

固体的光散射讲座

“固体的光散射”讲座和读者见面了。它包括光散射的基本理论、晶格振动的光散射谱、自发喇曼散射、非线性光散射、共振喇曼散射和瑞利散射。拟自本期起每周一讲，连载六期。

本讲座内容丰富，读而能懂，是一个难得的专题讲座。上海交通大学方俊鑫教授为本讲座的组织工作花费了很多的精力和很多的时间。方俊鑫教授在内容方面严格把关，在文章的深入浅出的写法上下了很大工夫。今天，当我们刊载“固体的光散射”讲座的时候，我们谨向方俊鑫教授和本讲座的各位作者表示深切的谢意和敬意。

(本刊编辑部)

第一讲 光散射的基本理论

劳 浦 东

(复旦大学物理系)

光散射是光与物质相互作用的一个重要方面。对光散射的理论处理，有经典的、半经典的和全量子力学的三种方式，其最后结果都是导出散射截面的理论表达式，本章将逐一加以讨论。散射截面是一个实验上可以测量的量，是理论与实验的基本汇合点。

一、散射截面的基本定义

为了明确定义散射截面，先讨论图 1 所示的理想实验。来自激光光源的平行光束入射到总体积为 V 的某种介质，样品中被人射光照射到的全部体积都会将入射光向各个方向散射。今放置一个探测器，就可以只考虑小体积 v 产生的与入射光束成夹角 φ 的某个方向上的散射光，并且由图中的透镜限制在一个立体角元 $d\Omega$ 之内。实验上可以测到的就是入射光强 \mathcal{I} 、某一频率间隔 $\omega_s - \omega_s + d\omega_s$ 、在 φ 方向、 $d\Omega$ 立体角及其范围内的散射光强 \mathcal{I}_s 。这五个量。但是 \mathcal{I}_s 显然与许多因素有关，例如样品的表面光洁度和几何形状都会影响透过率随角度 φ 的

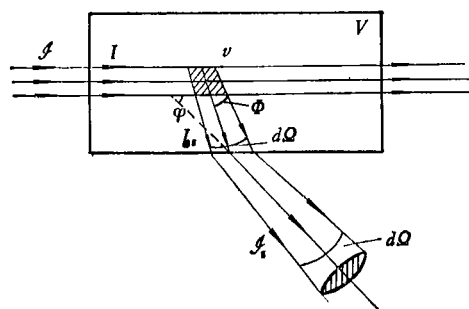


图 1 理想的光散射实验

改变，使 \mathcal{I}_s 随 φ 的变化规律不只决定于散射的基本物理过程。为了在理论分析中抓住问题的物理本质，就把散射体外部直接可测的 \mathcal{I} ， \mathcal{I}_s 和 φ 这三个量换成散射体内部对应的 I ， I_s 和 Φ ，即讨论 I ， I_s ， Φ ， $d\Omega$ 和 $d\omega_s$ 这五个量。当然，对于各向异性的晶体， I_s 还和光束与晶轴间的相对取向以及光束的偏振方向有关。

散射截面共有三种不同的定义方式，分别称为光谱微分散射截面、微分散射截面和散射截面，并记以 $d^2\sigma/d\Omega d\omega_s$ ， $d\sigma/d\Omega$ 和 σ ，它们的定义可以分别表示成

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_s} = \frac{\text{转移到某个方向上 } d\Omega \text{ 内和 } d\omega_s \text{ 内的能量转移速率}}{\text{入射光强} \times d\Omega d\omega_s}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &= \frac{\text{转移到某个方向上 } d\Omega \text{ 内的能量转移速率}}{\text{入射光强} \times d\Omega} \\ &= \int \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_s} d\omega_s \\ \sigma &= \frac{\text{转移到所有方向上所有频率范围内的能量转移速率}}{\text{入射光强}} \\ &= \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = \iint \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_s} d\omega_s d\Omega. \end{aligned}$$

实际工作中常把这些定义用于一个散射峰，此时只讨论样品的某个特定激发态，这时对 ω_s 的积分范围就只取遍这个峰，而 σ 决定了这个特定激发态所引起的，在所有方向上的总的散射， $d\sigma/d\Omega$ 决定了与这个特定激发态相联系的、进入立体角 $d\Omega$ 的总的散射， $d^2\sigma/d\Omega d\omega_s$ 则还反映出散射光在频率上的强度分布。总的说来，散射截面实际上表示了散射体对入射光散射本领的大小，这个本领当然是由物体本身的性质决定的。

二、弹性散射的经典理论

光的弹性散射截面可以用经典的电磁辐射理论来求得。按照这个理论，具有一定频率的电磁的多极振荡会辐射该频率的电磁波。

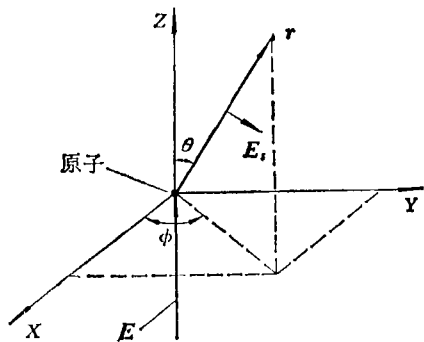


图2 光散射实验的几何配置

现以电偶极子近似来讨论图2中单个原子对入射光的散射，在这种近似中，原子可用一个经典的带电谐振子来代表。记该谐振子的特征频率为 ω_0 ，质量为 m ，电荷为 $-e$ 。在频率为 ω 的入射光电场 $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp(-i\omega t)$ 作用下，这个

谐振子将产生受迫振动。解受迫振动的运动方程，可以得到谐振子电荷的加速度为

$$\ddot{\mathbf{X}} = \frac{-e\omega^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma)} \mathbf{E}, \quad (1)$$

其中 \mathbf{X} 为电荷偏离平衡位置的位移， Γ 为阻尼因子，对应于电磁辐射中能量的损失。这个加速的电荷将辐射电磁波；在离开偶极子较远的距离 r 处，产生的电场强度 \mathbf{E}_s 为^[1]

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_s \left(t + \frac{r}{c} \right) \\ = \left(\frac{e}{4\pi\epsilon_0 c^2 r^3} \right) \mathbf{r} \times [\mathbf{r} \times \ddot{\mathbf{X}}(t)]. \end{aligned} \quad (2)$$

若令 \mathbf{e} 和 \mathbf{e}_s 分别为 \mathbf{E} 和 \mathbf{E}_s 的单位矢量，考虑到 \mathbf{X} 平行于 \mathbf{E} ， \mathbf{E}_s 垂直于 \mathbf{r} ，于是 \mathbf{E}_s 的值可写成

$$\mathbf{E}_s = \left(\frac{e}{4\pi\epsilon_0 c^2 r} \right) (\mathbf{e} \cdot \mathbf{e}_s) \ddot{\mathbf{X}} \quad (3)$$

又 r 处的磁场强度在振幅上与电场强度相等，方向垂直于电场强度，即

$$\mathbf{H}_s \left(t + \frac{r}{c} \right) = \left(\frac{e_0 c}{r} \right) \mathbf{r} \times \mathbf{E}_s. \quad (4)$$

由已知的 \mathbf{E}_s 和 \mathbf{H}_s 可以直接得到振荡偶极子所发射的电磁波的能量密度矢量 \mathbf{S} ； \mathbf{S} 对一个周期的平均值 $\bar{\mathbf{S}}$ 就是单个原子所产生的散射光强度 I_s ，于是可得

$$I_s = \bar{\mathbf{S}} = \frac{1}{2} \epsilon_0 c E_s^2. \quad (5)$$

单位时间内由单个原子散射所引起的，转移到某一方向上 $d\Omega$ 立体角内的光能量为 $I_s r^2 d\Omega$ ，于是根据第一节的定义就可得到单个原子弹性散射的微分散射截面经典表达式为

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{I_s r^2 d\Omega}{I d\Omega}$$

$$= r_c^2 \frac{\omega^4}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma^2} (\boldsymbol{\epsilon} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_s)^2, \quad (6)$$

其中

$$r_c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m c^2} \approx 2.8 \times 10^{-15} \text{ 米},$$

称为经典电子半径, (6)式中已用到

$$I = \frac{1}{2} \epsilon_0 c E^2. \quad (7)$$

上述结果只考虑到一个偏振矢的贡献, 总的微分散射截面应该是二个独立偏振的贡献之和. 一般选取垂直于和平行于散射平面(即含有人射光波矢和散射光波矢的平面)的两个方向为散射偏振矢 $\boldsymbol{\epsilon}_s$ 的两个独立的方向, 它们都垂直于 \mathbf{r} . 用极坐标表示时, $\boldsymbol{\epsilon}_s$ 的分量可分别写成

$$\boldsymbol{\epsilon}_s \begin{cases} (\sin \Phi, -\cos \Phi, 0) & (\text{垂直}) \\ (\cos \theta \cos \Phi, \cos \theta \sin \Phi, -\sin \theta) & (\text{平行}) \end{cases}$$

而 $\boldsymbol{\epsilon}$ 的分量为(1, 0, 0), 于是(6)式中的

$$(\boldsymbol{\epsilon} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_s)^2 = \begin{cases} \sin^2 \Phi & (\text{垂直}) \\ \cos^2 \theta \cos^2 \Phi & (\text{平行}), \end{cases} \quad (8)$$

其中 Φ 和 θ 的含义见图 2.

尽管上述结果是从非常简单的经典谐振子模型得到的, 但它仍表现了以后用更精确的理论分析所得到的许多特征, 这里着重看一下(6)式的微分散射截面随频率 ω 的改变, 如图 3 所示. 此图取(6)式中的 $\Gamma = \omega_0/20$. 这个图最显著的特征是, 当入射光频率 ω 与谐振子特征频率 ω_0 发生共振时, 散射截面出现一个极大的峰, 这个散射峰对应于 $\omega = \omega_0$ 时的吸收极大. 如果入射光频率比原子的各个特征频率 ω_0 都要高得多, 则微分散射截面趋于一个常数值:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_c^2 (\boldsymbol{\epsilon} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_s)^2 \quad (\omega \gg \omega_0).$$

而在低频区, 微分散射截面变成

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_c^2 \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^4 (\boldsymbol{\epsilon} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_s)^2, \quad (\omega \ll \omega_0),$$

即当 $\omega \ll \omega_0$ 时, 微分散射截面与入射光频率的四次方成正比. 注意图 3 中峰的两边是不对

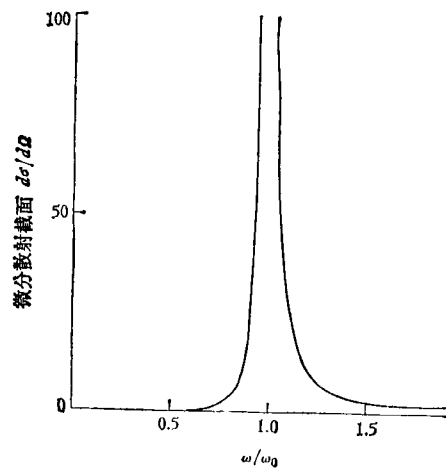


图 3 弹性散射微分截面随入射光频率 ω 的改变称的.

三、光散射的宏观理论

实际的物质体系由许多原子和分子组成; 上述单原子的弹性散射经典谐振子理论可以经过宏观的和微观的两个途径加以推广, 进而讨论物质体系的弹性散射和非弹性散射. 在这一节的宏观方式里, 先讨论散射介质宏观的电极化强度 \mathbf{P} , 然后讨论这个随时间变化的宏观电极化所辐射的散射光.

散射光中非弹性项的出现, 是由于介质中存在某种激发, 它对介质的波函数和能级产生一种调制作用. 从宏观上说, 这种调制作用可以用激发对介质极化率的附加贡献来表示, 令 $X(\mathbf{r}, t)$ 表示激发. 则考虑激发时介质的极化率 χ 一般说来应该是 $X(\mathbf{r}, t)$ 的函数, 把它用级数展开并只取到一级项时,

$$\chi = \chi_0 + \left(\frac{\partial \chi}{\partial X}\right)_0 X(\mathbf{r}, t), \quad (9)$$

其中下脚标“0”表示在激发的平衡点附近展开. 计入激发后, 介质的电极化强度分量应写成

$$P^i(\mathbf{r}, t) = \epsilon_0 \left[\chi_0^{ij} + \left(\frac{\partial \chi}{\partial X}\right)_0^{ij} X(\mathbf{r}, t) \right] \times E^j(\mathbf{r}, t), \quad (10)$$

其中 $E^i(\mathbf{r}, t)$ 表示入射光电矢量的分量. 对于频率 ω 的单色入射光, $E^i(\mathbf{r}, t)$ 的复数形式

可以写成

$$E^i(\mathbf{r}, t) = E^i \exp(-i\omega t + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) + \text{c.c.}, \quad (11)$$

而激发 $X(\mathbf{r}, t)$ 可以按各个模展开, 写成

$$X(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{q}} [X(\mathbf{q}, t) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) + \text{c.c.}], \quad (12)$$

其中 $X(\mathbf{q}, t)$ 又可按傅里叶展开, 写成

$$X(\mathbf{q}, t) = \int X(\mathbf{q}, \omega_{\mathbf{q}}) \exp(-i\omega_{\mathbf{q}} t) d\omega_{\mathbf{q}}, \quad (13)$$

其中 \mathbf{q} 和 $\omega_{\mathbf{q}}$ 分别表示激发模的波矢和频率.

把(11)–(13)式代入(10)式, 得到

$$\begin{aligned} P^i(\mathbf{r}, t) &= P_s^i(\mathbf{r}, t) + P_{AS}^i(\mathbf{r}, t) \\ &= \sum_{\mathbf{K}_s} [P_s^i(\mathbf{K}_s, t) \exp(i\mathbf{K}_s \cdot \mathbf{r}) \\ &\quad + \text{c.c.}] + \sum_{\mathbf{K}_{AS}} [P_{AS}^i(\mathbf{K}_{AS}, t) \\ &\quad \times \exp(i\mathbf{K}_{AS} \cdot \mathbf{r}) + \text{c.c.}], \quad (14) \end{aligned}$$

其中

$$\mathbf{K}_s = \mathbf{k} - \mathbf{q}, \quad (15)$$

$$\mathbf{K}_{AS} = \mathbf{k} + \mathbf{q}, \quad (16)$$

$$\begin{aligned} P_s^i(\mathbf{K}_s, t) &= \epsilon_0 \left(\frac{\partial X}{\partial X} \right)_0^{ij} E^j \\ &\quad \times \left[\int X^*(\mathbf{q}, \omega_{\mathbf{q}}) \exp(i\omega_{\mathbf{q}} t) \right. \\ &\quad \times \left. d\omega_{\mathbf{q}} \right] \exp(-i\omega t) \\ &\rightarrow \int P_s^i(\mathbf{K}_s, \omega_s) \\ &\quad \times \exp(-i\omega_s t) d\omega_s, \quad (17) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} P_{AS}^i(\mathbf{K}_{AS}, t) &= \epsilon_0 \left(\frac{\partial X}{\partial X} \right)_0^{ij} E^j \\ &\quad \times \left[\int X(\mathbf{q}, \omega_{\mathbf{q}}) \exp(-i\omega_{\mathbf{q}} t) \right. \\ &\quad \times \left. d\omega_{\mathbf{q}} \right] \exp(-i\omega t) \\ &\rightarrow \int P_{AS}^i(\mathbf{K}_{AS}, \omega_{AS}) \\ &\quad \times \exp(-i\omega_{AS} t) d\omega_{AS}, \quad (18) \end{aligned}$$

即 $P_s^i(\mathbf{r}, t)$ 辐射出散射光中频率 $\omega_s = \omega - \omega_{\mathbf{q}}$ 的斯托克斯部分, $P_{AS}^i(\mathbf{r}, t)$ 辐射出散射光中频率 $\omega_{AS} = \omega + \omega_{\mathbf{q}}$ 的反斯托克斯部分.

下面讨论 $P_s(\mathbf{r}, t)$ 中单个傅里叶分量

$$P_s(\mathbf{K}_s, \omega_s) \exp(-i\omega_s t + i\mathbf{K}_s \cdot \mathbf{r})$$

所产生的散射光电矢 E_s , 它应由波动方程

$$\begin{aligned} \nabla \times \nabla \times E_s - \frac{n_s^2 \omega_s^2}{c^2} E_s \\ = -\frac{\omega_s^2}{\epsilon_0 c^2} P_s \exp(i\mathbf{K}_s \cdot \mathbf{r}) \quad (19) \end{aligned}$$

来求出, 其中 $P_s \equiv P_s(\mathbf{K}_s, \omega_s)$. 为了方便地导出散射截面, 讨论图 4 的二维实验配置, 这种配置与第一节中定义散射截面的理想实验图 1 比较一致, 散射过程发生在 $Z = 0$ 和 $Z = L$ 之间的一层有限区域内, 并且可使有关的物理量都在同一个平面上表示出来. 可以证明, 如果散射光的观察方向垂直于界面, 则在 $Z > L$ 的无光照区, 散射光电场强度的值

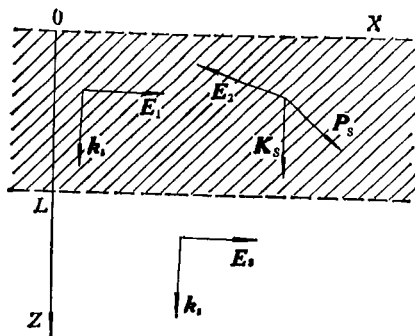


图 4 光散射的二维实验安排

$$\begin{aligned} E_s = \frac{k_s^2 \epsilon_s \cdot P_s(\mathbf{K}_s, \omega_s)}{\epsilon_0 n_s^2 (K_s^2 - k_s^2)} \\ \times \{ \exp[i(K_s - k_s)L] - 1 \}, \quad (20) \end{aligned}$$

其中 $k_s = n_s \omega_s / c$, n_s 为介质在 ω_s 频率时的折射率. 把 E_s 代入(5)式, 就得到在 \mathbf{K}_s 方向上 ω_s 频率的散射光强度, 而总的散射光强度则要对全部 ω_s 求积分并对各个 \mathbf{K}_s 的贡献求和. 此外, 在对一个周期取平均求光强时, 还要对 P_s 的起伏求平均, 这是因为当我们讨论热平衡下的散射介质时, 按照统计的观点, 激发振幅的傅里叶分量 $X(\mathbf{q}, \omega_{\mathbf{q}})$ 是一些无规的量, 而由(18)式可知 $P_s^i(\mathbf{K}_s, \omega_s)$ 正比于 $X(\mathbf{q}, \omega_{\mathbf{q}})$, 故 $P_s^i(\mathbf{K}_s, \omega_s)$ 应具有与 $X(\mathbf{q}, \omega_{\mathbf{q}})$ 的统计性质相类似的无规起伏. 按统计物理的处理方法计入这种无规起伏, 然后把计入起伏的 E_s 表达式代入散射光强度公式 $I_s = \epsilon_0 c E_s E_s^* / 2$, 再根据 δ 函数的性质, 可得总的散射光强度为^[2]

$$I_s = \int d\Omega \int d\omega_s \omega_s^3 \frac{V L n_s}{8\pi^2 \epsilon_0 c^3} \times |\epsilon_0 \epsilon_s^i \epsilon^j \chi^{ij} E^j|^2 \langle X(\mathbf{q}) X^*(\mathbf{q}) \rangle_{\omega_q}, \quad (21)$$

其中 $\langle X(\mathbf{q}) X^*(\mathbf{q}) \rangle_{\omega_q}$ 称为激发的功率谱. 对于分子振动, 借助于统计物理的涨落-耗散原理, $\langle X(\mathbf{q}) X^*(\mathbf{q}) \rangle_{\omega_q}$ 可以写成

$$\langle X(\mathbf{q}) X^*(\mathbf{q}) \rangle_{\omega_q} = \hbar [n(\omega_0) + 1] \frac{g_0(\omega_q)}{2N\omega_0} \quad (22)$$

其中 ω_0 是分子振动的特征频率, N 是分子数,

$$n(\omega_0) = \frac{1}{\exp(\hbar\omega_0/k_B T) - 1}, \quad (23)$$

$$g_0(\omega_q) = \frac{\Gamma/2\pi}{(\omega_0 - \omega_q)^2 + (\Gamma/2)^2}, \quad (24)$$

Γ 是分子振动的阻尼常数.

由散射光强表达式(21), 可根据第一节的定义直接写出 Stokes 散射的光谱微分散射截面. 事实上

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_s} = \left(\frac{\omega}{\omega_s}\right) \frac{d^2 I_s}{d\Omega d\omega_s} \left(\frac{\nu}{L}\right) \frac{1}{I}. \quad (25)$$

因子 (ω/ω_s) 的引入是考虑到, 散射光中每增加一个光子实质上是以入射光中损失一个光子为代价的, 因此从入射光中移去能量的速率应是散射光能量增加速率乘以因子 (ω/ω_s) . 因子 (ν/L) 是散射光束的横截面积, 其中 ν 是对探测到的散射光有贡献的那部分样品的体积. $I = 2\epsilon_0 c n |E|^2$ 是入射光强. 把(21)和(22)两式代入(25)式, 最后得到

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_s} = \frac{\hbar n_s \nu V \omega \omega_s^3 |\epsilon_0 \epsilon_s^i \epsilon^j \chi^{ij}|^2 [n(\omega_0) + 1]}{2(4\pi\epsilon_0)^2 c^4 n N \omega_0} \times g_0(\omega_q), \quad (26)$$

n 为介质对入射光的折射率.

可以证明^[2], Anti-Stokes 散射截面与 Stokes 散射截面间存在以下简单的关系:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_s} / \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_{As}} \approx \frac{n(\omega_0) + 1}{n(\omega_0)}. \quad (27)$$

四、光散射的半经典理论

这里对辐射场仍用经典方式描述, 并把它

对散射体的作用看成是一种微扰, 用量子力学方式处理体系受到微扰后能级间的跃迁, 以及随之发生的光散射过程.

记 \hat{H}_0 为分子体系未受微扰时的哈密顿量; 在电的偶极子近似里, 入射辐射场

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}^- e^{-i\omega t} + \mathbf{E}^+ e^{i\omega t} \quad (28)$$

与分子体系相互作用的哈密顿量 \hat{H}_1 可以写成

$$\hat{H}_1 = -\hat{\mathbf{M}} \cdot \mathbf{E}, \quad (29)$$

$\hat{\mathbf{M}}$ 是分子体系的电偶极矩算符, 由下式给出:

$$\hat{\mathbf{M}} = \sum_j e \mathbf{r}_j, \quad (30)$$

求和取遍分子体系中的全部带电粒子, \mathbf{r}_j 表示第 j 个带电粒子的坐标位置. 把 \hat{H}_1 看成是加在 \hat{H}_0 上的一种微扰, 则分子体系受到微扰后的哈密顿量 \hat{H} 可以写成

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 = \hat{H}_0 - \mathbf{M} \cdot \mathbf{E}^- e^{-i\omega t} - \mathbf{M} \cdot \mathbf{E}^+ e^{i\omega t}. \quad (31)$$

设 Ψ 是受扰体系的波函数, 由

$$[\hat{H}_0 - \mathbf{M} \cdot \mathbf{E}^- e^{-i\omega t} - \mathbf{M} \cdot \mathbf{E}^+ e^{i\omega t}] \times \Psi = i\hbar \partial \Psi / \partial t \quad (32)$$

决定, 它的一个试解可以写成

$$\Psi_i(t) = \phi_i(0) e^{-i\epsilon_i(0)t/\hbar} + [\phi_i^- e^{-i\omega t} + \phi_i^+ e^{i\omega t}] e^{-i\epsilon_i(0)t/\hbar}, \quad (33)$$

其中 $\phi_i(0)$ 是未受扰体系的波函数, $\epsilon_i(0)$ 是 $\Psi_i(0)$ 对应的本征值. 可把(33)式中的 ϕ_i^\pm 用未受扰体系的本征态所组成的完全系来展开,

$$\phi_i^\pm = \sum_r a_r^\pm \phi_r(0), \quad (34)$$

其中 a_r^\pm 可以证明为

$$a_r^\pm = \frac{1}{\hbar} \sum_a \frac{\langle r | M_a | l \rangle E_a^\pm}{\omega_{rl} \pm \omega}, \quad (35)$$

$\langle r | M_a | l \rangle$ 称为跃迁矩, 而

$$\omega_{rl} = \frac{1}{\hbar} [\epsilon_r(0) - \epsilon_l(0)], \quad (36)$$

在推导上述结果时^[3], 已考虑到分子线度比光波波长大得多, 因而近似地认为作用在一个分子上的电场在空间上是个常数. 下面用这些结果来讨论喇曼散射.

喇曼散射与分子体系的两个量子态之间的跃迁相联系, 设这两个态为 l 和 m , 则按照量子

力学方法, 分子体系在两态之间跃迁所对应的偶极矩应由下式给出:

$$m_{\alpha} = \int [\Psi_m^* M_{\alpha} \Psi_l + \Psi_l^* M_{\alpha} \Psi_m] d\tau. \quad (37)$$

把(33)–(35)式代入(37)式, 可以看到 m_{α} 共含有十项, 其中有二项与入射光电场无关, 代表 l 态与 m 态间从高能态跃迁到低能态的自发辐射; 其余八项都与入射光电场有关, 都对应于喇曼散射, 其中具有频率因子 $\omega + \omega_{lm}$ 的四项对应于 $l \rightarrow m$ 跃迁, 具有频率因子 $\omega - \omega_{lm}$ 的四项对应于 $m \rightarrow l$ 跃迁. 按此归类, 可以写出 $l \rightarrow m$ 跃迁的电偶极矩分量为

$$m_{\alpha}(t) = \sum_{\beta} [P_{\alpha\beta}^{lm}(\omega)]^* E_{\beta}^{-} e^{-i(\omega + \omega_{lm})t} + \sum_{\beta} P_{\alpha\beta}^{lm}(\omega) E_{\beta}^{+} e^{i(\omega + \omega_{lm})t}, \quad (38)$$

其中

$$P_{\alpha\beta}^{lm}(\omega) = \frac{1}{\hbar} \sum_r \left[\frac{\langle l | M_{\alpha} | r \rangle \langle r | M_{\beta} | m \rangle}{\omega + \omega_{lm}} + \frac{\langle l | M_{\beta} | r \rangle \langle r | M_{\alpha} | m \rangle}{\omega_r - \omega} \right] \quad (39)$$

称为跃迁极化率矩阵元. 这样, 我们又得到了随时间变化的偶极子, 它将辐射电磁波. 采取与第二节相类似的步骤, 依次写出较远位置 r 处的 \mathbf{E} , \mathbf{H} 和 \mathbf{S} , 再根据第一节的定义就可以得到散射截面:

$$\sigma = \frac{(\omega + \omega_{lm})^4}{6\pi\epsilon_0^2 c^4} \frac{\sum_{\alpha} \sum_{\beta} P_{\alpha\beta}^{lm}(\omega) [P_{\alpha\beta}^{lm}(\omega)]^* E_{\beta}^{+} E_{\beta}^{-}}{\sum_{\alpha} E_{\alpha}^{+} E_{\alpha}^{-}}. \quad (40)$$

如果对受到单色入射光照射的分子体系所产生的喇曼光谱进行分光, 就会得到一系列的谱线, 它们对应于到达各个稳态的跃迁.

从(39)式看到, 跃迁极化率的分子中总含有 $\langle l | M_{\alpha} | r \rangle \langle r | M_{\beta} | m \rangle$ 这种形式的项, 其中 $\langle l | M_{\alpha} | r \rangle$ 涉及到初态 l 和某个态 r , $\langle r | M_{\beta} | m \rangle$ 涉及到这个态 r 和终态 m . 这些跃迁矩总以乘积的形式出现, 因此如果跃迁极化率矩阵元不为零, 则体系中至少存在一个这样的 r 态,

它具有到初态和终态都不为零的跃迁矩. 但必须强调的是, 这一要求并不意味着, 与喇曼散射相联系的从初态到终态的跃迁必须经由先从初态跃迁到 r 态再由 r 态跃迁到终态这样一个过程. 有人把 r 态称之为中间态, 这可能会使人误解. 下节将作些说明.

五、光散射的全量子理论

这里把辐射场和原子体系以及它们间的相互作用都用量子力学方法描述. 整个辐射场-原子体系的哈密顿量 \hat{H} 表示成

$$\hat{H} = \hat{H}_E + \hat{H}_R + \hat{H}_I, \quad (41)$$

其中 \hat{H}_E 是未受微扰的孤立原子的哈密顿量, \hat{H}_R 是自由辐射场的哈密顿量, \hat{H}_I 是辐射场与原子体系相互作用哈密顿量, 在二次量子化表述中, 它们可以分别写成^[4]

$$\hat{H}_E = \sum_i \hbar\omega_i \hat{b}_i^{\dagger} \hat{b}_i, \quad (42)$$

$$\hat{H}_R = \sum_{\mathbf{k}} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \left(\hat{a}_{\mathbf{k}}^{\dagger} \hat{a}_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2} \right), \quad (43)$$

$$\hat{H}_I \approx \hat{H}_{ED} = ie \sum_{\mathbf{k}} \sum_{i,j} (\hbar\omega_{\mathbf{k}}/2\epsilon_0 V)^{1/2} \epsilon_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{D}_{ij} (\hat{a}_{\mathbf{k}} - \hat{a}_{\mathbf{k}}^{\dagger}) \hat{b}_i^{\dagger} \hat{b}_j, \quad (44)$$

其中 \hat{b}_i^{\dagger} 和 \hat{b}_i 分别称为原子 i 态的产生算符和湮没算符, $\hat{a}_{\mathbf{k}}^{\dagger}$ 和 $\hat{a}_{\mathbf{k}}$ 分别称为电磁场 \mathbf{k} 模的产生算符和湮没算符, 对 \hat{H}_I 又采用了电偶极近似, 其中 V 表示满足周期性边界条件的空间体积, $\epsilon_{\mathbf{k}}$ 表示电磁场矢势第 \mathbf{k} 个傅里叶分量的单位矢,

$$\mathbf{D}_{ij} = \langle i | \mathbf{D} | j \rangle, \quad (45)$$

$$c\mathbf{D} = c \sum_j \mathbf{r}_j, \quad (46)$$

\mathbf{r}_j 表示第 j 个电子的位置矢. \hat{H}_I 的这种二次量子化表达式形象地表示了电偶极近似中各种允许类型的相互作用, 例如对于一对原子态 $|1\rangle$ 和 $|2\rangle$, \hat{H}_I 可简化为

$$\hat{H}_I \approx \hat{H}_{ED} = ie \sum_{\mathbf{k}} (\hbar\omega_{\mathbf{k}}/2\epsilon_0 V)^{1/2} \times \epsilon_{\mathbf{k}} \mathbf{D}_{12} (\hat{a}_{\mathbf{k}} - \hat{a}_{\mathbf{k}}^{\dagger}) (\hat{b}_1^{\dagger} \hat{b}_2 + \hat{b}_2^{\dagger} \hat{b}_1), \quad (47)$$

(47)式包括四个不同的项, 其中的每一项作用

到辐射场-原子体系的一个适当的初态上都产生出一个终态。这四种类型的项可用图 5 中的四个图来表示,每个图的右边都代表初态,左边代表终态,波纹线代表光子,直线代表原子态,箭头指向相互作用点‘·’的那些波纹线和直线分别对应于相互作用中湮没的光子和原子态,而离开作用点的波纹线和直线分别对应于相互作用中产生的光子和原子态。假定 $|2\rangle$ 态能量高于 $|1\rangle$ 态能量,则图 5(b) 表示与原子从 $|1\rangle$ 态激发到 $|2\rangle$ 态相伴随的光子 k 的吸收过程,图 5(c) 表示与此相反的光子 k 的发射过程。图

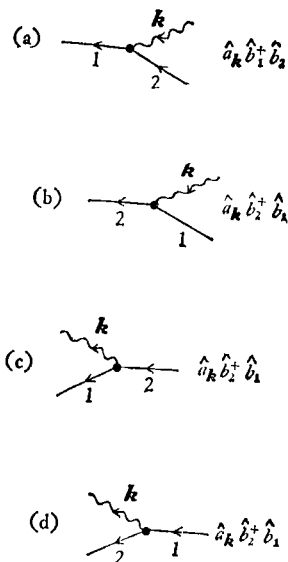


图 5 出现在相互作用哈密顿量电偶极项 \hat{H}_{ED} 中的四种类型图形表示

5(a) 和 (b) 的终态不可能具有与初态相同的能量,不可能与允许的光子吸收过程或发射过程相对应,但它们所对应的项确实存在于 \hat{H}_{ED} 中,将在属于二次发射过程的光散射中起作用。在光散射中,能量在初态和终态之间守恒而不在某个‘中间态’守恒。

令 $\Phi(t)$ 是波动方程

$$i\hbar \frac{\partial \Phi(t)}{\partial t} = (\hat{H}_F + \hat{H}_R + \hat{H}_{ED})\Phi(t) \quad (48)$$

的解,可以一般地写成

$$\Phi(t) = \exp[-i\hat{H}(t-t_0)/\hbar]\Phi(t_0), \quad (49)$$

又 ϕ_i 是 $\hat{H}_0 = \hat{H}_F + \hat{H}_R$ 的一个本征态,

$$(\hat{H}_F + \hat{H}_R)\phi_i = \hbar\omega_i\phi_i, \quad (50)$$

则体系在时刻 t 处于 ϕ_j 态的几率由

$$|\langle \phi_j | \Phi(t) \rangle|^2 = |\langle \phi_j | \exp[-i\hat{H}(t-t_0)/\hbar] \Phi(t_0) \rangle|^2$$

给出,指数中 \hat{H}_I 的出现使 $|\langle \phi_j | \Phi(t) \rangle|^2$ 一般说来不同于 $|\langle \phi_j | \Phi(t_0) \rangle|^2$, 从物理上说来这个差别是由于在 t_0 到 t 这段时间间隔内辐射跃迁的出现。令 ϕ_u 也是 \hat{H}_0 的一个本征态,因为辐射场-原子体系在 t_0 时刻的 $\Phi(t_0)$ 可以看成是 \hat{H}_0 的各个本征态的线性叠加,于是体系在 t_0 时刻处于 ϕ_u 态到 t 时刻处于一系列 ϕ_j 态的跃迁速率 $1/\tau$ 应由

$$1/\tau = \frac{d}{dt} \sum_j |\langle \phi_j | \exp[-i\hat{H}(t-t_0)/\hbar] |\phi_u \rangle|^2 \quad (51)$$

来给出。(51)式右边可展开成 $\langle \phi_j | \hat{H}_I | \phi_u \rangle$ 的一个级数,其中关于 \hat{H}_I 的二级项对跃迁速率的贡献为^[4]

$$1/\tau = 2\pi \sum_j \left| \sum_r \frac{\langle \phi_j | \hat{H}_{ED} | \phi_r \rangle \langle \phi_r | \hat{H}_{ED} | \phi_u \rangle}{\omega_u - \omega_r} \right|^2 \times \delta(\omega_u - \omega_j), \quad (52)$$

这里已用到 $\hat{H}_I \simeq \hat{H}_{ED}$ 。可以注意到公式中唯一的能量守恒要求是 $\omega_u = \omega_j$, 并不要求‘中间态’ ϕ_r 与初态 ϕ_u 之间能量守恒。事实上并没有实现到‘中间态’的真实的跃迁,体系只是以一种虚的概念经历‘中间态’。全部‘中间态’ r 对散射过程都是起作用的,这种作用体现在 $\langle \phi_r | \hat{H}_{ED} | \phi_r \rangle$ 和 $\langle \phi_r | \hat{H}_{ED} | \phi_u \rangle$ 上。(52)式中对每个‘中间态’都有一个能量分母 $\hbar(\omega_u - \omega_r)$, 它只是表明,对于 ω_r 与 ω_u 相差较大的‘中间态’,它对矩阵元的贡献就比较小。由于光散射过程总是湮没一个入射光子同时产生一个散射光子,这就相当于 \hat{H}_{ED} 连续作用了二次,但作用的次序可以不同,如图 6(a) 和(b)所示,其中图 6(a) 对应于先湮没一个入射光子再产生一个散射光子,图 6(b) 对应于先产生一个散射光子再湮没一个入射光子。其中的‘1’代表初态。把 \hat{H}_{ED} 的表达式(44)代入(52)式,并把(52)式按图 6 分写成两项,并设初态为基态,它的能量为零,则(52)式可简化成

$$\frac{1}{\tau} = \sum_f \sum_{k_s} \frac{\pi c^4 \omega \omega_s n}{2 \epsilon_0^2 \hbar^2 V} \times \left| \sum_r \left(\frac{\epsilon_{k_s} \cdot D_{fr} \epsilon_{k_s} \cdot D_{r1}}{\omega_r - \omega} + \frac{\epsilon_{k_s} \cdot D_{fr} \epsilon_{k_s} \cdot D_{r1}}{\omega_r + \omega_s} \right) \right|^2 \cdot \delta(\omega - \omega_s - \omega_f), \quad (53)$$

其中 n 表示入射光子数, V 表示散射体体积。

可由跃迁速率 $1/\tau$ 直接按定义得到散射截面。显然, 能量转移速率为 $\hbar\omega/\tau$, 而入射光强 $I = c(n/V)\hbar\omega$, 因此按照第一节的定义,

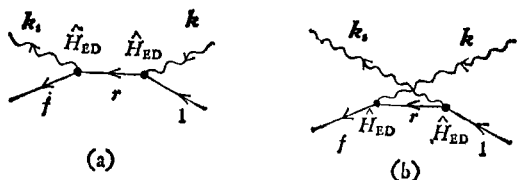


图6 ‘中间态’的两类贡献

$$\sigma = (\hbar\omega/\tau)/c(n/V)\hbar\omega = V/cn\tau. \quad (54)$$

把(53)式代入并以对 k_s 的积分代替求和, 可得

到

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_f^{\omega_f < \omega} \frac{c^4 \omega (\omega - \omega_f)^3}{16\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 c^4} \times \left| \sum_r \left(\frac{\epsilon_{k_s} \cdot D_{fr} \epsilon_{k_s} \cdot D_{r1}}{\omega_r - \omega} + \frac{\epsilon_{k_s} \cdot D_{fr} \epsilon_{k_s} \cdot D_{r1}}{\omega_r - \omega_f + \omega} \right) \right|^2, \quad (55)$$

这个公式只计入了一个偏振态。

参 考 文 献

- [1] W. K. H. Panofsky, and M. Phillips, Classical Electricity and Magnetism, Addison-Wesley, Reading, (1955), 301.
- [2] W. Hayes, and R. Loudon, Scattering of light by Crystals, John Wiley and Sons, New York, Chichester-Brisbane-Toronto, (1978), Chap. 1.
- [3] M. Born, and K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices, Clarendon Press, Oxford, (1954), §§ 18, 19.
- [4] R. Loudon, The Quantum Theory of Light, Clarendon Press, Oxford, (1973), Chap. 11.

物理人才作用研究报告会在北京召开

教育部和中国物理学会联合召开的物理人才作用研究报告会于1984年6月4日至8日在北京召开。会议代表来自企业部门、高等院校、科研单位以及中央有关部委。有40位代表在会上作了专题报告。

会议结合全国城市经济改革迅猛发展的形势, 以国内外的大量生动实例说明了物理人才在工业技术部门开发新产品、新技术中所起的重要作用, 阐述了理工结合的科技人才结构对工业经济发展和迎接新的技术革命挑战的重大意义。会议并就这些问题写了一封致全国厂长、经理的公开信(见经济日报1984年6月9日第一版)。与会同志对物理人才的教育、培养及分配使用中的问题提出了许多改革性的建议。会议期间,

教育部长何东昌同经济日报记者谈话时指出, 按照国家计划, 我国综合性大学今后将有较多的理科毕业生到厂矿企业去。何东昌指出, 理科毕业生的知识结构和科学素养, 一般地说, 有利于从事产品、技术原理的研究、开发工作。今后, 随着我国经济体制的逐步改革, 工业部门对产品的更新换代, 对新技术的消化、吸收、利用、创新的要求, 会越来越迫切, 因此多吸收一些理科人才, 与工程技术人员密切配合, 对我国工业、技术的创造性发展将会是有益处的。

会议的报告文集将由北京物理学会负责编辑出版。《物理》1984年第8,9两期的《物理学与经济建设》栏中选登了一批报告, 以早飧读者, 先睹为快。

(李玉柏、吴伟文)