

光散射研究的发展及其意义

方俊鑫

(上海交通大学)

光散射包括原子的、分子的、晶体的以及一般固体的和凝聚态的,范围十分广泛。从它的发展史来说,如果从 Tyndall 对小颗粒的光散射研究算起,至今有一百十多年。本世纪三十年代,瑞利散射、布里渊散射和喇曼散射在物理学和化学上已经不是陌生的了。从三十年代到四十年代,人们在分子的喇曼散射方面进行了相当多的工作,对结构化学和分子光谱学的发展,起了重要的推动作用;与此同时,对于晶体的喇曼散射,也有过一些研究,在一定程度上促进了固体物理的发展。但是,由于光源的缺陷以及其它实验条件的限制,光散射的方法当时存在着不可克服的困难,逐渐地被搁置起来。激光出现以后,提供了空前优异的光源,加上其它实验设备的精进,六十年代后期以来,光散射方法显示出多方面的优越性,得到了突飞猛进的发展。如今,光散射的研究不仅在物理学、化学方面占据着很重要的地位,而且在材料科学、生物学、医学、矿物学、以及石油化工、纤维纺织工业、玻璃陶瓷工业等等领域和部门日益成为不可缺少的实验研究方法或常规的鉴定手段。光散射研究仍象雨后春笋般地在发展、方兴未艾,前途尚不可限量。它将深入到物质结构的各个领域,引起一系列的革新和突破。

本文首先对光散射研究的发展历史,作简要的回顾,然后对近代光散射的学科技术领域和我国光散射研究工作的发展,作一概述和展望。从而看出,光散射研究的发展,不仅具有重要的理论意义和经济意义。

一、光散射发展历史的回顾

光束进入媒质时,其中一部分偏离主要的

传播方向,这种现象称为光散射。

对于光散射的最早研究一直要追溯到1868年,当时, Tyndall 发现,当白光受到很小颗粒的 90° 散射,散射光是部分偏振的,颜色带蓝。1899年, Rayleigh 根据自己的早期工作,处理了悬浮于介质中球形小颗粒所引起的光散射问题,得出了著名的瑞利(Rayleigh)定律,表明散射光强度除与散射方向有关外,与 λ^4 成反比。白光中紫光的波长最短,所以它的散射光颜色带蓝。这种散射叫做瑞利散射,其特点是散射光的频率不变。1914年, Brillouin 开始对散射光的频谱进行了研究,1922年,他计算了当散射体中存在声波引起介质的密度涨落时散射光中的频率分布,发现在入射光频率(瑞利谱线)的附近应该对称地分布着分离的谱线;这些谱线与入射光谱线的频率差值,由声波的速度来决定。1930年, Gross 首先在液体中观察到 Brillouin 双线。这种光散射一般称为布里渊散射,它的频移是很小的。

瑞利散射和布里渊散射都是由密度涨落引起的。1923年, Smekal 从理论上研究了具有二个量子化能级的体系所引起的光散射,预计到在这种散射中频谱将出现边带。1928年, Raman 从实验上观察到这个效应;当时用汞灯照射到液体苯时,他发现散射光谱中含有比汞灯本身更多的谱线。稍后, Landsberg 在石英晶体中发现了类似的现象。这种由分子振动所引起的散射,称为喇曼散射。在喇曼散射中,散射体可以使入射光子能量减小或增大;减小或增大的量由散射体的能级间距来决定。

散射光的频谱如简图1所示。光谱中央的峰是入射光频率没有变化的谱线,也就是瑞利中心线。这时光子的能量不变,为弹性散射。

其余的散射峰都相对于入射光发生了频移,为非弹性散射;它们的频移出现在二个显著地分开的频率范围。由声波引起的布里渊散射分量靠近中心的 ω_1 ,频移量约介于 10^{-2} — 1 厘米 $^{-1}$ 。由分子振动或固体中晶格振动(光学波)引起的喇曼散射频移常为 10^2 — 10^3 厘米 $^{-1}$ 。非弹性散射的频率小于入射光的称为斯托克斯(Stokes)分量,记为 ω_s ;而频率大于入射光的则称为反斯托克斯(Anti-stokes)分量,记为 ω_{as} 。

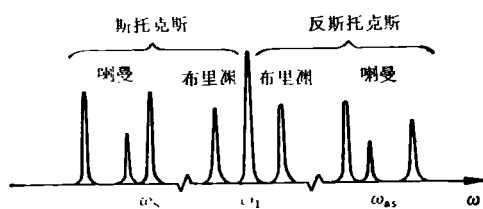


图1 散射光的频谱示意图

瑞利散射、布里渊散射和喇曼散射都可以用来研究物质结构,而因喇曼散射的频移比布里渊散射的频移大得多,实验设备上当时勉强可以达到基本要求,所以在三十年代到四十年代,喇曼散射主要是在化学(结构化学)领域其次是在物理学(光学、固体物理)领域中经历过十多年的活跃阶段,对于分子光谱学的发展起了重要的作用。喇曼光谱与红外光谱方法,同属于研究(分子的)振动和转动光谱,但产生光谱的原理和实验技术则不同。红外光谱是吸收(或反射)光谱,需要红外光源;而喇曼光谱是散射光谱,只须可见光源。它们各自具有不同的选律,是两种相互补充的光谱方法。

由于散射光很弱,用传统光源进行喇曼光谱分析时,曝光时间长(常需数小时以至数十小时),纵使这样,所得到的斯托克斯谱线还是不多,反斯托克斯谱线就更少,因而所能提供的信息很有限。加上光源的单色性不好,入射光的准直性也差,因而受荧光干扰、背景光干扰很大,对于样品又有较多的要求,实验条件上受到很多限制,喇曼光谱的方法,在六十年代后期以前的二十多年中没有得到什么发展。激光出现以后,情况就大大改变了。激光的亮度高、单色性和相干性好,准直性也好,外加偏振性,因而

为光散射的实验研究提供了空前优异的光源。与此同时,计算技术的发展和运用,使得光散射在仪器的自动化和数据处理两方面都得到极为有利的条件。光子计数技术又为光散射工作配备了灵敏犀利的记录和控制工具。再加上仪器和分光技术的精进,对于光散射的实验研究和应用,不啻是如虎增翼。从五十年代以来,半导体物理、固体物理的发展,元激发理论的兴起^[1,2],为喇曼散射和布里渊散射研究的深入既提供了理论背景,也提供了探索的对象;群论方法提供了处理问题的工具。量子化学、结构化学、有机化学、分析化学不仅为光散射在分子光谱学方面的发展创造了条件,而且使之在化学与生物学上发挥日益重要的作用。总之,今天光散射的研究获得了强大的生命力,在物质结构的许多领域都活跃起来,范围还在不断地扩大,作用日见显著,成果丰硕。

二、近代光散射学科技术的新领域^[3-5]

激光出现以后,不但使以往所有的普通光散射现象更易于进行观测和研究;而且在一定条件下,还可以产生一些新型的具有相干辐射特点的受激散射效应,例如受激瑞利散射效应,受激喇曼散射效应以及受激布里渊散射效应。通过这些受激散射效应的发现与深入研究,一方面大大加深了人们对强激光与物质相互作用规律性的认识;另一方面,也从根本上向人们提供了一种用来产生相干光辐射的新手段。目前,利用受激喇曼散射、受激布里渊散射等效应,可制成高转换效率的可调谐激光器。

对于半导体的研究,发展了共振喇曼散射。高亮度的激光光源和新型的探测技术,不仅使得原来对于固体中晶格振动的一阶喇曼散射的研究能够深入,而且又发展了关于晶格振动的二阶喇曼散射的研究。这些研究为半导体的电子态以及一般固体的声子态提供了详细的信息,从而对发展半导体以及一般固体的材料和器件起着积极作用。而半导体物理、固体物理及其元激发理论一方面受到光散射研究的推动,

更加发展;同时,也使得光散射能够有的放矢地向固体中的多种多样的元激发态进军。从而又出现电子与等离子振荡(Plasma)的喇曼散射^[4],自旋波量子的喇曼散射以及电磁耦合场量子(Polaritons)的喇曼散射^[5]等等。对于铁电相变的研究^[4],出现了软模的喇曼散射。对于表面物理中吸附问题的研究,近年来又出现引人注目的表面增强喇曼散射。这里不一一列举。总之,理论和实验相辅相成,相得益彰,使得固体物理和固体光散射两方面都出现繁荣昌盛的局面。

光散射学科与非线性光学学科之间有着互相交迭的领域。受激喇曼散射也是一种非线性光学效应^[6]。由非线性光学的研究,出现了相干反斯托克斯光谱术(CARS)和相干斯托克斯光谱术(CSRS),这是两种很有意义、很有发展前途的新型激光光谱技术。与喇曼光谱有关的新颖激光光谱技术还有:喇曼增益光谱术和反喇曼光谱术,微微秒时间分辨的喇曼光谱术,微区空间分辨的喇曼光谱术,喇曼傅里叶变换光谱术等等。

再对以上列举的,择其中典型的一些,作简要说明。

1. 受激瑞利散射^[6]

普通的瑞利散射是指纯净介质内由于分子密度的自发起伏所引起的散射,其主要特点,如已指出,是散射光的频率等于入射光频率以及散射光强的空间各向分布等。六十年代后期,人们在研究强单色激光入射到一些透明有机液体介质中所引起的散射现象过程中发现,在一定条件下,可分别观察到两种新型的瑞利散射效应,称为受激瑞利翼散射和受激热瑞利散射。它们与普通瑞利散射的区别在于,一方面散射光发生了一定的特征性频移,另一方面散射光具有定向性,通常发生在入射激光的前进方向或反向。

受激瑞利翼散射主要发生在一些由各向异性分子组成的有机体中。在强入射光的作用下,介质分子有一定程度的规则取向趋势,因而介质分子的极化率发生感应变化,导致对入射

光的频移散射作用。利用这种受激散射效应,可以测定介质分子极化率,粘滞系数,德拜弛豫时间等特性。

受激热瑞利散射发生在一些对入射激光具有微弱吸收作用的液体或气体介质之中,被吸收的一部分光能转变为介质的热能,从而引起分子密度分布的感应变化,导致对入射单色激光的频移散射。

由于受激瑞利散射的频移很小,谱线较宽,加之所研究的介质对象范围尚比较窄,在这方面的研究工作不多。但受激瑞利散射出现频移,使人看出,强激光与物质相互作用的结果会产生新型的效应,扩大了人们的认识。受激瑞利散射,实际上是一种非线性光学效应。

2. 受激布里渊散射^[6]

普通的布里渊散射是作用在介质中的声行波场所引起的密度起伏对入射光的散射。由于频移很小,散射光又很弱,瑞利峰往往掩盖了这些频移小而强度弱的散射信号,所以,对于布里渊散射的研究,过去很难开展。激光出现以后,情况发生了改变,特别是多通的法布里-珀罗(FP)干涉仪设备的发展,使得布里渊散射的研究进入一个新的历史时期,向广度和深度进军。在这中间,受激布里渊散射首先受到重视,起了促进和推动作用。

强激光可以通过介质本身的电致伸缩机制在介质中构成超声波,这种超声行波形成相位光栅,使单色激光受到散射。这就是受激布里渊散射。在一般情况下产生的是斯托克斯散射,这相当于把入射光子的能量转移了一部分给声场量子(声子),从而散射光频率降低;在某些特殊情况下,强超声场的能量亦可附加到入射光中,使光子能量有所提高,出现反斯托克斯散射。在这两种情况下,均可通过改变散射角而对散射光频率实现连续的精密调谐。

对于一些具有较大电致伸缩效应对超声波的衰减作用又较小的光学介质、包括固态的、液态的、乃至气态的(须在数十至数百大气压下),都可以实现受激布里渊散射。常采用高度单色(其谱线宽度应小于散射光频移)的可见脉

冲激光作为入射光源,由入射光向受激散射光的转换效率可达20—30%左右。

通过开展对受激布里渊散射的研究,不但可以揭示强激光与物质相互作用的新形式,揭示强光子场与强声子场作用的详细过程,而且可以作为一种有效手段来研究介质中的声学动力学、弹性力学等特性。更重要的是,基于受激布里渊散射原理,原则上有可能得出超声和特超声波段的声波相干放大器或振荡器。

3. 受激喇曼散射^[6]

受激喇曼散射是强激光的产物,涉及高阶的量子跃迁,过程比较复杂。这里只简单地指出,它与普通喇曼散射区别的基本点在于后者是自发跃迁,而前者是受激跃迁。为便于理解,姑且这样来设想:在强激光(例如Q调制的巨脉冲激光)作用下,介质中处于高能级上的粒子为数甚多;当其中少数以自发跃迁形式落到低能级时,会诱导(刺激)高能级上其余众多的粒子发生受激跃迁,从而构成受激喇曼散射。当增益很大,损耗衰减很小时,可以获得一次行波放大输出(无谐振腔情况);当增益略大于损耗时,则可经多次往返振荡后输出(有谐振腔情况)。

强激光的受激喇曼散射效应,早在1962年,在硝基苯中发现后,很受重视,工作很多。就介质来说,有以硝基苯为代表的有机液体,有以金刚石、方解石为代表的晶体,有以光学玻璃、光波导纤维为代表的固态介质以及高压气体介质等。就微观过程来说,受激喇曼散射有分子的振动和转动跃迁,有晶体的晶格振动跃迁、电子跃迁、自旋反转等。利用受激喇曼散射,可制成调谐激光器,功率转换效率达50%左右。

值得提到的是,利用低损耗光导纤维(光纤)进行受激喇曼散射的研究近几年来很活跃,很受重视。由于损耗甚小,增益又大,受激光可以作一次行波输出(无谐振腔)。如果采用较长的光纤(例如500米长),可以获得高阶的喇曼散射谱。国际上,1979年曾报道,在多模光纤中观察到7阶的喇曼斯托克斯谱。在这方面,

我国也有一些工作达到了较高的水平。

这方面研究的发展,有可能利用光纤的受激喇曼散射制备出宽带可调的红外激光器。

4. 晶格的光散射^[4,5]

这是指晶体中原子振动所引起的光散射。晶体中的原子具有周期性的排列,因而可以把晶体结构划分为格子,称为晶格。原子的振动在固体中构成为格波。格波有两大类:声学波和光学波。如果固体由相同的一种原子组成,则只有声学波而无光学波。如果固体由两种或两种以上的原子所组成,原子团重心的振动则构成为声学波;而原子团中不同原子的相对振动则形成为光学波。声学波在固体中引起了密度的起伏,所以格波的声学支所引起的是布里渊散射。对于由正、负两种离子所组成的固体,例如,氯化钠型的晶体,光学波是对应于正、负离子的相对振动,宛如偶极矩的振动,因而会引起晶格中的电极化,常被称为极化波、格波的光学支所引起的光散射是喇曼散射。

格波在固体中构成了一类波场;格波场的能量量子叫做声子。声学波的声子称为声(学)声子,而光学波的声子则称为光(学)声子。晶格的喇曼散射是研究光(学)声子谱的重要实验手段。晶格的布里渊散射相应地被认为是研究声(学)声子谱的重要实验手段,然而这是近几年才发展起来的。过去,对于布里渊散射是叹为观止,可望而不可及的。

关于晶格的喇曼散射虽然早在三十年代就有过一些工作,但是由于当时的光源亮度很低,单色性和相干性又不好,仪器设备条件也很差,所能够提供的信息非常有限,后来就为中子散射以及其它的实验方法所替代。激光出现以后,提供了空前优异的光源,加上实验设备条件的精进,七十年代以来,晶格的喇曼光散射工作就又以新的姿态发展起来,而且由于能够进行二阶的喇曼散射研究,适用范围日益扩大。

如已指出,喇曼散射和红外吸收(或反射)是两种互相补充的光谱方法。两者的选律是不同的。对于具有对称心的固体(点群中包含反演的对称操作),用群论的语言来说,只有奇表

示的声子才有一阶红外吸收(或反射),偶表示的声子则没有;相反地,只有偶表示的声子才有一阶喇曼散射,奇表示的声子则没有。这就是通常所说的,在具有对称心的固体中,红外活性与喇曼活性是互相排斥的,但又是互相补充的。这一点很重要。

对于一些材料,只作红外光谱分析是不够的,而必须同时作喇曼光谱分析。

所谓一阶喇曼散射或一阶红外吸收(反射)是指过程中只涉及单个声子(即单个声子的发射或吸收,亦即单个声子的产生或湮灭)。而二阶的喇曼散射则涉及二个声子(同时发射二个声子或同时吸收二个声子;或者发射与吸收各一个声子)。虽然,过程是复杂了,但二阶喇曼散射有着一阶所没有的优点。只有采用强激光作光源,才能对晶体进行二阶喇曼散射的系统性研究。过去用传统光源时,这方面的少数工作具有先驱意义,但由于零星,几乎被人们遗忘了。

晶格的一阶喇曼散射是研究波长很长即波矢很小($q \rightarrow 0$)的所谓“长”光(学)声子(光声子的频率则与光频相近)。因为入射光是在可见光或接近可见光范围,光波长约 10^4 \AA , 光波数 $k \sim 10^4 \text{ 厘米}^{-1}$, 而声子的波数 q 则分布在 10^8 厘米^{-1} 的范围。所以,只有波数很小(10^4 厘米^{-1} 左右)的极少部分声子才能参与作用。这是由动量守恒的要求所决定的。晶格的二阶喇曼散射的情况就大不相同了。因为所涉及的是二个声子过程,同样是可见光入射,而动量关系是要求有关的两个声子波矢(q)的矢量和等于零(因为光波矢 $k \sim 0$);这样,过程中所参加的声子就可以很多,其波矢范围十分广泛(我们常说几乎遍及整个布里渊区)。所以,现在用强激光作光源,二阶喇曼散射才能提供关于材料光(学)声子的详细信息。

对于声(学)声子的光散射研究,必须采用布里渊散射的方法,所以,过去关于声(学)声子,实验上无法进行较直接的测试分析。现在,有了亮度高、单色性和相干性好、准直性也好的气体激光(氩离子激光)作光源,特别是谱仪制

造上发展了多级串联的FP(多通的法布里-珀罗),对比度成量级地提高,使不透明的材料甚至金属材料都可以作为研究对象,新的实验结果不断地出现,布里渊散射的研究已经变成了很受注目,开始变成很活跃的领域(因为布里渊谱仪纵使在科技先进的国家至今还不普遍,所以还没有真正活跃起来)。还值得指出的是,由于超声技术的发展,已经可以获得兆兆赫(10^{12} 赫)的特超声,再加上甚低温技术的应用,已经有控制、有目的地激发声(学)声子,并进行布里渊散射的研究。近几年来,固体的布里渊散射研究的发展,提供了关于一些材料中声(学)声子谱的许多信息,为研究材料的力学性质,声学性质、光弹性性质提供了条件。这方面的发展将会对于材料的力学性质、声学性质等等(特别是极低温下的)开辟出新的研究途径,为过去有关的一些研究方法所望尘莫及的。

晶格光散射研究的理论基础在于晶格动力学(现在已发展扩大为声子物理),这是我国黄昆教授致力于发展的学科领域。M. Born & K. Huang 著《Dynamical Theory of Crystal Lattices》一直是各国固体物理学工作者必读或必参考的经典性著作。早在五十年代初期,黄昆所研究的关于格波中光学支的长波近似^[1,7],就是关于波长很长而频率又很高的一些光学声子的性质,成为七十年代以来国际上研究晶格喇曼散射以及固体光学性质和介电性质的基础。他当时所提出的方程,现在国际文献中都称为黄氏方程(国内叫黄昆方程)。他当时指出了横(波)光学声子(TO)可以与光子杂交耦合,形成新的耦合场量子^[1,7](国际文献中叫做 Polaritons),即形成为带有声子性的光子和带有光子性的声子;这些都是混态量子。这在当时是崭新的概念,到七十年代以后,在固体光散射研究中,则发现这种杂交耦合是带有普遍意义的;不仅声子可以与光子杂交耦合,固体中其他的元激发准粒子,例如激子、自旋波量子、特别是一些表面(界面)的准粒子都可能与光子杂交耦合,使光子成为混态(复合态),与普通光子的性质很不相同,导致固体中、凝聚态中出现的一系列特殊的光

学性质。他的原始性工作为七十年代以来的固体光散射研究开辟了广阔发展的前途，促进了固体元激发理论和实验的蓬勃兴起；已经出现了声子物理这个新学科而且还可能出现称为固态光子学的新学科。在这些学科领域，国际上对于黄昆教授有着很高评价。

5. 共振喇曼散射

当材料对入射光发生共振吸收时，形成共振喇曼散射，散射光就变得很强。因为入射光是可见光或近于可见的红外光，这些材料往往是半导体；实际上，共振喇曼散射最适宜于应用来研究半导体。半导体物理是固体物理领域中最为发达的学科，因此，这些年来，固体喇曼散射的研究差不多有三分之一以上的工作是关于共振喇曼散射的。

共振喇曼散射中，入射光被强烈地吸收，光子不能透过晶体，实验时总是测量背向散射的强度分布。由于入射光吸收与样品的吸收深度有关，所以测得的散射光强与入射光强的比值，显然依赖于样品的吸收深度，很难直接测定，而只能间接估计，这是共振喇曼散射定量上的基本困难所在。激光特别是气体激光的单色性好、准直性好，很大程度上克服了这个根本性的困难。对于半导体共振喇曼散射的研究，常采用氩离子气体激光器。

概括地讲，共振喇曼散射主要是用来(1)研究半导体本征的能带结构；(2)研究半导体中局域能态(杂质能态)包括基态和激发态。为了实现共振，这就需要入射光的频率在一定范围内连续可变；因此氩离子激光必须配有染料盒，构成可调的激光光源。从而看出，若不是激光技术的发展，共振喇曼散射的研究是不可能象今天这样有着蓬勃的生命力。

喇曼散射不仅与初态和末态有关，并且还受一些中间态(过渡的虚态)制约。具体的微观过程既涉及电子与光子的相互作用又涉及电子与声子的相互作用。非共振喇曼散射是许多中间态综合作用的反映，分析时存在困难，几乎不可能得出明确的结论。共振喇曼散射就不同了。共振散射是发生在具有特定能量关系的能

态之间，因而共振喇曼散射对于众多的微观过程具有选择作用，这样，对于实验结果进行微观的分析时，就容易得出明确的结论。共振喇曼散射作为光谱分析的一种方法，之所以受到特殊的重视，这是主要的原因。

此外，在共振喇曼散射中还可以观察到一些异乎寻常的效应。例如，前面已经指出，对于具有对称心的晶体，奇表示的声子没有一阶喇曼散射；但是，在共振喇曼散射中，对于具有反演操作对称的半导体，也可以看到奇表示声子的散射。

6. 电子的喇曼散射

电子的喇曼散射中所指电子：(1)是束缚电子；(2)是自由电子即自由载流子。

对于束缚电子，入射光散射后，能量的变化是使电子跃迁到激发态，过程中只涉及一个中间虚态，不伴随声子的作用。散射几率的计算比较简单，因而实验结果与微观机构之间容易得出明确的对应关系。

对于自由电子，必须考虑电屏蔽效应，情况就比较复杂了。电子气的这种电屏蔽效应，在金属和合金中早有发现，这实际上是金属具有介电性质的微观根源。半导体中导电电子形成电子气，当电子气发生密度起伏时，在高密度区的周围(内侧)就伴随着正电性，这是电中性要求的必然结果。因此，电子气中的电子运动总是要引起电屏蔽效应的；常被称为电子气的动态屏蔽效应。那末，它又何以对喇曼散射有影响的呢？这是因为动态屏蔽效应又导致了电子气振荡的缘故。

对于电子气的振荡，可以这样来理解：设想在均匀分布的电子气中，引入一个电子，这个电子的出现就引起电子气密度的重新分布，从而等效地产生一个正电荷(空穴)以保持电中性。当电子运动时，因受到其它电子的排斥而折回。在反向运动中，又冲过了头，被原来平衡位置的正电荷(空穴)拉了回来。这样，电子就在平衡位置附近往复振荡，从而构成电子气中的等离子振荡(Plasma)。

这种等离子振荡的频率依赖于电子气的密

度;电子气密度愈大,振荡频率就愈高。此外,等离子振荡频率又依赖于电子的有效质量。对于半导体来说,当电子的带质量比较小,而电子气的密度足够高,等离子振荡频率,就落在可见光的频率范围,因而就引起对人射光的喇曼散射。所以,在讨论自由载流子的喇曼散射时,必须考虑这种等离子振荡的散射效应;通常就统称为电子等离子振荡的喇曼散射。这就增加了对实验结果进行微观分析的复杂性。

7. 自旋波的光散射

在铁磁体和反铁磁体中,自旋波(Spin Wave)场的能量量子(Magnon)既能对光引起喇曼散射,也能引起布里渊散射。

磁性介质中的自旋波也有光学支(交换支)和声学支(铁磁支)之分。尽管磁性介质几乎是不透明的或金属的,磁光耦合也很弱,但多通的法布里-珀罗干涉仪特有的高对比度,使得观测频移小(约 10^{-1} — 10^{-2} 厘米 $^{-1}$)、散射弱的铁磁支自旋波散射成为现实;而喇曼谱仪的精进使得人们能够测量交换支自旋波的散射。借助自旋波的这些散射,获得了交换作用、饱和磁化强度、旋磁比等等有关材料的多种信息。因此,近来有人称光散射为磁学研究的新鲜、非传统的手段,越来越受到重视。

8. 其它元激发的喇曼散射

声子是固体中典型的一类元激发。晶体中的自由电子波已经受到晶格周期性势场的调制,成为所谓的“布洛赫波”;在一定的近似下,当赋予以有效质量时,才可以把布洛赫波的能量量子看作为准自由粒子。所以,准自由电子是固体中又一种元激发。

固体中的激子是互相束缚着的电子-空穴对,但也可以认为是固体中激发波的能量量子。激子也是固体中的一类元激发。磁性介质中的自旋波量子,金属、半导体中的等离子振荡激元,都是元激发。固体中体的元激发类型还有多种。相应地,在固体的表面(界面)上还有表面(界面)声子、表面(界面)激子以及金属表面(界面)的等离子振荡激元等等。这些多种多样的元激发,原则上都可以使人射光发生喇曼散

射;各自涉及不同的微观过程。有关的喇曼散射的实验结果有助于对相应的微观过程,进行具体的分析,从而可以推动固体中元激发理论的发展。而固体元激发理论的建立又将大大促进固体的光散射实验研究向深度和广度上发展。实验和理论相辅相成,后浪推前浪,滚滚向前;这样,固体物理、凝聚态物理和固体光散射、凝聚态光散射都将日新月异,不断地出现新高潮。

9. 铁电体中软模^[1]的喇曼散射

在钛酸锶或钛酸钡等晶体中,当温度低于各自的居里温度时,出现自发极化强度,构成电畴;这时,在交变电场作用下,晶体显示电滞回线的特性。钛酸锶和钛酸钡晶体都是铁电体。对于一些铁电体中自发极化的发生常归结为格波软模的出现。为形象起见,今以横光学波(TO)为例来作些说明。当频率 $\omega_{TO} \rightarrow 0$ (这意味着离子振动)时,在偏离平衡位置后,没有恢复力的作用,不再回到原来的平衡位置,晶体结构过渡到新的组态,即出现结构相变^[1]。这也就是说, $\omega_{TO} \rightarrow 0$ 时,晶格原来的结构组态,由于不稳而过渡到新的组态,在新结构中出现固有电矩,出现自发极化,出现电畴,即出现铁电性。比照弹簧的情形,当弹簧的劲度系数大时,显得很硬,对于一定的质量,这时的振动频率很高;当弹簧的劲度系数变小时,恢复力变小,弹簧就变软,显得松弛,振动频率降低;当弹簧完全没有恢复力时,振动频率为零。因此,把恢复力作用趋于零时的振动模式叫做软模。铁电性的发生往往是由于横光学波中出现了软模。

横光学软模对人射光的喇曼散射,在居里温度上下的一小段范围内有着很显著的特征。这提供了对铁电相变微观过程进行较详细分析的依据。

10. 相干反斯托克斯喇曼散射和相干斯托克斯喇曼散射^[6]

相干反斯托克斯喇曼散射和相干斯托克斯喇曼散射,分别简称为CARS和CSRS,是从非线性光学方面研究而得出的两种新型的喇曼散射方法,现在已构成为新型的光谱技术,一般用

以研究分子(气体或液体,特别是有机液体)的振动有着特殊的优越性。可以用来测定气体例如火焰的温度。但也可用以研究晶体中的晶格振动和晶体的某些非线性光学性质。

当两束频率各为 ω_p 和 ω_1 的相干激光(其中 $\omega_p > \omega_1$)同时入射到待测样品上,调谐其中一束光的频率,就可得到相应的信号谱。当两个频率之差对应于样品中的某一振动频率 ω_v 即 $\omega_p - \omega_1 = \omega_v$ 时,可以得到强的信号峰(相应于喇曼共振)。对于CARS来说,信号峰的位置处于 $\omega_s = \omega_p + \omega_v = 2\omega_p - \omega_1$;而对CSRS来说,信号峰的位置则处于 $\omega_s = \omega_1 - \omega_v = 2\omega_1 - \omega_p$ 。

三、我国的光散射工作

过去我国虽有少数单位从事光散射工作,但是很零星,设备陈旧,系统的实验研究基本上是没有的。近代的光散射工作是从1975年进行激光喇曼光谱的系统实验研究才开始的;有些单位通过引进自行组建等方式,建立了实验装备,并在此基础上获得了一批研究成果,其中有的已达到较高水平。研究领域也逐渐从化学、物理扩展到生物、医学、矿物学、材料科学,以及石油化工、玻璃和纤维等方面。关于近代光散射的研究工作,我国虽然起步较晚,但在短短的几年中进展是相当快的。这不是偶然的,而是有其背景的;归纳起来,有着以下几方面的原因:

(1) 随着激光技术的发展,中国科学院的一些研究所和有条件的高等学校开展了非线性光学和激光光谱学的研究。这些研究与光散射有着密切的关系或者直接就是光散射的内容。因为有了这点基础,无论从设备上,从技术条件上,从工作人员的基础训练上说,都为开展近代光散射的研究提供了条件。

(2) 开展近代固体光散射的基础性研究,需要晶格动力学、固体物理、半导体物理以及固体元激发的理论知识。黄昆教授的晶格动力学从五十年代以来就武装了我们许多同志。1956

—1958年,五个大学半导体物理方面的教师和学生集中在北京大学,由黄昆教授、谢希德教授和其他教授传授固体物理学和半导体物理学,为国家在固体物理领域培养了大批骨干。这也无形中为今天我国开展固体光散射的研究,在人才上准备了条件。

(3) 我国半导体物理、电介质物理、磁学、固体发光以及光学等等学科的发展既为光散射提供了发展的条件,也对光散射研究提出了要求,促进了它的发展。

(4) 化学方面,量子化学、结构化学、催化、有机化学等等的发展需要用光散射作为研究的手段;在化工方面,例如石油化工,光散射已成为重要的分析和鉴定方法。

(5) 生物学、医学、矿物学等等方面也相继开展或正在创造条件来开展光散射的工作,以适应各自发展的需要。

(6) 我国在光散射设备制造方面已有了一些人才,对于光散射研究和应用的发展起了促进作用。

这些既是我国光散射工作能够快速开展的原因,也是今后工作向深度和广度推进的基础条件。

在中国物理学会的领导和支持下,于1981年12月20日至24日在福建省厦门市举行了第一届全国光散射会议,与会代表一百余人,来自54个单位;在这次会上交流了70多篇论文和报告。代表们还认真讨论了光散射学科的专业范围以及国内、国外的发展现状、影响和潜力,并在此基础上建议在中国物理学会下设立光散射专业委员会以推动全国光散射工作更加有计划、有组织地发展。现在,全国性的光散射专业委员会已经中国物理学会批准正式成立,并将按地区把有关的单位组织起来,开展学术活动,有条件的单位和地区还可以先行一步,创造经验,起带头和示范作用。这对于我国开展光散射工作,迅速地赶上世界先进水平,是十分必要而有利的。

通过第一届全国光散射会议,也就检阅了我国当前的光散射工作。工作主要有以下几个

方面:

1. 固体的光散射

目前我国用光散射方法研究的固体主要是晶体,包括半导体、介电晶体与铁电体、其次是压电铁电陶瓷材料。大多数的工作是在固体的喇曼散射方面。对于固体的布里渊散射的实验工作还刚开始进行。此外,有的单位已开展了关于液晶的光散射工作。对于当前很受瞩目的表面增强喇曼散射,也有少数单位在积极开展或正在准备条件开展。

固体的喇曼散射目前国内主要用来研究晶格振动的模式和振动位形以及研究晶体中的结构相变。研究晶格振动是开展固体光散射的一项带有基础性意义的工作,不仅可以提供关于国内生长的半导体、介电晶体等等晶体振动谱的数据,而且由此可以把方法扩展到研究其它的元激发谱。目前国内开展的是关于光(学)声子的一阶喇曼散射的研究,尚限于研究有关材料长(波)光(学)声子的性质;对于二阶喇曼散射的研究有待创造条件方能开展。利用喇曼散射方法,也开展了关于晶体空间色散的研究,这对于分析晶体中集体性的极化(激发)过程是很有意义的。在晶体的结构相变方面,目前国内主要研究铁电体的相变。如在前面已指出,铁电相变往往与晶格振动中横光学支软模有关;通过对居里温度上下软模的喇曼散射谱的分析,可以研究铁电相变过程。软模模位移所伴随的畸变会引起声子密度涨落而与软模发生耦合,产生软模-中心峰。国内也有单位在开展铁电软模-中心峰的研究。关于铁电软模的研究,有可能推广应用到其它类型的固体相变,例如,金属、合金固态相变的研究。在固体的喇曼散射研究方面,我国已略有基础,有些研究达到了一定的水平,有的在国际会议上提出了报告。

布里渊散射实验研究的设备条件要求比较高。目前,国内尚只有两台布里渊散射谱仪。北京的一台已进入工作状态,开始用以做了一些实验工作,例如,用以对铌酸锂单晶的声速及其各向异性进行了测量和分析,并用以对钛酸铌单晶作了布里渊散射实验。上海的一台已调

试完毕,进入工作状态,将结合特超声的技术条件,在低温下进行布里渊散射的研究。

关于固体光散射的基础性研究,目前国内已在开展的单位还不很多,尚只有京、津和上海的少数单位在进行。随着时间的推移,开展的单位会逐渐地多起来。地区在扩大,研究的范围也将较为广泛。值得提到的是,现在已经开展这方面研究的单位互相之间,协作支援的气氛比较好,先行的单位无私地帮助起步较晚的单位。这也是我国光散射工作发展比较快的重要原因。

在固体光散射方面,我国对半导体的共振喇曼散射这一十分重要的领域,似乎还没有开展什么工作。可能有些单位正在创造条件,准备进行半导体共振喇曼散射的研究。这是值得提倡和鼓励的。

2. 光散射对化学反应和化合物结构的研究

用激光喇曼散射研究一些化学反应以及一些化合物的结构,是我国光散射研究的另一个重要方面。这些研究包括对催化剂表面及吸附态的探测,络合物(特别是稀土络合物)的结构,无机及有机聚合物的结构,以及生物大分子和矿物的鉴定等方面。

属于催化剂的基础研究方面,例如,利用激光的喇曼和红外吸收方法研究氨合成铁催化剂上氮的吸附态。属于络合物的研究方面,例如研究稀土冠醚络合物的激光喇曼和红外光谱;研究稀土噻吩甲酰丙酮螯合加合物的喇曼光谱。

用激光喇曼光谱研究用于石油化工方面的催化剂是一种重要的实验技术。钼系催化剂是含硫石油的加氢脱硫、加氢脱氮以及煤液化的主要工业催化剂。我国石油化工研究单位曾利用激光喇曼光谱方法研究 Mo/TiO_2 (Anatase) 催化剂。又因为硝化反应是制造炸药最常见的一种反应,并且主要应用硝酸与硫酸混合体系作为硝化剂,我国石油化工研究单位利用激光喇曼光谱研究不同比例的 $\text{SO}_3\text{-HNO}_3$ 和 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 溶液体系的分子-离子组成,定量测定 NO_2^+ 的含量并探讨它们的反应过程。

我国化学家曾提出了固氮酶活性中心的多结构模型,并设计了关于模型化合物的合成方案。在这问题上常用共振喇曼光谱法分析有关体系的特性,例如用共振喇曼法分析 Mo-Fe-S 体系的特性。

在玻璃方面,用喇曼光谱方法分析掺碳高硅氧玻璃中碳的结构状态,以与该玻璃的电导性质联系起来。

利用喇曼光谱和红外光谱方法研究有机化合物的结构,在我国已有较多的工作。新近报道的是对十四种含氟磷叶立德及有关化合物作了激光喇曼光谱的分析,得出了大量有价值的

数据。光散射技术在生物学研究中是一种重要的手段。利用光散射法可以测定生物大分子,例如蛋白质分子的形状、大小及分子量;研究不同分子间的相互作用;测定散射光在不同角度上的变化可以反映生物体内某些亚显微结构(如线粒体)的形状和体积的改变。利用电泳光散射仪(即激光多普勒光谱仪)可以测定各种细胞(特别是活细胞,例如癌细胞)的电泳迁移率,对于癌细胞,由于其表面所带的电荷多,迁移快,倘若用普通细胞电泳仪进行测定,则是十分麻烦的。激光喇曼散射方法还可用来确定官能团在分子内的位置,确定分子内化学键的位置。如此等等。我国已利用激光散射的方法测定细胞的大小并进行研究。

在近代地学领域中占据很重要位置的矿物谱学是固体物理学与矿物学相结合的边缘交叉科学。因此,对矿物进行光散射谱的研究是矿物谱中不可缺少的内容。实际上,光散射方法是矿物鉴定中的必要手段。我国已开始采用喇曼散射和红外谱的方法对准铜铀云母进行测试分析。这是两种互为补充的方法,用来对准铜铀进行比较系统的鉴定。由此创造经验,可以把方法应用到其它矿物上。

3. 非线性光散射

这方面的研究工作在国内也是比较发展的,包括受激喇曼散射,受激布里渊散射以及相干反斯托克斯喇曼散射等等。

有的单位在强激光与物质相互作用的研究方面,投入了相当多的力量,实验条件比较好,人力充实;在非线形光散射上也做了相当多的工作。这里,受激喇曼散射,受激布里渊散射工作是围绕发展激光技术这个中心进行的,实验中既用凝聚态介质,也用高压(几个或几十个大气压)下的气体介质和金属蒸汽,系统地探索有关过程的一些规律,以作为制备性能优异的可调激光器的依据。

大多数的单位则结合自身的特点,分别在某个或某几个问题上进行了较细致的研究。例如,有的单位对水和二硫化碳等十多种液体介质的受激布里渊散射进行了分析,测量了每种样品的布里渊散射频移以及从入射激光转换为布里渊后向散射的能量转换效率,并计算了各介质的声速。有的单位则对聚苯乙烯样品的受激喇曼散射进行了实验研究,观察到了二阶斯托克斯散射谱线。有的单位则对受激喇曼散射的管长与管径效应,进行了分析和讨论。

对于低损耗光导纤维(光纤)的受激喇曼散射,我国也有了一些工作并且达到了较高的水平。国际上,1979年曾报道,在多模光纤中观察到7阶的喇曼斯托克斯谱。上海1980年报道^[6],用自制的磷硅光纤(长480米)观察到10阶的受激喇曼斯托克斯谱。武汉在1981年报道,用自制的磷硅光纤(长600米)观察到11阶的受激喇曼斯托克斯谱。这方面研究的发展,有可能利用光纤的受激喇曼散射制备出宽带可调的红外激光器。

对于相干反斯托克斯喇曼散射(CARS)和相干斯托克斯喇曼散射(CSRS),国内进行这方面研究的单位也是相当多的。有的是从发展新型的非线性光谱技术的角度来进行研究的。有的单位是为了研究一些液体的有机介质的分子振动。有的是用以研究一些介电晶体如铌酸锂、铌酸钡钠等晶体的晶格振动、双光子吸收,非线性光学性质和有关的干涉效应。有的则作气体(包括火焰)的CARS和CSRS测温技术的研究。

4. 光散射实验仪器设备的研制和组建

北京第二光学仪器厂在中国科学院长春光机所所长王大珩教授和长春应用化学所所长吴学周教授的大力支持和赞助下并在一些单位的共同协作下,于1976年研制成功我国第一台WFL型激光喇曼分光光度计,填补了物理光学仪器的一项空白,现投入批量生产。这对于我国喇曼谱仪的制造,这是一个良好的开端。

在总结我国第一台激光喇曼分光光度计研制工作的基础上,提出了一系列设计、组建、改装激光喇曼分光光度计的准则,必要的计算方法与步骤,以及仪器的鉴定测试技术。

对于激光喇曼分光光度计主要参数之间的关系,进行了详细的分析,写出了报告。

有的单位根据本单位的特殊需要,用双光栅单色仪组建了一台喇曼谱仪并配以温度(低温)、磁场装置。

有的单位为了适应研究对象的特殊要求,对小角激光光散射快速扫描法作了改造。

有的单位为光散射工作研制了激光器。

有的单位则研制了光子计数器。

这些都为我国散射工作的发展创造了条件,从技术上起着保证作用。

四、展 望

光散射原是个老学科。由于激光提供了空前优异的光源,加上分光技术、光子计数技术的发展以及电子计算技术的应用等等原因,这个学科获得了新的强大的生命力,在近十多年中,迅猛地发展,渗透到物质结构的许多领域,既拓展了学科,又革新了方法,意义重大。它正处于上升时期,未来的发展尚不可估量。其理论影

(上接第317页)

参 考 文 献

- [1] H. C. Casey, Jr. and M. B. Panish, *Heterostructure Lasers*, Academic Press, Part A, (1978), 194; 39; 48.
- [2] 郑广富,《激光》, 8-9(1981), 14-20.
- [3] R. L. Anderson, *Solid State Electronics*, 5 (1962), 341.
- [4] W. R. Frensley and H. Kroemer, *J. Vac. Sci.*

响和实用价值将日益显示夺目的光辉。

在物理学和化学领域关于光散射的研究,从一定的意义上讲,是带有基础性的;一些成果应用到材料科学、矿物谱学,生物学、医学等,将为这些学科提供新颖的研究方法,开拓新的领域,从而促进有关学科的大发展;与此同时,把一些成果应用到化工、纺织、石油、玻璃等等工业部门,必将引起技术革新,产生巨大的经济效益。

光散射研究的发展将使得人们对于光与物质相互作用规律的认识愈益深入;就凝聚态来说,光与介质中元激发的相互作用乃至杂交耦合过程能够借以揭示出来,这不仅有助于分析有关介质的结构,而且有助于固态光子学的发展。这些研究不仅对材料科学、信息科学、能源科学的发展具有推进作用,而且也可能对生命科学的探索,提供很有价值的参考资料和数据。

参 考 文 献

- [1] 方俊鑫、陆栋, 固体物理学(上、下册), 上海科技出版社, 1980-1981年.
 - [2] O. Madelung, *Introduction to Solid-State Theory*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, (1978).
 - [3] D. A. Long, *Raman Spectroscopy*, McGraw Hill, Inc., (1977).
 - [4] W. Hayes and R. Loudon, *Scattering of Light by Crystals*, John Wiley & Sons, Inc., (1978).
 - [5] H. Poulet et al., *Vibration Spectra and Symmetry of Crystals*, Gordon and Breach Science Publ. Inc. New York. (1976).
 - [6] 刘颂豪等, 物理学进展, 2(1982), 34.
 - [7] K. Huang, *Proc. Roy. Soc. A*, 208 (1951), 352; M. Born et al., *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Chapt II. (1954).
 - [8] Gao Peijuan et al., *Appl. Phys.*, 24(1981), 303.
-
- Technol.*, 13 (1976), 810.
 - [5] Henry Kressel, J. K. Butler, *Semiconductor Lasers and Heterojunction LEDs*, New York, Academic Press. (1977), 485-518.
 - [6] 行本善则, 吉田进, 电子材料, 19-8 (1980), 90.
 - [7] 石井恂他, 电子材料, 18-12 (1979), 35-38.
 - [8] 编辑部, 电子材料, 19-8 (1980), 6.
 - [9] J. Katz, A. Yariv et al., *Appl. Phys. Lett.*, 37, (1980), 211.
 - [10] Nick Holonyak et al., *IEEE Journal of Quantum Electronics*, QE-16-2 (1980), 170.