

# 空间色散:旋光性、旋声性和其他

李荫远

(中国科学院物理研究所)

一般教科书中对物质的旋光性的阐述与晶体光学的电磁理论是割裂的。只要认识到极化张量不仅是频率 $\omega$ 的,而且也是波矢 $\mathbf{k}$ 的函数(二者分别称为时间色散和空间色散),则电磁理论的线性物质方程不仅有比例于 $\mathbf{E}$ 的,而且也应有比例于 $\nabla\mathbf{E}$ 的项;从后一项的存在,我们很容易导出旋光性。物质的弹性波现象中存在平行于旋光性的旋声性。本文介绍近年来国内外对旋声性的研究。最后提到电磁理论中非线性物质方程中比例于 $\mathbf{E}\nabla\mathbf{E}$ 的项所产生的倍频效应及其实验观测。撰写本文的目的之一是为大学教学工作提供参考,并希望我国大专院校新编写的光学和电磁学教材在适当的章节里阐述空间色散的概念。

## 一、双折射和旋光性

在讲到电磁波在近乎透明、无外加磁场、无磁结构的介质中传播的章节里,一般电磁学和光学的教科书引入物质方程

$$D_i = \varepsilon_{ij} E_j \quad (i, j = 1, 2, 3), \quad (1)$$

式中使用了求和约定,即对同号脚标均实行求和。介电张量 $\varepsilon_{ji} = \varepsilon_{ij}$ ,  $\varepsilon_{ij}(\omega)$ 随 $\mathbf{E}$ 的频率而改变的函数关系称为色散。在气体、液体、玻璃、……等或立方对称晶体的情况下,介电张量可简约为一标量。采用常见的 $\delta$ 符号

$$\left( \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases} \right),$$

可写出以下方程:

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon \delta_{ij} = n^2 \delta_{ij},$$

其中折射率 $n = n(\omega)$ 为各向同性,且与光波的法线方向 $\boldsymbol{\kappa}$ 无关。在对称性低于立方的晶体中,则出现双折射的现象,即一般方向上的光波

的两个正交的偏振态具有不同的折射率。这是晶体光学的核心部分。在麦克斯韦方程

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (2)$$

和

$$\nabla \times \mathbf{E} = - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \quad (3)$$

中,代入平面波表式

$$\begin{aligned} \mathbf{D}, \mathbf{E}, \mathbf{H} &= (\mathbf{D}_0, \mathbf{E}_0, \mathbf{H}_0) \exp[-i(\omega t \\ &\quad - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})] \\ &= (\mathbf{D}_0, \mathbf{E}_0, \mathbf{H}_0) \\ &\quad \times \exp\left[i\omega \left(\frac{n(\boldsymbol{\kappa})}{c} \boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r} - t\right)\right], \quad (4) \end{aligned}$$

其中 $\mathbf{k}$ 为波矢,其长度

$$k = |\mathbf{k}| = \omega/v = \omega n(\boldsymbol{\kappa})/c, \quad (5)$$

$\boldsymbol{\kappa} (= \mathbf{k}/|\mathbf{k}|)$ 为波法线方向上的单位矢量。由(2)式和(3)式可得

$$n^2(\boldsymbol{\kappa}) [E_i - \kappa_i (\mathbf{E} \cdot \boldsymbol{\kappa})] = \varepsilon_{ij} E_j. \quad (6)$$

张量 $\varepsilon_{ij}$ 在其主坐标系中可写作

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_i \delta_{ij} = n_i^2 \delta_{ij}. \quad (7)$$

(6)式作为 $\mathbf{E}$ 的分量的线性联立方程组,具有不全等于零的解的条件,是其相应的系数组成的行列式等于零,由此得出: $\boldsymbol{\kappa}$ 方向上传播的两个独立的线偏振波 $\mathbf{D}_1 \perp \boldsymbol{\kappa}$ 和 $\mathbf{D}_2 \perp \boldsymbol{\kappa}$ ,一般有不同的折射率 $n_1(\boldsymbol{\kappa})$ 和 $n_2(\boldsymbol{\kappa})$ (细节可参阅文献[1]和[2])。

这样,我们就将(1)式表达为实验物理的语言了。然而,这里并不包含在十九世纪初已经为人所熟知的(Biot, 1812),而且在分析化学中曾一度用以测定溶液中蔗糖含量的一个常见现象——旋光性,即光的偏振面随光的向前传播而旋转。

一般晶体光学教科书中使用这样一个物理

图象来描述旋光性 (Fresnel, 1824): 将线偏振光作为正负圆偏振光的叠加, 旋光性是后二者的相速度不相等的表现, 亦即有  $n_+ \neq n_-$  (脚标+和-分别代表正负圆偏振). 因此, 有时就称之为“圆偏振双折射”. 显而易见, 引用(1)式的电磁理论不可能导出旋光现象. 现行的光学教本中沿用半个世纪前的描述, 使旋光性显得是硬塞进去的附加物.

## 二、时间色散与空间色散

从根本上讲, (1)式忽视了  $\mathbf{E}(t, \mathbf{r})$  的空间不均匀性, 而后者是用  $\mathbf{E}$  对  $\mathbf{r}$  的各阶导数来描写. 代替(1)式的物质方程应包含比例于  $\partial E_j / \partial x_l, \partial^2 E_j / \partial x_l \partial x_m, \dots$  等的线性项, 可写出

$$D_l = \epsilon_{ij}^{(0)} E_j + \epsilon_{ij,l}^{(1)} \frac{\partial E_j}{\partial x_l} + \epsilon_{ij,l_1 l_2}^{(2)} \frac{\partial^2 E_j}{\partial x_{l_1} \partial x_{l_2}} + \dots \quad (8a)$$

对于单色平面波, 上式可写作

$$\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) = \epsilon_{ij}(\omega) + i\gamma_{ij,l}(\omega)k_l + \beta_{ij,lm}(\omega)k_l k_m + \dots \quad (8b)$$

上式以  $\mathbf{k}$  的分量的升幂级数出现, 逐项以  $a/\lambda$  的量级递减, 这里  $a$  为分子中原子间距或晶体的点阵常数.  $\mathbf{E}$  的空间不均匀性的尺度  $\sim 1/\lambda$ , 而介质极化所感受到的  $\sim a/\lambda (\approx 10^{-4})$ .  $\epsilon_{ij}(\omega)$  是(1)式中原有的, 仍为展开式中的主项, 后面的三次或更高次的项一般很少观察到. 六十年代以来,  $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$  对  $\omega$  和  $\mathbf{k}$  的函数关系分别称为时间色散 (temporal dispersion) 和空间色散 (spatial dispersion).

$\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$  具有下列的对称关系:

$$\epsilon_{ij}(\omega, -\mathbf{k}) = \epsilon_{ji}(\omega, \mathbf{k}). \quad (9)$$

因此, (8b) 式中的各阶系数有下列对称关系:

$$\epsilon_{ij}(\omega) = \epsilon_{ji}(\omega), \quad (10)$$

$$\gamma_{ijl}(\omega) = -\gamma_{jil}(\omega), \quad (11)$$

$$\beta_{ijlm}(\omega) = \beta_{jilm}(\omega) = \beta_{ijml}(\omega). \quad (12)$$

这里应该指出, 对于有反演对称的分子和晶体, 三阶张量  $\gamma_{ijl} = 0$ , 而对  $\gamma_{ijl}$  不为 0 的, 则因

$i, j$  反对称而引起回转效应 (gyrotropic effect), 下面即将加以论述. 一般言之,  $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$  的各阶系数均为复数的, 对几乎透明的介质, 它们的虚部可以忽略.

在本世纪二十年代初期 (Born, 1922), 就已经认识到旋光性是  $i\gamma_{ij,l}k_l$  项的直接后果. 五十年代出现的两本专著<sup>[3,4]</sup>中已有过明确的阐述, 但一直未被常见的中外教科书(如文献[1]和[2])所引用.

保留(8b)式中的一阶空间色散项, 则代替(6)式的应为

$$E_i - \kappa_i(\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{E}) = \frac{v^2}{c^2} (\epsilon_{ij} + i\gamma_{ij,l}k_l) E_j. \quad (6')$$

为了避免双折射与旋光性二者同时存在带来的繁复(这方面的问题参看文献[1]中的讨论), 我们考虑光波沿  $C_3, C_4, C_6, D_3, D_4, D_6$  六种晶类的光轴(其高次对称轴)传播的特例. 这样就不存在双折射, 且  $\boldsymbol{\kappa}$  和  $\mathbf{E}$  和  $\mathbf{D}$  都正交, (6')式可改写为

$$\begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \end{pmatrix} = \frac{v^2}{c^2} \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & i\gamma_{12,3}k \\ -i\gamma_{12,3}k & \epsilon_{11} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \end{pmatrix}. \quad (13)$$

由代数运算, 即得出其本征值和本征矢如下:

$$\begin{cases} v_{\pm}^2 = c^2 / \epsilon_{11} \pm \gamma_{12,3}k, & (14a) \\ E_{\pm} = E_1 \mp iE_2. & (14b) \end{cases}$$

(14b)式表示正负圆偏振态. 由(14a)式中的  $c/v_{\pm}$  得出

$$n_{\pm} = n_0 \pm \frac{1}{2} \gamma_{12,3}k n_0^{-1}, \quad (15)$$

$$n_+ - n_- = \gamma_{12,3}k n_0^{-1}, \quad (16)$$

其中  $n_0 = \sqrt{\epsilon_{11}}$ . 光波在  $z$  方向上传播长度  $l$  后, 检偏器测出偏振面转动的角度为

$$\phi = \frac{\omega l}{2c} (n_+ - n_-),$$

亦即比旋率

$$\phi/l = \frac{\omega}{2c} (n_+ - n_-).$$

习惯用每毫米若干度作为比旋率(或旋光本领)的单位. 在可见波段、紫外和近红外,  $\omega/c \sim 10^3 - 10^4 \text{ mm}^{-1}$ , 而  $\phi/l$  的实测值为  $10^{-2} -$

$10^{-1}\text{rad/mm}$ , 故  $|n_+ - n_-| \sim 10^{-4} - 10^{-3}$ . 当光的传播方向  $\kappa$  偏离光轴 2—3 度, 即将出现双折射  $n_+ - n_- > |n_+ - n_-|$ , 相应的椭圆偏振态也就接近于线偏振态了.

立方晶系折射率各向同性无双折射效应, 其中  $T$  和  $O$  两种晶体  $\gamma$  不为零, 可能具有旋光性, 而缺少手征对称的分子在溶液中亦能引起旋光效应, 例如水中溶有左旋糖或右旋糖, 或二者的含量迥异时, 即呈现旋光性. 以上二例可以沿任何方向观测旋光性. 值得指出的是, (13) 式中定义的左右圆偏振是相对于  $\kappa$  而言的, 故在传播  $l$  之后如被反射沿  $-\kappa$  方向回到原出发点, 则旋转角为  $\phi + (-\phi) = 0$ . 这与由于磁场导致的 Faraday 旋转不同, 后者的旋转是相对于磁场方向而言的, 来回传播将出现  $\phi + \phi = 2\phi$  的旋转角.

代替  $\gamma_{ij,l}$ , 经常使用称为回旋张量的  $g_{lm}$  或回旋矢量  $g_l$ , 它们的关系<sup>1)</sup>为

$$\gamma_{ij,l}k_l = e_{ijl}g_{lm}\kappa_m = e_{ijl}g_l, \quad (17)$$

这里  $e_{ijl}$  是单位全反对称张量, 即有  $e_{123} = -e_{132} = -e_{321} = \dots = 1$ ,  $e_{iij} = 0$ . 由 (17) 式可见,  $g_{lm}$  为一二阶张量, 而

$$g_l = g_{lm}\kappa_m \quad (18)$$

为一二阶矢量,  $g_{lm}$  在  $\boldsymbol{\gamma} \rightarrow -\boldsymbol{\gamma}$  的变换中变号, 而  $g_l$  则不变号.  $g_{lm}$  的对称部份 ( $g_{lm} = g_{ml}$ ) 为表达各晶类的物性张量. 在有些教科书(例如文献 [2]) 中, 写出以下含旋光性的物质方程:

$$\begin{aligned} D_i &= [\epsilon_{ij}(\omega) + ie_{ijl}g_l(\omega)]E_j \\ &= \epsilon_i E_i + i(\mathbf{E} \times \mathbf{g})_i, \end{aligned} \quad (19)$$

或更一般地不限于用主坐标系, 可写作

$$E_i = \epsilon_{ij}^{-1}D_j + i(\mathbf{D} \times \mathbf{G})_i, \quad (20)$$

其中  $\epsilon_{ij}^{-1}$  是  $\epsilon_{ij}$  的逆矩阵, 而  $G_i = -e_{ijl}g_l/|\epsilon_{ij}|$ . (19) 式和 (20) 式是 (8b) 式只保留空间色散一阶项的改写. 在由 (19) 式推导 (20) 式的过程中, 略去了  $g_l$  的二次项.

空间色散的二阶项除对折射率  $n(\kappa)$  在数值上作微小的修正外, 更值得注意的是, 使各晶系的折射率椭球出现对称破缺. 这里我们以立方晶系为例, 示其概貌: 忽略空间色散, 该晶系的折射率椭球为一球面, 折射率不随  $\kappa$  改变, 不

存在双折射, 任何方向均为光轴. 引入  $\beta_{ij,lm}$   $k_l k_m$  项<sup>2)</sup>, 则得到

$$\begin{aligned} \epsilon_{11} &= \epsilon + k^2(\beta_1\kappa_1^2 + \beta_4\kappa_2^2 + \beta_2\kappa_3^2), \\ \epsilon_{22} &= \epsilon + k^2(\beta_2\kappa_1^2 + \beta_1\kappa_2^2 + \beta_4\kappa_3^2), \quad (21) \\ \epsilon_{33} &= \epsilon + k^2(\beta_4\kappa_1^2 + \beta_2\kappa_2^2 + \beta_1\kappa_3^2), \\ \epsilon_{ij} &= 2k^2\beta_3\kappa_i\kappa_j \quad (i \neq j), \end{aligned}$$

这里  $ij = 1, 2, 3$  为立方轴方向, 并有

$$\begin{aligned} \beta_1 &= \beta_{11,11} = \beta_{22,22} = \beta_{33,33}, \\ \beta_2 &= \beta_{11,33} = \beta_{22,11} = \beta_{33,22}, \quad (22) \\ \beta_3 &= \beta_{12,12} = \beta_{23,23} = \beta_{31,31}, \\ \beta_4 &= \beta_{11,22} = \beta_{33,11} = \beta_{22,33}, \end{aligned}$$

因此, 五个立方晶类中  $T$  和  $Th$  二类应呈现双光轴的特征, 光轴面的取向视  $\beta_2$  和  $\beta_4$  的相对大小而定, 光轴间的夹角很小, 为  $(a/\lambda)^2$  弧度的量级.  $Td$ ,  $O$  和  $Oh$  则因  $\beta_2 = \beta_4$ ,  $\langle 001 \rangle$  三个方向均为光轴. 除光轴方向外均有微弱的双折射. Hertz 早在 1878 年就已经观测到立方晶体中有  $(a/\lambda)^2$  量级的折射率各向异性, 直到本世纪五十年代后, 从二阶空间色散才完全得到理解<sup>3)</sup>, 再不必要认为是由于晶格畸变或缺陷所引起.

我们在这里没有讨论  $\gamma(\omega)$  或  $\beta(\omega)$  等在  $\omega$  接近介质的某一能级间的跃迁频率时, 共振效应对晶体光学问题产生的较大影响, 在那样的情况下, 甚至三阶项  $i\alpha_{ij,lmn}(\omega)k_l k_m k_n$  也不能忽略. 这一课题可参阅文献 [5].

### 三、广义极化率和非定域性<sup>2)</sup>

为了概括地作出说明, 本节引入广义极化率: 在场  $\mathbf{f}$  的作用下, 介质中产生相对的位移  $\mathbf{x}$ , 后者对前者的响应如限于线性近似, 则应为  $x_i(t, \mathbf{r}) = \int_{-\infty}^t d\tau \int_V d^3r' \alpha_{ij}(t-t', \mathbf{r}-\mathbf{r}')f(t', \mathbf{r}')$ , 上式表明  $\mathbf{f}$  对  $\mathbf{x}$  的影响应将在时间上从  $t' < t$  的作用都算在内, 在空间上周围的场对  $\mathbf{r}$  点的  $\mathbf{x}$  的作用也都计算在内. 本文前两节讲到电磁

1) 这里使用晶体的主坐标系, 在主轴上传播的光波  $\mathbf{E}$  的方向和  $\kappa$  正交.

2) 读者可以跳过本节, 阅读下一节.

理论,  $\mathbf{f}$  相当于  $\mathbf{E}$  而  $\mathbf{x}$  相当于  $\mathbf{D}$ ,  $\mathbf{P}$  或偶极矩密度. 当然  $\mathbf{f}$  也可以是应力(张量)场, 则  $\mathbf{x}$  为应变(张量)场.

采用单色平面波表示时,

$$\begin{aligned} x_i &\rightarrow x_i(\omega, \mathbf{k}) \exp[-i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})], \\ f_i &\rightarrow f_i(\omega, \mathbf{k}) \exp[-i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})], \end{aligned} \quad (23)$$

代入(10)式经过简单运算和傅里叶变换, 得到

$$x_i(\omega, \mathbf{k}) = \alpha_{ij}(\omega, \mathbf{k}) f_j(\omega, \mathbf{k}), \quad (24)$$

式中  $\alpha_{ij}(\omega, \mathbf{k})$  为广义极化张量,

$$\begin{aligned} \alpha_{ij}(\omega, \mathbf{k}) &= \int_0^\infty dt' \int_{V'} d^3\mathbf{r}' \alpha_{ij}(t', \mathbf{r}') \\ &\times \exp[-i(\omega t' - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}')]. \end{aligned} \quad (25)$$

(25)式明确地表示  $\mathbf{f}$  对  $\mathbf{x}$  的作用无论是在时间上还是空间上都是非定域的 (non-local). 反之, 将会成为  $x_i(t, \mathbf{r}) = \alpha_{ij} f_j(t, \mathbf{r})$ ,  $\alpha_{ij}$  不随频率和波矢改变. 时间色散来自  $\mathbf{f}$  的作用经历足够长 ( $> 1/\omega$ ) 的时间, 空间色散则因在相当广大的空间(线度  $> 1/k$ ) 中的场量均对  $\mathbf{x}$  的形成有影响.

以下证明广义极化率满足前面(9)式的对称关系. 本文中采取最直接的方式, 即使用含时间的微扰论, 用密度矩阵的形式进行计算. 系统的哈密顿函数为

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}', \\ \mathcal{H}' &= - \int_V d^3\mathbf{r} \mathbf{B}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{f}(t), \end{aligned} \quad (26)$$

$\mathbf{f}$  的空间振荡因子已吸收进  $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ . 密度算符  $\rho = \rho^{(0)} + \rho^{(1)} + \dots$  的一阶微扰动力学方程为

$$i\hbar \dot{\rho}^{(1)} = [\mathcal{H}_0, \rho^{(1)}] + [\mathcal{H}', \rho^{(0)}], \quad (27)$$

于是

$$\begin{aligned} \rho^{(1)}(t) &= -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \exp[-i\mathcal{H}_0(t-t')] \\ &\times [\mathcal{H}', \rho^{(0)}] \exp[i\mathcal{H}_0(t-t')], \\ A_i(t, \mathbf{r}) &= T_r(A_j \rho^{(1)}) \\ &= \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' T_r\{A_j(\mathbf{r}) [B_i(t' - t), \\ &\rho^{(0)}]\} f_j(t'). \end{aligned} \quad (28)$$

上面的  $\rho^{(0)}$  是未微扰前的密度算符, 并有

$$B(t) = \exp(-i\mathcal{H}_0 t) [B] \exp(i\mathcal{H}_0 t).$$

设场  $\mathbf{f}$  为单一频率的平面波, 相应地有

$$\mathbf{B} = \int_V d^3\mathbf{r} \mathbf{x}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) (= \mathbf{x}(\mathbf{k})),$$

$$\mathbf{A} = \mathbf{x}(\mathbf{r}).$$

(28)式给出

$$\begin{aligned} \bar{x}_i(t, \mathbf{r}) &= \frac{i}{\hbar} \int_0^\infty d\tau \exp(i\omega\tau) \int_V d^3\mathbf{r}'' T_r\{\rho^{(0)} \\ &\times [x_i(\tau, \mathbf{r}'') \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}''), \\ &x_i(0)]\} f_i(\omega, \mathbf{k}) \exp[-i(\omega t \\ &- \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})] \\ &= \frac{i}{\hbar} \int d\tau \exp(i\omega\tau) \langle [x_i(\tau, \mathbf{k}), \\ &x_i(0)] \rangle f_i(\omega, \mathbf{k}) \exp[-i(\omega t \\ &- \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})], \end{aligned}$$

这里  $\langle [ ] \rangle = T_r\{\rho^{(0)} [ ]\}$ . 在上面的运算中变换积分变数时,  $\tau = t' - t$ ,  $\mathbf{r}'' = \mathbf{r}' - \mathbf{r}$ , 并引用了在均匀连续介质中不考虑边界的情况下, 坐标系  $(t, \mathbf{r})$  允许移位. 于是得到

$$\begin{aligned} \alpha_{ij}(\omega, \mathbf{k}) &= \frac{i}{\hbar} \int_0^\infty d\tau \exp(i\omega\tau) \langle [x_i(\tau, \mathbf{k}), \\ &x_j(0)] \rangle. \end{aligned} \quad (29a)$$

再取

$$\begin{aligned} \mathbf{B} &= \int_V d^3\mathbf{r} \mathbf{x}(\mathbf{r}) \exp(-\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) (= \mathbf{x}(-\mathbf{k})), \\ \mathbf{A} &= \mathbf{x}(\mathbf{r}), \end{aligned}$$

则有

$$\begin{aligned} \bar{x}_i(t, \mathbf{r}) &= \frac{i}{\hbar} \int_0^\infty d\tau \exp(i\omega\tau) \int_V d^3\mathbf{r}' \langle \{x_i(\tau, \mathbf{r}') \\ &\times \exp[-i\mathbf{k}(\mathbf{r}' - \mathbf{r})], x_i(\mathbf{r})\} \rangle f(\omega, \\ &-\mathbf{k}) \exp[-i(\omega t + \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})] \\ &= \frac{i}{\hbar} \int_0^\infty d\tau \exp(i\omega\tau) \int_V d^3\mathbf{r}'' \langle \{x_i(0), x_i(-\tau, \\ &-\mathbf{r}'') \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}'')\} \rangle f(\omega, -\mathbf{k}) \exp[-i(\omega t \\ &+ \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})], \end{aligned}$$

故有

$$\begin{aligned} \alpha_{ij}(\omega, -\mathbf{k}) &= \frac{i}{\hbar} \int_0^\infty d\tau \exp(i\omega\tau) \langle [x_j(0), \\ &x_i(-\tau, -\mathbf{k})] \rangle. \end{aligned} \quad (29b)$$

我们注意到  $t \rightarrow -\infty$ ,  $f(t, \mathbf{r}) \rightarrow 0$ ; 为此应令  $\omega + i\delta$  ( $\delta = +0$ ) 代替式中的  $\omega$  (绝热条件)<sup>1)</sup>,

1) 本节未考虑耗散, 如果唯象地将  $i\delta$  改为  $i\gamma$ , 则可简单地表达共振区的“异常”线形.

然后计算。当介质无磁结构并且外磁场为零时, 得出

$$\begin{aligned} \alpha_{ji}(\omega, \mathbf{k}) &= \frac{i}{\hbar} \sum_n \rho_n^{(0)} \sum_{m \neq n} \{ (x_i(\mathbf{k}))_{nm} (x_j)_{mn} \\ &\quad \times \int_0^\infty \exp[i\tau(\omega + \omega_{nm} + i\delta)] d\tau \\ &\quad - (x_j)_{nm} (x_i(\mathbf{k}))_{mn} \int_0^\infty \exp[i\tau(\omega \\ &\quad + \omega_{mn} + i\delta)] d\tau \\ &= \frac{1}{\hbar} \sum_n \rho_n^{(0)} \sum_{m \neq n} \{ x_i(\mathbf{k})_{nm} (x_j)_{mn} / \\ &\quad \omega_{mn} - \omega - i\delta + (x_j)_{nm} (x_i(\mathbf{k}))_{mn} / \\ &\quad \omega_{mn} + \omega + i\delta \}, \quad (30a) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \alpha_{ji}(\omega, -\mathbf{k}) &= \frac{i}{\hbar} \sum_n \rho_n^{(0)} \sum_{m \neq n} \{ (x_j)_{nm} (x_i(-\mathbf{k}))_{mn} \\ &\quad \times \int_0^\infty \exp[i(\omega - \omega_{mn} + i\delta)] d\tau \\ &\quad - (x_i(-\mathbf{k}))_{nm} (x_j)_{mn} \int_0^\infty \exp[i(\omega \\ &\quad - \omega_{nm} + i\delta)] d\tau \} \\ &= \frac{1}{\hbar} \sum_n \rho_n^{(0)} \sum_{m \neq n} \{ (x_j)_{nm} (x_i(-\mathbf{k}))_{mn} / \omega_{mn} \\ &\quad - \omega - i\delta - (x_i(-\mathbf{k}))_{nm} (x_j)_{mn} / \omega_{mn} \\ &\quad + \omega + i\delta \}. \quad (30b) \end{aligned}$$

在外磁场为零时, 定态  $m, n$  的波函数为实函数厄米算符  $x_i(\mathbf{r})$  和  $x_i(\mathbf{k})$  的矩阵元有以下关系:

$$\begin{aligned} (x_i(\mathbf{r}))_{nm} &= (x_i(\mathbf{r}))_{mn}, \\ (x_i(\mathbf{k}))_{nm} &= (x_i(-\mathbf{k}))_{mn}. \end{aligned}$$

故 (30a) 和 (30b) 式的右边相等, (9) 式得证。

如将  $x(\pm \mathbf{k})$  中含有的  $\exp(\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$  分别展开为  $1 \pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \dots$ , 并代入 (30) 式, 则可依次取  $k$  的 0 阶项、一阶项……等得到  $\epsilon_{ij}(\omega), \gamma_{ij,l}(\omega) \dots$  的表式 (这里设  $\mathbf{F}$  为电场强度,  $\mathbf{x}$  为位移)。经过  $\mathbf{p} = \dot{\mathbf{x}}/m = \omega \mathbf{x}/m$  的变换,  $\gamma_{ij,l}(\omega)$  的表式可改写为含有  $(e\mathbf{x})_{nm}$  和  $(\mathbf{r} \times e\mathbf{p})_{mn}$  的形式; 故在早年的文献 [6] 中, 将旋光的迴转参数写成含有  $\sum_{m \neq n} (\boldsymbol{\mu})_{nm} \cdot (\mathbf{m})_{mn}$

的表式 (其中  $\boldsymbol{\mu}$  为电偶极矩,  $\mathbf{m}$  为磁偶极矩), 其完整的严格推导应从 (30) 式得出。

#### 四、旋声性

声波在介质中的传播与电磁波有不少类似而又很不相同的情况, 与 (1) 式类比, 我们这里的是虎克定律, 即应力和应变的线性关系, 即

$$\tau_{ij} = c_{ijhk} \sigma_{hk} \quad (i, j) = 1, 2, 3. \quad (31)$$

而运动方程是

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j} = c_{ijhk} \frac{\partial^2 u_h}{\partial x_j \partial x_k}. \quad (32)$$

弹性波在具有高次对称轴的晶体的该轴方向上传播时, 上式可简约 (引入  $\omega = vk$ ) 为

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} &= c_{i3i3} k^2 u_i, \\ \rho v^2 k^2 u_i &= c_{i3i3} k^2 u_i. \end{aligned}$$

改用 Voigt 指标的  $c_{\alpha\beta}$  ( $\alpha, \beta = 1, 2, \dots, 6$ ) 代替  $C_{ijhk}$ , 则上式可写为矩阵形式:

$$\rho v^2 \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & C_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \end{pmatrix},$$

$c_{44} = c_{55}$ , 两个横支的传播速度相等, 均为  $(C_{44}/\rho)^{1/2}$ , 这一方向称为声轴。纵振动支的相速为  $(c_{33}/\rho)^{1/2}$ , 后者一般均明显地大于前者。同样, 应引入波动的空间梯度对弹性模量的修正:

$$\begin{aligned} c_{\alpha\beta}(\omega, k) \\ = c_{\alpha\beta}(\omega) + id_{\alpha\beta,l}(\omega) k_l + \dots, \quad (33) \end{aligned}$$

式中  $d_{\alpha\beta,l}$  为五阶张量, 对于有中心对称的晶类必然为零。由于 (9) 式的对称关系,

$$d_{\alpha\beta,l} = -d_{\beta\alpha,l},$$

和  $\gamma_{ij,l}$  相似, 这也会导致回转效应。

对于  $C_3, C_4, C_6, D_3, D_4, D_6$  的高次对称轴或 O 和 T 的立方轴和三次轴<sup>1)</sup>, 在 (32) 式中加入相关  $id$  项, 并略去  $u_3$  的一行, 再改写为矩阵形式, 即得

1) 这些高次对称轴方向上两 TA 支的相速相等, 因而称为声轴。O 和 T 的立方轴和三次轴的  $d_{45,3}$  和  $d'_{45,3}$  取不同的值, 前者的坐标系为三个立方轴, 后者为  $[11\bar{2}]$ ,  $[1\bar{1}0]$  和  $[111]$ 。

$$\rho v^2 \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{44} & id_{45,3}k \\ -id_{45,3}k & c_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \end{pmatrix}. \quad (34)$$

其解为

$$\begin{cases} v_{\pm}^2 = \frac{c_{44}}{\rho} \left( 1 \pm \frac{dk}{c_{44}} \right), \\ v_{\pm} = \bar{v} \left( 1 + \frac{dk}{2c_{44}} \right), \\ u_{\pm} = u \mp iu_2, \end{cases} \quad (35)$$

这里  $d = d_{45,3}$ . 上式给出正负圆偏振的弹性波以不等的相速传播, 经过距离  $l$  后偏振面转动角度

$$\begin{aligned} \phi &= \frac{\omega}{2} l \left( \frac{1}{v_-} - \frac{1}{v_+} \right) = \frac{\omega l}{2\bar{v}^2} (v_+ - v_-) \\ &= \frac{dl}{2c_{44}} k^2 \propto k^2. \end{aligned} \quad (36a)$$

同时, 正、负圆偏振波的声音简并能量出现劈裂, 其频率差为

$$\Delta\omega = k\Delta v = \frac{d}{c_{44}} \bar{v} k^2 \propto k^2, \quad (36b)$$

这里的  $k^2$  律只是在长波区间  $\omega = kv$  且  $d(\omega)$  随  $\omega$  的变动可忽略时才成立.

旋声性(或称声活性)的提出、探讨和实验观测均比较晚, 其唯象理论(大体上已在本段的前面引用)始见于 Portugal 1967 年的博士论文(1968 年发表<sup>[7]</sup>), 1970 年 Pine<sup>[8]</sup> 用 ZnO 换能器沿  $\alpha$ -石英的三次轴输入 30GHz 频段的超声, 用 He-Ne 激光器观察 Brillouin 散射中显示的横声波劈裂, 得到的 TA 的平均频率为 28.9GHz, 劈裂为 276MHz, 即  $\Delta\nu/\nu \approx 0.1$ , 并测出  $\alpha$ -石英中旋声的方向与旋光相反(光和 TA 的旋转角  $\phi$  的符号分别为  $\gamma_{12,3}$  和  $d_{45,3}$  的符号所决定, 二者的微观机制迥然不同, 其符号相反毫不奇怪). 同样, 光学支横波声子 TO 也有相应的效果, 在 Raman 散射中可以看出一些迹象<sup>[9]</sup>.

用光散射的实验方法只能顾及  $k$  很小的区间, 因而难于考验唯象理论得出的  $\Delta\omega \propto k^2$  的规律. 1980 年, Joffrin 等<sup>[10]</sup> 发表了用中子非弹性散射研究旋声性的工作, 测定了  $\alpha$ -石英(水晶)和  $\text{NaClO}_3$  的  $\Delta\omega(k)$  的函数关系,  $k$  一直

可以做到布里渊区边缘  $k_{BZ}$ . 中国科学院物理研究所林泉研究组的陶昉等<sup>[11]</sup> 采用这一方法研究了  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ ,  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  和  $\text{NaBrO}_3$  等晶体. 这些实验使用了未极化的单色(波长为 2.513 Å)中子流, 不能分辨正圆偏振支的频率较低还是较高, 即不能定出  $d$  的符号. 在非弹性散射过程中, 晶体热激发(按玻色统计律)的声子被中子所吸收, 不需要输入超声波. 图 1 表示  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  (T 对称) 在三个高对称方向上, LA 和 TA 支  $\nu vs k$  的色散曲线在 [111] 方向上的两个 TA 支的  $\Delta\nu$  随  $k$  的增加而增大<sup>1)</sup>. 图 2 汇总了文献 [10] 和 [11] 中累积的  $\Delta\nu vs (k/k_{BZ})^2$  的数据, 它表明, 除  $\text{NaClO}_3$  外, 当  $k^2$  增大到一定程度时,  $\Delta\nu$  开始偏离  $k^2$  律,  $\Delta\nu$  的增加减弱以至于出现  $\Delta\nu = \text{常数}$ . 对  $\text{NaBrO}_3$  和

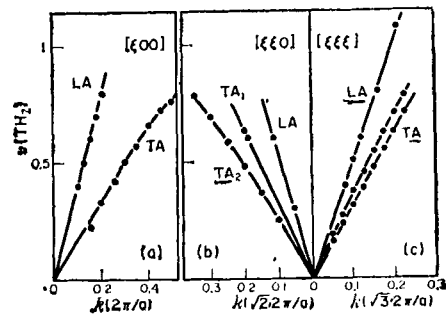


图 1  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  (空间群  $T^3$ ) 的声学支声子的色散曲线  $\nu$  分别平行于 (a) [100], (b) [110] 和 (c) [111]. 从 (c) 可以看出 [111] 上传播的两个 TA 支的劈裂, 而从 (a) 则看不出 [100] 上传播的 TA 支的劈裂.

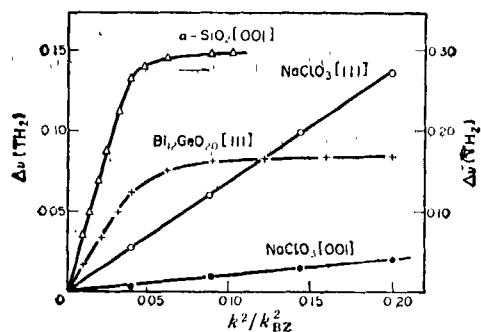


图 2 几种旋声晶体 TA 支劈裂  $\Delta\nu vs (k/k_{BZ})^2$  的曲线

1) 图 1(a) 在 [100] 方向上未显出旋声劈裂, 这表明  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  的  $d_{45,3}$  远小于  $d_{45,3}$ .

NaBr<sub>0.7</sub>Cl<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub>, 最近的实验工作<sup>[12]</sup>, 出乎意外地发现了  $\Delta\nu_{\text{usk}}/k_{\text{Bz}}$  的“异常”现象, 值得进一步探索.

在测试旋声的实验中, 晶体定向是十分重要的. 如  $\kappa$  偏离声轴方向, 圆偏振态即变为椭圆偏振态; 只要  $\kappa$  离开声轴 2—3 度, 椭圆偏振就接近线偏振了. 这时 TA<sub>1</sub> 和 TA<sub>2</sub> 的弹性各向异性成为支配因素 (即出现  $c'_1 - c'_2 \gg |dk|$ ,  $c'_1$  和  $c'_2$  为 TA<sub>1</sub> 和 TA<sub>2</sub> 的有效弹性常数). Pine 曾以 D<sub>3</sub> 类的水晶为例作出以上情况的图示<sup>[6]</sup>; 这和文献 [1] 中提到的水晶的旋光性使它的波法线面发生微小的畸变以及偏振态随  $\kappa$  方向改变是相类似的.

从张量的对称分析只能得出旋光和旋声仅限于在某些晶类(点群)出现的结论, 而从物理直观分析, 则可以设想, 具有回转效应的晶体中的原子排列应有螺旋式的分布 (属于螺旋对称轴的结构或仅为各层原子所形成的).

在唯象理论中, 旋声性和旋光性的相关物理量是一一对应的, 但二者除均为空间色散的回转效应外, 有根本的区别. 声子是从属于物质的元激发. 当晶体内原子间的非简谐作用力不可忽略时, 声子与声子之间不是相互独立的. 声子之间的散射使得在  $k$  增大时长波区域内可能出现偏离  $\Delta\nu \propto k^2$  律而逐渐减弱的现象<sup>[13]</sup>.

以上我们的讨论仅限于两 TA 支之间的耦合, 原则上不能排除在某些  $\kappa$  方向上 TA 与 LA 之间存在回转耦合, 为此我们考察一下一般  $\kappa$  方向上的三支声波: 由虎克定律的弹性波运动方程式 (32) 式得出  $\kappa$  在较低的对轴方向上, 一般有 TA<sub>1</sub> 和 TA<sub>2</sub> 的相速不等, 这在形式上可以和由 (1) 式的电磁方程导出的双折射相类比. 不同的是后者的  $D_1$ ,  $D_2$  和  $\kappa$  互相正交, 而前者 TA<sub>1</sub> 和 TA<sub>2</sub> 的  $u_1$  和  $u_2$  以及 LA 的  $u_3$  互相正交, 但除在  $K$  为高对称方向外,  $u_3$  不平行于  $\kappa$ ,  $u_1$  和  $u_2$  亦不垂直于  $\kappa$ , 即在一般方向上传播的均为准纵波和准横波. 从 (32) 式和已知某晶体的  $c_{\alpha\beta}$  ( $c_{ijk}$ ) 的数值, 可以得出  $\kappa$  与  $u_3$  的夹角  $\delta$ .  $\delta = 0$  的方向  $\kappa$  可以从晶类的  $c_{\alpha\beta}$  矩阵零元素的分布判定. 例如, 立方晶系  $\langle 001 \rangle$ ,

$\langle 111 \rangle$  和  $\langle 011 \rangle$  三类晶向上传播纯的纵波和横波, 但  $\langle 011 \rangle$  的 TA<sub>1</sub> 和 TA<sub>2</sub> 的相速不相等 (参看图 1(b)) 只有  $\langle 001 \rangle$  和  $\langle 111 \rangle$  为声轴. (立方晶系中只有 T, Td 和 O 无中心对称, 但 Td 类的  $d_{45,3}$  和  $d'_{45,3}$  均为零.)

纵波和横波之间原则上不排除存在回旋耦合. 例如, Portugal 早年便提到在 Td 晶类中, 缺乏 TA 之间的回旋耦合, 但在非光轴方向上却应有 LA 与 TA 的旋声. 但是 LA 声子的相速在各种晶体中和任何  $\kappa$  方向上都大于 TA 的相速, 因而实际上不易察觉这一效应.

## 五、非线性物质方程中的空间色散因子

1961 年由于新型光源 (激光) 在前一年出世, 非线性光学开始得到发展, 七十年代以来非线性光学和光谱学已成为一个具有相当重要性的分支学科<sup>[14]</sup>. 它的表达式自然要从麦克斯韦方程和非线性物质方程出发, 后者一般可写作

$$P_i = \chi_{ijk} E_j E_k + \chi_{ijkl} E_j E_k E_l + \dots$$

容易想到上式右边的任何一个  $E_j$  都可以为  $\partial E_j / \partial x_m$  所代换, 即非线性物质方程中亦有空间色散因子. 以倍频效应为例, 一般熟知的情况是由泵场的二次项

$$P_i(2\omega) = \chi_{ijk}(2\omega, \omega, \omega) E_j(\omega) E_k(\omega) \quad (37a)$$

产生的极化场辐射二次谐波光, 这是有实用价值的倍频器的根据. 比较微弱的倍频效应可以由

$$\begin{aligned} P_i(2\omega, \mathbf{k}) = & \chi_{ijk,m}(2\omega; \omega, \omega, k_m) E_j(\omega) \\ & \times \frac{\partial E_k(\omega)}{\partial x_m} \\ & - i\chi_{ijk,m}(2\omega; \omega, \omega) k_m E_j(\omega) \\ & \times E_k(\omega) E_j(\omega) \quad (37b) \end{aligned}$$

产生. 前者已经经过多年的研究, 为了达到提高倍频效率和扩展激光频段的目的, 人们还研制出一些很有用的单晶. 它们必须是不具有中心对称的, 否则三阶张量  $\chi_{ijk} = 0$ ; 然而, 后者则可以用有中心对称的晶体作介质而得到实现. 文献 [16] 使用 NaNO<sub>3</sub> ( $\bar{3}m$  或  $D_{3d}$  对称) 作为介

质, 在实验中记录到泵光和 $\bar{3}$ 轴成相匹配角 $\theta_{ph}$ 时,  $I(2\omega)$ 随 $\varphi$ 角变动的函数关系与按(37b)式和波动方程推算出的相吻合, 而与按(37a)式算出的显然不一致, 这一事实明确了观测到的 $I_{2\omega}$ 并非由于 $\text{NaNO}_3$ 的晶格畸变或外加直流场破坏了中心对称所引起。

此例说明空间色散因子在波动方程中影响的一般性, 在适当的条件下即可以观测到。

(笔者注意到了康登<sup>[6]</sup>1937年对旋光性的论述, 但在本文中没有必要阐述他的表达方式)。

### 参 考 文 献

- [1] J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals*, Clarendon Press, Oxford, (1957, 1985).
- [2] 蒋民华, 晶体物理, 山东科学技术出版社, (1980).
- [3] M. Born and 黄昆, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Clarendon Press, Oxford, (1954), § 46.
- [4] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Electrodynamics*

- of Continuous Media (英译本 Pergamon, London, 1959), § 83; 本书有中译本.
- [5] V. M. Agranovich and V. L. Ginzburg, *Spatial Dispersion in Crystal Optics of the Theory of Exciton*, Interscience Publishers, London, (1966).
- [6] E. U. Condon, *Rev. Mod. Phys.*, 9(1937), 432.
- [7] D. L. Portigal and E. Burstein, *Phys. Rev.*, 170(1968), 673.
- [8] A. S. Pine, *Phys. Rev. B*, 2(1970), 2049.
- [9] A. S. Pine and G. Dresselhaus, *Phys. Rev.* 186(1969), 1489.
- [10] C. Joffrin et al., *J. Physique Lett.*, 41(1980), 391.
- [11] 陶 昉等, 物理学报, 35(1986), 196; 英译见 *Chin. Phys. (AIP)*, 6(1986), 593.
- [12] 林泉等, *Phys. Rev. Lett.*, 58(1987), 2095.
- [13] 李荫远、陈良, *Phys. Rev. B*, 待发表.
- [14] M. J. P. Musgrave, *Rep. Prog. Phys.*, 22(1959), 74.
- [15] Y. R. Shen (沈元壤), *The Principles of Nonlinear Optics*, John Wiley and Sons, New York, (1984).
- [16] L. Ortmann and H. Vogt, *Optics Comm.* 16(1976), 234.

(上接第 613 页)

因素在复合材料工业中的复合工艺上起很重要的作用, 它是制备高性能复合材料的先决条件, 因为只有纤维与树脂基体两个表面相互浸润, 才有可能使表面分子达到近程的相互作用或起化学反应, 产生巨大的界面粘结强度。另外也只有有良好的浸润条件下, 液体树脂能排除掉吸附在纤维表面上的气体、减少复合材料的孔隙率, 提高材料的 ILSS。

### 2. 粘结界面化学键的形成

由表 1 可知, 经等离子氧处理后, 碳纤维表面含氧基团上升, 它除了对表面能的极性成分作出贡献外, 更重要的是这些基团能与环氧树脂起化学反应, 使粘结界面上形成化学键结合, 提高了粘结强度和抗湿热老化能力。

### 3. 表面粗糙度增加

由扫描电镜分析结果可知, 光滑的碳纤维表面, 经处理后变成粗糙有沟槽的表面, 这除了可以提供更大的粘结界面面积之外, 同时还增加了机械联接效应, 对界面粘结强度的提高起了

一定的作用。

等离子体与碳纤维表面作用的过程和机理是错综复杂的, 由于此技术在复合材料工业上应用刚刚开始, 积累的数据还不多, 看法尚不成熟。我们初步认为有可能首先是氧分子经高速电子非弹性碰撞后, 从基态跃迁到激发态形成激发态分子, 同时也产生自由基。其次是这些活性粒子撞击碳纤维表面石墨微晶缺陷部位的碳原子, 使其活化成自由基或氧化成含氧基团, 此自由基进而与自由基氧发生终止反应而成含氧基团。

### 参 考 文 献

- [1] E. Fitzer et al., 14 Biennial Conf. on Carbon Extended and Program, (1979), 25—29.
- [2] 张志谦、孙慕瑾、吴人浩, 化学与粘合, No. 2(1981) 96.
- [3] P. Ehrburger et al., ACS Symposium Series, Number 21 Petroleum Derived Carbon, (1975), 324—334.
- [4] M. Černák et al., *Acta Phys. Slov.*, 1(1985), 35.