的强度,现在已有可能聚焦得到约 10^{14} W/cm^2 的强度,当然焦点区域的体积是很小的,估计约为 10^{-5} cm^3 ,如果仍用摄谱仪摄谱,就只需曝光约 10^{-6} 秒,这样,离开现实可能性就比较接近了。(当然在光强达到 10^{14} W/cm^2 时,焦点处的物质分子是否会发生变化是值得考虑的,在此我们不作确定的结论。)我们还注意到,当有一个 ω_{njn_0} 接近于 ω_1, ω_2 或 ω_3 时,(2)式中的分母就变得很小, $P_{\alpha\beta\gamma}(\omega_3, \mathbf{X})$ 可能很大,这就是所谓近共振的情况,这时也许对观察三光子 Raman 效应有利得多,有可能使散射光强度提高几个数量级。总的看来,目前要在实验上实现三光子 Raman 效应还有不少困难。

本工作是在李荫远先生的建议下进行的,并得到他的关怀,在工作中得到李铁城同志有益的帮助和讨论,陈春先同志也对本工作提出了宝贵的意见,在此对他们表示衷心的感谢。

参 考 文 献

- [1] 李荫远,物理学报, **20** (1964), 164.
- [2] Ashkin, A., et al., *Phys. Rev. Letters*, **11** (1963), 14.