

第十八章 受激喇曼散射和布里渊散射

18.0 引言---普通喇曼散射

普通喇曼散射： 作为研究分子的振动能级的光谱工具被广泛使用。与红外吸收和荧光光谱互补（需要有实际能级跃迁）。

喇曼散射的量子解释：

光子与微观粒子（原子、分子）发生非弹性碰撞所引起的。

$$\hbar\omega_l \xrightarrow{\text{scattering}} \hbar\omega_s + \hbar\omega_v$$

$\hbar\omega_l$ 入射光子；

$\hbar\omega_s$ 散射光子；（能量和方向不同于 $\hbar\omega_l$ ）

$\hbar\omega_v$ 振动量子；（分子的能量发生变化，振动能级跃迁。）

喇曼散射相关能级跃迁如图18.1所示。

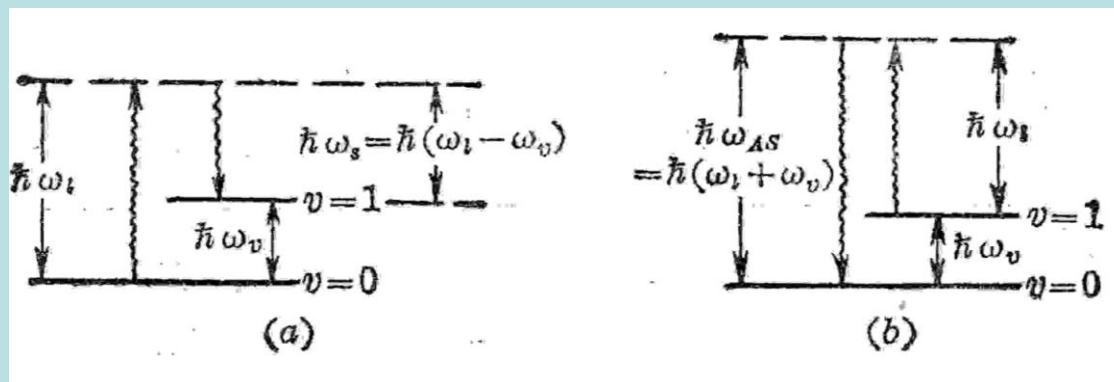


图18.1

斯托克斯散射： $\hbar\omega_s = \hbar\omega_l - \hbar\omega_v$ ； 散射光频率低于入射光频率。

反斯托克斯散射： $\hbar\omega_{as} = \hbar\omega_l + \hbar\omega_v$ ； 散射光频率高于入射光频率。反斯托克斯散射涉及的初态为激发态（ $V=1$ ），所以比斯托克斯散射弱很多。

普通（自发）喇曼散射和受激喇曼散射的区别

普通（自发）喇曼散射：由于散射粒子是无规则的，因此散射光子是非相关的。

受激喇曼散射：属于非线性光学效应，介质在入射光场作用下感应电极化---振荡电偶极子，其成为光场辐射源。散射光与入射光位相相同、有明显的阈值、有高度的单色性和相干性。

18.1 喇曼散射的量子力学描述---散射截面

对于给定电子组态，分子的势能主要依赖于分子振动，表示为

$$V(X) = aX^2 + bX^3 + \dots \quad (18.1-1)$$

X 为简正坐标（原子间距）。

分子的极化率： $\alpha(X) = \alpha_0 + (\partial\alpha / \partial X)_0 X$

分子的永偶极距： $\mu_p(X) = \mu_p^0 + (\partial\mu_p / \partial X)_0 X$

分子的电偶极距： $\mu = \varepsilon_0 \alpha(X) E + \mu_p(X)$

则辐射场感应的振动能级跃迁相关的微扰哈密顿：

$$\begin{aligned} H' = -\mu \cdot E = & -[\mu_p^0 + (\partial\mu_p / \partial X)_0 X \\ & + \varepsilon_0 \alpha_0 E + \varepsilon_0 (\partial\alpha / \partial X)_0 X E] E \end{aligned} \quad (18.1-2)$$

E为电场强度。第一和第三项与X无关，因此不能引起相邻振动能级之间的跃迁；第二项导致在 ω_v 处的直接红外吸收。最后一项为

$$H'_{Raman} = -\varepsilon_0 (\partial \alpha / \partial X)_0 X E^2 \quad (18.1-3)$$

通过使用量子力学方法可以得到由上式喇曼项贡献的喇曼散射截面----每个分子的微分散射截面，

$$\begin{aligned} \left[\frac{d\sigma}{d\Omega} (\theta = 90^\circ, \varphi) \right]_{molecule} &= \frac{1}{N} \left[\frac{d\sigma}{d\Omega} (\theta = 90^\circ, \varphi) \right]_V \\ &= \frac{3\nu_s^3 n^3(\nu_s) n(\nu_l) D V \Delta \nu P_a}{\nu_l N c^4} \end{aligned} \quad (18.1-19)$$

其中 $[\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta = 90^\circ, \varphi)]_V$ 为单位体积的微分散射截面；

\mathbf{N} 为单位体积内的分子数； \mathbf{V} 为体积； ν_l 和 ν_s 分别为入射光和斯托克斯光的频率； $\Delta\nu$ 为自然线型的线宽； P_a 为分子处于 $\mathbf{V}=0$ 基态的几率； \mathbf{D} 为量子力学速率常数。

厚度为 $d\mathbf{z}$ 的介质，在 θ, φ 方向上，在立体角 $\Delta\Omega$ 内散射光的总功率，

$$P_s = P_l [\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, \varphi)]_V d\Omega dz \quad (18.1-14)$$

散射的总截面： $\sigma = \int [\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, \varphi)]_V d\Omega$

18.2 受激喇曼散射---散射增益

在受激喇曼散射中，频率为 ν_s 的斯托克斯光按照指数随 z 增加而被放大，定义指数增益因子 g_s ，

$$I_s(z) = I_s(0)e^{g_s z}$$

根据量子力学处理，可以得到指数增益因子，

$$\begin{aligned} g_s &= \left[\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta = 90^\circ, \varphi) \right]_{molecule} \frac{Nc^2 [1 - e^{-h(\nu_l - \nu_s)/kT}]}{3h\nu_s^3 n^2(\nu_s) \Delta\nu} I_l \\ &= \left[\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta = 90^\circ, \varphi) \right]_{molecule} \frac{Nc^2 [1 - e^{-h(\nu_l - \nu_s)/kT}]}{3h\nu_s^3 n^2(\nu_s)} I_l S(\nu) \end{aligned} \quad (18.2-5)$$

$S(\nu) = 1 / \Delta\nu$ 为自发喇曼散射线型函数。 I_l 为入射光光强。

由(18.2-5)式可见，指数增益因子正比于散射截面和入射激光光强的乘积。

18.4 受激喇曼散射电磁场处理

在受激喇曼散射中，除了可以观测到频率为 $\omega_s = \omega_l - \omega_v$ 的一阶斯托克斯散射外，还可以观测到高阶斯托克斯散射和反斯托克斯散射，

斯托克斯散射：

$$\omega_s = \omega_l - \omega_v$$
$$\omega_{2s} = \omega_l - 2\omega_v \quad (\omega_s - \omega_v = \omega_l - 2\omega_v)$$
$$\dots$$

反斯托克斯散射：

$$\omega_{as} = \omega_l + \omega_v$$
$$\omega_{2as} = \omega_l + 2\omega_v \quad (\omega_{as} + \omega_v = \omega_l + 2\omega_v)$$

喇曼介质看作是单位体积中有**N**个分子（**N**个谐振子）组成。

单一振子的运动方程为

$$\frac{d^2 X(z, t)}{dt^2} + \gamma \frac{dX}{dt} + \omega_v^2 X = \frac{F(z, t)}{m} \quad (18.4-1)$$

其中 γ 为阻尼常数，自发喇曼线宽为 $\Delta\nu = \gamma / 2\pi$ ， ω_v 为共振频率， m 为质量。振子所受的力为

$$F(z, t) = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial X} \right)_0 \bar{E}^2(z, t) \quad (18.4-4)$$

仅考虑一阶斯托克斯散射时，光场为 ω_2 的入射场和 ω_1 的斯托克斯散射光场的总和，

$$E(z, t) = \frac{1}{2} E_1(z) e^{i\omega_1 t} + \frac{1}{2} E_2(z) e^{i\omega_2 t} + c.c. \quad (18.4-5)$$

被驱动分子以频率 $\omega = \omega_2 - \omega_1$ 振动，

$$X(z, t) = \frac{1}{2} X(z) e^{i\omega t} + c.c. \quad (18.4-8)$$

求解利用(18.4-4)和(18.4-5)式，求解(18.4-1)式可得，

$$X(z) = \frac{\varepsilon_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial X} \right)_0 E_2(z) E_1^*(z)}{4m[\omega_v^2 - (\omega_2 - \omega_1)^2 + i(\omega_2 - \omega_1)\gamma]} \quad (18.4-9)$$

分子的感生极化强度为，

$$\begin{aligned} P(z, t) &= \varepsilon_0 N \alpha(z, t) E(z, t) \\ &= \varepsilon_0 N \left[\alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial X} \right)_0 X(z, t) \right] E(z, t) \end{aligned} \quad (18.4-10)$$

仅考虑其中的非线性极化项，可得

$$\begin{aligned} P_{NL}(z, t) &= \frac{1}{4} \varepsilon_0 N \left(\frac{\partial \alpha}{\partial X} \right)_0 \times \\ &\quad \frac{\varepsilon_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial X} \right)_0 E_2 E_1^* e^{i(\omega_2 - \omega_1)t}}{4m[\omega_v^2 - (\omega_2 - \omega_1)^2 + i(\omega_2 - \omega_1)\gamma]} + c.c. \} \\ &\quad \times (E_1(z) e^{i\omega_1 t} + E_2(z) e^{i\omega_2 t} + c.c.) \end{aligned} \quad (18.4-11)$$

分子受 ω_1 场感生极化强度为

$$P_{NL}(z) = \frac{\varepsilon_0^2 N \left(\frac{\partial \alpha}{\partial X} \right)_0^2 |E_2|^2}{8m[\omega_v^2 - (\omega_2 - \omega_1)^2 - i(\omega_2 - \omega_1)\gamma]} E_1(z) \quad (18.4-13)$$

$$P_{NL}^{(\omega_1)}(z) = \varepsilon_0 \chi_{Raman}(\omega_1) |E_2(z)|^2 E_1(z) \quad (18.4-14)$$

所以

$$\chi_{Raman}(\omega_1) = \frac{\varepsilon_0 N \left(\frac{\partial \alpha}{\partial X} \right)_0^2}{8m[\omega_v^2 - (\omega_2 - \omega_1)^2 - i(\omega_2 - \omega_1)\gamma]} \quad (18.4-15)$$

若定义

$$\chi_{Raman}(\omega_1) = \chi'_{Raman}(\omega_1) - i\chi''_{Raman}(\omega_1) \quad (18.4-17)$$

则有

$$\chi'_{Raman}(\omega_1) \approx \frac{\varepsilon_0 N \left(\frac{\partial \alpha}{\partial X} \right)_0^2 [\omega_v - (\omega_2 - \omega_1)]}{16m\omega_v [\omega_v - (\omega_2 - \omega_1)]^2 + \gamma^2 / 4} \quad (18.4-18)$$

$$\chi''_{Raman}(\omega_1) \approx \frac{-\varepsilon_0 N \left(\frac{\partial \alpha}{\partial X} \right)_0^2 (\gamma / 2)}{16m\omega_v [\omega_v - (\omega_2 - \omega_1)]^2 + \gamma^2 / 4} \quad (18.4-19)$$

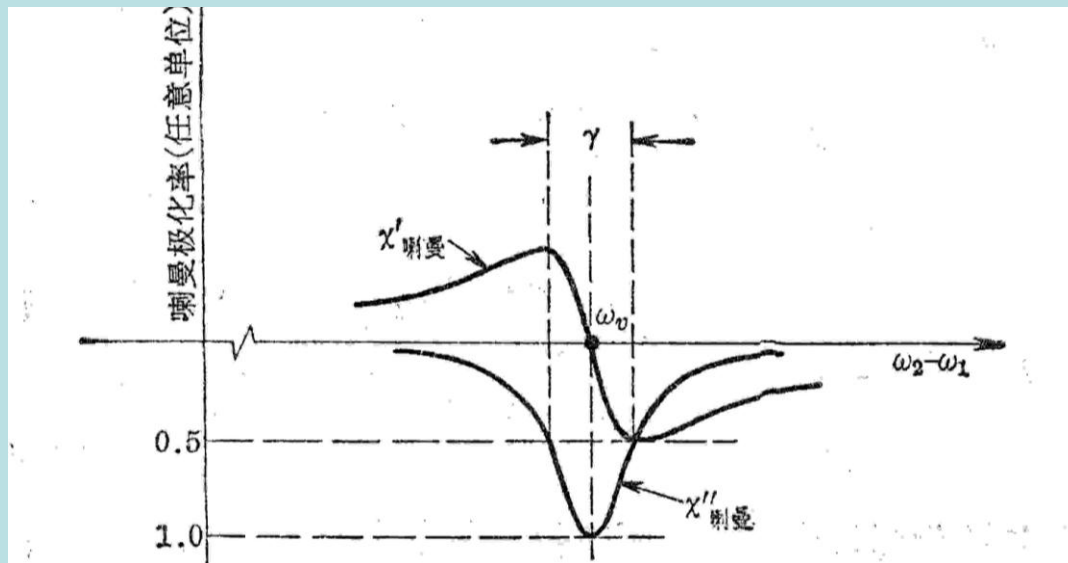


图18.6

可见，非线性喇曼极化率具有洛伦兹线型（如图18.6）

由(18.4-14)式可知， $\chi(\omega_1) = \chi_{Raman}(\omega_1) |E_2|^2$

利用与推导(8.2-4)类似的方法可得，

$$\begin{aligned}
 k_1' &= k_1 \left[1 + \frac{\chi_{Raman}(\omega_1)}{2n_1^2} |E_2|^2 \right] \\
 &= k_1 \left\{ 1 + \frac{|E_2|^2}{2n_1^2} [\chi_{Raman}'(\omega_1) - i\chi_{Raman}''(\omega_1)] \right\} \quad (18.4-20)
 \end{aligned}$$

则可以得到喇曼指数增益系数,

$$g(\omega_1) = -k_1 \frac{|E_2|^2}{2n_1^2} \chi''_{Raman}(\omega_1) \quad (18.4-22)$$

$$g(\omega_1) \approx \frac{k_1 \varepsilon_0 N \left(\frac{\partial \alpha}{\partial X} \right)_0^2 \gamma |E_2|^2}{32n_1^2 m \omega_v [\omega_v - (\omega_2 - \omega_1)]^2 + \gamma^2 / 4} \quad (18.4-23)$$

比较(18.4-23)式和(18.2-5), 可以确定归一化喇曼线型,

$$S(\nu_1) = \frac{\gamma / 2\pi}{[\nu_v - (\nu_2 - \nu_1)]^2 + (\gamma / 4\pi)^2} \quad (18.4-24)$$

18.5 反斯托克斯散射

反斯托克斯散射的量子理论：

$$\omega_3 = \omega_2 + \omega_v, \text{ 反斯托克斯散射涉及的分子初态为 } V=1$$

的振动激发态。因此普通反斯托克斯散射非常弱。

受激反斯托克斯散射的电磁场耦合波理论：

$$\omega_3 = 2\omega_2 - \omega_1$$

即频率为 ω_2 的入射光和频率为 ω_1 的斯托克斯光在喇曼介质中感应出频率为 ω_3 的三阶极化强度

$$P_{NL}^{(\omega_3)}(z, t) \propto \chi_{Raman}^{(3)}(\omega_3; \omega_2, \omega_2, -\omega_1) E_2 E_2 E_1^* \\ \times \exp\{i[(2\omega_2 - \omega_1)t - (2k_2 - k_1)z]\}$$

此极化产生一个频率为 ω_3 的反斯托克斯光场，空间关系为

$E_3 e^{-ik_3 z}$ ，于是有位相关系，

$$\vec{k}_3 = 2\vec{k}_2 - \vec{k}_1 \quad (18.5-7)$$

可见，反斯托克斯散射将在满足(18.5-7)式的任何方向 \vec{k}_3 上发射（如图18.7所示）。在各向同性介质中， \vec{k}_i 的量值由其频率决定 $|\vec{k}_i| = \omega_i n_i / c$ 。

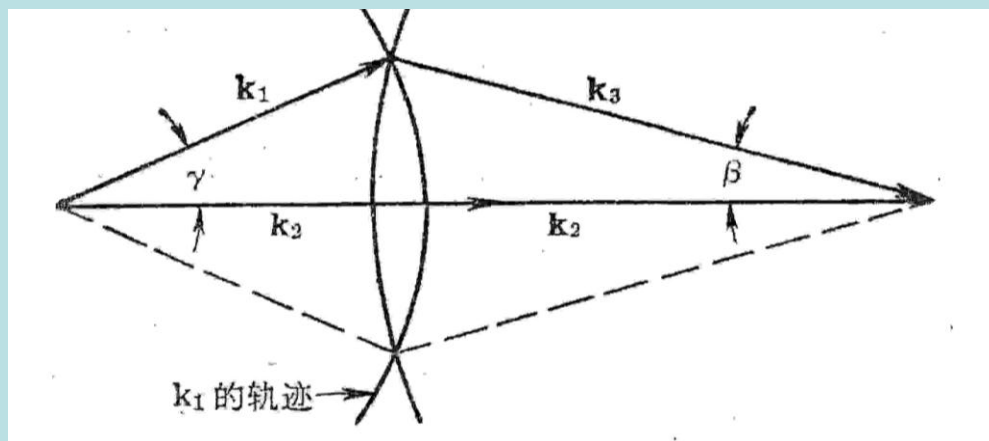


图18.7

受激反斯托克斯散射的方向：

以绕入射光方向、半顶角为 β 的圆锥壳的形式发射。（图18.8）

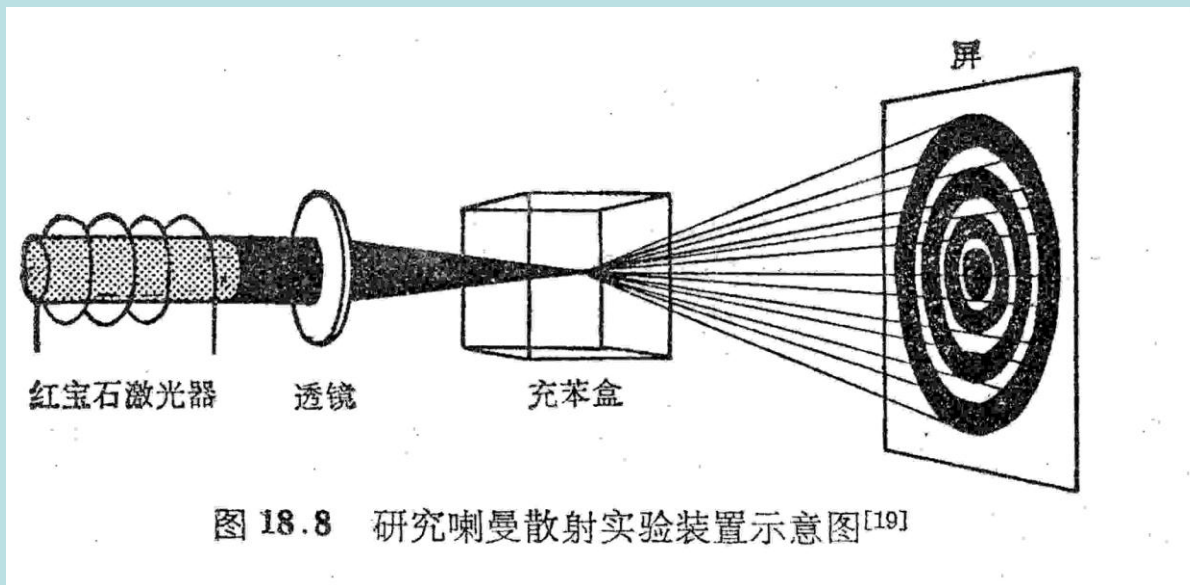


图 18.8 研究喇曼散射实验装置示意图^[19]

图18.8

18.6 受激布里渊散射

布里渊散射：入射光场与介质内的**弹性声波场**相互作用而产生的一种光散射。散射光的频率发生变化（斯托克斯散射

$$\omega_s = \omega_l - \omega_a \text{ 和反斯托克斯散射 } \omega_{as} = \omega_l + \omega_a \text{)}$$

自发布里渊散射弹性声波场：起源于自发热激发。

受激布里渊散射弹性声波场：在强激光作用下，介质通过电致伸缩效应所致。

图18.A 给出了受激布里渊散射的几种类型：

- (a) 只产生一条斯托克斯谱线
- (b) 同时产生一条斯托克斯线和一条反斯托克斯线
- (c) 产生多级散射谱线，各级散射谱线的频率间隔相等。

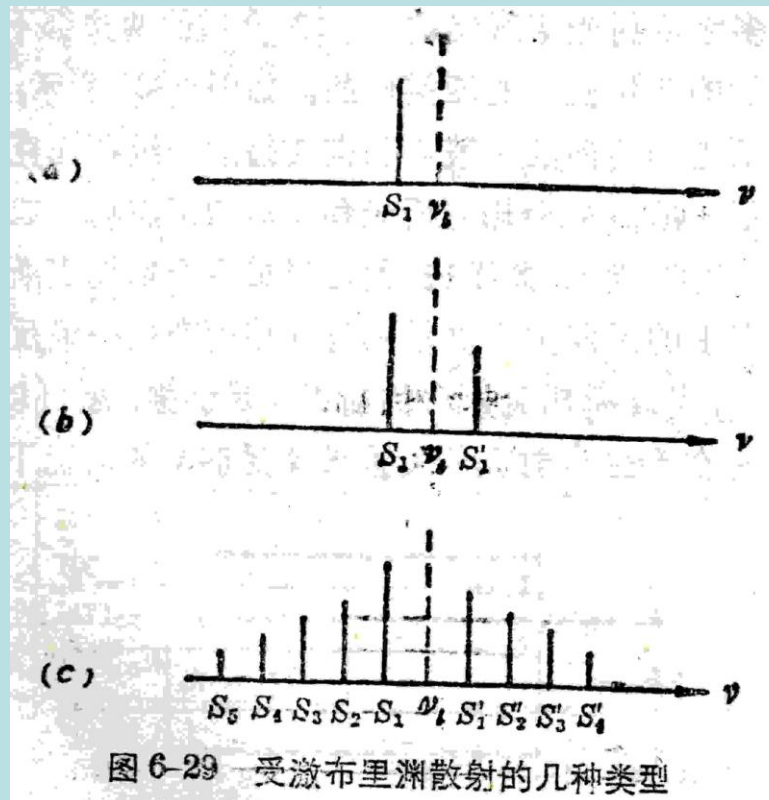


图 18.A 受激布里渊散射的几种类型

量子理论解释

可以将受激散射过程看作是光子场与声子场之间的相干散射过程，入射光子 $\hbar\omega_2$ 、散射光子 $\hbar\omega_1$ 、声子 $\hbar\omega_s$ 三者之间满足能量和动量守恒条件：

$$\omega_1 = \omega_2 - \omega_s$$

$$\vec{k}_1 = \vec{k}_2 - \vec{k}_s$$

湮灭一个入射光子 $\hbar\omega_2$ ，同时产生一个散射光子 $\hbar\omega_1$ 和一个感应声子 $\hbar\omega_s$ 。

散射光的频移量（声子频率）

因为 $\omega_s \ll \omega_2, \omega_1$ ，所以有 $\omega_2 \approx \omega_1$ ，则对各向同性介质：

$$k_2 \approx k_1$$

位相关系可以用图18.12 描述：

布里渊散射中斯托克斯光产生时的位相匹配关系。（a） θ 为任意时的前向散射；（b） $\theta = \pi / 2$ 时的后向散射。

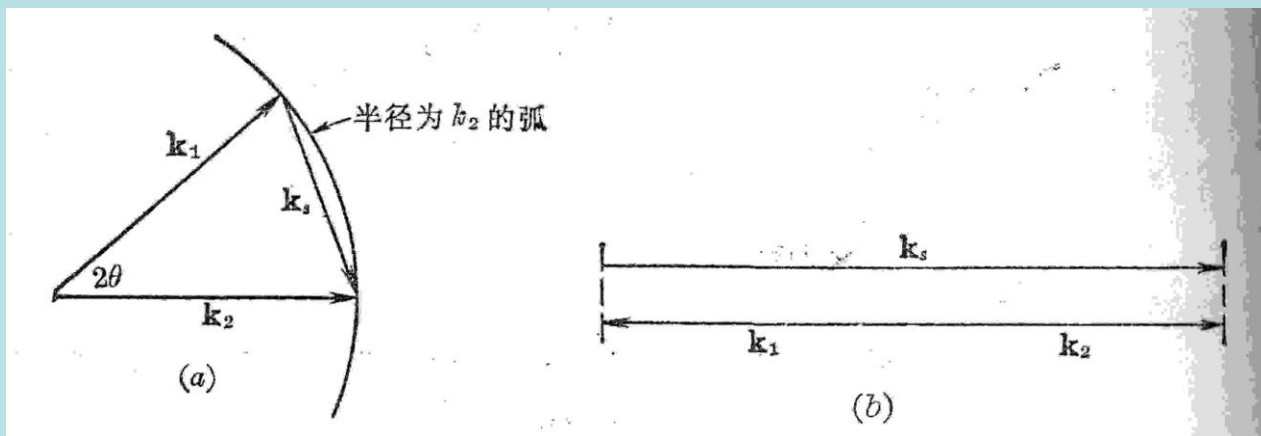


图18.12

由图可以得到,

$$k_s = 2k_2 \sin \theta \quad (18.6-19)$$

当 $\theta = \pi / 2$ 时, 散射光的频移量为最大,

$$(\omega_s)_{\max} = 2\omega_2 \frac{v_s n_2}{c} \quad (18.6-20)$$

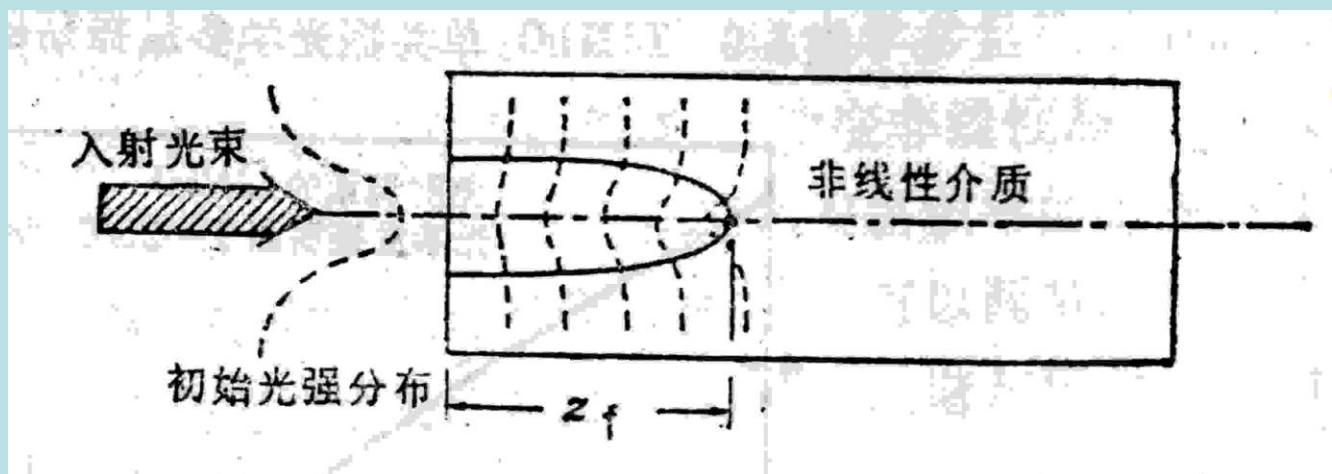
上式利用了 $k_2 = \frac{\omega_2 n_2}{c}$, $k_s = \frac{\omega_s}{v_s}$, 其中 v_s 为声速。

18.7 激光束的自聚焦

强激光束在介质中传播，由于介质折射率的非线性效应，

$$n_{total} = n + n_2 \langle E \cdot E \rangle$$

并且激光束在横截面上的光强的非均匀性，导致折射率有一个径向变化，从而造成光束聚焦（ $n_2 > 0$ ）和散焦（ $n_2 < 0$ ）。



图

光致折射率变化的物理机制：

- (1) 原子和分子内电子云的畸变（响应时间 $< 10^{-13} \text{ s}$ ）；
- (2) 与极性分子取向有关的高频克尔效应（响应时间 $10^{-11} \sim 10^{-12} \text{ s}$ ）；
- (3) 电致伸缩效应（响应时间 $10^{-8} \sim 10^{-9} \text{ s}$ ）；
- (4) 热效应（响应时间 $1 \sim 0.1 \text{ s}$ ）。

折射率的非线性效应

折射率与光强的关系是通过三阶非线性极化率联系起来的。

$$\vec{P}_{total} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} + \varepsilon_0 \chi_2 \langle \vec{E} \cdot \vec{E} \rangle \vec{E}$$

$$\text{其中 } \varepsilon = 1 + \chi \text{ 和 } \chi_2 = \frac{3}{4} \chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega) = \varepsilon_2$$

则介电常数可以写成，

$$\varepsilon_{total} = \varepsilon + \varepsilon_2 < E \cdot E > \quad (18.7-1)$$

折射率对光强的依赖关系，

$$n_{total} = \sqrt{\varepsilon_{total}} \approx n + n_2 < E \cdot E >$$

式中 $n_2 = \frac{1}{2}(\varepsilon_2 / n)$ 。

由上述折射率对光强的依赖关系可见，激光束（高斯型）的中心部分的折射率高于边缘部分，靠近光束轴的地方“光程”最大，所以非线性材料被激光束诱导成正或负“透镜”。

光束的自陷

当 自聚焦的会聚趋向 \Leftrightarrow 衍射的发散趋向

即当自聚焦效应与衍射效应平衡时，光束的场振幅与相位在传播过程中始终保持不变，结果使得近轴光线既不发散也不会聚，处于临界状态（自陷）。图18.C 激光束在非线性介质中达到自陷过程的示意图。

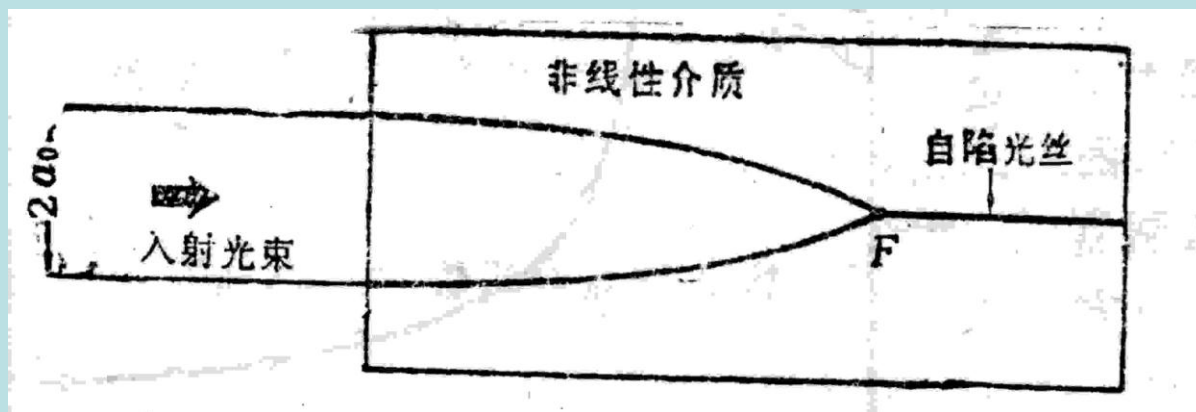


图18.C