

固体的光散射讲座

第四讲 非线性喇曼散射

王 文 澄

(复旦大学物理系)

非线性喇曼散射是指由于分子的偶极矩或激活介质的宏观极化矢量与光电场强度呈非线性关系,所引起的喇曼散射过程.在自发散射过程的理论描述中,振动着的分子体系的偶极矩可以写成

$$\mathbf{p} = \boldsymbol{\mu}(q) + \alpha(q)\mathbf{E} + \beta(q)\mathbf{E}\mathbf{E} + \gamma(q)\mathbf{E}\mathbf{E}\mathbf{E} + \dots, \quad (1)$$

其中 q 为分子振动的简正坐标, $\boldsymbol{\mu}$ 为分子体系的固有偶极矩, $\alpha(q)$ 称为分子体系的极化率, $\beta(q)$ 等则可称为超极化率.显然,上式中第二项所引起的喇曼散射是线性的,第三项以后各项所引起的喇曼散射则属于非线性的,其中由 $\beta(q)$ 所引起的喇曼散射则称为超喇曼散射^[1,2].

当入射光较弱时,自发的线性及非线性喇曼散射效应都非常弱,而且它们是非相干的散射.当入射的泵浦光较强时,再加上可能产生的自聚焦等非线性效应的影响,常常引起各种喇曼散射效应的受激放大,从而产生非线性的相干喇曼散射现象,如受激喇曼散射(SRS)、逆喇曼效应(IRE)、相干反斯托克斯喇曼散射(CARS)及喇曼感生克尔效应(RIKE)等.这些过程在物理机制上都可以看成是四个场通过介质的相互作用.因为是受激过程,不单单涉及到某一个分子或元激发,所以在理论上是用喇曼激活介质的宏观三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 加以描述.这一讲我们主要讨论这种相干的非线性喇曼散射.

在激光器发明之前,由于光源发出的光束的强度较低,因此在光散射实验中主要涉及的是自发的线性喇曼散射.1960年发明了激光器,由于激光束具有很高的强度,小的发散角和好的单色性,从而促进了一系列非线性喇曼效应的发现.1962年, E. J. Woodburg 和 W..K

Ng^[3]在红宝石激光器的腔内放入一个硝基苯池以后,偶然地发现了一束新的相干辐射,即除了红宝石的 6943 Å 辐射之外,又得到了一条处于红区边缘的 7670 Å 的辐射.以后证明,这条新辐射线就是由 6943 Å 线在硝基苯中所产生的受激斯托克斯线,这就是第一个关于 SRS 的实验.后来,又对大量的气体、液体和固体作了实验.在许多物质中,那些散射截面最大的振动模都可以得到相应的受激散射,如苯中的 992 cm⁻¹ 模,金刚石中的 1332cm⁻¹ 模等.还发现了高阶的受激散射,如在光导纤维中,由于具有很长的作用长度,可以观测到高至 10 阶以上的受激散射.

除了 SRS 以外,在二束光波入射到喇曼介质中时,还发现了逆喇曼效应(IRE):当一束频率为 ω_L 的强光束与一束频率为 ω_A 的弱光束同时入射到喇曼激活介质中,观察到受激的反斯托克斯频率的吸收.此外,当激活介质处于反转状态时,也观察到受激的反斯托克斯放大.随着可调谐激光技术的发展,人们利用各种可调谐激光器来进行有关喇曼共振效应的研究,相干喇曼光谱,如相干反斯托克斯喇曼光谱(CARS)以及喇曼感生克尔效应光谱(RIKE)等相继出现并得到了很大的发展.除此之外,还研究了三个光波入射时的共振效应:例如,利用红宝石激光束以及两个可调谐的染料激光束,它们频率分别为 ω_0 , ω_1 及 ω_2 , 当它们入射到非线性介质中后,可以得到频率为 $(\omega_0 + \omega_1 - \omega_2)$ 的信号输出,这个信号在 $(\omega_1 - \omega_2)$ 及 $(K_1 - K_2)$ 等于介质的喇曼模的频率和波矢时,可以得到增强.对中心对称及非中心对称的晶体测量了喇曼共振的四波混频信号,利用激光束小的发散角的特性,人们可以得到一些晶体

中若干振动模式的色散曲线。

一、受激喇曼散射 (SRS)

1. SRS 的基本特性

自发线性喇曼散射是非相干的散射,其特征为: 散射光强正比于入射光强, 而且散射光非常弱, 仅为入射光强的 10^{-6} — 10^{-7} 的量级; 散射光无方向性; 散射光的谱线宽度为 $\delta\nu = 1/2\pi T_1$, 其中 T_1 为介质中元激发(如光学声子)的寿命。而受激喇曼散射是相干的散射, 其基本特性如下: SRS 所发出的散射光具有和激光束同样的性质, 即高的光束强度、小的发散角和好的单色性; 此外还表现在发射出相干散射光的同时, 在散射介质中激励起相干的物质激发波, 如在固体中产生相干的光学声子束。

实验和理论指出, 当泵浦激光场强超过某一阈值时, SRS 过程的特征性标志是斯托克斯线的光子数 N_s 具有指数律型的放大作用,

$$N_s = N_s(0)e^{g_s I_L l}, \quad (2)$$

其中 I_L 为入射光强度, l 为散射样品的长度, g_s 为受激喇曼散射的增益因子, $N_s(0)$ 为等效输入噪声的斯托克斯光子数。在实际的实验条件下, 放大值可以高达 e^{30} 以上。由于这样高的放大倍数, 因此产生的斯托克斯辐射就具有受激的性质, 以致在泵浦激光场一次通过介质后, 就可得到类似于激光的斯托克斯光束。

在散射区的前向和后向, 具有增益放大作用的长度大, 而放大倍数与增益长度 l 成指数

关系, 因此 SRS 总是前向或后向得到强的散射光束, 而且是限定在一个小的角度范围之内。基于同样的原因, 在喇曼峰处的放大倍数最大, 而在谱线两侧的放大倍数明显下降, 因此 SRS 辐射的光谱宽度要比自发喇曼散射的宽度窄得多。

表 1 列出若干物质的 SRS 的实验数据。一般在 SRS 实验中, 为增强泵浦光束的强度, 总是将泵浦光束聚焦射入喇曼增益介质中, 经过介质之后, 可以见到包含若干不同颜色的受激散射光混合的实心圆形的光斑。此外, 还可见到若干不同颜色和不同发散角的彩色圆环, 如图 1 所示。这些彩色圆环是对应于入射泵浦光

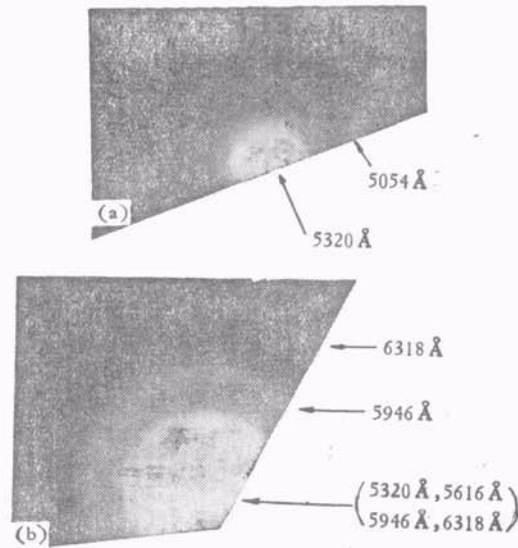


图 1 苯的 SRS 和 FWM 的空间分布
(a) 反斯托克斯线; (b) 斯托克斯线

表 1 若干物质的 SRS 的实验数据

物 质	温 度 $T(K)$	泵浦光波长 $\lambda(\text{Å})$	频 移 $\omega_0/2\pi c(\text{cm}^{-1})$	线 宽 $\Delta\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	增益因子 $g_s(\text{cm/W})$
H ₂ (气体)	300	6943	4155		1.5×10^{-9}
O ₂	90	6943	1552	0.117	1.6×10^{-8}
N ₂	77	6943	2326.5	0.067	1.6×10^{-8}
CS ₂	300	6943	655.6	0.50	1×10^{-8}
C ₆ H ₆	300	5300	992.2	2.15	5×10^{-9}
方解石	300	5300	1086	1.2	5.5×10^{-9}
H ₂ O	300	6943	~3290	~200	1.4×10^{-10}

与受激斯托克斯光进行四波混频 (FWM) 作用后所产生的相干光。这样一个四波混频过程, 由于物质体系最终将回到作用前的状态, 所以参加相互作用的诸光束应当满足能量守恒和动量守恒。

2. 三种典型的 SRS 实验

为了简单起见, 我们不考虑反斯托克斯散射及高阶的斯托克斯散射, 在受激喇曼散射中只涉及到两个频率的光波场。一个是频率为 ω_L 的入射泵浦场, 另一个为频率 ω_S 的斯托克斯光场。这两个光场又与介质中的频率为 ω_v 的分子振动波场或声子场相互作用。由于在 SRS 过程中同时引起分子振动或声子的相干激发, 所以能量守恒条件 $\omega_L - \omega_S = \omega_v$ 及动量守恒条件 $\mathbf{k}_L - \mathbf{k}_S = \mathbf{k}_v$ 能够容易地被满足。由于单纯的几何形状的原因, 受激的斯托克斯光一般在前向或背向产生。

下面讨论光波场 E_L 及 E_S 在空间传播和放大的情况。把光波场 E , 分子振动的简正坐标的系综平均值 $\langle q \rangle$ 及非线性极化强度 P^{NL} 作平面波展开:

$$E = \frac{1}{2} [E_L e^{i(k_L x - \omega_L t)} + E_S e^{i(k_S x - \omega_S t)} + c \cdot c], \quad (3)$$

$$\langle q \rangle = \frac{1}{2} [Q e^{i(k_v x - \omega_v t)} + c \cdot c], \quad (4)$$

$$P^{NL} = \frac{1}{2} [P_L^{NL} e^{i(k_L x - \omega_L t)} + P_S^{NL} e^{i(k_S x - \omega_S t)} + c \cdot c], \quad (5)$$

其中非线性极化强度分量与光场分量之间有如下关系:

$$P_S^{NL} = \frac{1}{2} N \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) Q^* E_L + \epsilon_0 \chi_{NR}^{(3)} E_L E_L^* E_S, \quad (6)$$

$$P_L^{NL} = \frac{1}{2} N \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) Q E_S + \epsilon_0 \chi_{NR}^{(3)} E_S E_S^* E_L, \quad (7)$$

式中 N 为单位体积分子的数目, $\frac{\partial \alpha}{\partial q}$ 为分子的喇曼极化率, ϵ_0 为自由空间电容率。对于稳态

的情况, 根据 SRS 的半经典理论^[4], 可以得到描述 E_L 及 E_S 在介质中传播过程的两个波方程:

$$\frac{\partial E_S(x, t)}{\partial x} + \frac{\gamma_S}{2} E_S = -\frac{i\omega_S}{2n_S c} \chi^{(3)}(-\omega_S; \omega_L, -\omega_L, \omega_S) E_L E_L^* E_S, \quad (8)$$

$$\frac{\partial E_L(x, t)}{\partial x} + \frac{\gamma_L}{2} E_L = -\frac{i\omega_L}{2n_L c} \chi^{(3)}(-\omega_L; \omega_S, -\omega_S, \omega_L) E_S E_S^* E_L, \quad (9)$$

其中 γ_L 及 γ_S 表示介质对 ω_L 及 ω_S 光的吸收系数, n_L, n_S 为介质的折射率, $\chi^{(3)}(-\omega_S; \omega_L, -\omega_L, \omega_S)$ 及 $\chi^{(3)}(-\omega_L; \omega_S, -\omega_S, \omega_L)$ 为喇曼介质的三阶非线性极化率。

(1) 喇曼发生器

喇曼发生器是指从量子噪声开始的 SRS 过程。假定介质的吸收很小, γ_S 及 γ_L 均可略去不计, 而且泵浦激光场的能量损耗小于 10^{-2} , 故可近似认为 $\frac{\partial E_L}{\partial x} = 0$ 。由(8)式可方便地得

$$E_S(x, t) = E_S(0, t) \cdot e^{i(\omega_S \chi^{(3)} |E_L|^2 / 2c n_S^2) x}, \quad (10)$$

斯托克斯光强度

$$I_S(x, t) = I_S(0, t) \cdot e^{i(2\omega_S \chi^{(3)} I_L / \epsilon_0 n_S^2 c^2) x}, \quad (11)$$

式中 c 为光速。

对比(11)式与斯托克斯光强的指数增益规律[公式(2)], 可得到 SRS 过程的增益系数^[4]:

$$g(\omega_S) = \frac{-2\omega_S}{\epsilon_0 n_S n_L c^2} \chi^{(3)''} = \frac{\omega_S N}{\epsilon_0^2 n_S n_L c^2 m T_2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)^2 \cdot \frac{(1 - 2n')\omega_v}{[\omega_0^2 - \omega_v^2]^2 + (4\omega_v^2 / T_2)}, \quad (12)$$

式中 ω_0 为介质中分子的喇曼频率, T_2 为分子处于激发态的位相弛豫时间, n' 为分子占据激发态的几率, m 为分子的质量, $\omega_v = \omega_L - \omega_S$ 。上式可用微分散射截面来表示为

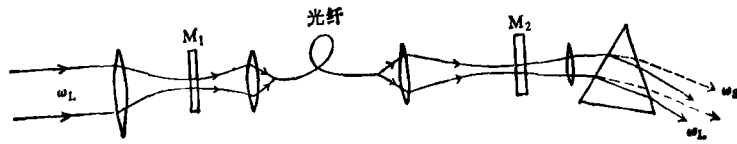


图 2 光纤喇曼振荡器

$$g(\omega_s) = \frac{8\pi^2 c^2}{\hbar n_s n_L \omega_s^2 \omega_L} \cdot \frac{N \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right) \left(\frac{1}{T_2} \right) (1 - 2n')}{[(\omega_0 - \omega_s)^2 + 1/T_2^2]} \cdot (13)$$

由上面讨论可知, 受激散射的斯托克斯场是以指数规律增长的, 而在喇曼线峰值处的放大倍数要比两侧的放大倍数大得多, 因而使得 SRS 的线宽要比自发喇曼散射的线宽窄得多。计算表明

$$\Delta\omega_{SRS} = \Delta\omega_{sp} [\ln 2 / (g_s I_L l)]^{1/2}, \quad (14)$$

其中 $\Delta\omega_{sp}$ 为自发喇曼线宽。当 $g_s I_L l = 25$ 时,

$$\Delta\omega_{SRS} = \frac{1}{6} \Delta\omega_{sp},$$

即 SRS 的线宽要比 $\Delta\omega_{sp}$ 窄 6 倍。不过实际上, $\Delta\omega_{SRS}$ 还取决于其他的因素。

(2) 喇曼放大器

喇曼放大器是指同时有两个入射光波入射到介质中, 其中一个为频率为 ω_L 的强的泵浦激光场, 另一个为频率为 ω_s 而强度较弱的斯托克斯场, 由于受激散射, 在喇曼介质中, 对 ω_s 频率的场产生增益, 从而使其得到放大。如果 ω_s 是可调谐的, 就可用来研究斯托克斯场的增益因子 $g(\omega_s)$ 与频率 ω_s 的函数关系。

在指数放大区域内, 设 $\gamma_s = \gamma_L = 0$, 斯托克斯场 E_s 可表示为

$$E_s(z, t) = E_s(0, t) e^{\frac{-\omega_s \chi^{(3)''}}{\epsilon_0 n_s n_L c^2} I_L(0, t) z} \cdot e^{i \frac{\omega_s \chi^{(3)'}}{\epsilon_0 n_s n_L c^2} I_L(0, t) z}, \quad (15)$$

上式中前一个指数因子表示增益, 后一个指数因子表示相移。从入射和出射的 ω_s 场的强度测量, 我们可以测得增益系数的分布函数 $g(\omega_s)$:

$$g(\omega_s) = \frac{1}{I_L(0, t) l} \ln \left[\frac{I_s(l, t)}{I_s(0, t)} \right]. \quad (16)$$

再从 $g(\omega_s)$ 就可得到 $\chi^{(3)''}$ 及喇曼微分散射截面 $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ 。

与自发喇曼散射相比, 利用喇曼放大器来测量增益具有更高的光谱灵敏度, 斯托克斯场的频率可以测得比较准确, 这就是所谓受激喇曼增益光谱技术。

(3) 喇曼振荡器

如果在喇曼激活介质的两端, 放上由两块反射镜组成的谐振腔, 就构成一个喇曼振荡器, 亦可称为喇曼激光器。假定反射镜对泵浦场 ω_L 是透明的, 而对 ω_s 场, 一片反射镜是全反射, 另一片的反射率为 R , 那么喇曼振荡器产生振荡的阈值可由下式表示:

$$R e^{2g_s I_L l} \geq 1, \quad (17)$$

I_L 为泵浦场光强, l 为喇曼介质的长度。

实验上曾利用光导纤维制成实用的喇曼振荡器, 如图 2 所示。所采用的光纤直径为 $4 \mu\text{m}$, 用波长为 $0.532 \mu\text{m}$ 的相干辐射泵浦, 斯托克斯频移为 460cm^{-1} 。当 $I_L = 600 \text{MW/cm}^2$, $l = 9 \text{m}$ 时, 可得到高达 e^{27} 的单程增益, 而且由于光纤玻璃的喇曼线宽很宽, 可以得到 100\AA 的调谐范围。

二、相干反斯托克斯喇曼散射(CARS)

在前面讨论的 SRS 过程中, 只包含了两个光波场与喇曼介质之间的相互作用。如果在喇曼介质中包含有三个光波或多于三个的光波, 就可以增加光波之间相互作用的多样性, 使得一些相干喇曼效应易于观测。一般的相干喇曼过程示于图 3 中。三个频率分别为 ω_1 , ω_2 及

ω_3 的光波射入喇曼介质, 产生了频率为 ω_4 的非线性极化 P^{NL} , ω_4 为入射光波场频率 ω_1 , ω_2 及 ω_3 的代数和。在相干喇曼过程中, 一定有某一对频率的代数如 $(\omega_1 - \omega_2)$ 等于或接近于介质的喇曼频率 ω_0 , 产生了喇曼共振。从而 P^{NL} 就会辐射出同样频率 (ω_4) 的较强的信号光场。不同的相干喇曼过程, 信号光场的频率是不同的, 而且也分布在空间中不同的方向。

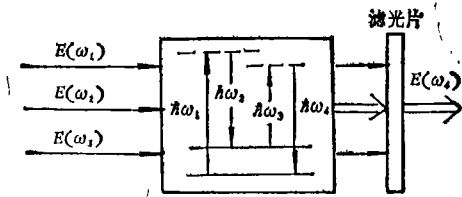


图 3 一般相干喇曼过程示意图

相干反斯托克斯喇曼散射是目前研究较多的一种相干喇曼过程, 并由此产生了一种新型的光谱技术——相干反斯托克斯喇曼光谱。从可调谐激光器出现以后, CARS 实验一般采用两个染料激光器作为光源, 一个作为频率固定的 $\omega_1 = \omega_1 = \omega_3$ 的光源, 另一个作为频率为 $\omega_5 = \omega_2$ 的可调谐的光源。当 $\omega_L - \omega_S = \omega_0$ 时, 就可观察到频率为 $\omega_a = 2\omega_1 - \omega_5$ 的相干反斯托克斯信号。实验装置如图 4 所示。由于波矢量守恒要求 $\Delta k_a = 2k_L - k_S - k_a = 0$, 因此 ω_a 光束在空间有确定方向, 并与 ω_L 及 ω_S 的光束相分开。

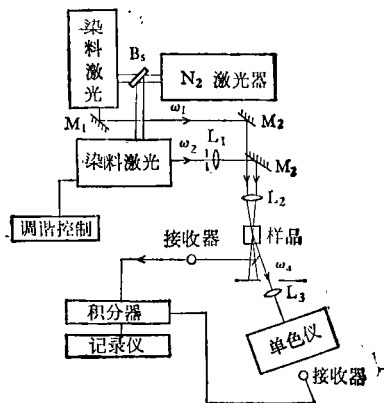


图 4 CARS 装置示意图

至今大多数的 CARS 实验是用毫秒脉冲

(甚至 CW) 激光束进行的, 所以可以看成准稳态过程。同时, 我们假定: ω_L 及 ω_S 光束的强度都比较低, 以避免受激斯托克斯散射过程产生; 在非线性的作用过程中, I_L 及 I_S 的变化很小, 可看成是常值; 而且喇曼介质对几个光束都没有吸收。在上述条件下, 求得 CARS 信号的强度为

$$I_a(l, t) = \frac{\omega_a^2 l^2}{n_S n_L^2 c^4 n_a \epsilon_0^2} \cdot |\chi_s^{(3)} + \chi_{NR}^{(3)}|^2 I_L^2(t) I_S(t). \quad (18)$$

由此可知, CARS 信号的强度 I_a 是正比于非线性极化率的平方, 即与极化率 $\chi^{(3)} = \chi_s^{(3)} + \chi_{NR}^{(3)}$ 的实部和虚部均有关。这一点与前面讨论的 SRS 过程完全不同。图 5 给出 $|\chi^{(3)}|^2$ 与频率的关系曲线。由此可知, CARS 强度在共振频率 ω_0 附近有如下特性: $|\chi^{(3)}|^2$ 的最大值不在 ω_0 处; 在共振峰的半宽度以外, I_a 主要是由 $\chi^{(3)}$ 的实部所决定, 而实部 $\chi^{(3)'} = \chi_s^{(3)'} + \chi_{NR}^{(3)'}$, $\chi_s^{(3)'}$ 在 ω_0 附近改变正负号, $\chi_{NR}^{(3)'}$ 总是一个正值, 因此 $|\chi^{(3)}|^2$ 有一个最小值, 从而导致在 ω_0 附近, CARS 谱有一个明显的不对称性。这一点也正是 CARS 谱与自发喇曼光谱的不同之处。

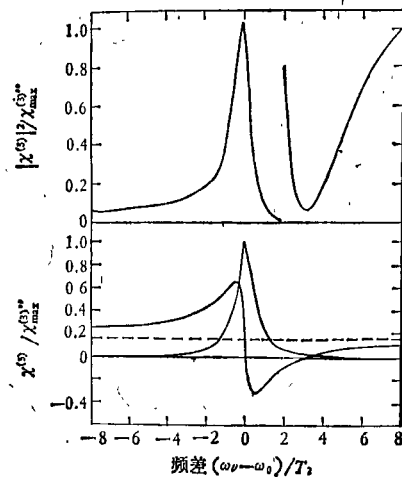


图 5 $\chi^{(3)}$ 与 $|\chi^{(3)}|^2$ 与频率关系

从实验技术上来说, CARS 谱比自发喇曼光谱还有以下优点: 由于位相匹配的要求, 所以 CARS 光束只存在于一个很小的角范围内, 而自发喇曼散射的信号却存在于整个 4π 立体

角内；CARS 信号是在反斯托克斯线这一边，因而可避开由 ω_L 及 ω_S 入射光束所产生的荧光背景；即使使用中等的泵浦光功率，所得到的 CARS 信号 I_a 比自发的喇曼光谱的信号要高几个量级；对气体的 CARS 光谱研究，导致产生用于测量气体组分及气体温度的测量方法。

三、喇曼感生光克尔效应 (RIKE)

一束强的泵浦激光在介质中传播时会感生出与光强有关的双折射，从而改变了另一束在介质中传播的较弱的探测光束的偏振特性。如果探测光束原来是线偏振的，那么用一个正交的分析器就可检测出其偏振特性的改变，这就是感生光克尔效应。产生这种效应的非线性极化率除了来自介质中分子转向及电子位移的贡献之外，还有来自介质中喇曼模的贡献。当泵浦光频率与探测光频率之差正好等于喇曼模的频率(即喇曼共振)时，其主要贡献是来自于喇曼模，就称这个效应为喇曼感生光克尔效应 (RIKE)。

如果强光场的频率为 ω_L ，探测光频率为 ω_S ，它们沿 z 轴共线传播，而且 ω_S 光束的偏振在 y 方向，从一般的准稳态耦合波方程出发，可以得到如下方程^[4]：

$$\frac{\partial E_{Sx}(z, t)}{\partial z} = i \frac{\omega_S}{2n_S c} \left[\frac{3}{2} \chi_{1122}^{(3)} E_{Lx} E_{Ly}^* E_{Sy} + \frac{3}{2} \chi_{1122}^{(3)} E_{Ly} E_{Lx}^* E_{Sy} \right], \quad (19)$$

上式中 E_{Sx} 为由喇曼共振所产生的斯托克斯场沿 x 轴的分量。对于高偏振特性的喇曼模，

$$\begin{cases} \frac{3}{2} \chi_{1122}^{(3)} = \chi_S^{(3)} + \chi_{NR}^{(3)}, \\ \frac{3}{2} \chi_{1122}^{(3)} = \chi_{NR}^{(3)}. \end{cases} \quad (20)$$

把方程(19)积分可得

$$E_{Sx} = \frac{i\omega_S}{2n_S c} l \left[\chi_S^{(3)} E_{Lx} E_{Ly}^* E_{Sy} + \chi_{NR}^{(3)} \cdot (E_{Lx} E_{Ly}^* + E_{Lx}^* E_{Ly}) E_{Sy} \right], \quad (21)$$

式中 l 为样品长度。由此可见，一部分 E_{Sy} 场

在强光场的作用下可变为 E_{Sx} 场，因此改变了探测光场的偏振特性，就是说由于喇曼共振产生了光克尔效应。这种效应也可以认为是 E_L 场与 E_S 场在介质中引起物质的激发，从而调制了介质的折射系数。

泵浦光场 ω_L 的偏振状态会影响所产生的克尔效应的信号。如果使用圆偏振的 ω_L 光场，则可有效地抑制非共振的背景，其输出信号为

$$E_{Sx} = \frac{\omega_S}{2n_S c} l \chi_S^{(3)} |E_{Lx}|^2 E_{Sy}. \quad (22)$$

可见 $\chi_{NR}^{(3)}$ 项完全消失。应指出，在 RIKE 中，位相匹配条件自动满足。所以采用宽带的探测光束，可得到整个信号谱——喇曼感生光克尔效应谱 (RIKES)。

采用一种光学外差技术探测 RIKE 信号可以改善光谱灵敏度，从而发展了一种称为光学外差探测的 RIKE 谱 (OHD-RIKES) 技术。在这种光谱技术中， ω_L 光场取为脉冲光束，探测光束一般采用连续的椭圆偏振光，它的 x 分量作为本地振荡的光场， y 分量作为 RIKE 的探测光场，其实验装置如图 6 所示，分析器只允许通过 x 分量。在这种实验配置下，RIKE 信号 $E_S(t)$ 是一个脉冲信号，它叠加在本地振荡信号 $E_0(t)$ 之上，探测器接收到的总信号为

$$\begin{aligned} I(t) &= \frac{1}{2} \epsilon_0 n c |E_0(t) + E_S(t)|^2 \\ &= I_0(t) + I_S(t) \\ &\quad + \epsilon_0 n c \text{Re}[E_0(t) E_S^*(t)]. \end{aligned} \quad (23)$$

因为 $E_0(t) \gg E_S(t)$ ，所以在交流信号中的主要成分是第三项，它比第二项大，因而提高了灵敏度。这个信号是正比于 $E_S(t)$ ，因而正比于 $\chi_S^{(3)}$ 。

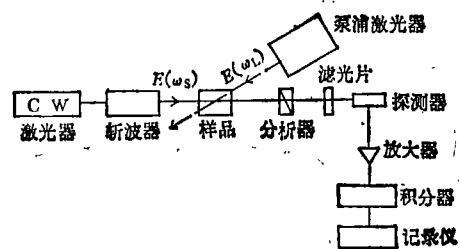


图 6 OHD-RIKES 装置示意图

利用 OHD-RIKES 技术,已经以高灵敏度测量了许多介质的非线性喇曼光谱,在固体中

表 2 各种非线性喇曼效应的应用范围

实验方法	测量参数及可能应用
(1) 增益测量	(1) 线宽 $\delta\omega$ (2) 散射截面 $\frac{d\sigma}{d\Omega}$
(2) CARS	(1) $\delta\omega, \frac{d\sigma}{d\Omega}$ (2) $\chi^{(3)}$ (3) 混合物浓度及气体温度
(3) 用 SRS 激发分子振动,再探测延迟的 CARS 信号	分子振动的退相时间 T_2
(4) 用 SRS 激发分子振动,再探测延迟的自发喇曼信号	分子在激发态的寿命 T_1
(5) 用可调谐激光作泵浦源激发 SRS	产生各种波长的相干辐射
(6) RIKE	喇曼参数

也得到了应用。例如对金刚石晶体,可以用这个技术测量到清晰的二阶喇曼谱(在 $2668 \pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$ 处)。

四、非线性喇曼散射的应用

在表 2 中,列出一些非线性喇曼效应的基本实验方法及应用范围,详细的内容可参阅文献[5]。

参 考 文 献

- [1] R. W. Terhune, P. D. Maker and C. M. Savage Phys., *Rev. Lett.*, **14**(1965), 681.
- [2] H. Vogt, *Appl. Phys.*, **5**(1974), 85.
- [3] E. J. Woodburg and W. K. Ng, *Proc. Instit. Radio Engin.* **50** (1962), 2367.
- [4] A. Penzkofer, A. Laubereau and W. Kaiser, *Prog. Quant. Electr.*, **6** (1979) 54.
- [5] M. Maier, *Appl. Phys.*, **11**(1976), 209.



(上接第 658 页)

面达到平稳状态,围绕位错线形成圆柱形空核^[9],这与解析理论^[11]十分一致。这表明计算效率大大提高了。

这种连续型方法省时间的原因是:用常规方法需要很多尝试才能找到一个有助于解决提出的问题有效事件,其余的尝试都是无效的,而这种连续型方法几乎是次次有效。因此,似乎可以将这种方法叫作择优抽样方法,这也正是该方法能够提高计算效率的原因所在。

由于这种方法可以节省计算时间,因而有可能在微处理机上进行那些占有小量存储空间的蒙特-卡罗模拟,当然这还需要实际的工作。

参 考 文 献

- [1] J. P. van der Eerden, P. Bennema and T. C. Cherepanova, *Progr. Crystal Growth Characterization*, **1** (1978), 219.

- [2] G. H. Gilmer and K. A. Jackson, in *Crystal Growth and Materials*, Eds. Kaldis and H. J. Scheel (North-Holland, Amsterdam, 1977), 79.
- [3] H. Müller-Krumbhaar, in *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*, Ed. K. Binder (Springer-Verlag, Heidelberg, 1979), 261.
- [4] 郑兆勃,胡兹莆,物理, **10**(1981), 368.
- [5] G. M. Gilmer and P. Bennema, *J. Crystal Growth*, **13/14** (1972), 148.
- [6] G. M. Gilmer and P. Bennema, *J. Appl. Phys.*, **43** (1972), 1347.
- [7] H. J. Leamy, G. H. Gilmer and K. A. Jackson, in *Surface Physics of Materials*, Ed. J. H. Blakely, New York, Academic Press, (1976).
- [8] J. P. van der Eerden, D. Kashchiev and P. Bennema, *J. Crystal Growth*, **42**(1977), 31.
- [9] Liu Guang-zhao, J. P. van der Eerden and P. Bennema, *J. Crystal Growth*, **58** (1982), 152.
- [10] B. van der Hoek, J. P. van der Eerden and P. Bennema, *J. Crystal Growth*, **56**(1982), 621.
- [11] B. van der Hoek, J. P. van der Eerden and P. Bennema, *J. Crystal Growth*, **58**(1982), 365.