

中国科学院科学出版基金资助出版

现代物理基础丛书 17

激光光散射谱学

张明生 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书较全面地介绍了光散射(拉曼散射, 布里渊散射, 米散射, 瑞利散射, 动态光散射)的经典理论, 量子理论, 多声子散射理论和光散射选择定则. 详细介绍激光光散射的实验技术和方法, 包括非线性光散射和表面增强拉曼散射. 最后介绍激光光散射在许多学科领域的研究和应用, 包括氧化物, 介电, 铁电材料, 磁性材料, 半导体, 高温超导体, 聚合物, 液晶等块体、薄膜和纳米结构的光散射谱的研究.

本书将理论、系统装置、实验技术及其在当代科学研究方面的应用集为一体, 体现其系统性和科学先进性. 书中丰富的图表以及书后的习题思考题有助于读者直观深入的理解, 每章后面的参考文献和书后的翔实附录便于备查.

本书可以作为物理学、化学、材料科学的研究生教材, 也可以作为其他相关专业研究生的教材和教学参考书, 还可以作为从事相关领域研究的教师、科学工作者的参考书.

图书在版编目(CIP)数据

激光光散射谱学/张明生著. —北京: 科学出版社, 2008

(现代物理基础丛书; 17)

ISBN 978-7-03-021868-1

I. 激… II. 张… III. 激光-光散射-光谱学 IV. 043

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 063475 号

责任编辑: 胡 凯 / 责任校对: 刘亚琦

责任印制: 赵德静 / 封面设计: 王 浩

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂 印刷

科学出版社编务公司排版制作

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2008 年 5 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2008 年 5 月第一次印刷 印张: 41 1/2

印数: 1-3 000 字数: 783 000

定价: 88.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换〈环伟〉)

《现代物理基础丛书》编委会

主 编 杨国桢

副主编 阎守胜 聂玉昕

编 委 (按姓氏笔画排序)

王 牧	王鼎盛	朱邦芬	刘寄星
邹振隆	宋菲君	张元仲	张守著
张海澜	张焕乔	张维岩	侯建国
侯晓远	夏建白	黄 涛	解思深

前 言

19 世纪末, 20 世纪初英国科学家米和瑞利对空气中微粒受太阳光散射的研究打开了光散射研究的序幕, 他们发展了米散射和瑞利散射理论, 满意地解释天空的云朵为什么呈现白色以及晴朗的天空为什么呈现蓝色. 瑞利因研究与光散射有关的气体密度和发现稀有气体氩, 获得了 1904 年诺贝尔物理学奖. 20 世纪 20 年代, 法国科学家布里渊研究与声波有关的密度起伏的光散射, 发现光波使声波产生了多普勒频移, 在入射光两边得到了对称的散射边带(后来为实验所证实), 这就是布里渊散射. 20 世纪 20~30 年代, 印度科学家拉曼利用水银灯照射苯溶液等液体, 发现了在水银灯激发线的两边呈对称分布的新辐射谱线, 这一辐射称为拉曼散射. 拉曼因发现这一新的辐射和所取得的许多光散射研究成果而获得 1930 年诺贝尔物理学奖.

光散射研究的进展与光散射谱仪的改进和发展息息相关. 一个世纪以来光散射谱仪经历了相当重要的发展过程. 初期使用的光源汞灯后来由不同功能的激光器, 如离子激光器、半导体激光器、固体微型激光器、飞秒激光器等替代. 分光棱镜由兼具色散分光 and 抑制杂散光功能的全息光栅单色仪或陷波滤波器替代. 光散射谱的摄谱检测装置则由光电倍增管、电荷耦合器件(CCD)、电子数字检测装置替代. 由此光散射谱仪的整体水平得到了大大提高. 相继发展的多种具有先进水平的光散射谱仪不断地引进了实验室, 使得光散射谱学在众多学科领域研究方面发挥越来越重要的作用.

作者于 1983~1986 年期间访问了美国科罗拉多大学. 在著名的光散射专家吉·弗·斯科特(J. F. Scott)教授领导的凝聚态物理实验室从事铁电、介电和光电材料的拉曼散射、布里渊散射和动态光散射等研究工作. 回国后在从事科学研究的同时为南京大学理科(物理、化学、材料科学、电子科学、地球科学等)研究生开设了《激光光散射谱学》课程, 进行每年一学期的教学工作. 二十年来, 作者将光散射原理、实验技术及其应用系统地贯穿起来, 结合多年的研究工作和国际学科发展动向, 在教材中不断引入重要研究结果, 使课程内容日趋丰富和系统. 当前众多的实验室装备了光散射谱仪, 越来越多的研究者运用光散射谱仪开展研究工作. 作者深感有必要写一本系统、通俗、涵盖学科面较宽的光散射谱学书籍, 供学生学习和研究者参考之用.

本书共 14 章. 第 1~8 章叙述光散射的基本理论, 实验系统和测量方法技术. 第 9~14 章叙述光散射在科学研究和工程技术方面的应用.

第1章介绍光散射技术和研究的历史发展, 分类简述瑞利散射、米散射和动态光散射、布里渊散射、拉曼散射、汤姆孙散射、康普顿散射以及光散射技术的应用.

第2章叙述光散射的经典理论、量子理论和多声子散射理论.

第3章全面叙述分子对称性和光散射的选择定则. 列表介绍许多分子的所属点群, 实例说明特定点群分子的正则振动模的求解, 讨论一级、二级拉曼光谱和转动拉曼光谱的选择定则.

第4章介绍常规瑞利散射、米散射和动态光散射及其实验系统. 分别介绍了共振瑞利散射、超瑞利散射、受激瑞利散射和时间分辨表面波米散射, 并以典型的实例讨论其应用.

第5章全面介绍布里渊散射. 分别讨论共振布里渊散射、受激布里渊散射、相干瑞利-布里渊散射. 着重介绍多通串接布里渊谱仪和磁性膜时间-空间分辨布里渊光谱仪实验系统, 讨论了布里渊散射基本参量及F-P镜的经验选择.

第6章全面叙述拉曼散射. 阐述分子和晶格振动模, 拉曼散射张量, 一级拉曼和二级拉曼散射. 分别介绍傅里叶变换拉曼散射、共振和瞬态共振拉曼散射、紫外和紫外共振拉曼散射、共焦成像拉曼和近场光学拉曼散射. 讨论了极化声子拉曼散射, 负折射率极化声子色散, 单-双声子相互作用的费米共振和方诺效应.

第7章介绍光散射实验系统的激发光源、检测装置以及测量方法和技术. 表列了光散射谱仪所用气体、液体、固体激光器以及特殊一类自由电子激光器、自旋反转拉曼激光器、色心激光器等激光光源及其重要参量. 比较不同色散装置全息光栅和干涉滤波器以及不同光电转换装置单通道光电倍增管和多通道电荷耦合器件CCD等装置的各自特点. 介绍光散射的测量组态、波矢依赖关系以及常规、压力、温度有关的光散射谱测量方法和技术.

第8章叙述超快过程和非线性拉曼散射. 介绍超快过程的历史发展和各种非线性(相干)拉曼散射, 包括纳秒皮秒飞秒时间分辨拉曼光谱、受激拉曼散射、超拉曼散射、四光子过程的相干反斯托克斯拉曼散射(CARS)、CARS显微镜以及泵浦-相干反斯托克斯时间分辨拉曼显微镜(T-CARS).

第9章介绍光散射在研究相变和声子特性方面的应用. 讨论了光散射研究位移型相变、有序-无序相变、混合型相变、准弹性散射和中心峰、振幅子和相位子有关的无公度相变等. 也介绍了量子顺电相变的布里渊散射以及低原子序数材料压力相变的拉曼散射研究.

第10章介绍拉曼散射研究高温超导体的结构特性和声子特性. 讨论声子频率和氧浓度压力关系、掺杂电荷再分布和相干峰载流子密度效应; 超导能隙、声子自能和声子反常效应; 电子拉曼散射和双磁振子拉曼散射. 最后介绍新型不含铜超导体的结构和声子特性.

第 11 章介绍半导体的光散射. 讨论单晶硅、多晶硅、砷化镓、氮化镓、合金半导体的拉曼光谱和色散关系; 纳米结构半导体的光学声子限制效应、声学声子限制效应和自旋反转拉曼散射; 半导体-金属界面和异质结界面声子的拉曼光谱; 半导体微腔的拉曼和瑞利散射; 半导体超晶格和量子阱的拉曼散射.

第 12 章介绍表面增强拉曼光谱(SERS)的研究. 从 SERS 的发展讨论经典电磁增强和电荷转移化学增强两类机制; 表面增强拉曼散射的活性衬底和测量技术; 单分子表面巨增强拉曼散射及其巨增强理论. 最后介绍针尖增强近场拉曼光谱.

第 13 章介绍光散射在研究聚合物和液晶方面的应用. 讨论不同维度的聚合物的振动性质; 聚合物的静态和动态光散射; 聚合物薄膜纳米结构的布里渊散射和拉曼散射; 聚合物的玻璃相变和声子弛豫. 介绍液晶的光散射理论; 液晶取向序、相变和构象的拉曼光谱以及液晶聚合物在电场下的弹性光散射和拉曼散射.

第 14 章介绍小颗粒、薄膜和一维纳米结构材料的光散射研究. 讨论杂质、缺陷和包裹体的晶格振动; C_{60} 的晶格振动和拉曼光谱; 碳纳米管的结构和声子特性; 纳米晶的尺寸效应、应变效应和声子限制效应; 薄膜的尺寸效应、应力效应和电场效应(声子软化、硬化, 铁电性弱化); 磁性膜、多层膜和铁磁线阵列自旋波激发布里渊散射; 一维纳米线、纳米管和纳米棒的声子特性和光谱学特性.

本书具有如下一些特点: ①尽可能涵盖光散射众多的领域, 对光的弹性散射(瑞利散射, 米散射)与光的非弹性散射(拉曼散射和布里渊散射)作了全面系统的阐述和分类比较. ②将基础理论、测量方法技术及其应用融为一体, 并在书中融入学科前沿研究动态和重要结果, 体现其先进性和现代性. ③本书力求深入浅出, 浅显明了, 注重可读性和参考性. 书中提供大量有用的图表图谱, 每章后面附有参考文献, 书后精编了翔实的附录和习题思考题, 有助于理解, 便于查考.

光散射研究及其应用发展相当迅速, 涉及的领域和知识面广. 由于作者水平所限, 疏漏和不足之处欢迎指正.

感谢冯端院士在作者步入光散射研究领域时以及作者从事光散射的研究中给予的指点. 感谢斯科特(J. F. Scott)教授在作者访问美国科罗拉多大学期间给予的学术方面的指点和在活跃和谐氛围中进行的学术交流, 感谢他访问南京大学期间为本课程的教学提出的建议. 感谢尹真教授在本书写作过程中进行的讨论、给予的支持和帮助. 全国光散射学术界同行之间的学术交流, 尤其是全国光散射学术会议上同仁的聚会使作者受益匪浅. 还要感谢历届听课的博士、硕士研究生, 他们给本课程的教学提出了许多宝贵的意见和建议. 最后, 感谢中国科学院科学出版基金对本书的资助.

主要符号表

$a_1 a_2 a_3$	晶格基矢	\hbar	$\hbar = h/(2\pi)$
a^+	电子产生算符	H_c	临界磁场
a	电子湮没算符	I	光强
a_q^+	声子产生算符	J	电流密度
a_q	声子湮没算符	k_B	玻尔兹曼常量
A	矢量矢	K	温度
A	面积	K	劲度系数, 跃迁矩阵
a_u	玻尔半径	k	光子波矢
$b_1 b_2 b_3$	倒格子基矢	l, L	长度
B	磁感应强度	m_0	静止质量
B	体弹性模量	m	质量, 电子质量
C	电容, 热容, 弹性常量	m^*	有效质量
C_n	n 度旋转轴	M	原子(离子)质量
	比热容, 真空中光速	M	磁化强度
c	对比度, 刚度系数, 晶格常量, 弹性常量	N	原子数
	扩散系数	n	单位矢量
D	扩散系数	n^+	粒子数产生算符
d	晶面间距, 颗粒线度	n	粒子数湮没算符, 杂质浓度, 电子浓度, 载流子浓度, 折射 率, 玻色-爱因斯坦因子
e	电子电荷, 应变		
e	波偏振矢量	N_0	阿伏伽德罗常量
E	电场强度	P	功率, 压力, 跃迁概率
E	能量	P	电极化强度
f	力常数, 焦距	p	空穴浓度
F	力	p	动量, 偶极矩
F	自由能, 对称正规函数	P_{mm}	跃迁矩阵元
g	声子态密度	Q	正则坐标
G_n	倒格矢	Q	电子波矢, 中子波矢
h	普朗克常量		

G	吉布斯自由能, 增强因子	q	声子波矢
H	磁场强度	r	位矢
\hat{H}	哈密顿算符	r	距离
r_e	经典电子半径	ε	介电常量
R	反射率	ε_0	真空介电常量
S	熵, 散射算符	κ	消光系数
s	自旋	λ	波长
t	时间	μ_0	真空导磁率
T	温度	μ	导磁率, 折合质量
T_c	临界温度	μ_B	玻尔磁子
U	内能	ν	线频率
V	体积	θ	散射角, 倾角
u	位移	ξ	相干长度
V_u	原胞体积	ρ	退偏振度, 电荷密度
v	速度	σ	散射截面
W	分子能量	τ	弛豫时间
Y	杨氏模量	φ	波函数
Z	原子序数	Φ	磁通量子, 分子波函数
α	分子极化率, 吸收系数	ψ	原子波函数
α_{ij}	分子极化率张量	χ	电极化率
β	各向异性系数, 第一超极化率, 扩展系数	Ω	立体角, 声子角频率
γ	第二超极化率, 格林艾森 系数, 等压/等容(C_p/C_V)比值	ω	角频率
		ω_{LO}	纵向光学声子角频率
		ω_{TO}	横向光学声子角频率
		ω_{LA}	纵向声学声子角频率
Γ	线宽	ω_{TA}	横向声学声子角频率

目 录

前言

主要符号表

第 1 章 绪论	1
1.1 光散射技术和研究的历史发展	1
1.2 光散射的分类	6
1.2.1 光散射公式	6
1.2.2 反射, 折射和散射	6
1.2.3 光散射的分类	7
1.3 瑞利散射, 米散射和动态光散射	8
1.3.1 瑞利散射	8
1.3.2 米散射	9
1.3.3 动态光散射	9
1.4 布里渊散射	9
1.5 拉曼散射	11
1.6 汤姆孙散射	12
1.7 康普顿散射	14
1.8 光散射技术的应用	15
参考文献	17
第 2 章 光散射理论	20
2.1 光散射截面	20
2.1.1 光散射截面	20
2.1.2 微分散射截面	21
2.1.3 原子散射截面	22
2.1.4 斯托克斯和反斯托克斯散射截面关系	25
2.1.5 原子散射截面与入射频率的关系	26
2.2 光散射频谱-斯托克斯和反斯托克斯频区	28
2.2.1 电磁辐射谱	28
2.2.2 光散射谱的分布	29
2.2.3 光散射频谱范围和能量单位的转换关系	29
2.2.4 斯托克斯和反斯托克斯频区	30

2.3	光散射谱研究的布里渊区范围和频谱间隙	31
2.3.1	光散射研究的布里渊区范围	31
2.3.2	光散射谱的频谱间隙	32
2.4	光散射谱的基本参量和偏振特性	33
2.4.1	光散射谱的基本参量	33
2.4.2	光散射谱的偏振特性和退偏度	34
2.5	光散射, 中子散射和 X 射线散射比较	36
2.6	光散射的经典理论	37
2.6.1	电子的极化	38
2.6.2	介质的极化	38
2.6.3	分子极化的经典光散射	40
2.7	光散射的量子理论	41
2.7.1	原子的辐射和吸收	42
2.7.2	原子和辐射场的相互作用	43
2.7.3	电子在辐射场中的相互作用—— A^2 和 $\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}$ 项对光散射的贡献	44
2.7.4	单电子原子跃迁概率	46
2.7.5	感应辐射跃迁和多电子跃迁	48
2.7.6	电磁场的量子化和矢量势 \mathbf{A} 的驻波、行波表示	50
2.7.7	散射算符(散射矩阵)	55
2.7.8	瑞利散射的跃迁概率和散射图形规则	56
2.7.9	拉曼散射的量子理论和图形规则	60
2.8	多声子光散射理论	64
2.8.1	纳米晶中的光学声子	65
2.8.2	纳米晶多声子拉曼散射理论	68
2.8.3	CdSe, PbS 纳米晶多声子拉曼光谱	70
	参考文献	73
第 3 章	分子对称性和光散射选择定则	75
3.1	点群和空间群	75
3.1.1	群的基本概念	75
3.1.2	点群的对称操作	76
3.1.3	对称操作之间的关系	78
3.1.4	空间群	80
3.2	点群的分类和所属点群分子	80
3.2.1	C_1 , C_s 和 C_i 非轴向群	80
3.2.2	C_n , C_{nh} , C_{nv} 群	81

3.2.3	D_n , D_{nh} , D_{nd} 群	82
3.2.4	$C_{\infty v}$ 和 $D_{\infty h}$ 线性群	83
3.2.5	S_n 群	83
3.2.6	T , T_d 和 T_h 群	84
3.2.7	O_h 和 O 群	85
3.2.8	I 和 I_h 群	85
3.2.9	所属点群的分子表列	86
3.3	点群符号表示和对称操作矩阵表示	88
3.3.1	点群符号的熊夫利表示和国际表示	88
3.3.2	点群对称操作作用在分子局部原子上的矩阵表示	89
3.3.3	点群对称操作作用在分子所有原子上的矩阵表示	91
3.4	群的可约不可约表示和直积表示	95
3.4.1	群对称类型的表示法(贝特和马利肯表示法)	95
3.4.2	马利肯-贝特表示之间的对应关系	95
3.4.3	群对称类型(一维至多维)不可约表示和正则振动模	96
3.4.4	不可约表示正则振动模的振动组态实例	97
3.4.5	群的可约和不可约表示的矩阵形式	99
3.4.6	群不可约表示的基本性质和方法	100
3.4.7	群的特征标和四个区域的含义	102
3.4.8	群的直积表示和操作	104
3.5	简正振动及其正则模的求解	106
3.5.1	简正振动方程	106
3.5.2	简正振动正则模的求解	107
3.5.3	正则模的求解实例	108
3.6	光散射的选择定则	113
3.6.1	单电子原子的跃迁	113
3.6.2	拉曼光谱和红外光谱的选择定则	115
3.6.3	一级振动拉曼光谱的选择定则	116
3.6.4	二级和高级振动拉曼光谱的选择定则	116
3.6.5	分子转动拉曼光谱的选择定则	117
	参考文献	118
第 4 章	瑞利散射, 米散射和动态米散射	120
4.1	瑞利散射截面	120
4.1.1	球形粒子的瑞利散射截面	120
4.1.2	单个分子的瑞利散射截面	122

4.1.3	双原子分子的瑞利散射	123
4.2	共振瑞利散射	126
4.3	超瑞利散射	127
4.3.1	超瑞利散射分类	127
4.3.2	时间分辨飞秒超瑞利散射	129
4.3.3	玻色-爱因斯坦凝聚的超辐射瑞利散射	130
4.4	受激瑞利散射	132
4.5	米散射理论	134
4.5.1	单粒子的米散射	134
4.5.2	任意形状粒子的米散射	137
4.5.3	球形粒子分布系综米散射光学性质	139
4.6	时间分辨表面波米散射	141
4.7	瑞利散射和米散射的应用实例	144
4.7.1	超声风洞气体团簇的瑞利散射	144
4.7.2	瑞利散射平面多普勒速度仪	145
4.7.3	多波长瑞利-米散射椭圆仪	145
4.8	动态光散射	147
4.8.1	自相关函数	147
4.8.2	光子相关谱仪	149
4.8.3	粒子扩散系数和粒径测定	150
4.8.4	电泳光散射	152
4.8.5	动态光散射应用	152
	参考文献	152
第 5 章	布里渊散射	155
5.1	布里渊散射理论	155
5.2	液体和固体的布里渊散射	158
5.2.1	液体介质的布里渊散射	158
5.2.2	几类材料布里渊散射的附加极化	161
5.3	弹性性质和弛豫过程	162
5.3.1	弹性常量和声速	162
5.3.2	弛豫过程的布里渊光谱	164
5.3.3	薄膜的散射几何和体模表面模的波矢速度关系	165
5.4	布里渊散射实验系统	166
5.4.1	单通布里渊散射实验系统	166
5.4.2	法布里-珀罗干涉仪工作原理	167

5.4.3	布里渊散射基本参量(自由谱范围, 对比度, 锐度)和 F-P 镜经验选择	170
5.5	多通和串接布里渊谱仪	172
5.5.1	布里渊光谱仪分类	172
5.5.2	多通串接布里渊谱仪	172
5.5.3	磁性膜时间-空间分辨布里渊光谱仪系统	174
5.6	共振布里渊散射	176
5.7	受激布里渊散射	177
5.7.1	受激布里渊散射压力波	177
5.7.2	液体受激布里渊散射	178
5.7.3	几类材料的受激布里渊散射性质	179
5.7.4	光纤受激布里渊散射	180
5.7.5	受激布里渊散射的应用	181
5.8	相干瑞利-布里渊散射	184
	参考文献	188
第 6 章	拉曼散射	190
6.1	原子分子基团振动模和晶格振动模	190
6.1.1	碳氢原子分子振动模	190
6.1.2	基团振动模	191
6.1.3	气体的拉曼频率	192
6.1.4	有机化合物拉曼振动模	193
6.1.5	晶格振动模	194
6.1.6	拉曼光谱和红外光谱的比较	195
6.2	拉曼张量	196
6.2.1	拉曼张量表示	196
6.2.2	拉曼模张量表示和多晶粉末材料积分拉曼强度计算	199
6.2.3	七个晶系的拉曼张量和二级极化率	201
6.2.4	如何运用拉曼张量确定晶体正则振动模	203
6.3	一级和二级拉曼散射	205
6.3.1	一级拉曼散射图形规则	205
6.3.2	二级拉曼散射线型谱和连续谱	206
6.3.3	二级拉曼谱的色散关系和态密度	208
6.3.4	如何区分一级和二级拉曼谱	209
6.4	自发拉曼散射	210
6.5	傅里叶变换拉曼散射	211
6.5.1	傅里叶变换基本原理	211

6.5.2	干涉仪及其工作原理	212
6.5.3	单通傅里叶变换拉曼光谱仪	214
6.5.4	多通道傅里叶变换拉曼光谱仪	215
6.6	共振拉曼散射和紫外共振拉曼散射	216
6.6.1	共振拉曼散射原理	216
6.6.2	共振拉曼和瞬态共振拉曼光谱	218
6.6.3	紫外和紫外共振拉曼光谱	219
6.7	共焦拉曼成像和近场光学拉曼光谱	221
6.7.1	共焦成像拉曼光谱	221
6.7.2	近场光学拉曼光谱——工作模式和应用	222
6.8	黄昆方程和 LST 关系	225
6.9	极化声子拉曼散射和负折射率极化声子色散	227
6.9.1	不同晶系的极化声子色散特性	228
6.9.2	GaP 和 ZnO 的极化声子散射	228
6.9.3	SrTiO ₃ 同位素替代的极化声子谱	229
6.9.4	负折射率极化声子色散	230
6.10	声子相互作用的方诺效应和费米共振	230
6.10.1	AlPO ₄ 声子的费米共振	231
6.10.2	BaTiO ₃ , SrTiO ₃ 声子的方诺效应	231
6.10.3	压力下同位素替代的声子费米共振	231
6.10.4	库仑修正的方诺共振	232
	参考文献	233
第 7 章	光散射光源、检测装置和测量技术	237
7.1	激光器谐振腔几何和场模组态	237
7.1.1	受激辐射关系	237
7.1.2	谱线宽度	239
7.1.3	场模组态	241
7.1.4	谐振腔几何组态	243
7.2	气体、液体和固体激光器	244
7.2.1	气体离子和金属蒸气激光器	244
7.2.2	固体激光器	250
7.2.3	液体激光器——染料激光器和染料	253
7.3	特殊激光器	255
7.3.1	自由电子激光器	255
7.3.2	自旋反转拉曼激光器	257

7.3.3 色心(F 心)激光器	258
7.4 光栅和陷波滤波器	259
7.4.1 光栅单色仪	259
7.4.2 陷波滤波器	260
7.5 单通道光电倍增管和多通道光电转换器件	262
7.5.1 光电倍增管	262
7.5.2 多通道光电转换器件(SIT, PDA, CID, CCD)	262
7.6 光散射组态和压力温度下散射谱测量	266
7.6.1 光散射的组态和波矢关系	266
7.6.2 压力下光散射谱的测量	267
7.6.3 高低温下光散射谱测量	268
参考文献	269
第 8 章 超快过程和非线性拉曼散射	272
8.1 激光脉冲超快过程	272
8.1.1 超快过程的历史发展	272
8.1.2 超快过程的重要技术——脉冲调 Q 锁模和压缩	274
8.1.3 超快过程的应用	276
8.2 非线性(相干)拉曼散射	277
8.2.1 光学非线性过程	277
8.2.2 非线性(相干)拉曼散射过程和分类	278
8.3 纳秒, 皮秒时间分辨拉曼光谱	279
8.3.1 纳秒时间分辨拉曼光谱	280
8.3.2 皮秒时间分辨拉曼光谱	281
8.4 飞秒时域泵浦-探测光谱学	283
8.4.1 掺钛蓝宝石飞秒激发光源	283
8.4.2 泵浦-探测瞬态光谱	284
8.4.3 时间分辨瞬态光栅光谱	285
8.4.4 泵浦-相干反斯托克斯时间分辨拉曼光谱	287
8.5 受激拉曼散射	289
8.5.1 受激拉曼散射基本理论	289
8.5.2 受激拉曼散射(SRS)的贝塞尔束泵浦	290
8.5.3 受激拉曼效应的拉曼介质	294
8.5.4 受激拉曼增益光谱和受激拉曼损失光谱	296
8.5.5 飞秒受激拉曼增益	297
8.5.6 光声拉曼光谱	299

8.6	超拉曼散射	300
8.6.1	超拉曼散射的原理	300
8.6.2	三光子激发超拉曼散射	302
8.7	相干反斯托克斯拉曼散射	303
8.7.1	相干反斯托克斯拉曼散射(CARS)	304
8.7.2	相干反斯托克斯椭圆(CARE)	306
8.7.3	ASTERISK 相干拉曼技术	307
8.7.4	拉曼感应克尔效应光谱(RIKES)	308
8.7.5	光学外差拉曼感应克尔效应光谱(OHD-RIKES)	309
8.8	相干反斯托克斯拉曼散射(CARS)显微镜	310
8.8.1	CARS 显微镜的模式	311
8.8.2	CARS 显微镜的基本理论	312
8.8.3	CARS 显微镜的工作原理	313
8.8.4	时间分辨 CARS 显微镜(T-CARS)	314
	参考文献	317
第 9 章	相变和声子特性	322
9.1	相变研究的历史和分类	322
9.2	相变的级数和序参量	325
9.2.1	一级相变	325
9.2.2	二级相变	326
9.2.3	高级相变	326
9.2.4	相变序参量	326
9.3	热释电, 压电, 铁电, 反铁电, 铁畸, 反铁畸, 本征和非本征铁电	327
9.3.1	热释电	327
9.3.2	压电	328
9.3.3	铁电和反铁电	328
9.3.4	铁畸和反铁畸	330
9.3.5	本征和非本征铁电	330
9.4	朗道相变理论	330
9.4.1	相变和对称性	330
9.4.2	相变序参量	330
9.4.3	朗道二级相变理论	331
9.5	位移型相变	332
9.5.1	软模相变宏观理论	332
9.5.2	软模相变微观理论	335

9.5.3	位移型相变实例	337
9.6	有序-无序相变	339
9.7	铈酸锂和钽酸锂的混合型相变	341
9.8	准弹性散射和中心峰	344
9.9	无公度体系元激发和热力学理论	346
9.9.1	无公度元激发——振幅子和相位子	346
9.9.2	无公度相变热力学理论和孤立子模型	347
9.9.3	位移型无公度体系元激发的位移型特性	349
9.9.4	有序-无序无公度体系的应变-序参量相互作用	350
9.10	铈酸钡钠晶体无公度相变的布里渊散射	351
9.11	量子顺电体的布里渊散射	353
9.12	低原子序数材料压力相变的拉曼散射	354
	参考文献	356
第 10 章	高温超导体的结构和声子特性	359
10.1	高温超导的发展及其应用	359
10.2	超导材料的基本参量和效应	364
10.2.1	零电阻和迈斯纳效应	364
10.2.2	第一类和第二类超导体	364
10.2.3	超导能隙	365
10.2.4	伦敦方程, 相干长度和穿透深度	365
10.2.5	超导体的同位素效应	367
10.3	高温超导体的结构特性和振动谱计算	369
10.3.1	高温超导体的晶格结构	369
10.3.2	高温超导体的振动对称性	375
10.3.3	高温超导体的晶格振动和拉曼谱计算	376
10.4	YBaCuO 超导体的拉曼光谱和相关特性	376
10.4.1	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 的拉曼散射	376
10.4.2	声子频率和氧浓度、压力关系	377
10.4.3	掺杂电荷再分布和相干峰的载流子密度效应	378
10.5	高温超导体的结构相变和无公度特性	380
10.5.1	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 超导体的结构相变	381
10.5.2	Bi 系和 Hg 系超导体的结构相变	383
10.5.3	BiSrCaCuO 超导体的无公度结构	383
10.6	高温超导体的能隙, 声子自能和声子反常效应	383
10.6.1	YBaCuO 能隙, 声子自能和声子反常特性	384

10.6.2	BiSrCaCuO 超导体的极化拉曼光谱	386
10.6.3	BiSrCaCuO 声子自能和声子反常	387
10.7	电子拉曼散射和双磁振子拉曼散射	391
10.7.1	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 超导体电子拉曼散射、能隙和方诺效应	391
10.7.2	Bi 系铜氧化物超导体的电子拉曼散射和双磁振子拉曼散射	393
10.7.3	TlBaCaCuO 超导体的电子拉曼光谱和能隙	395
10.7.4	Hg 系高温超导体的电子拉曼散射、声子相互作用和压力效应	397
10.8	新型的不含铜超导体的结构和声子特性	401
10.8.1	C ₃₆ 超导体	401
10.8.2	WO ₃ 不含铜氧化物的超导体	402
10.8.3	钙钛矿型 MgCNi ₃ 超导体	403
10.8.4	MgB ₂ 超导体	403
	参考文献	406
第 11 章	半导体材料的光散射	411
11.1	半导体晶体的拉曼光谱	411
11.1.1	单晶硅和多晶硅膜的拉曼光谱	411
11.1.2	单晶硅和 GaAs 的色散曲线	412
11.1.3	GaN 掺杂半导体的拉曼光谱	413
11.1.4	合金半导体振动谱和异质结界面振动拉曼谱	414
11.2	自由载流子运动方程及其浓度的拉曼研究	416
11.2.1	自由载流子运动方程	416
11.2.2	拉曼光谱测量载流子浓度	417
11.3	纳米结构半导体的拉曼散射	418
11.3.1	Ge 纳米晶的拉曼光谱	418
11.3.2	Si 纳米线的光学声子限制效应	420
11.3.3	Si 纳米晶的声学声子限制效应	422
11.3.4	GaAs 纳米线的拉曼光谱	424
11.4	半导体-金属界面声子的拉曼光谱	424
11.5	纳米结构自旋反转拉曼散射和声学声子拉曼散射	427
11.6	半导体微腔的光散射	431
11.6.1	半导体微腔的拉曼散射	431
11.6.2	半导体微腔的共振瑞利散射(MCRRS)	432
11.7	半导体超晶格和量子阱的拉曼散射	435
11.7.1	Ge _x /Si _{1-x} 应变层超晶格拉曼散射	436
11.7.2	ZnSe/ZnS _x Se _{1-x} 应变层超晶格的拉曼散射	439

11.7.3	InSb/ $\text{In}_{1-x}\text{Al}_x\text{Sb}$ 超晶格的共振拉曼散射	442
	参考文献	445
第 12 章	表面增强拉曼光谱学	450
12.1	表面增强拉曼散射概况	450
12.1.1	发展简史	450
12.1.2	SERS 和常规拉曼散射的比较	451
12.1.3	SERS 的吸附分子和衬底	452
12.1.4	SERS 的理论研究	453
12.2	SERS 经典电磁增强	453
12.2.1	单粒子共振模型	455
12.2.2	双粒子相互作用模型	458
12.2.3	集体共振模型	459
12.3	SERS 的电荷转移化学增强	462
12.3.1	电荷注入金属和从金属抽出	463
12.3.2	光子驱动共振电荷转移	464
12.3.3	光滑表面的化学增强	466
12.4	表面增强拉曼效应的活性衬底和测量技术	467
12.4.1	SERS 活性衬底系统	467
12.4.2	SERS 测量技术	468
12.5	单分子和单纳米粒子表面增强拉曼散射和巨增强理论	470
12.5.1	单分子和单纳米粒子表面增强拉曼光谱	470
12.5.2	单分子表面增强拉曼散射理论	473
12.5.3	单分子吸附在金属粒子集聚体的巨增强理论	474
12.6	针尖增强近场拉曼散射	479
12.6.1	针尖增强拉曼散射原理和针尖局域场增强	479
12.6.2	针尖增强拉曼技术	480
12.6.3	针尖增强拉曼技术的针尖制备	481
12.6.4	胸腺嘧啶针尖增强拉曼散射	481
	参考文献	483
第 13 章	聚合物和液晶的光散射	488
13.1	聚合物的发展和分类	488
13.2	聚合物振动性质	491
13.2.1	一维聚合物	491
13.2.2	三维聚合物	493
13.2.3	无序聚合物	494

13.3	聚合物的静态和动态光散射	495
13.3.1	静态和动态光散射的基本原理	495
13.3.2	生物聚合物的动态光散射	496
13.4	聚合物薄膜纳米结构的布里渊散射和拉曼散射	499
13.4.1	聚合物纳米薄膜的布里渊散射	499
13.4.2	聚合物膜的时间分辨拉曼光谱	501
13.4.3	聚合物-碳纳米管拉曼光谱	502
13.5	玻璃相变和声子弛豫	503
13.5.1	聚合物薄膜玻璃相变的拉曼光谱	503
13.5.2	玻璃相变和声子弛豫的布里渊光谱	505
13.6	光散射在聚合物其他研究方面的应用	506
13.6.1	分子形态和链结构	506
13.6.2	聚合物的反应机制	506
13.6.3	聚合物的形态效应	507
13.6.4	聚合物的拉伸和挤压效应	508
13.6.5	共聚物成分的拉曼光谱测定	508
13.6.6	其他效应的光散射研究	509
13.7	液晶相分类, 结构和对称性	509
13.7.1	液晶的分类和结构	509
13.7.2	向列型液晶	511
13.7.3	胆甾型液晶	512
13.7.4	近晶型液晶	513
13.7.5	六角相	514
13.7.6	蓝相	515
13.7.7	重入相	516
13.7.8	近晶 A 多型和无公度相	517
13.8	液晶的热力学和光散射理论	518
13.8.1	电光效应	519
13.8.2	红外吸收	519
13.8.3	瑞利散射	519
13.8.4	拉曼散射	519
13.9	液晶取向序的拉曼散射研究	520
13.9.1	液晶的取向序	520
13.9.2	液晶取向序的拉曼散射测量	521
13.9.3	拉曼强度和取向序	522

13.10	液晶相变和构象的拉曼光谱	523
13.10.1	8OCB 液晶和二聚液晶相变	523
13.10.2	MBOPDOB 铁电液晶相变和构象变化	525
13.11	液晶聚合物在电场下的弹性光散射和非弹性拉曼散射	529
	参考文献	532
第 14 章	小颗粒、薄膜和一维纳米结构材料的光散射	537
14.1	杂质、缺陷和包裹体的晶格振动	537
14.1.1	局域模	537
14.1.2	质量亏损效应	538
14.1.3	共振模	539
14.1.4	间隙模和带模	539
14.1.5	掺杂的应力效应	540
14.1.6	道森包裹体的拉曼光谱	541
14.1.7	石英包裹体的拉曼光谱	542
14.2	C_{60} 的晶格振动和拉曼光谱	543
14.2.1	碳和石墨的拉曼光谱	543
14.2.2	C_{60} 的晶格振动和声子特性	543
14.2.3	C_{60} 的表面增强拉曼谱	546
14.3	碳纳米管的结构和声子特性	547
14.3.1	碳纳米管类型	547
14.3.2	碳纳米管的拉曼光谱和相关性能	548
14.3.3	硼掺杂碳纳米晶管的拉曼散射	550
14.3.4	碳纳米管的针尖增强拉曼光谱	551
14.4	纳米晶的尺寸效应、应变效应和声子限制效应	552
14.4.1	三维至零维的电子态密度	552
14.4.2	纳米晶的声子限制模型和经验公式	553
14.4.3	TiO_2 的相结构、声子限制效应和相变的尺寸效应	555
14.4.4	CeO_2 纳米晶的不均匀应变效应	559
14.4.5	$PbTiO_3$ 超细纳米晶相变的尺寸效应和铁电性弱化	561
14.5	薄膜的尺寸、应力和电场效应	562
14.5.1	$PbTiO_3$ 膜的铁电弱化、声子硬化和应力效应	562
14.5.2	KNO_3 膜的铁电相的有限尺寸效应	566
14.5.3	$SrTiO_3$ 薄膜一级拉曼散射的应变效应和软模硬化的电场效应	569
14.6	磁性膜多层膜和铁磁线阵列布里渊散射	572
14.6.1	磁性薄膜中静磁体模、表面模和自旋波的色散	572

14.6.2	磁性膜多层膜的布里渊光谱	575
14.6.3	铁磁线阵列自旋波激发布里渊光谱	577
14.7	一维纳米线、纳米管、纳米棒的声子和光谱学特性	580
14.7.1	SnO ₂ 纳米线的拉曼声子谱和光致发光谱	580
14.7.2	PbTiO ₃ 纳米棒的结构和声子软模特性	582
14.7.3	BN 和 C 掺杂 BN 纳米管的拉曼光谱和时间分辨发光光谱	584
	参考文献	586
	习题和思考题	593
	附录	597
附录 A	点群(包括晶体的 32 个点群)不可约表示的特征标表	597
附录 B	C ₆₀ , 手性碳纳米管, 非手性靠背椅(n, m)和非手性锯齿型($n, 0$)碳 纳米管点群的特征标表	613
附录 C	材料的弹性常量	614
附录 D	材料的顺度系数和刚度系数及其变换关系	616
附录 E	材料的压电应变常数和压电应力常数	622
附录 F	当前拉曼光谱仪和激光弹性光散射仪	625
附录 G	铁电、反铁电材料及其居里温度	628
附录 H	无公度相材料	634
附录 I	超导材料的相干长度(L), 穿透深度(λ_L), 成对特征温度(T_p), 相有序 温度(T_θ), 相变居里温度(T_c)	635
附录 J	锗硅砷化镓半导体基本参量	637
附录 K	四面体型和闪锌矿型半导体的有关物理参量	638

第 1 章 绪 论

1.1 光散射技术和研究的历史发展

光的散射是自然界中常见的物理现象. 晴朗的天空呈现蓝色, 云层呈现银白色, 雷雨刚过天空出现五彩缤纷的彩虹以及人们在饱览大峡谷风光时, 清晨与傍晚看到阳光的橙红色, 这些都是和光散射有关的自然现象.

光散射现象的观测研究可以追溯到 16 世纪初叶. 意大利文艺复兴时期的艺术家、工程师、音乐家和科学家达芬奇(L. da Vinci)预言, 天空的蓝色是由空气微粒对光的散射引起的. 丁铎尔(Tyndall)发现当自然光照射在具有悬浮粒子的液体上时, 与入射光呈 90° 方向的散射光略带蓝色, 呈现偏振特性, 这就是著名的丁铎尔效应^[1]. 丁铎尔的研究指出大气中尘埃粒子对太阳光产生散射. 1899 年, 英国的瑞利(Rayleigh)研究了空气中的微粒对太阳光的散射^[2], 发现当微粒线度比太阳光的波长小得多时, 散射光的强度与入射光波长的四次方呈反比关系. 这就是著名的瑞利散射公式. 由此可知, 波长短的蓝光散射较强, 从而解释了晴朗的天空为什么呈现蓝色. 瑞利因发现惰性气体氦以及对一些气体密度研究上取得的成就获得了 1904 年诺贝尔物理学奖. 1908 年, 英国的米(Mie)研究了微粒的光散射, 发现当微粒尺度与入射光波长相当或者较大时, 散射光的强度与散射角度有关, 而与入射光的波长没有依赖关系^[3]. 米散射理论解释了天空的云朵为什么呈现白色. 云朵是由尺度与太阳光的波长差不多的水珠构成的, 这些水珠对太阳光产生了米散射, 散射光的颜色和太阳光一样呈白色. 1869 年, 爱尔兰的安裘斯(Andrews)发现当均匀流体介质的温度达到临界点时, 由该介质散射的散射光呈现不透明的乳白色, 称为临界乳光^[4]. 英国的汤姆孙(Thomson)研究指出, 入射平面电磁波的电场引起自由电子振荡, 加速了的电荷产生偶极辐射引起了散射, 被称为汤姆孙散射^[5]. 汤姆孙因通过气体导电理论和实验研究发现了电子而获得 1906 年诺贝尔物理学奖. 1908 年, 波兰的斯莫卢霍夫斯基(Smoluchowski)研究了均匀流体系统的光散射, 发现由于分子的热运动, 均匀介质内部的密度发生变化, 密度在临界点附近的强烈起伏使得散射光增强, 这就是光散射的临界乳光现象^[6]. 1910 年, 爱因斯坦(Einstein)从实验和理论上研究了流体介质体系的热起伏, 指出介质均匀性受密度起伏的扰动, 密度起伏的振幅在临界点大大增强. 这是由于体系达到临界点时体模量趋于零的缘故^[7]. 爱因斯坦在理论和实验上证实了光散射起伏、入射光子

和散射光子三者之间的动量守恒关系. 20 世纪一二十年代, 法国的布里渊(Brillouin)研究与声波有关密度起伏的光散射^[8], 入射光与介质分子相互作用引起了声波的多普勒频移, 在入射光频率的两边出现对称的散射光边带, 被称为布里渊散射. 1922 年, 美国的康普顿(Compton)研究发现, 一束高能入射光和电子产生的散射后出现一个能量较低的散射光子, 同时发射了一个反冲电子, 这就是康普顿散射^[9]. 康普顿因发现单个 X 射线光子和反冲电子可以在同一时刻出现这一效应, 获得了 1927 年诺贝尔物理学奖. 1923 年, 奥地利的斯梅克尔(Smekal)等运用玻尔理论研究具有两个量子化能级系统的光散射, 预言在入射光频率两边出现边带, 存在频移^[10]. 1930 年, 格罗斯(Gross)首次在液体介质中观察到了布里渊散射对, 在液体和固体介质中出现多普勒频移, 证实了布里渊散射理论^[11]. 在俄国早期文献中将这样的布里渊对称为曼德尔斯塔-布里渊对. 1928 年, 印度的拉曼(Raman)在苯等液体中发现在入射光频率的两边出现呈对称式分布的明锐谱线, 这是属于一种新的辐射, 称为拉曼散射^[12]. 拉曼因发现这一新的辐射和所取得许多光散射研究成果而获得了 1930 年诺贝尔物理学奖. 同年, 俄国的兰茨堡格(Landsberg)和曼德尔斯塔(Mandelstam)在石英晶体中发现了类似的现象, 他们称之为“并合散射”^[13]. 法国的罗卡特(Rocard)^[14] 和卡本斯(Cabannes)^[15]以及美国的伍德(Wood)等^[16]分别证实了拉曼的观察研究的结果. 20 世纪 30 年代我国的吴大猷等开展了原子分子拉曼光谱研究^[17], 出版了我国第一部分子振动光谱专著《多原子分子振动光谱和结构》^[18]. 1934 年, 普拉坎克(Placzek)比较详尽地评述了拉曼效应, 对振动拉曼效应进行了较系统的总结^[19]. 20 世纪三十至五十年代末, 光散射研究处于一个低潮时期. 主要原因来自激发光源太弱的问题. 尽管 1940 年第一个商用双单色仪已经用到光谱仪中, 但是由于使用的激发光源大都为水银弧灯、碳弧灯, 其功率密度低, 激发的散射光信号非常弱, 人们难以观测研究较弱的光散射讯号, 更谈不上观测研究高阶、非线性光散射效应. 值得指出 20 世纪四五十年代, 英国的玻恩(Born)和我国的黄昆出版了重要的著作《晶格动力学理论》, 这一专著对此后国内外光散射研究产生了重大的影响^[20].

1960 年, 麦曼(Maiman)制成了红宝石激光器^[21], 光散射的研究发展进入了全新的阶段. 由于激光器的单色性好、方向性强、功率密度高, 用它作为激发光源, 其激发效率大大提高. 1962 年, 珀托(Porto)和伍德(Wood)报道运用脉冲红宝石激光器作为拉曼光谱的激发光源^[22]. 同年, 伍德等人报道了高阶极化率有关的受激散射过程, 他们观测研究了场强的高阶项引起的非线性光散射效应^[23]. 近红外半导体激光具有强的边带抑制本领, 优良的模稳定性, 强的抑制荧光能力, 及其寿命长功耗小体积小等特点, 与钕掺杂钒酸钇(Nd:YVO₄)等固体激光器以及小型小功率空冷气体激光器等均适合用作小型激光拉曼光谱仪的激发光源. 飞秒时域的钛宝石激光器适合于超快过程中非线性(相干)拉曼散射的激发光源. 连续波激光

用作自发(线性)光散射谱仪的激发光源. 连续波输出 He-Cd 激光器的 325 nm 紫外线激发实现紫外拉曼散射. 连续波 Ar 离子激光泵浦染料激光器, 在较宽的频谱范围实现共振拉曼散射, 氙离子激光线 488 nm 和 514.5 nm 经倍频后输出 244 nm 和 257 nm 的紫外线可以实现紫外拉曼散射和紫外共振拉曼散射, 增强散射截面, 抑制荧光. 脉冲激光器为非线性光散射提供强有力的激发光源.

色散和光电转换系统的进展, 提高了光谱仪的检测水平. 高质量的全息光栅大幅度提高了色散本领和抑制杂散光能力. 单通道的光电倍增管(PMT)具备分辨率高灵敏度高的优点. 为提高检测速度和灵敏度, 改善信噪比, 发展了光学多通道分析器(OMA)系统. 从单通道的光电倍增管发展多通道光电转换器件经历了硅增强靶, 光电二极管阵列, 电荷注入器件, 以及电荷耦合器件(CCD)的发展过程. 1970年, 美国贝尔实验室的博伊尔(Boyle)和史密斯(Smith)研制了首个 CCD 器件^[24], 17年后的 1987年, CCD 作为光电检测器开始应用到了光谱仪上^[25]. CCD 用于光谱仪的光电转换装置大大提高了信噪比和光电转换效率, 检测灵敏度提高了约两个数量级, 大大缩短了散射谱测量时间. 为抑制瑞利线, 一种体积小的全息布拉格衍射滤波器用于拉曼光谱仪系统^[26]. 这种被称为陷波(Notch)滤波器的装置具有窄的带宽, 平滑的滤波边沿. 它配合单色仪(无需双单色仪), 采用一级陷波滤波器能滤去 100 波数以下, 两级串接陷波滤波器能滤去 50 甚至 30 波数以下瑞利弹性散射. 配合小型空冷气体氙离子激光器、氦-氖激光器、半导体激光器等能够使拉曼光谱仪实现小型化.

1966年, 出现了微区拉曼光谱技术, 其微区分辨率达到 1~2 μm . 1991年, 点分析的共焦显微镜技术引进了拉曼光谱仪系统. 近年来发展的显微图像技术, 可以在 x - y 平面扫描, 直接记录样品的二维拉曼图像, 从而在较大面积范围(200 μm^2) 获得有关拉曼带信息, 便于快速分析表面区域的成分和微结构. 该项技术将点分析和线扫描分析技术进行有机的结合^[27], 通过调节通光孔径大小改变聚焦深度, 能够对样品进行不同深度层面的共焦测量, 提高了拉曼影像的对比度, 抑制了荧光. 借助计算机技术实现三维成分、微结构测量分析, 从而获得三维立体拉曼信息. 光纤光学, 集成光学, 微光光学与激光二极管的结合, 扩展了拉曼光谱仪的分析能力. 光纤用于拉曼光谱仪, 不仅增强了传输的变通性, 而且特别适用于取样困难的场合, 如高温有毒取样环境的拉曼光谱检测^[28].

1974年, 在银电极上吸附吡啶的拉曼散射中发现了表面增强拉曼效应^[29], 后来实验发现在许多表面活性衬底上吸附分子构成的体系存在拉曼增强效应. 单分子层的拉曼散射截面比大块分子的提高了 $10^4\sim 10^6$ 数量级, 由此形成一个活跃的表面科学研究领域——表面增强拉曼光谱学(SERS). 20世纪 90年代以来, SERS 研究取得了重要的进展, 发现单分子和单纳米粒子的巨表面增强拉曼效应, 拉曼增强因子达到了 $10^{14}\sim 10^{15}$ 数量级^[30,31]; 拉曼光谱仪和扫描探针显微术(STM)、原

子力显微镜(AFM)以及近场光学显微镜(SNOM)结合,发展了针尖增强拉曼光谱学(TERS)^[32].与此同时,提出了新的模型研究单分子吸附在金属粒子集聚体的巨增强效应^[33].在经典电磁增强和电荷转移化学增强基础上,寻求新的理论解释.

自布里渊开展各向同性物体声学声子激发和密度起伏的光散射理论研究以来,研究颗粒在单色相干激光作用下散射强度随时间变化关系的动态光散射(也称准弹性光散射)获得了发展.液体的动态光散射的重要实验结果相继出现^[34].然而和拉曼散射相类似,直到激光器以及光电倍增管出现提供强的激发光源和光电转换本领后,动态光散射研究发展才更上新的台阶.有关凝胶、膜囊、胶态分散体等的动态光散射研究获得重要的结果^[34].1964年,光子关联谱仪的出现对化学、生物、医学、物理、材料和环境科学等学科领域的动态光散射研究提供了强有力的实验技术^[35,36].1989年,交叉关联技术的出现解决了抑制浓度较高的体系出现的多重散射问题^[37,38],1997年,提出了三维交叉关联技术(3D-SLS),适用于研究混浊样品的静态光散射,测定强散射样品的微分散射截面^[39].此后的静态和动态光散射得到了蓬勃发展.

布里渊散射谱仪的心脏是法布里-珀罗(F-P)干涉仪.布里渊光谱仪经历了几个重要的发展阶段:初期通过调节气压使F-P干涉仪镜进行扫描,获得一定自由谱范围的布里渊谱.1963年出现了第一个气压扫描型F-P干涉仪^[40].然后出现了压电扫描型,通过改变加在F-P干涉仪的一个可动镜上压电元件(锆钛酸铅PZT压电陶瓷)的电压,将线性的锯齿波电压转换成机械能实现可动镜扫描.为提高对比度,从单通F-P干涉仪发展成多通(例如三通,五通,七通,乃至九通)型布里渊光谱仪.为在测量布里渊谱时抑制高频拉曼谱,采用一个光栅或者干涉滤波器插入F-P干涉仪和出口针孔之间予以解决.继克服由于带通太宽不能将布里渊谱的斯托克斯谱和反斯托克斯散射谱分开的问题,发展了两个F-P干涉仪的串接(tandem)型布里渊谱仪.1980~1981年桑达科克(Sandercock)^[41]、迪尔(Dil)等^[42]研制了压电晶体驱动扫描串接型F-P干涉仪,克服布里渊散射的斯托克斯和反斯托克斯谱的重叠问题,改善锐度,提高灵敏度,适合于低维表面模、界面模、折叠声子模、高阶自旋波激发等测量研究.

拉曼光谱仪经历了一个不断发展的过程:首先出现色散型拉曼光谱仪,然后出现傅里叶变换拉曼光谱仪,强烈地抑制荧光并完成快速测量.共振拉曼光谱仪增强了散射截面,提高了灵敏度,增强荧光抑制本领.紫外拉曼光谱仪在抑制荧光的同时,由于波长短、穿透深度浅,能够获得薄层和表面的信息,成为表面科学研究的重要技术之一.1964年运用迈克耳孙干涉仪记录了近红外激发的拉曼光谱仪^[43],然而,由于激发功率小,一直到1986年,由于掺钕-钇铝石榴石红外激光器的出现和集成芯片计算机的发展,才出现商用的傅里叶变换(FT)拉曼光谱仪^[44].一类不同于以往色散型的FT拉曼光谱仪具有有效快速处理拉曼光谱能力

以及强的荧光抑制本领. 结合超快脉冲技术发展了非线性(相干)光散射技术, 包括相干拉曼光谱技术、受激布里渊散射、受激瑞利散射、时间分辨米散射等技术, 它们的优点是抑制荧光和抗热辐射能力强、信噪比高、相干性好、吸收效率高. 非线性(相干)拉曼光谱仪涉及多种技术, 包括研究瞬态过程的时间分辨拉曼光谱^[45,46]. 即以时域为纳秒($1\text{ns}=10^{-9}\text{s}$), 皮秒($1\text{ps}=10^{-12}\text{s}$), 飞秒($1\text{fs}=10^{-15}\text{s}$)的快速脉冲激发样品, 以另一个快脉冲接收散射信号, 可以研究原子、分子的瞬态动力学过程. 20 世纪末, 时域更小的超快技术, 即阿秒($1\text{as}=10^{-18}\text{s}$)技术直接观察到了电子的瞬态过程. 理论上已经确定有可能出现仄秒($1\text{zs}=10^{-21}\text{s}$)的超快技术. 双光子和三光子过程的超拉曼散射^[47,48], 三光子过程的受激拉曼光谱^[49,50]; 四光子过程的相干反斯托克斯拉曼光谱(CARS)^[51,52]和在 CARS 基础上发展的多光子 CARS 显微镜^[53~55]等相干拉曼散射显示了信号强、方向性好、收集效率高、空间分辨率高等特点, 加上由于反斯托克斯信号频率高于激光激发频率, 即使在荧光背景下尚可以测量 CARS 信号. 它们在细胞生物、生物化学、凝聚相材料等领域的时间分辨和空间分辨的振动动力学研究上显示强的能力. 结合表面拉曼增强技术, 大大提高了空间分辨率, 将超细尺度材料、单分子材料的结构振动特性的研究推向新的阶段. 将近场扫描光学显微镜(SNOM)和拉曼光谱仪结合形成的近场拉曼光谱仪给出超高空间分辨率($\sim 10\text{nm}$), 并具有大的增强因子, 因此将拉曼光谱技术推向超高空间分辨率下研究超细尺度的新阶段^[56~59]. 另外, 2005 年, 大阪大学开发成功激光扫描显微镜“Raman-11”. 它的分辨率达到 200nm, 可以显示细胞的彩色画面, 直接观察活细胞, 检测化合物半导体成膜过程中的偏离特性等^[60].

光散射的研究工作在国内外相当活跃. 第一届国际光散射会议于 1969 年在加拿大渥太华召开. 从 1970 年第二届开始决定每两年举行一次国际会议, 会议名称改为国际拉曼光谱会议. 1969~2006 年共召开了 20 届会议. 表 1-1-1 列出了届历国际拉曼光谱会议的时间和地点. 自 1981 年开始, 国内每两年举行一次全国光散射会议, 两次大会间的年份召开小型专题光散射会议, 至 2005 年已举办了 13 届全国光散射会议.

表 1-1-1 国际拉曼光谱会议

序号	时间	地点	序号	时间	地点
1	1969	Ottawa, Canada	7	1980	Ottawa, Canada
2	1970	Oxford, UK	8	1982	Bordeaux, France
3	1972	Reims, France	9	1984	Tokyo, Japan
4	1974	Brunswick, Maine, USA	10	1986	Eugene, Oregon, USA
5	1976	Greiburg, Germany	11	1988	London, UK
6	1978	Bangalore, India	12	1990	Columbia, South Carolina, USA

续表

序号	时间	地点	序号	时间	地点
13	1992	Wurzburg, Germany	17	2000	Beijing, China
14	1994	HongKong & Guangzhou, China	18	2002	Budapest, Hungary
15	1996	Pittsburgh, USA	19	2004	Golden Coast, Australia
16	1998	Cape Town, South Africa	20	2006	Yokohama, Japan

1.2 光散射的分类

1.2.1 光散射公式

当一束光照射在物体上, 物质内的带电粒子, 电子和质子在入射电磁波作用下产生振荡. 受到电磁波加速的电荷又在各个方向辐射电磁波. 这一过程称为“次级辐射”. 我们可以用一个简单的公式来描述光的散射过程

$$\text{散射} = \text{激发} + \text{再辐射} \quad (1.2.1)$$

这里受到光照物质的再辐射就是光散射. 受到激发的电荷除了通过再辐射辐射电磁能以外, 还会将一部分入射的电磁能转变成其他形式的能量, 比如转变成热能, 这是和散射相关的吸收过程.

标准温度和压力下的气体分子间的平均间距为几十埃, 固体、液体的分子间距在几埃或者十几埃量级. 它们的平均间距比可见光的波长(几千埃)小若干数量级. 从光波尺度衡量, 固体液体和许多气体属于连续的不均匀的稠密介质. 入射电磁波受这样的体系的散射是与其微观不均匀性有关的. 在上述体系中分子除了受到入射场的作用外, 还受到周围其他分子产生的二次场的作用, 该二次场是和作用在分子上的入射场有关. 所以实际上我们面临的是要解分子间相互关联的一个电磁多体散射问题. 理论上常采用平均场替代多体形成的复杂场作用, 解多体散射问题.

1.2.2 反射, 折射和散射

西尔弗曼(Silverman)^[61]在他的著作《波与粒子》中描述光散射在光学中的重要性时这样写道: “物理光学的每个方面实际上是光散射的一个例子.” 光学中许多物理现象属于光散射范畴. 狭缝光栅的衍射、粗糙表面的漫反射、光滑表面或界面的反射、折射等都是所属之列. 这里我们简要地讨论光学表面的反射、折射和光散射之间的关系.

当一束入射光照射在透明介质上时, 被照射的分子附近的场使这个分子感生一个振荡偶极矩, 它的振荡引起了次级偶极辐射. 在介质外面次级波的叠加产生

了反射波；在介质里面这些次级波互相叠加，同时也叠加在入射波上产生了折射波。折射波的传播速度具有 $v=c/n$ 的关系，其中 c 是真空中光速， n 是介质的折射率。折射率和分子极化率以及单位体积中的分子数有关。由此可见，由折射率 n 描述的光的折射是一个与构成介质的许多分子的散射相关的物理过程。

1.2.3 光散射的分类

光散射按散射前后能量的变化与否可分为非弹性光散射和弹性光散射。一束频率为 ω_i 的入射光照射在物体上，如果散射光的频率 ω_s 等于入射光的频率 ω_i ，称其为光的弹性散射，即散射前后入射光和散射光的能量没有发生变化，这一情况类似于力学中的弹性碰撞，碰撞前后没有能量损失。如果散射光的频率 ω_s 不等于入射光的频率 ω_i ，称其为光的非弹性散射，即散射前后能量发生了变化。静态瑞利散射和米散射属于光的弹性散射。因为瑞利散射和米散射的谱范围非常窄（几兆赫以下），相对于整个光散射谱，其散射前后的能量变化微乎其微，可以认为其能量没有发生什么变化。动态光散射则被称为与多普勒频移有关的准弹性光散射。布里渊散射、拉曼散射属于光的非弹性散射，它们在散射前后的能量发生了变化。值得注意，汤姆孙散射也属于弹性散射，散射频率几乎和入射频率相同，只是由于电子的运动产生一些多普勒频移。康普顿散射则属于光的非弹性散射，因为入射光受到电子的散射，在不同于原来入射光方向产生一个比入射光能量低的散射光（散射光频率 ω_c 比入射光频率 ω_i 低）。

从入射激光的功率密度考虑，光散射可以分为线性光散射（即自发光散射）和非线性光散射两类。若入射光场较小时，例如采用连续输出的氦氖激光器、氩离子激光器等作为入射激发光源，此时场强二次以上的高阶项对极化没有什么贡献，极化只和场强的一次项有关，这是一个线性光散射过程，也称自发光散射过程。常规的拉曼散射和布里渊散射均属于自发光散射。如果入射光场 E 较强时，比如以一个巨脉冲激光 ($E > 10^9 \text{V/m}$) 照射在样品上，极化不仅与场强的一次项，而且与场强的二次项、三次项等高阶项有关^[62]，这就形成了非线性光散射过程。非线性光散射过程包括受激拉曼散射、受激布里渊散射，反拉曼散射，超拉曼散射以及相干反斯托克斯拉曼散射等。与常规的自发光散射（线性散射）相比，非线性光散射具有抑制荧光和抑制热辐射能力强，信噪比高，相干性好以及收集效率高等优点。值得指出，当入射光的频率很高（入射功率 $> 10^{18} \text{W/cm}^2$ ），电子以接近光速进行振荡，电子的有效质量增加，这属于非线性的汤姆孙散射。

下面我们分节简要地介绍瑞利散射、米散射和动态光散射，布里渊散射，拉曼散射，也包括汤姆孙散射和康普顿散射。

1.3 瑞利散射，米散射和动态光散射

1.3.1 瑞利散射

1899年，英国的瑞利研究了空气中微粒对太阳光的散射。如图 1-3-1 所示，若微粒的半径比入射光波长小得多，微粒之间的距离远大于入射光波长，则可以不考虑微粒之间的相互作用，散射光在正向和反向的散射强度几乎相等。微粒引起的散射光强度具有以下关系^[2]：

$$I_s = I_i \frac{9\pi^2 N V^2}{2} \cdot \frac{1}{\lambda_i^4 r^2} \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon + 2\varepsilon_0} \right)^2 (1 + \cos^2 \theta) \quad (1.3.1)$$

式中 I_i 和 λ_i 分别为入射光的强度和波长， N 为光照射的散射体积 V 内散射粒子数， ε 和 ε_0 分别为散射粒子内和真空中的介电常量， r 为散射体积中心至测量点的位矢， θ 为散射角，即入射光和散射光之间的夹角。

由瑞利散射强度公式可知，散射光强和入射光波长呈四次方反比关系。波长愈短散射愈强。太阳光中波长较短的蓝、紫光比波长较长的红光散射强，从而解释了晴朗的天空呈现蓝色。也可以解释清晨在峡谷中观察到的太阳光为什么呈现橙红色，那是因为清晨(或日落时)太阳光穿过了较长距离的大气层，经历了大气层中微粒的多重散射，其中余留的长波成分较多的缘故。瑞利从太阳光穿过大气层所引起的衰减估算了阿伏伽德罗常量 N_0 。人们发现实际的空气对太阳光的散射强度是由上述瑞利公式计算的两倍大，其原因是瑞利公式只考虑了太阳光直接照射地球的散射光强度，没有计及地球表面反射的太阳光对空气微粒散射光强度的贡献。

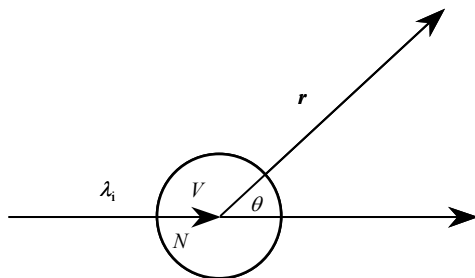


图 1-3-1 空气中微粒的瑞利散射。

瑞利散射分为静态瑞利散射和动态瑞利散射，动态瑞利散射还称为准弹性瑞利散射。式(1.3.1)是描述微粒尺寸远小于入射光波长下($d \ll \lambda_i$)静态瑞利光散射公式。静态光散射可以获得稀薄气体，稀薄溶液，溶胶等粒子的浓度，浊度，透射