

关于超 Raman 效应中散射强度的计算

夏 海 瑞

山东大学物理系

1989 年 1 月 12 日收到

本文根据辐射的量子理论,对超 Raman 散射强度进行了计算.从理论上直接断言:所有具有振动红外活性的 Raman 介质都同时具有振动超 Raman 活性.由于偶极跃迁几率只对反 Stokes 超 Raman 散射有贡献,所以反 Stokes 线与 Stokes 线的强度公式不对称,前者含有更丰富的频谱.并且对于低波数频移,即使在室温条件下,两者也几乎有同数量级的强度.最后讨论了超 Raman 散射中的共振效应.

一、引 言

当含有 ω_1 和 ω_2 两种圆频率的激光照射某些介质时,可能出现圆频率为 $(\omega_1 + \omega_2 \pm \omega_{BA})$ 的散射谱线.这便是超 Raman 效应, ω_{BA} 对应于 Raman 介质的振动(或转动)谱(假设不出现电子态的跃迁), A, B 分别表示 Raman 介质的初态和末态.

超 Raman 效应是李荫远在 1964 年首先从理论上提出的^[1].并很快得到了实验上的证实^[2].超 Raman 效应是高阶 Raman 效应中的一种,它是三光子散射过程,与正常 Raman 散射强度相比,其谱线强度非常弱,因而实验测量十分困难.而共振超 Raman 散射强度有很大的增强,甚至接近正常 Raman 散射强度^[3],因而此种技术获得了很大发展.

在超 Raman 散射中,其跃迁选择定则有异于红外吸收和正常 Raman 效应的选择定则^[4].通过后两者只能测出分子振动的一部分正则模频率;超 Raman 散射能够补充许多不能被它们测出的频率,因而在分子光谱和晶体光谱的研究中,提供了一种新的实验方法.自 1964 年以来,有关超 Raman 效应的理论文献和专著虽有不少^[1,5-6],但处理模式基本相同(半经典理论),超 Raman 散射强度的表达式至今尚未见于文献.本文从辐射的量子理论出发,利用光散射过程中高级微扰进行计算,给出了较为详细的强度公式,并能很好地解释一些实验结果.

二、简单情况下的超 Raman 散射强度

按照狄喇克理论,把与辐射场相互作用着的原子和辐射场看作是一个系统.为简单计,假定原子中只有一个电子(对于多电子的处理方法,原则上可参阅文献[7]),散射过程中,非相对论近似适用;如果略去电子自旋磁矩与辐射场的相互作用,那么当真空辐射场采用库仑规范时,量子化辐射场与原子系统的相互作用哈密顿算符为^[8]

$$H_i = H_i^{(1)} + H_i^{(2)}, \quad (1)$$

$$H_i^{(1)} = -\frac{e}{m} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{P}, \quad (2)$$

$$H_i^{(2)} = \frac{e^2}{2m} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}). \quad (3)$$

显然 $H_i^{(2)}$ 较 $H_i^{(1)}$ 可视为高一级小量。上式中 m , e 分别为电子的质量和电荷; \mathbf{r} 为电子的坐标; \mathbf{P} 为电子的正则动量算符, 作用于原子的态矢量和在它右边的任何 \mathbf{r} 的函数; $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ 为描述量子化辐射场的矢量势算符; 在薛定谔绘景中, 其表示式为

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}\alpha} \sqrt{\frac{\hbar}{2V\epsilon_0\omega_{\mathbf{k}}}} \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\alpha} [a_{\mathbf{k}\alpha} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + a_{\mathbf{k}\alpha}^\dagger e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}] \quad (4)$$

式中 $a_{\mathbf{k}\alpha}$ 和 $a_{\mathbf{k}\alpha}^\dagger$ 分别为光子的湮灭算符和产生算符, V 为空间体积, ϵ_0 为真空介电常数, $\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\alpha}$ ($\alpha = 1, 2$) 为光子 (\mathbf{k}, α) 偏振方向上的单位矢量; 并设该光子的能量为 $\hbar\omega_{\mathbf{k}}$, 动量为 $\hbar\mathbf{k}$.

按照量子理论中的黄金规则, 跃迁几率决定于由系统态矢量所确定的跃迁矩阵元。超 Raman 散射过程涉及三个光子数的变化。因此跃迁矩阵元决定于微扰算符 $H_i^{(1)}$ 的三级跃迁矩阵元及它与 $H_i^{(2)}$ 的组合。设散射前原子处于态 A , 入射光子为 (\mathbf{k}_1, α_1) 和 (\mathbf{k}_2, α_2) ; 散射后原子处于态 B , 出射光子为 (\mathbf{k}', α') 。根据高级微扰近似计算的理论, 可得这一跃迁过程的矩阵元为^[9]

$$T_{if} = T^{(1)} + T^{(2)}, \quad (5)$$

$$T^{(1)} = \sum_{n'n''} \frac{\langle B, 1_{k'\alpha'} | H_i^{(1)} | n' \rangle \langle n' | H_i^{(1)} | n'' \rangle \langle n'' | H_i^{(1)} | A, 1_{k_1\alpha_1}, 1_{k_2\alpha_2} \rangle}{(E_A + \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 - E_{n'}) (E_A + \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 - E_{n''})}, \quad (6)$$

$$T^{(2)} = \sum_{n'n''} \left[\frac{\langle B, 1_{k'\alpha'} | H_i^{(1)} | n' \rangle \langle n' | H_i^{(2)} | A, 1_{k_1\alpha_1}, 1_{k_2\alpha_2} \rangle}{(E_A + \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 - E_{n'})} + \frac{\langle B, 1_{k'\alpha'} | H_i^{(2)} | n'' \rangle \langle n'' | H_i^{(1)} | A, 1_{k_1\alpha_1}, 1_{k_2\alpha_2} \rangle}{(E_A + \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 - E_{n''})} \right], \quad (7)$$

式中 $|n'\rangle$, $|n''\rangle$ 为系统的中间态; $E_{n'}$, $E_{n''}$ 为相应中间态的总能量; $(E_A + \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2)$ 为系统初态的总能量; $\sum_{n'n''}$ 为对系统所有可能的中间态求和。对于(6)式, 可能的中间态有六种; 对于(7)式, 可能的中间态有两种。可分别用下面的费曼图 1 和图 2 表示。由图 1 可得

$$|n''\rangle = |I'', 1_{k_2\alpha_2}\rangle, \quad E_{n''} = E_{I''} + \hbar\omega_2; \quad (8)$$

$$|n'\rangle = |I'\rangle, \quad E_{n'} = E_{I'};$$

$$|n''\rangle = |I'', 1_{k_1\alpha_1}\rangle, \quad E_{n''} = E_{I''} + \hbar\omega_1; \quad (9)$$

$$|n'\rangle = |I', 1_{k_2\alpha_2}, 1_{k'\alpha'}\rangle, \quad E_{n'} = E_{I'} + \hbar\omega_2 + \hbar\omega';$$

$$|n''\rangle = |I'', 1_{k_1\alpha_1}, 1_{k_2\alpha_2}, 1_{k'\alpha'}\rangle, \quad E_{n''} = E_{I''} + \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 + \hbar\omega'; \quad (10)$$

$$|n'\rangle = |I', 1_{k_2\alpha_2}, 1_{k'\alpha'}\rangle, \quad E_{n'} = E_{I'} + \hbar\omega_2 + \hbar\omega'.$$

若将两个人射光子的先后次序对换一下, 便得到另外三种可能的中间态

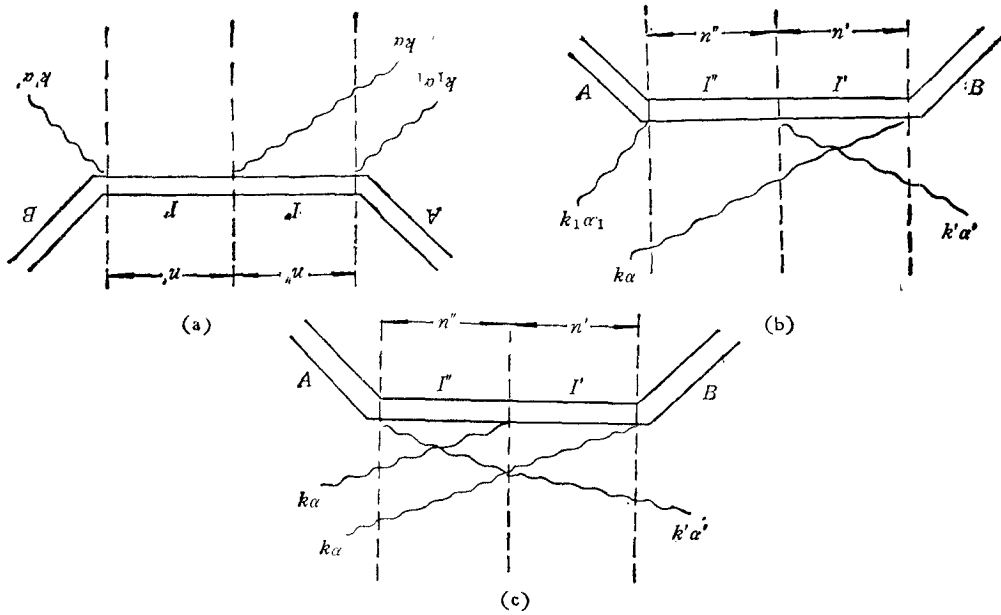


图 1 (6) 式中的三种可能中间态 若将两个人射光子的先后次序对换,便是另外三种可能的中间态

$$|n''\rangle = |I'', 1_{k_1, \alpha_1}\rangle, E_{n''} = E_{I''} + \hbar\omega_1; \quad (11)$$

$$|n'\rangle = |I'\rangle, E_{n'} = E_{I'};$$

$$|n''\rangle = |I'', 1_{k_1, \alpha_1}\rangle, E_{n''} = E_{I''} + \hbar\omega_1; \quad (12)$$

$$|n'\rangle = |I', 1_{k_1, \alpha_1}, 1_{k_2, \alpha_2}\rangle, E_{n'} = E_{I'} + \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2;$$

$$|n''\rangle = |I'', 1_{k_1, \alpha_1}, 1_{k_2, \alpha_2}, 1_{k', \alpha'}\rangle, E_{n''} = E_{I''} + \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 + \hbar\omega'; \quad (13)$$

$$|n'\rangle = |I', 1_{k_1, \alpha_1}, 1_{k', \alpha'}\rangle, E_{n'} = E_{I'} + \hbar\omega_1 + \hbar\omega'.$$

在图 2(a) 中, 原子从初态 A 吸收两个人射光子 (\mathbf{k}_1, α_1) 和 (\mathbf{k}_2, α_2) , 直接跃迁到态 I' , 然后放出光子 (\mathbf{k}', α') 跃迁到末态 B. 在中间态 n' 中没有光子, 仅有在态 I' 的原子. 而在图 2(b) 中, 原子是在初态 A 先放出光子 (\mathbf{k}', α') 跃迁到态 I'' , 然后再吸收两个人射光子 (\mathbf{k}_1, α_1) 和 (\mathbf{k}_2, α_2) , 直接跃迁到末态 B. 在中间态 n'' 中, 除了在态 I'' 的原子外, 还有三个光子. 由此可得

$$|n'\rangle = |I'\rangle, E_{n'} = E_{I'}; \quad (14)$$

$$|n''\rangle = |I'', 1_{k_1, \alpha_1}, 1_{k_2, \alpha_2}, 1_{k', \alpha'}\rangle, E_{n''} = E_{I''} + \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 + \hbar\omega'. \quad (15)$$

(2) 和 (3) 式在采用偶极近似后可改写为

$$H_i^{(1)} = -\frac{e}{m} \sum_{k\alpha} \sqrt{\frac{\hbar}{2V\epsilon_0\omega_k}} (a_{k\alpha} + a_{k\alpha}^\dagger)(\mathbf{P} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_k^\alpha), \quad (16)$$

$$H_i^{(2)} = \frac{e^2}{2m} \frac{\hbar}{2V\epsilon_0} \sum_{k\alpha} \frac{1}{\sqrt{\omega_k\omega_{k'}}} (\boldsymbol{\epsilon}_k^\alpha \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{k'}^{\alpha'}) \cdot (a_{k\alpha}a_{k'\alpha'} + a_{k\alpha}^\dagger a_{k'\alpha'}^\dagger + a_{k\alpha}^\dagger a_{k'\alpha'} + a_{k\alpha} a_{k'\alpha'}^\dagger). \quad (17)$$

将 (16) 式代入 (6) 式, 并依次应用 (8)–(13) 式可得

$$T^{(2)} = -i \left(\frac{1}{2V\epsilon_0} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{\sqrt{\hbar\omega_1\omega_2\omega'}} T_{11}, \quad (18)$$

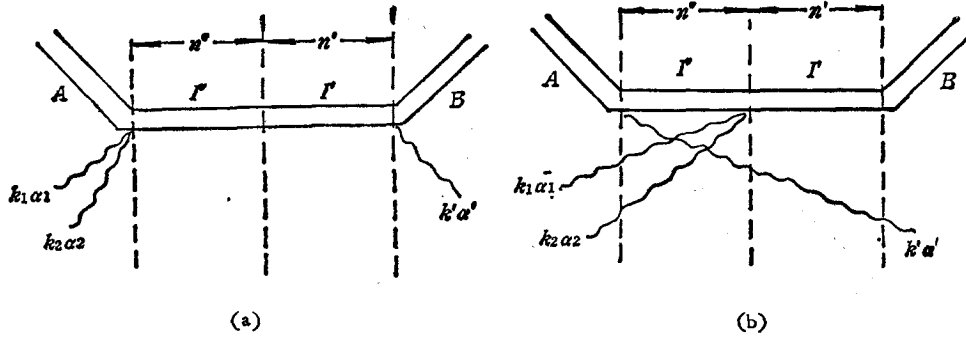


图 2 (7) 式中的两种可能中间态

式中

$$\begin{aligned}
 T_s = \sum_{I'''} \omega_{I'B} \omega_{I'''} \omega_{I''A} & \left[\frac{(M \cdot \epsilon_{k'}^{a'})_{BI'} (M \cdot \epsilon_{k_2}^{a_2})_{I'''} (M \cdot \epsilon_{k_1}^{a_1})_{I''A}}{(\omega_{I'A} - \omega_1 - \omega_2)(\omega_{I''A} - \omega_1)} \right. \\
 & + \frac{(M \cdot \epsilon_{k_2}^{a_2})_{BI'} (M \cdot \epsilon_{k'}^{a'})_{I'''} (M \cdot \epsilon_{k_1}^{a_1})_{I''A}}{(\omega_{I'A} + \omega' - \omega_1)(\omega_{I''A} - \omega_1)} \\
 & + \frac{(M \cdot \epsilon_{k_2}^{a_2})_{BI'} (M \cdot \epsilon_{k_1}^{a_1})_{I'''} (M \cdot \epsilon_{k'}^{a'})_{I''A}}{(\omega_{I'A} + \omega' - \omega_1)(\omega_{I''A} + \omega')} \\
 & + \frac{(M \cdot \epsilon_{k'}^{a'})_{BI'} (M \cdot \epsilon_{k_1}^{a_1})_{I'''} (M \cdot \epsilon_{k_2}^{a_2})_{I''A}}{(\omega_{I'A} - \omega_1 - \omega_2)(\omega_{I''A} - \omega_2)} \\
 & + \frac{(M \cdot \epsilon_{k_1}^{a_1})_{BI'} (M \cdot \epsilon_{k'}^{a'})_{I'''} (M \cdot \epsilon_{k_2}^{a_2})_{I''A}}{(\omega_{I'A} + \omega' - \omega_2)(\omega_{I''A} - \omega_2)} \\
 & \left. + \frac{(M \cdot \epsilon_{k_1}^{a_1})_{BI'} (M \cdot \epsilon_{k_2}^{a_2})_{I'''} (M \cdot \epsilon_{k'}^{a'})_{I''A}}{(\omega_{I'A} + \omega' - \omega_2)(\omega_{I''A} + \omega')} \right]. \quad (19)
 \end{aligned}$$

而 $(M \cdot \epsilon_{k_i}^{a_i})_{BI'} = \langle B | M \cdot \epsilon_{k_i}^{a_i} | I' \rangle, \dots$; $M = e r$ 为原子的电偶极矩算符; 并且还用 $\omega_{I'B}$ 表示数值 $(E_{I'} - E_B)/\hbar, \dots$; $\sum_{I'''}$ 为对所有可能的原子中间态求和。类似地, 将(14)–(17)式代入(7)式可得

$$T^{(2)} = \begin{cases} 0 & (\text{当 } \omega' = \omega_1 + \omega_2 - \omega_{BA}); \\ -i \left(\frac{1}{2V\epsilon_0} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{\sqrt{\hbar\omega_1\omega_2\omega'}} \frac{\hbar c^2 \omega_{BA}^2 (\epsilon_{k_1}^{a_1} \cdot \epsilon_{k_2}^{a_2})}{m(\omega_1 + \omega_2)(\omega_1 + \omega_2 + 2\omega_{BA})} & \\ \cdot (M \cdot \epsilon_{k'}^{a'}) & (\text{当 } \omega' = \omega_1 + \omega_2 + \omega_{BA}). \end{cases} \quad (20)$$

散射谱线的强度就是整个体系由初态跃迁到末态时, 单位时间的跃迁几率与 $\hbar\omega'$ 的乘积。在 4π 立体角内, Stokes 线和反 Stokes 线的强度(暂不考虑布居数的影响)分别为

$$I_s = I_0^2 \frac{(\omega')^2}{\omega_1\omega_2(\omega_1 + \omega_2)^2} \frac{1}{2^5 c^5 \hbar^4 \epsilon_0^3 \pi^2} \int_{4\pi} d\Omega |T_s|^2 \quad (21)$$

和

$$I_{as} = I_0^2 \frac{(\omega')^2}{\omega_1\omega_2(\omega_1 + \omega_2)^2} \frac{1}{2^5 c^5 \hbar^4 \epsilon_0^3 \pi^2} \int_{4\pi} d\Omega |T_s|$$

$$+ \frac{\hbar e^2 \omega_{BA}^2 (\mathbf{e}_{\mathbf{k}_1}^{\alpha_1} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}_2}^{\alpha_2}) (\mathbf{M} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}'}^{\alpha'})_{BA}}{m(\omega_1 + \omega_2)(\omega_1 + \omega_2 + 2\omega_{BA})} \Big|^2, \quad (22)$$

式中

$$I_0 = \frac{c}{V} \hbar(\omega_1 + \omega_2) \quad (23)$$

为人射光的功率密度; 并且 (21) 式中 $\omega' = \omega_1 + \omega_2 - \omega_{BA}$; (22) 式中 $\omega' = \omega_1 + \omega_2 + \omega_{BA}$.

三、讨 论

从 (21) 和 (22) 式可以看出, 由于 $H_i^{(2)}$ 的作用, 使得两式并不完全对称, 后者含有更丰富的频谱, 除了反 Stokes 谱及和频外, 还包含有 ω_{BA} 及第二阶反 Stokes 谱

$$(\omega_1 + \omega_2 + 2\omega_{BA}).$$

对于原子的发射光谱, 偶极跃迁几率 $W_{B \rightarrow A}$ 与 $|\langle B | M | A \rangle|^2$ 成正比, 所以 (22) 式等号右端最后一项就包含有圆频率为 ω_{BA} 的偶极跃迁几率对反 Stokes 超 Raman 散射强度的贡献. 如果 $\omega_{BA} \approx 0$, 即散射过程中原子的末态 B 不等于初态 A ; 并且

$$\langle B | M | A \rangle \approx 0,$$

从而 (22) 式等号右端最后一项不为零. 则我们说该 Raman 介质具有振动红外活性. 因此 (22) 式揭示出这样一条规律: 所有具有红外活性的 Raman 介质同时也都具有超 Raman 活性. 由于偶极跃迁发射谱中含有非偏振的自发发射谱成份, 所以可以把那些也是红外活性的超 Raman 活性振动从超 Raman 谱中区分开来, 因为后者总是偏振的. 这对实验结果的分析是很有用处的.

一种特殊情况是当 $\omega_1 = \omega_2 = \omega$ 时, 相应的散射强度 (21) 和 (22) 式将大为简化

$$I_S = I_0^2 \frac{(2\omega - \omega_{BA})^2}{\omega^4} \frac{1}{2^5 c^5 \hbar^4 \epsilon_0^3 \pi^2} \int_{4\pi} d\Omega |T'_S|^2 \quad (24)$$

和

$$I_{as} = I_0^2 \frac{(2\omega + \omega_{BA})^2}{\omega^4} \frac{1}{2^5 c^5 \hbar^4 \epsilon_0^3 \pi^2} \cdot \int_{4\pi} d\Omega \left| T'_S + \frac{\hbar e^2 \omega_{BA}^2 (\mathbf{M} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}'}^{\alpha'})_{BA}}{2^3 m \omega (\omega + \omega_{BA})} \right|^2, \quad (25)$$

式中

$$T'_S = \sum_{l'l''} \omega_{l'B} \omega_{l'l''} \omega_{l''A} \left[\frac{(\mathbf{M} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}'}^{\alpha'})_{Bl'} (\mathbf{M} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}}^{\alpha})_{l'l''} (\mathbf{M} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}}^{\alpha})_{l''A}}{(\omega_{l'A} - 2\omega)(\omega_{l''A} - \omega)} + \frac{(\mathbf{M} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}}^{\alpha})_{Bl'} (\mathbf{M} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}'}^{\alpha'})_{l'l''} (\mathbf{M} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}}^{\alpha})_{l''A}}{(\omega_{l'A} + \omega \mp \omega_{BA})(\omega_{l''A} - \omega)} + \frac{(\mathbf{M} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}}^{\alpha})_{Bl'} (\mathbf{M} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}}^{\alpha})_{l'l''} (\mathbf{M} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}'}^{\alpha'})_{l''A}}{(\omega_{l'A} + \omega \mp \omega_{BA})(\omega_{l''A} + 2\omega \mp \omega_{BA})} \right], \quad (26)$$

式中圆频率 ω_{BA} 前面的负号和正号分别对应于 (24) 和 (25) 式. 在散射谱 (25) 式中又

出现一种新的频率成份 ($\omega + \omega_{BA}$), 即正常 Raman 散射效应中的反 Stokes 线. 这说明存在着一种 Raman 介质, 同时具有振动红外活性、Raman 活性和超 Raman 活性.

如果 $\omega_{BA} = 0$, 则上两强度式的区别完全消失, 此时它们表示的都是超瑞利散射强度.

$$I_R = I_0^2 \frac{1}{\omega^2} \frac{1}{2^3 c^3 \hbar^4 \epsilon_0^3 \pi^2} \int_{4\pi} d\Omega \left| \sum_{l'l''} \omega_{l'A} \omega_{l'l''} \omega_{l''A} \cdot \left[\frac{(\mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}'}^{\alpha'})_{Al'} (\mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}}^{\alpha})_{l'l''} (\mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}}^{\alpha})_{l''A}}{(\omega_{l'A} - 2\omega)(\omega_{l''A} - \omega)} + \frac{(\mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}}^{\alpha})_{Al'} (\mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}'}^{\alpha'})_{l'l''} (\mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}}^{\alpha})_{l''A}}{(\omega_{l'A} + \omega)(\omega_{l''A} - \omega)} + \frac{(\mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}}^{\alpha})_{Al'} (\mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}}^{\alpha})_{l'l''} (\mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}'}^{\alpha'})_{l''A}}{(\omega_{l'A} + \omega)(\omega_{l''A} + 2\omega)} \right] \right|^2, \quad (27)$$

式中等号右端各项分子的意义表示原子电偶极矩在能量本征态 A 上的期望值.

在探测方向上, $d\Omega$ 立体角内, 散射强度之比由 (24) 和 (25) 式可近似写为

$$\frac{I_{AS}}{I_S} \approx \left(\frac{2\omega + \omega_{BA}}{2\omega - \omega_{BA}} \right)^2 \left| 1 + \frac{\hbar e^2 \omega_{BA}^2 (\mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}}^{\alpha})_{BA}}{2^3 m \omega (\omega + \omega_{BA}) T_S'} \right|^2 \cdot \exp(-\hbar \omega_{BA} / k_B T_0). \quad (28)$$

这里指数函数中的 k_B 代表玻耳兹曼常数, T_0 代表绝对温度.

当 ω_{BA} 很小时, 即对低波数频移, 由 (28) 式可分析出, 即使在室温条件下, 其比值也并不很小 (与正常 Raman 散射谱中, 相应的强度比相比较). 例如, 图 3 所示的 CsI 单晶的超 Raman 散射谱就很典型^[10]. 正的频移为 Stokes 谱, 按频移增大的方向依次为布里渊带中央的横光学声子 (TO) 和纵光学声子 (LO) 的超 Raman 频谱. 并已知它们也是红外活性振动. 零波数频移的谱是很弱的超瑞利线. 图 4 为 NH_4Cl 单晶的超 Raman

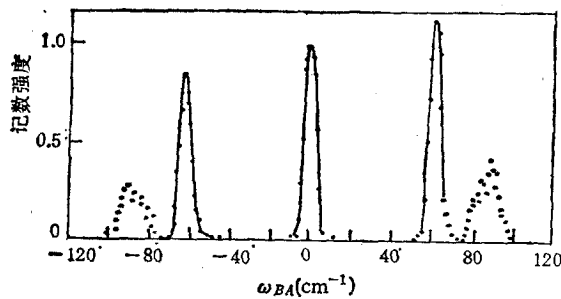


图 3 室温条件下 CsI 单晶的超 Raman 谱
 $\lambda_1 = 1.06 \mu\text{m}$ ^[10]

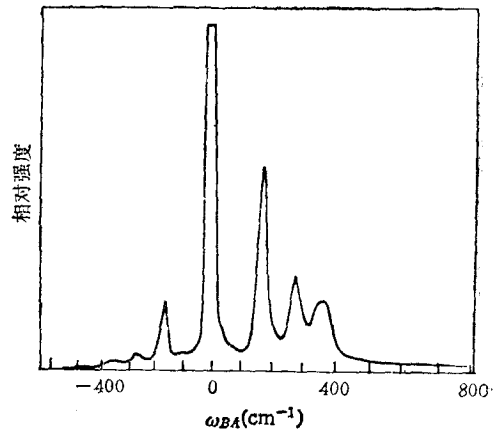


图 4 室温条件下 NH_4Cl 单晶的超 Raman 谱
TO 信号的强度约 10^4 个记数^[11]

散射谱^[11], 类似地, 两对较小频移的谱依次为 TO 模和 LO 模, 已知它们也具有红外活性; 第三条 Stokes 线 (最大正频移) 对应于 NH_4^+ 的摆动 (libration) 模, 是一个典型的

红外非活性及 Raman 非活性模^[12], 因此这成为一个不直接由红外或 Raman 光谱学就能观察到分子运动的例子. 从图 4 中也可以看出, 在超 Raman 频移较小时, 强度比随 ω_{BA} 的变化并不强烈. 这说明 $H_i^{(2)}$ 的作用在超 Raman 散射理论中是不能忽略的; 在正常 Raman 散射效应中, 因为 $H_i^{(2)}$ 对跃迁几率的贡献为零^[13], 所以 Raman 谱中的强度比随频移的增大而单纯地按指数规律急剧减小.

当频移很大时, (28) 式中的负指数衰减比绝对值符号中的幂函数增加得更强烈, 此时的强度比实际上与 Raman 散射谱中对应的强度比类似. 所以在较大频移的超 Raman 谱中, 很难观察到反 Stokes 线. 这样的超 Raman 散射谱还可参阅文献[12, 14, 15]等的实验结果.

当 Raman 介质为红外非活性时, 即 $\langle B|M|A\rangle=0$, 说明 $H_i^{(2)}$ 对反 Stokes 超 Raman 散射强度的贡献也为零. 则

上述两强度公式呈对称形, 此时谱线的强度比, 即使在低波数频移时, 也相差很大. 文献[12]的作者在多种实验配置条件下, 对 NH_4Cl 单晶和 NH_4Br 单晶的晶格区域的振动模进行了测量, 但始终没有观察到反映 NH_4^+ 摆动的反 Stokes 超 Raman 线. 即使在相应的 Stokes 线非常强的一种实验配置条件下也是如此. 如图 5 所示. 可见反 Stokes 线是何等弱. 图谱中的英文字母表示一种确定的实验配置状态.

最后由 (21) 和 (22) 式还可看出, 超 Raman 散射强度正比于激光功率密度的平方; 同时与原子系统的能级结构关系很大, 说明在同样的实验条件下, 为什么不同样品的散射强度会有很大差别.

比较本文的理论与前述诸文献的理论, 可以看出, 本文理论中, 不但包括了辐射场与散射系统的作用, 即 $H_i^{(1)}$; 而且还引进了 $H_i^{(2)}$ 的作用, 这是量子辐射理论的必然结果; 而光的电磁理论无法引进 $H_i^{(2)}$ 的作用. $H_i^{(2)}$ 的物理意义代表辐射场中不同光子之间, 通过电子和场的耦合而发生相互作用的哈密顿量. 在正常 Raman 效应中, 因为 $H_i^{(2)}$ 对跃迁几率的贡献为零, 所以光的电磁理论与量子辐射理论的计算结果相符合. 但在超 Raman 效应中, 由于存在着 $H_i^{(2)}$ 对跃迁几率的贡献. 因此两种理论的处理结果不尽相同. 容易看出, 本文的理论能直接给出更多的有用信息.

四、超 Raman 效应中的共振散射

从 (21) 或 (22) 式不难看出, 当激光的圆频率与原子系统的某一激发态能量相当, 即或者 $\omega_1 = (E_{i'} - E_A)/\hbar$, 或者 $\omega_2 = (E_{i''} - E_A)/\hbar$, 或者 $(\omega_1 + \omega_2) = (E_{i'} - E_A)/\hbar$ 时, 散射强度都会趋于无穷大. 这便是超 Raman 效应中的共振散射. 此时要对上述公式进行修正. 按照量子理论, 可设共振能级为 $E_i - i\frac{1}{2}\Gamma_i$, Γ_i 为该共振能级的宽度, 且 Γ_i 甚

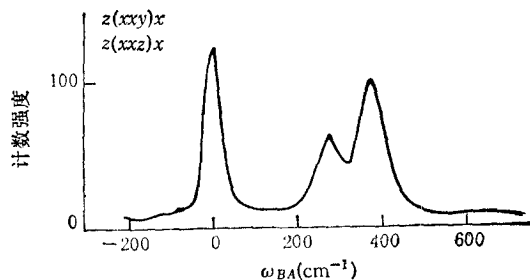


图 5 室温条件下 NH_4Cl 单晶的超 Raman 谱
频移在 360 cm^{-1} 处即 NH_4^+ 的摆动模

小于原子能级之差,所以可被略去,除非在共振附近.而在共振附近,非共振项与之相比较可以被忽略.并把式中 E_l 换成 $E_l - i\frac{1}{2}\Gamma_l$. 对于(21)式,一般地说,可能的共振项只有两项:或者取第一、二项之和,或者取第四、五项之和,或者取第一、四项之和.特别地,当共振超 Raman 散射过程只需要一支圆频率为 ω 的激光照射,并设 l', l'' 同时接近共振态,(21)式可写为

$$I_s = I_0^2 \frac{(2\omega - \omega_{BA})^2}{\omega^4} \frac{1}{2^5 c^5 \hbar^4 \epsilon_0^3 \pi^2} \int_{4\pi} d\Omega \left| \sum_{l'l''} \omega_{l'B} \omega_{l'l''} \omega_{l''A} \cdot \left[\frac{(\mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{k'}^{a'})_{Bl'} (\mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_k^a)_{l'l''} (\mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_k^a)_{l''A}}{(\omega_{l'A} - 2\omega - i\Gamma_{l'}/2\hbar)(\omega_{l''A} - \omega - i\Gamma_{l''}/2\hbar)} + \frac{(\mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_k^a)_{Bl''} (\mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{k'}^{a'})_{l'l''} (\mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_k^a)_{l''A}}{(\omega_{l'A} + \omega - \omega_{BA} - i\Gamma_{l'}/2\hbar)(\omega_{l''A} - \omega - i\Gamma_{l''}/2\hbar)} \right] \right|^2. \quad (29)$$

类似共振 Raman 效应的讨论^[6],也可以把与激光圆频率 ω 相当的能量落在原子某一激发能级的半宽度 $\frac{1}{2}\Gamma_{l''}$ 内. 2ω 对应落在 $\frac{1}{2}\Gamma_{l'}$ 内时,称为严格共振状态.显然这时有 $\omega_{l'A} = \omega$, $\omega_{l'l''} = \omega$, $\omega_{l''A} = 2\omega$, $\omega_{l'B} = \omega'$, 则此时(29)式可大为简化,

$$I_{s(R)} = I_0^2 \frac{(2\omega - \omega_{BA})^4}{2\pi^2 c^5 \epsilon_0^3} \int_{4\pi} d\Omega \left| \sum_{R'R''} \left[\frac{(\mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{k'}^{a'})_{BR'} (\mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_k^a)_{R'R''} (\mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_k^a)_{R''A}}{\Gamma_{R'} \Gamma_{R''}} + \frac{(\mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_k^a)_{BR''} (\mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{k'}^{a'})_{R'R''} (\mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_k^a)_{R''A}}{\Gamma_{R'} \Gamma_{R''} + i2\hbar \Gamma_{R''} (3\omega - \omega_{BA})} \right] \right|^2, \quad (30)$$

式中用 R 表示了严格共振状态,求和是对具有能量 $E_{R'}$, $E_{R''}$ 的全部态进行的.如果忽略 $\Gamma_{R'}$ 与 $\Gamma_{R''}$ 的差别,并近似视为常数.则当入射是在可见光范围内时,(30)式还可化简为

$$I_{s(R)} = I_0^2 \frac{(2\omega - \omega_{BA})^4}{2\pi^2 c^5 \epsilon_0^3 \Gamma_R^4} \int_{4\pi} d\Omega |\langle B | (\mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_k^a)^2 (\mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{k'}^{a'}) | A \rangle|^2, \quad (31)$$

式中利用了原子中间态的完备集.

可以用完全类似的方法讨论(22)式.于是严格共振状态下的反 Stokes 线的强度相应为

$$I_{as(R)} = I_0^2 \frac{(2\omega + \omega_{BA})^4}{2\pi^2 c^5 \epsilon_0^3} \int_{4\pi} d\Omega \left| \sum_{R'R''} \left[\frac{(\mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{k'}^{a'})_{BR'} (\mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_k^a)_{R'R''} (\mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_k^a)_{R''A}}{\Gamma_{R'} \Gamma_{R''}} + \frac{(\mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_k^a)_{BR''} (\mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{k'}^{a'})_{R'R''} (\mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_k^a)_{R''A}}{\Gamma_{R'} \Gamma_{R''} + i2\hbar \Gamma_{R''} (3\omega + \omega_{BA})} \right] \right|^2 \quad (32)$$

和

$$I_{as(R)} = I_0^2 \frac{(2\omega + \omega_{BA})^4}{2\pi^2 c^5 \epsilon_0^3 \Gamma_R^4} \int_{4\pi} d\Omega |\langle B | (\mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_k^a)^2 (\mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{k'}^{a'}) | A \rangle|^2. \quad (33)$$

通过(31)和(33)式,严格共振状态的散射强度比为

$$\frac{I_{as(R)}}{I_{s(R)}} = \left(\frac{2\omega + \omega_{BA}}{2\omega - \omega_{BA}} \right)^4 \exp(-\hbar\omega_{BA}/k_B T_0). \quad (34)$$

显然反 Stokes 线比 Stokes 线弱得多,这种情况才与正常 Raman 效应中的情况类似.

类似地, 此时 (27) 式变为

$$I_{\text{R(R)}} = I_0^2 \frac{(2\omega)^4}{2\pi^2 c^5 \epsilon_0^3 \Gamma_R^4} \int_{4\pi} d\Omega |\langle A | (\mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_k^a)^2 (\mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_k^{a'}) | A \rangle|^2. \quad (35)$$

由 (31), (33) 和 (35) 式可见, 只有在严格共振的条件下, 散射强度才与出射光频率的四次方成正比, 并且 (31) 和 (33) 式有完全对称的形式. 在远离共振态时, 没有这种关系. 普遍情况下, 是分别服从 (21), (22) 和 (27) 式的规律.

由 (30) 和 (32) 式还可看出, 在严格共振状态下的超 Raman 散射谱中, 还包含有更微弱的频谱成份 ($3\omega \pm \omega_{BA}$), 这实际上是二级超 Raman 散射的频谱. Yu 等人在让强的微微秒激光脉冲照射金钢石晶体时^[17], 同时观察到了一级和二级 Stokes 超 Raman 散射谱线; 并确认出这两条谱线的频移同属于金钢石晶格振动的光学声子模.

- [1] 李荫远, 物理学报, **20** (1964), 164.
- [2] R. W. Terhune *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **14** (1965), 681.
- [3] D. A. Long *et al.*, *Proc. Roy. Soc.*, **A318** (1970), 441.
- [4] S. J. Cyvin *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **43** (1965), 4083.
- [5] K. Altmann *et al.*, *J. Raman Spectr.*, **12** (1982), 1.
- [6] J. H. Christie *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **54** (1971), 1141.
- [7] A. И. 阿希叶泽尔等, 量子电动力学, 于敏等译, 科学出版社, (1964), 366 页.
- [8] W. H. 路易塞尔, 辐射的量子统计性质, 陈水等译, 科学出版社, (1982), 317 页.
- [9] W. Heitler. *The Quantum Theory of Radiation*. Third Edition. Oxford University Press. (1954), p. 157.
- [10] H. Vogt *et al.*, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **92** (1979), 57.
- [11] C. M. Savage *et al.*, *Appl. Opt.*, **10** (1971), 965.
- [12] M. J. French *et al.*, *J. Raman Spectr.*, **16** (1985), 398.
- [13] 余寿绵, 高等量子力学, 山东科学技术出版社, 济南, (1985), § 8.4.
- [14] J. F. Verdick *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **7** (1970), 219.
- [15] V. N. Denisov *et al.*, *Opt. Commun.*, **26** (1978), 372.
- [16] 郑顺旋, 激光喇曼光谱学, 上海科学技术出版社, (1985), 102 页.
- [17] W. Yu *et al.*, *Phys. Rev.*, **11** (1975), 188.

CALCULATION ON SCATTERING INTENSITIES OF HYPER-RAMAN EFFECT

XIA HAI-RUI

Department of Physics, Shandong University, Jinan

(Received 12 January 1989)

ABSTRACT

In this paper, hyper-Raman scattering intensities are calculated based on the quantum theory of radiation. From the intensity formulae, we can conclude directly that all Raman material that has vibration infra-red activity must have vibration hyper-Raman activity simultaneously. Because probability of dipole transition only contributes to anti-Stokes hyper-Raman scattering intensity, the intensity formulae of the anti-Stokes and Stokes are asymmetric, and the former consists of richer spectra than the latter. For the frequency shift of low wave number, the two intensities are almost identical even at room temperature. Finally, the resonance hyper-Raman scattering is also discussed.