

拉曼强度与激发光及镜头的关系（1）

在实际的拉曼实验中，往往根据某一立体角 $\Delta\Omega$ 内收集到的散射出晶体的光子数 R_s 来直接表示拉曼散射的强度^[1]，其与入射激光的功率 P_l 等因子有关，具体为：

$$R_s = \frac{16}{\hbar} P_l \Delta\Omega L \frac{dS}{d\Omega} \quad [1] \dots\dots (1)$$

①式中， \hbar 为约化普朗克常数， P_l 为激光的功率， $\Delta\Omega$ 为收集的立体角（与共焦光学系统物镜的数值孔径有关）， L 为散射长度， $\frac{dS}{d\Omega}$ 为拉曼散射效率，根据键极化模型（Bond Polarizability Model）^[2]：

$$\text{相同激发波长} \quad \frac{dS}{d\Omega} = \frac{\omega_l(\omega_l - \omega_{ph})^3}{c^4} \frac{\hbar[N(\omega_{ph}) + 1]}{2V_c \mu \omega_{ph}} a^2 \quad [1] \dots\dots (2) \quad \text{相同材料和声子}$$

②式中， ω_l 为激发光频率， ω_{ph} 为声子频率， $(\omega_l - \omega_{ph}) \approx \omega_l$ ， c 为光速， $N(\omega_{ph})$ 为波色-爱因斯坦分布函数， V_c 和 μ 分别为样品晶胞的体积和约化质量。 a 称为绝对拉曼效率（absolute Raman susceptibility，见下页式(3)）。

[1] Reich S, Ferrari A C, Arenal R, et al. Resonant Raman scattering in cubic and hexagonal boron nitride[J]. Physical Review B, 2005, 71(20):5201. DOI: 10.1103/PhysRevB.71.205201

[2] Snoke D W, Cardona M. A bond polarizability model for the C 60, Raman spectrum[J]. Solid State Communications, 1993, 87(2):121-126. DOI: 10.1016/0038-1098(93)90339-O

拉曼强度与激发光及镜头的关系（2）

绝对拉曼效率（absolute Raman susceptibility）：

$$a = \frac{V_c}{2} \frac{\partial \chi}{\partial u} = \frac{V_c}{2} \frac{\mu \omega_{\text{TO}}^2 \partial \chi / \partial E}{e^*} C \quad [1] \dots (3)$$

其中， V_c 和 μ 分别为样品晶胞的体积和约化质量。 ω_{TO} 为TO声子频率， e^* 为材料的Born有效电荷（Born effective charge）， $\partial \chi / \partial E$ 为材料电光系数， C 称为Faust-Henry系数，写作：

$$C = \left(\left| \frac{d_{\text{LO}}}{d_{\text{TO}}} \right| - 1 \right)^{-1} \frac{\omega_{\text{LO}}^2 - \omega_{\text{TO}}^2}{\omega_{\text{TO}}^2} \quad [1] \dots (4)$$

$$\left| \frac{d_{\text{LO}}}{d_{\text{TO}}} \right|^2 = 2 \frac{I_{\text{LO}}}{I_{\text{TO}}} \cdot \frac{\omega_{\text{LO}}}{\omega_{\text{TO}}} \cdot \frac{(\omega_l - \omega_{\text{TO}})^3}{(\omega_l - \omega_{\text{LO}})^3} \quad [1] \dots (5)$$

激发波长和材料给定，绝对拉曼效率 a 就固定。

[1] Reich S, Ferrari A C, Arenal R, et al. Resonant Raman scattering in cubic and hexagonal boron nitride[J]. Physical Review B, 2005, 71(20):5201. DOI: 10.1103/PhysRevB.71.205201

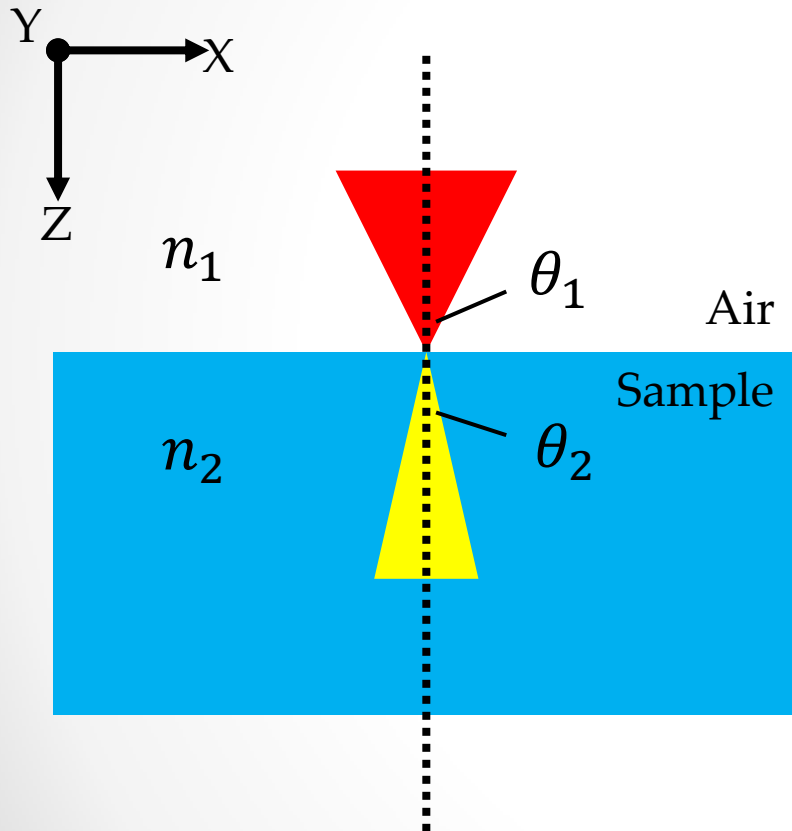
拉曼强度与激发光及镜头的关系 (3)

在不考虑选择定则和共振效应的前提下
对同一激发波长，同一材料，同一声子模式，

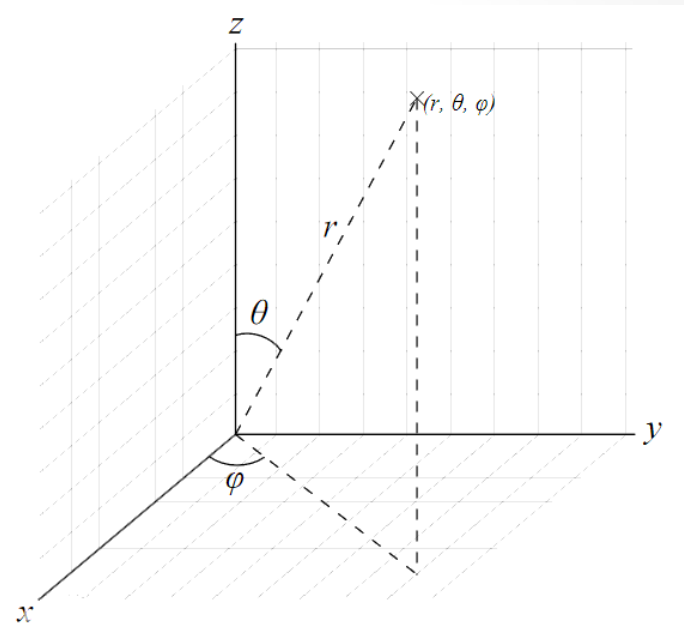
拉曼散射效率 $\frac{dS}{d\Omega}$ 为定值。

拉曼强度与激发光及镜头的关系（4）

引入数值孔径NA和球坐标系(r, θ, ϕ)
进行建模



$$NA = n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2$$



球坐标系 (r, θ, ϕ)

r, θ, ϕ 分别代表
径向距离、天顶角和方位角。

拉曼强度与激发光及镜头的关系 (5)

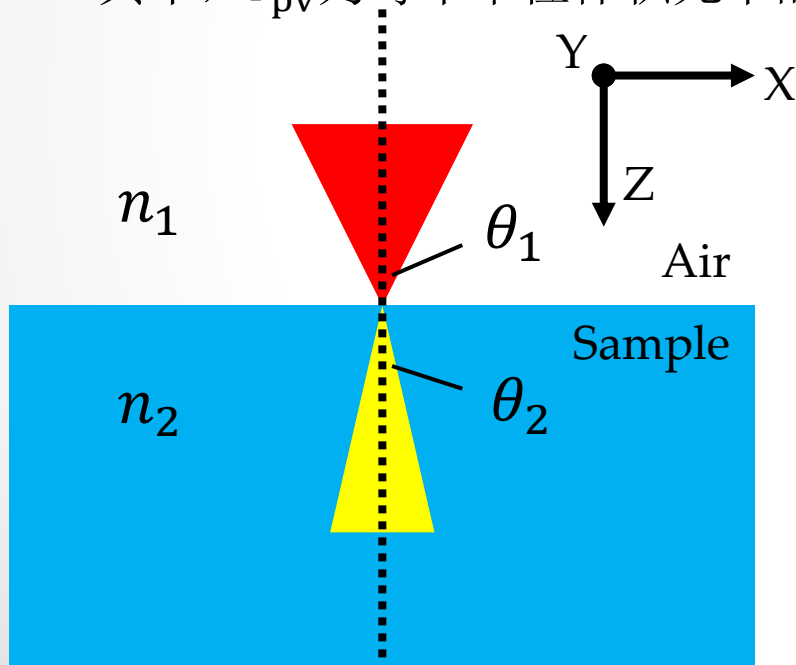
假设 (1) : 激发光总是聚焦在样品表面,

则所有有效的拉曼信号都只来自图中黄色区域。

将焦点设为球坐标系 (r, θ, ϕ) 的原点, 于是有效的激发光功率

$$P_l = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\theta_2} d\theta \int_0^{L/\cos\theta_2} P_{pv}(r, \theta, \phi) r^2 \sin\theta dr \quad \dots\dots (6)$$

其中, P_{pv} 为每个单位体积元中的激发光功率密度, $\theta_2 = \arcsin \frac{NA}{n_2}$ 。



假设 (2) : 散射光为发散的球面波。
即其复振幅满足:

$$E(r) = \frac{A}{r} e^{i\tilde{n}\frac{r}{\lambda}} \quad \dots\dots (7)$$

其中, A 为实振幅, λ 为波长,
 $\tilde{n} = n + i\kappa$ 为材料复折射率。

假设 (3) : 散射光穿过空气 (包括界面)
时不损毫或损耗比例为定值。
则考虑进球面波的扩散和衰减,
散射光的收集光强:

$$I(r) = E \cdot E^* = \left(\frac{A}{r}\right)^2 e^{-2\frac{\kappa}{\lambda}r} \quad \dots\dots (8)$$

拉曼强度与激发光及镜头的关系（6）

综合(1),(6)和(8)式，有：

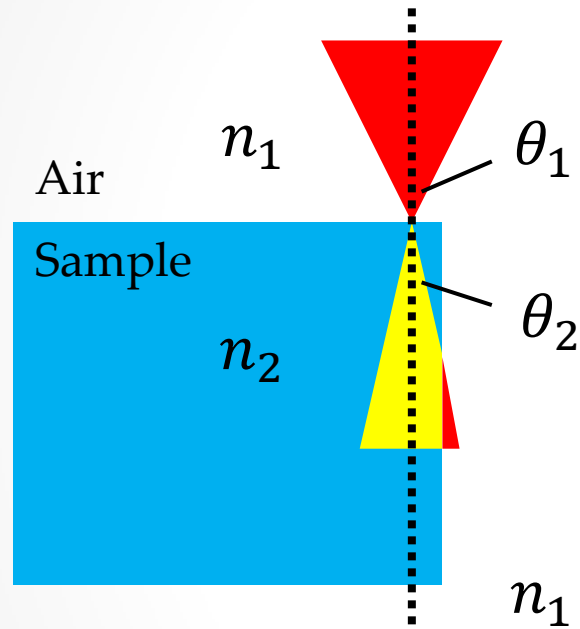
$$\begin{aligned} R_s &\propto \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\theta_2} d\theta \int_0^{L/\cos\theta_2} P_{pv}(r, \theta, \phi) r^2 \sin\theta \cdot \left(\frac{1}{r}\right)^2 e^{-2\frac{\kappa}{\lambda}r} dr \\ &\dots\dots (9) \\ &\propto \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\theta_2} d\theta \int_0^{L/\cos\theta_2} P_{pv}(r, \theta, \phi) \sin\theta \cdot e^{-2\frac{\kappa}{\lambda}r} dr \end{aligned}$$

其中 $\theta_2 = \arcsin \frac{NA}{n_2}$ ， L 为散射深度， P_{pv} 为每个单位体积元中的激发光功率密度， κ 为材料折射率虚部的大小， λ 为散射光波长，近似为入射光波长。

已知镜头的数值孔径 NA ，再结合FDTD模拟得到对应的 $P_{pv}(r, \theta, \phi)$ 以及 L ，就能积分得出不考虑选择定则和共振效应的前提下的拉曼强度相对值。

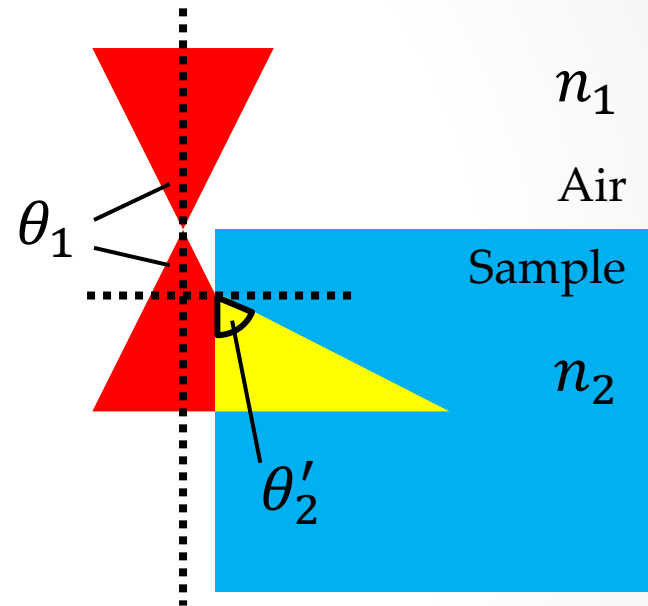
拉曼强度与激发光及镜头的关系（7）

其他积分变体有效积分区域（黄色）的讨论（1）



$$\theta_2 = \arcsin \frac{NA}{n_2}$$

激光焦点平移至材料边缘

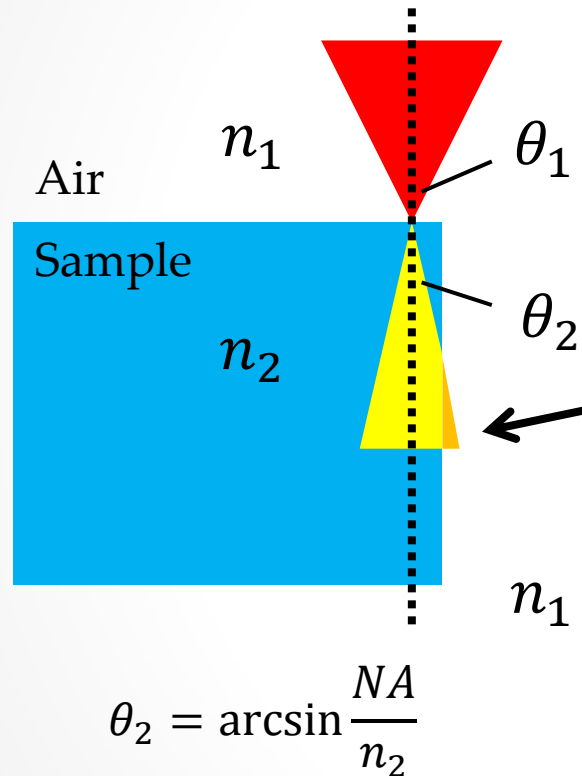


$$\theta'_2 = \cos^{-1} \left[\cos \left(\sin^{-1} \frac{NA}{n_1} \right) \cdot \frac{n_1}{n_2} \right]$$

激光焦点平移至材料外

拉曼强度与激发光及镜头的关系（8）

其他积分变体有效积分区域（黄色）的讨论（2）

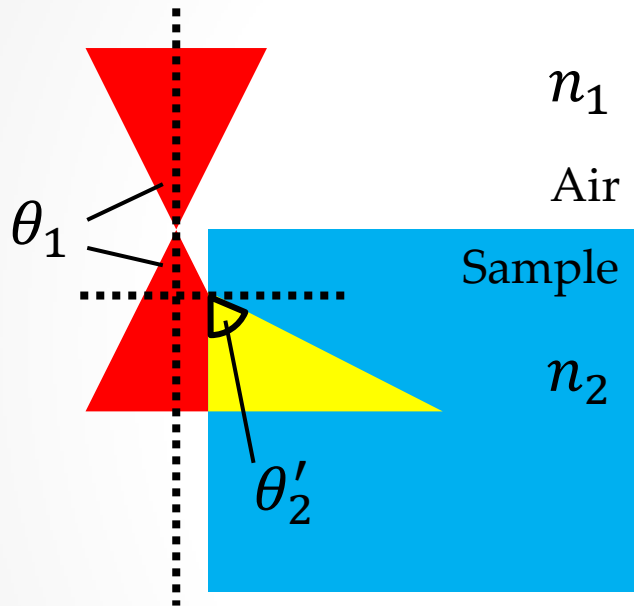


只需比非边缘的情况少积分右侧一小块橙色的区域即可.

激光焦点平移至材料边缘

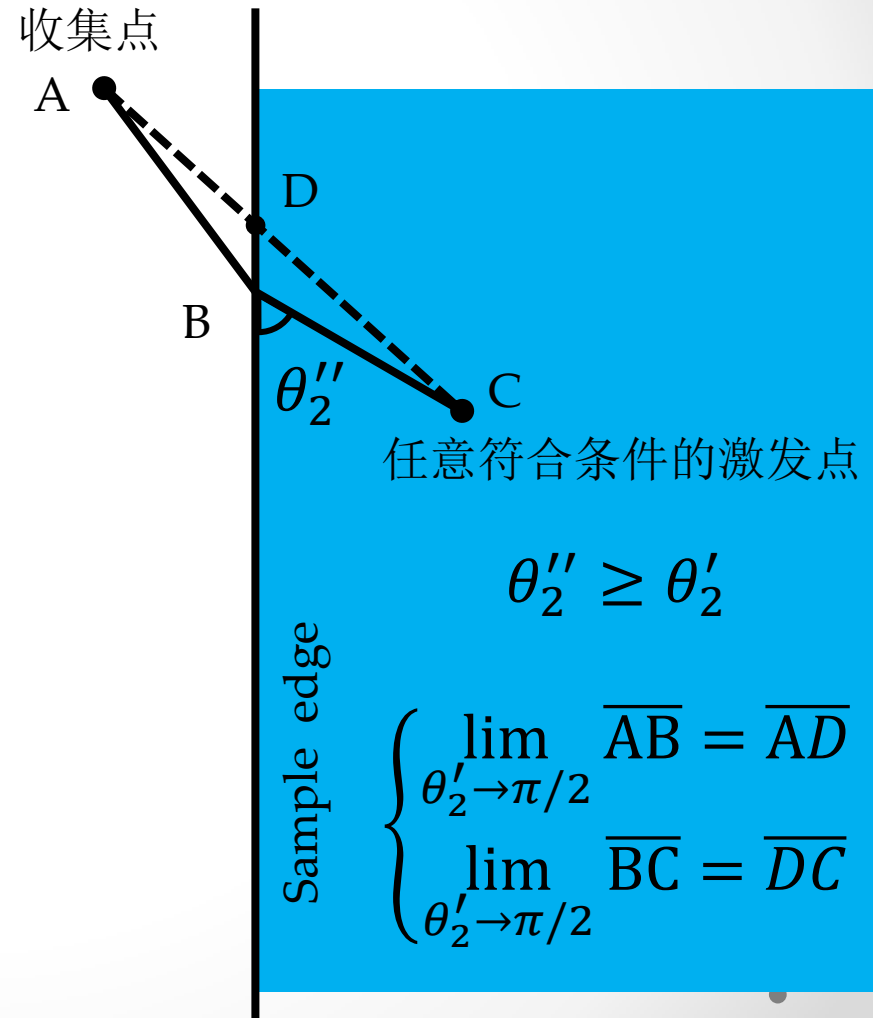
拉曼强度与激发光及镜头的关系（9）

其他积分变体有效积分区域（黄色）的讨论（3）



$$\theta'_2 = \cos^{-1} \left[\cos \left(\sin^{-1} \frac{NA}{n_1} \right) \cdot \frac{n_1}{n_2} \right]$$

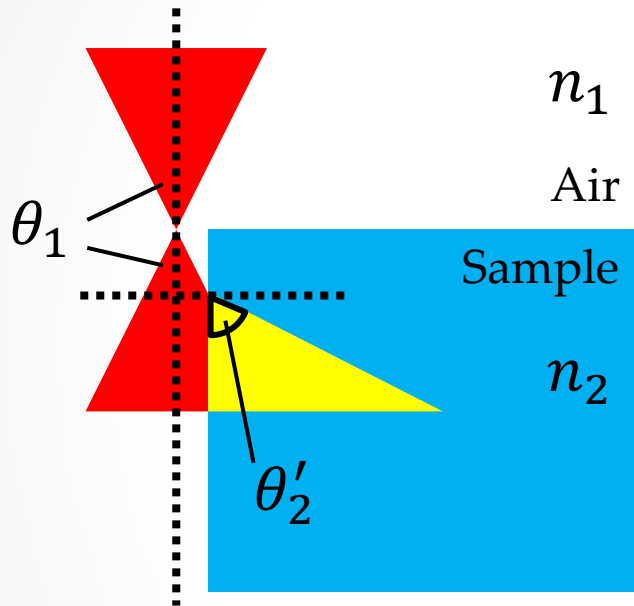
激光焦点平移至材料外



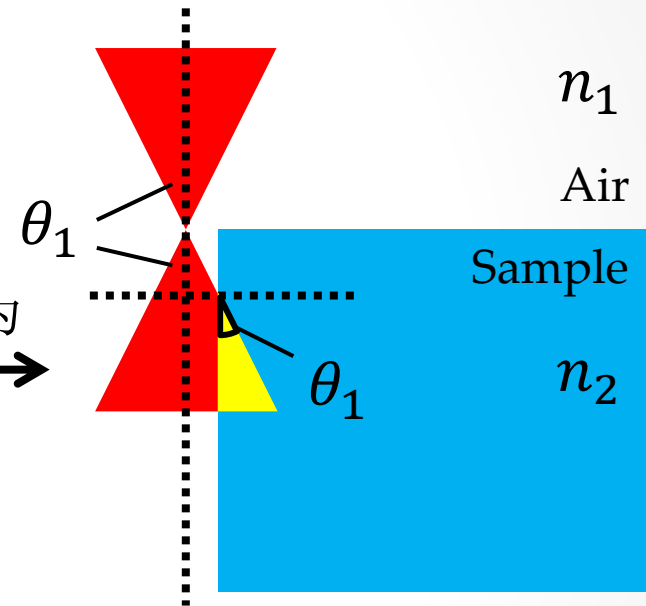
拉曼强度与激发光及镜头的关系（9）

其他积分变体有效积分区域（黄色）的讨论（4）

若NA取0.9



可近似为



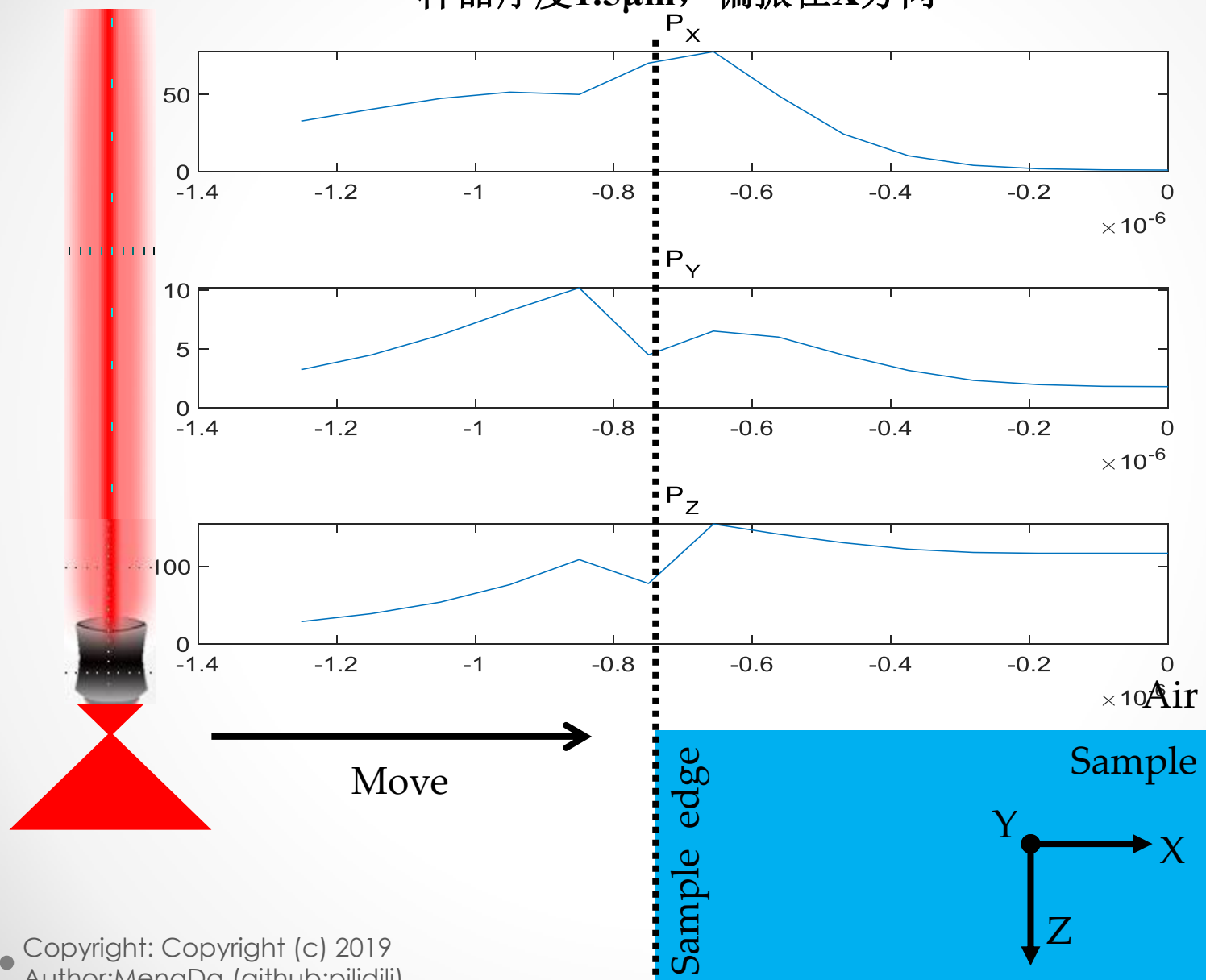
$$\theta'_2 = \cos^{-1} \left[\cos \left(\sin^{-1} \frac{NA}{n_1} \right) \cdot \frac{n_1}{n_2} \right]$$

只需积分图中黄色为区域

激光焦点平移至材料外

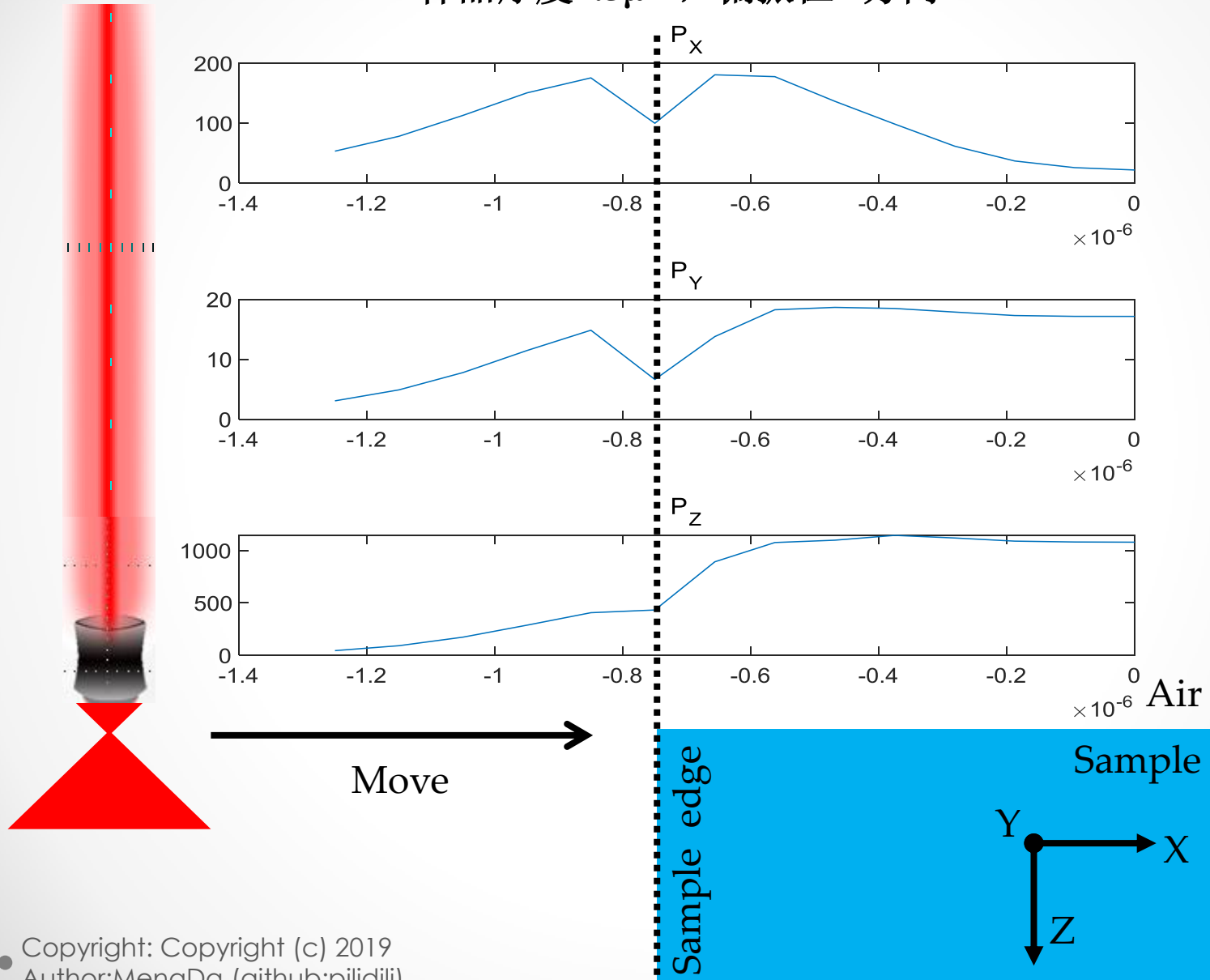
收集拉曼强度与镜头位置的关系 (1)

样品厚度 $1.5\mu\text{m}$, 偏振在X方向



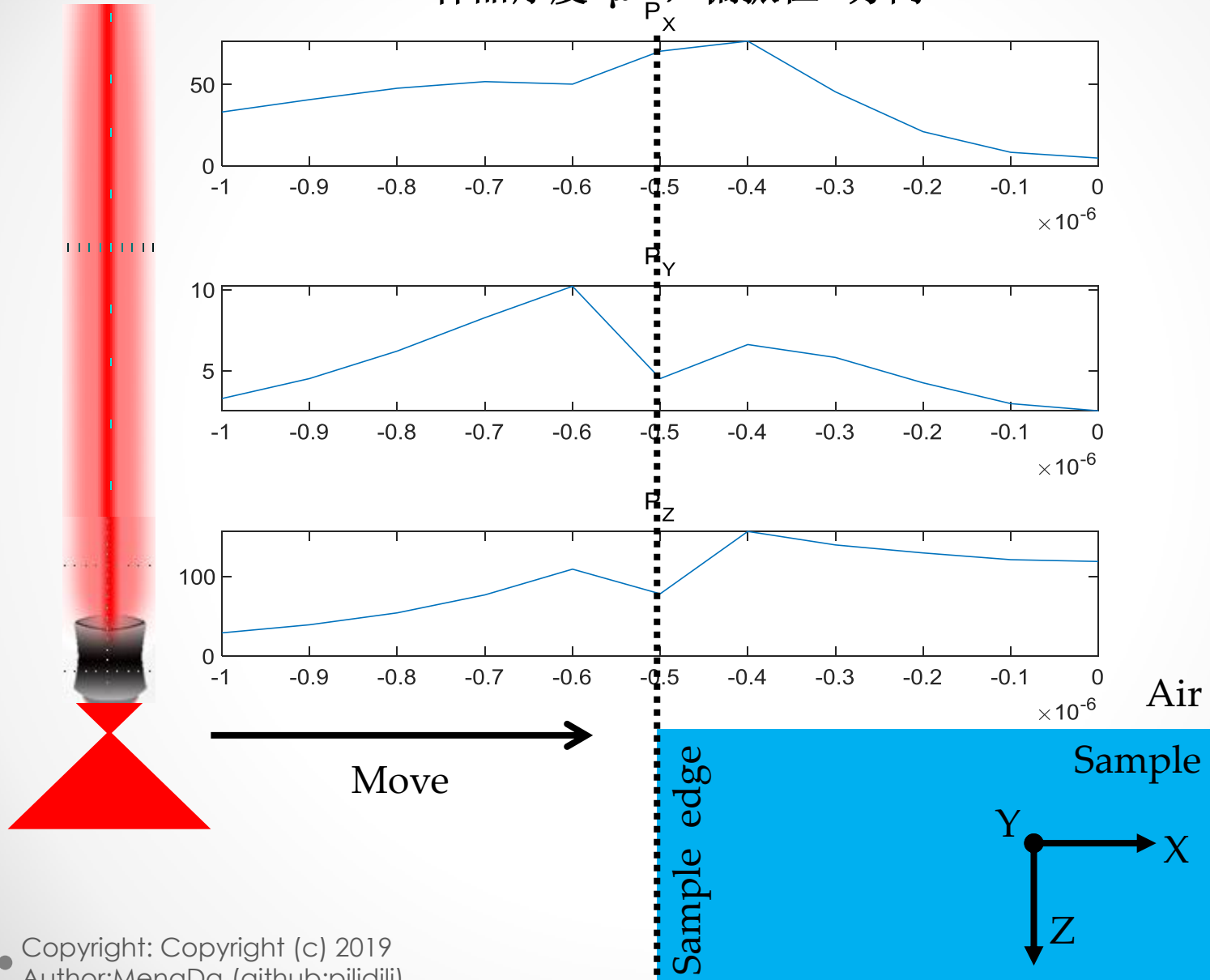
收集拉曼强度与镜头位置的关系 (2)

样品厚度 $1.5\mu\text{m}$, 偏振在Y方向



收集拉曼强度与镜头位置的关系 (3)

样品厚度 $1\mu\text{m}$, 偏振在X方向



收集拉曼强度与镜头位置的关系 (4)

样品厚度 $1\mu\text{m}$, 偏振在Y方向

