

光声喇曼光谱的理论分析*

唐志列¹⁾ 司徒达 梁瑞生

华南师范大学物理系, 广州 510631

1991 年 11 月 16 日收到

对光声喇曼光谱 (PARS) 作了系统的理论分析, 分别导出固体和液体介质中的光声喇曼光谱的信号表达式, 并进行了数值估算.

PACC: 4265

一、引 言

用光声方法来探测非线性喇曼光谱是一种新的高灵敏度的和高分辨率的非线性光谱技术, 与其它非线性喇曼光谱相比, 它具有许多突出的优点, 例如: 探测灵敏度非常高(可以探测到 10^{-3}cm^{-1} 的喇曼增益系数)^[1]; 而且完全避免了瑞利散射、布里渊散射和非共振喇曼散射等背景噪声的干扰, 基本上是一种无光学背景的光谱技术; 同时还可以用于发光样品以及在闪光、放电等环境下的喇曼光谱的测量; 特别是它很适合研究光与凝聚态物质的非线性相互作用过程, 将成为这个研究领域的一种重要的光谱手段, 在理论上阐明和完整地描述 PARS 过程是很有必要而且是非常有意义的. Barrett 等人^[2]对气体样品的 PARS 过程作了理论分析, 但这种理论只能描述气体样品而不能描述凝聚态样品的 PARS 过程, 而且这种理论只能求出气体样品的 PARS 信号的振幅值, 无法分析 PARS 信号的瞬态过程及其对探测灵敏度的影响. 本文从波动方程出发, 分别导出在固体和液体介质中的 PARS 信号的解析表达式.

二、基 本 理 论

1. PARS 过程的描述

光声喇曼光谱是用光声方法来探测受激喇曼增益光谱, 即在受激喇曼增益过程中, 每吸收一个抽运光子 ω_p 便产生一个 Stokes 光子 ω_s , 并同时激发一个 $|1\rangle$ 能态的分子, 而激发态 $|1\rangle$ 上的分子通过与周围的分子相互碰撞去激励回到基态 $|0\rangle$ 上, 同时释放出能量 $\hbar(\omega_p - \omega_s)$, 这部分能量使分子的动能增加, 温度升高, 由于温度的变化在物质内部产生了热振动, 用光声方法就可以探测出这种热振动. PARS 过程需要满足 3 个条件: 一是抽运光与探测光要同时照射样品, 而且这两束光的频率差必须等于喇曼跃迁频率; 二是

* 国家自然科学基金资助的课题.

1) 现在通讯地址: 云南教育学院物理系, 昆明 650031.

发生在初态与末态之间的跃迁必须是喇曼活性的,即必须是有分子极化率的变化;三是初态与末态之间的宇称必须相同。

2. 受激喇曼增益过程

受激喇曼增益过程可描述为驱动场 (E_p 和 E_s) 与介质的非线性相互作用,假设入射光的频率 (ω_p 和 ω_s) 远高于振动共振频率和远低于电子共振频率,当入射光与介质发生非线性相互作用时,介质、电极化强度 P 和电磁场的行为由下列 3 个自洽方程组描述:

$$\frac{\partial^2 q}{\partial t^2} + \Gamma \frac{\partial q}{\partial t} + \omega_R^2 q - \frac{1}{m} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) E^2, \quad (1)$$

$$P = N \Delta q^* \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) E, \quad (2)$$

$$\nabla \times (\nabla \times E) + \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = -\mu_0 \frac{\partial^2 P}{\partial t^2}. \quad (3)$$

(1) 式中 q 为核或晶格偏离平衡位置的振动坐标, Γ 为振动线宽或称辐射阻尼, ω_R 为振动频率, E 为驱动场, α 为介质的分子极化率, m 为分子质量; (2) 式中 P 为非线性极化强度, N 为一个量子系踪中的分子数, $\Delta = (N_0 - N_1)/N$ 为下、上能级粒子数之差与分子数 N 的比率。

方程 (1)–(3) 组成了描述电磁场与光学声子模相互作用导致喇曼增益的自洽方程组,为简单起见,只考虑一维情况,并假设极化强度 P , 振动坐标 q 和感生偶极矩全部平行,在实验工作中常是这种情况,求解这三个方程组可以得到喇曼增益系数为

$$g_s = \frac{N \Delta c^2}{2 \hbar \epsilon_0^2 n_p n_s \omega_s^3} \left[\frac{\Gamma}{(\omega_R - \omega_p + \omega_s)^2 + \Gamma^2/4} \right] \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) I_p, \quad (4)$$

式中 $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)$ 为微分喇曼散射截面, $I_p = n_p \epsilon_0 c |\tilde{E}_p|^2/2$ 为抽运光光强; 喇曼跃迁概率为

$$K_R = \frac{c^2}{2 \hbar^2 n_p n_s \omega_s^4 \epsilon_0^2} \left[\frac{\Gamma}{(\omega_R - \omega_p + \omega_s)^2 + \Gamma^2/4} \right] \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) I_p I_s. \quad (5)$$

在共振条件下: $(\omega_p - \omega_s) = \omega_R$, 有

$$(K_R)_{\text{peak}} = \frac{A_0}{\hbar \omega_s} I_p I_s, \quad (6)$$

式中

$$A_0 = \frac{2c^2}{\hbar n_p n_s \omega_s^3 \epsilon_0^2 \Gamma} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right). \quad (7)$$

3. 热量的产生和传导

在受激喇曼增益过程中,每产生一个 Stokes 光子,就伴随着一个光学声子的产生,这个光学声子只能通过与周围分子的碰撞去激励,释放出 $\hbar \omega_R$ 能量而回到基态,所以,要计算在受激喇曼增益过程中所放出的热量,先要算出在这过程中激发到上激发能态 $|1\rangle$ 的分子数。根据一个二能级系统的受激喇曼散射过程可以算出偏离热平衡状态下的上激发态

$|1\rangle$ 的粒子数,^[3]

$$N_1^{**}(t) = \frac{A_1}{A_2} (1 - e^{-A_2 t}), \quad (8)$$

式中
$$A_1 = N_0^e \left[K_R - (K_R + K_c) \exp\left(-\frac{\hbar\omega_R}{kT}\right) \right], \quad (9)$$

$$A_2 = 2K_R + K_c \left[1 + \exp\left(-\frac{\hbar\omega_R}{kT}\right) \right] + K_{ee}. \quad (10)$$

(8) 式中 N_1^{**} 为上能级偏离热平衡状态下的粒子数; (9) 式中 N_0^e 为在热平衡状态 F 下能级 $|0\rangle$ 的粒子数, K_R 为喇曼跃迁概率, K_e 为自发辐射跃迁概率; (10) 式中 K_c 为碰撞跃迁概率。为了简化(8)式, 作了一些近似, 假设 $K_e \gg K_c$ (因为喇曼跃迁的两个能级的宇称相同, 是光学禁戒跃迁, K_e 很小); 同时, 对于振动能级, 能级差一般都小于几百个波数 (cm^{-1}), 所以 $\exp(-\hbar\omega_R/kT) \ll 1$; 且 $N_0^e \approx N$, (8) 式可简化为

$$N_1^{**}(t) = \frac{NK_R}{2K_R + K_c} \{1 - \exp[-(2K_R + K_c)t]\}. \quad (11)$$

又因 $(2K_R + K_c)t \gg 1$, (11) 式可以进一步简化为

$$N_1^{**}(t) = \frac{NK_R}{2K_R + K_c}. \quad (12)$$

那么, 由受激喇曼增益过程所产生的热量为

$$\begin{aligned} H &= K_c N_1^{**}(t) \hbar\omega_R \\ &= \hbar\omega_R K_c \frac{NK_R}{2K_R + K_c}. \end{aligned} \quad (13)$$

讨论:

1) 当 $K_R \ll K_c$ 时, $H = K_R N \hbar\omega_R$. (14)

这时, 所产生的热量 H 正比于喇曼跃迁概率 K_R , 而光声信号正比于所产生的热量 H , 所以, PARS 信号正比于喇曼跃迁概率 K_R , 而且 PARS 谱的线型与喇曼谱的线型 (即 Lorentz 线型) 是完全一样的。

2) 当 $K_R \gg K_c$ 时, $H = \frac{1}{2} K_c N \hbar\omega_R$. (15)

这时, 所产生的热量 H 与喇曼跃迁概率 K_R 无关, 而正比于碰撞跃迁概率 K_c , 即出现了所谓的饱和现象, 在这种情况下, 用光声方法来探测非线性喇曼光谱已不灵敏。

由受激喇曼增益过程所产生的热量 H 服从热的传导方程

$$\frac{\partial T}{\partial t} - \kappa \nabla^2 T = \frac{H}{\rho c_p}, \quad (16)$$

式中 ρ 为介质的密度, c_p 为介质的定压比热, κ 为热扩散率, T 为绝对温度。

4. 声波的产生与传播

在受激喇曼增益过程中所产生的热量使介质内部的温度发生变化, 温度的变化会激发声波的产生, 在介质内部, 因为光声远大于声速, 完全可以忽略介质内部各点受光照作

用时间先后的差别,这样,由激光束产生的声波可处理为一无限长圆柱形声源所产生的声波,声源绕 z 轴旋转对称,且与 z 轴各点无关,只需考虑沿径向的变化。下面分别计算固体和液体介质中的 PARS 信号。

1) 固体介质中的 PARS 信号 理论证明^[2]: 固体介质中的横波不能直接由温度的变化而产生,温度的变化只能产生纵波,显然,由受激喇曼增益过程所产生的声波是一纵声波,声波的产生与传播服从下列波动方程^[2]:

$$\nabla^2 \phi - \frac{1}{c_1^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} = \frac{3k\beta}{3k + 4\mu} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (17)$$

式中 ϕ 为声波场中的势函数(称速度势), k 为体积弹性模量, μ 为切变弹性模量, β 为热膨胀系数,

$$c_1 = \sqrt{\frac{3k + 4\mu}{3\rho}}$$

为纵声波的声速, ρ 为介质的密度。把(16)式代到(17)式得

$$\nabla^2 \phi - \frac{1}{c_1^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} = \frac{3k\beta}{3k + 4\mu} \left(\frac{H}{\rho c_p} + \kappa \nabla^2 T \right). \quad (18)$$

这就是固体介质内由受激喇曼增益过程所激发的声波的波动方程。这里,只讨论入射光为脉冲激光情况下声波的产生,由于热扩散引起的量 $\kappa \nabla^2 T$ 很小 (κ 一般在 10^{-3} — $1 \text{ cm}^2/\text{s}$),可以忽略不计(即做绝热近似)。假设入射光中抽运光和 Stokes 光分别为

$$I_p = \frac{2E_p}{\pi^{3/2} r_0^2 t} \exp\left(-\frac{t^2}{\tau^2}\right) \exp\left(-\frac{2r^2}{r_0^2}\right), \quad (19)$$

$$I_s = \frac{2E_s}{\pi^{3/2} r_0^2 t} \exp\left(-\frac{t^2}{\tau^2}\right) \exp\left(-\frac{2r^2}{r_0^2}\right). \quad (20)$$

结合(6)、(14)、(18)–(20)式,可以得到

$$\begin{aligned} \nabla^2 \phi - \frac{1}{c_1^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} = & \frac{12k\beta}{(3k + 4\mu)} \frac{\omega_R}{\omega_s} \frac{NA_0 E_p E_s}{\pi^3 r_0^4 t^2 \rho c_p} \\ & \cdot \exp\left(-\frac{2t^2}{\tau^2}\right) \exp\left(-\frac{4r^2}{r_0^2}\right). \end{aligned} \quad (21)$$

用 Fourier 变换方法可以求得(21)式的解为

$$\begin{aligned} \phi(r, t) = & -\frac{3k\beta}{2(3k + 4\mu)} \frac{\omega_R}{\omega_s} \frac{NA_0 E_p E_s c_1}{\pi^3 r_0^4 t^2 \rho c_p} \int_0^t \exp\left(-\frac{2t'^2}{\tau^2}\right) dt' \\ & \cdot \int_0^\infty \left[J_0(kr) \cdot \sin kc_1(t - t') \cdot \exp\left(-\frac{k^2 r_0^2}{16}\right) \right] dk, \end{aligned} \quad (22)$$

式中 $J_0(kr)$ 为零阶贝塞耳函数,如果入射光束被聚焦, r_0 很小可以认为: $r_0 = 0$, 同时考虑到

$$\int_0^\infty J_0(ax) \sin(\beta x) dx = \begin{cases} 0, & \text{当 } \beta < a \text{ 时;} \\ \frac{1}{\sqrt{\beta^2 - a^2}}, & \text{当 } \beta > a \text{ 时,} \end{cases}$$

则(22)式变为

$$\phi(r, t) = - \frac{3k\beta}{2(3k+4\mu)} \frac{\omega_R}{\omega_s} \frac{NA_0 E_p E_s c_1}{\pi^3 r_0^2 \tau^4 c_p} \int_0^{t-r/c_1} \frac{t' \exp\left(-\frac{2t'^2}{\tau^2}\right) dt'}{\sqrt{c_1^2(t-t')^2 - r^2}}. \quad (23)$$

由势函数 $\phi(r, t)$ 对 t 微分可求得压力 $P(r, t)$ ^[2] 为

$$P(r, t) = -\rho \frac{\partial \phi(r, t)}{\partial t} \quad (24)$$

$$= - \frac{6k\beta}{(3k+4\mu)} \frac{\omega_R}{\omega_s} \frac{NA_0 E_p E_s c_1}{\pi^3 r_0^2 \tau^4 c_p} \int_0^{t-r/c_1} \frac{t' \exp\left(-\frac{2t'^2}{\tau^2}\right) dt'}{\sqrt{c_1^2(t-t')^2 - r^2}} \quad (25)$$

(25)式就是固体介质中的 PARS 信号表达式, 除光声信号的振幅与 Patel 等人^[3,4]的结果(线性光声信号)不一样之外, 光声信号的瞬态过程是基本一样的, 这与实验结果是一致的: 当发生共振喇曼散射时, 仅是光声信号的振幅增大, 而光声喇曼信号的波形与线性光声信号是一样的^[5]. 下面对(25)式作些讨论:

当 $t-t' \approx r_1/c_1$ 时, 有 $c_1^2(t-t')^2 - r^2 \approx 2r[c_1(t-t') - r]$, (25)式变为

$$P(r, t) = \frac{6k\beta}{(3k+4\mu)} \frac{\omega_R}{\omega_s} \frac{NA_0 E_p E_s c_1}{\pi^3 r_0^2 \tau^4 c_p (2r)^{1/2}} \int_0^{t-r/c_1} \frac{t' \exp\left(-\frac{2t'^2}{\tau^2}\right) dt'}{\sqrt{c_1(t-t') - r}}. \quad (26)$$

用近似方法可以求得, 当 $t_{\pm} \approx r/c_1 \pm \tau/2$ 时, $P(r, t)$ 存在两个极大值

$$P(r, t_{\pm}) \approx \pm \frac{6k\beta}{\sqrt{2}(3k+4\mu)} \frac{NA_0 E_p E_s}{\pi^3 r_0^2 \tau^3 c_p} \frac{\omega_R}{\omega_s} \left(\frac{c_1 \tau}{r}\right)^{1/2}. \quad (27)$$

由(27)式可见, 压缩波 P_- 与膨胀波 P_+ 之间的时间间隔为

$$\Delta t = (r/c_1 + \tau/2) - (r/c_1 - \tau/2) = \tau,$$

与我们的实验结果 $1\mu s$ 基本一致; 声压 $P(r, t)$ 的振幅以 $r^{-1/2}$ 衰减, 这是圆柱形声源的声波传播过程中能量守恒的结果; 将一些典型值代到(27)式, 取

$$\begin{aligned} \beta &\approx 10^{-5} K^{-1}; & E_p &\approx 2 \times 10^{-3} J; \\ k &\approx 4 \times 10^{11} \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2}; & E_s &\approx 1 \times 10^{-3} J; \\ \mu &\approx 3.2 \times 10^{11} \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2}; & \tau &\approx 10^{-6} s; \\ N &\approx 10^{22} \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-3}; & \omega_R/2\pi c &\approx 1000 \text{ cm}^{-1}; \\ c_p &\approx 1 \cdot J \cdot \text{gm}^{-1} \cdot K^{-1}; & \omega_s/2\pi c &\approx 18000 \text{ cm}^{-1}; \\ c_1 &\approx 10^5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}; & \Gamma &\approx 1 \text{ cm}^{-1}; \\ r &\approx 1 \text{ cm}; & r_0 &\approx 10^{-3} \text{ cm}; \\ n_p = n_s &= 1.5; & \left(\frac{d\sigma}{dQ}\right)_{\text{R}} &\approx 2.3 \times 10^{-28} \text{ cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1} \end{aligned}$$

(取自文献[6]), 则有 $P_0 \approx 100 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$.

2) 液体中的 PARS 信号 液体中声波的波动方程为^[6]

$$\nabla^2 \varphi - \frac{1}{c_2^2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = \beta \frac{\partial T}{\partial t}, \quad (28)$$

式中 $\varphi(r, t)$ 为声波场中的势函数(称速度势), c_2 为液体中的声速, β 为液体的膨胀系

数, T 为绝对温度. 结合(6),(14),(16),(19),(20),(28)式, 并做绝热近似(即忽略因热扩散引起的项 $\kappa \nabla^2 T$), 有

$$\nabla^2 \varphi - \frac{1}{c_2^2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = \frac{4NA_0 E_p E_s \beta \omega_R}{\pi^3 r_0^4 \tau^2 \rho c_p \omega_s} \cdot \exp\left(-\frac{2t^2}{\tau^2}\right) \exp\left(-\frac{4r^2}{r_0^2}\right). \quad (29)$$

(29)式就是液体介质中由受激喇曼增益过程所产生的声波波动方程, 用 Fourier 变换方法可以求得(29)式的解为

$$\varphi(r, t) = -\frac{NA_0 E_p E_s \beta c_2 \omega_R}{2\pi^3 r_0^4 \tau^2 \rho c_p \omega_s} \int_0^t \exp\left(-\frac{2t'^2}{\tau^2}\right) dt' \cdot \int_0^\infty \left[J_0(kr) \cdot \sin kc_1(t-t') \cdot \exp\left(-\frac{k^2 r_0^2}{16}\right) \right] dk, \quad (30)$$

式中 $J_0(kr)$ 为零阶贝塞耳函数. 由势函数 $\varphi(r, t)$ 可以求出液体中的 PARS 信号为

$$P(r, t) = \frac{2NA_0 E_p E_s \beta c_2}{\pi^3 r_0^4 \tau^2 c_p} \frac{\omega_R}{\omega_s} \int_0^{t-t/\epsilon_1} \frac{t' \exp\left(-\frac{2t'^2}{\tau^2}\right) dt'}{\sqrt{c_2(t-t')^2 - r^2}}. \quad (31)$$

作类似(a)固体介质中的讨论, 可以得到当 $t_\pm \approx r/c_2 \pm \tau/2$ 时, $P(r, t)$ 有两个极值, 为

$$P(r, t_\pm) = \pm \frac{\sqrt{2} NA_0 E_p E_s \beta \omega_R}{\pi^3 r_0^4 \tau^2 c_p \omega_s} \left(\frac{c_2 \tau}{r}\right)^{1/2}. \quad (32)$$

将一些典型值代到(32)式, 取

$$\beta \approx 10^{-4} \text{K}^{-1}; \quad c_2 \approx 10^3 \text{cm} \cdot \text{s}^{-1};$$

$$\left(\frac{d\sigma}{dQ}\right)_{\text{分}} \approx 6.8 \times 10^{-30} \text{cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1} \text{ (取自文献[6])}.$$

其它参数同1), 则有 $P_0 \approx 50 \text{dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$.

此外, 用类似2)中的波动方程处理了气体样品中的 PARS 过程, 得到的 PARS 信号表达式类似于2)中的结果, 与 Barrett^[1]的结果比较, 除描述瞬态过程的因子不同外, PARS 信号的振幅是基本相同的.

三、结 论

1. PARS 信号正比于三阶喇曼极化率的虚部, 与非共振喇曼极化率无关, 因而完全避免了非共振喇曼散射的影响; 瑞利散射过程中没有能量转移, 对 PARS 信号没有贡献, 而布里渊散射过程中频移很小(只有 GHz 数量级, 而喇曼频移有几百埃), 能量转移很小(只有喇曼散射的 10^{-7}), 完全可以忽略其对 PARS 信号的影响, 因而, 完全避免了瑞利散射和布里渊散射的影响, 基本上是一种无光学背景的非线性光谱技术.

2. PARS 信号直接正比于微分喇曼散射截面、抽运光能量和探测光能量, 因而提高抽运光和探测光的能量可以直接提高 PARS 的探测灵敏度, 克服了相干反斯托克斯喇曼

光谱 (CARS)、喇曼感生克耳效应 (RIKES) 光谱中因提高抽运光的能量而背景光也同时增大因而限制了其探测灵敏度的缺点;同时, PARS 谱的线型与喇曼谱的线型是完全一样的,因而具有其它非线性喇曼光谱一样高的光谱分辨率。

3. PARS 信号正比于分子数密度 N , 因而可用于痕量物质的探测,在测量有机和无机污染物质中有着非常广泛的应用前景^[5]。

[1] J. J. Barrett and D. F. Heller, *J. Opt. Soc. Am.*, **71**(1981), 1299.

[2] Gu Liu, *Appl. Opt.*, **21**(1982), 955.

[3] C. K. N. Patel, A. C. Tam, *Rev. Mod. Phys.*, **53**(1981), 517.

[4] A. C. Tam, *Rev. Mod. Phys.*, **58**(1986), 388.

[5] 唐志列, 光学学报, **12**(8)(1992).

[6] A. 亚里夫著, 量子电子学 (上海科学技术出版社, 上海, 1983), 第 495 页。

THEORETICAL ANALYSIS OF PHOTOACOUSTIC RAMAN SPECTROSCOPY

TANG ZHI-LIE SITU DA LIANG RUI-SHENG

Department of Physics, South China Normal University, Guangzhou 510631

(Received 16 November 1991)

ABSTRACT

The theoretical analysis of photoacoustic Raman spectroscopy (PARS) is presented. The general expressions of PARS signal in solid and liquid samples are derived and the theoretical estimation is given.

PACC: 4265