

我国光散射研究的回顾与进展

周 仲 璧

(四川大学物理系)

本文简述了我国光散射研究发展历史,并对我国近几年物理研究中的喇曼光谱,化学、生物等学科中的喇曼光谱、布里渊散射、受激光散射,以及对光散射研究用的仪器设备的发展和现状等方面作了概略的介绍。

一、历史的回顾

光散射是指光与物质相互作用时发生的弹性和非弹性散射。它的早期历史可追溯到人们对天空为什么是蓝色的研究。这种好奇心导致了著名的瑞利定律的发现(1899年),使得人们对于光的弹性散射有了初步认识。20世纪初,光与物质的相互作用研究又有了一次突破,那就是布里渊散射(1922年)和喇曼散射(1928年)的发现。这些发现把光与物质的相互作用扩大到非弹性过程。在这一过程中,不仅光的传播方向发生变化,而且光的频率也发生移动,从而提供了更丰富的关于物质和光的相互作用信息。例如,可以用光研究分子和晶体的结构等等。在许多情况下这是唯一的手段。其重要性亦可以从喇曼发现了“新的辐射带”——喇曼效应仅两年(1930年)就获得了诺贝尔奖金物理学奖而得到佐证。但是用普通光源获取一张散射谱通常要好几小时甚至上百小时,有时信号完全被背景淹没。这极大地阻碍了光散射研

究的发展。1960年激光的出现带来了革命性的变化。单色性、相干性、高强度等特点非常适于光的弹性散射和非弹性散射的研究,加上光谱仪和弱光测量方面进展迅速,光散射研究出现了蓬勃发展的局面。这不仅表现在涌现出新分支学科上(见表1),而且也表现在它所涉及到的学科上(见表2)。可以看出,除了涉及物理学、化学这些传统学科之外,还广泛涉及生物医学、石油化工、材料科学和表面科学等。

我国很早就开展了光散射的研究。1932—1934年间,郑华炽在奥地利攻读博士时完成了喇曼光谱论文两篇^[1]。1935年,吴大猷、饶毓泰和沈寿春在北京大学进行了光散射的研究,他们研究了 ClO_3 , BrO_3 , 和 IO_3 离子的喇曼光谱^[2]。1936年秋,郑华炽到北京大学工作,与吴大猷、薛琴芳合作,摄出了苯的喇曼光谱^[3]。当时用汞灯光源和棱镜摄谱仪,拍一张喇曼光谱照片用了二百多个小时^[4]。

抗日战争时期,吴大猷和沈寿春在昆明西南联合大学进行了“硝酸镍氨晶体的喇曼光谱

表1 光散射研究的新分支

		共振	二级	受激	时间分辨	空间分辨
光散射	弹性: 瑞利散射	有	无	有	有	有
	非弹性: 喇曼散射	有	有	有	有	有
	布里渊散射	有	有	有	有	有

表2 光散射研究涉及的学科

	材料科学	化学化工	生物医学
瑞利散射: 介质涨落、分子谱 喇曼散射: 晶格谱、电子谱 布里渊散射: 弹性波、磁波	晶体、非晶体、半导体、 超导体、液体、气体等的研究	无机物、有机物、高聚合物的 结构、组成和相变等的研究	生物大分子、蛋白质、病毒活 细胞、色素、医用材料、药物等的 研究

表3 我国光散射学术会议情况表

年 代	地 点	人 数	论 文	会 议 名 称
1981	厦 门	119	70	第一届全国光散射学术会议
1982	上 海	40		激光布里渊散射讲习班
1983	苏 州	120	100	第二届全国光散射学术会议
1983	四川乐山	45	20	全国受激光散射讨论会
1984	吉林延吉	80	40	喇曼光谱技术讲习班
1985	武 汉	130	110	第三届全国光散射学术会议
1986	安徽歙县	45	20	光散射教学研讨会
1987	昆 明	180	170	第四届全国光散射学术会议
1988	苏 州	45	20	表面增强喇曼光谱专题讨论会
共 计		795 人次	550 篇	9 次

及硝酸根离子上的晶体场效应”的研究^[5]，并于1939年由北京大学出版了他的《多原子分子的结构及其振动光谱》的英文专著。稍后，黄昆对晶格动力学的研究为晶体的喇曼散射提供了理论基础，成为该领域重要经典著作之一。

新中国成立后，在中国科学院和一些大学逐步开展了一些工作。如张志三等对罗息盐进行了喇曼光谱的研究。南开大学对有机化合物的振动光谱进行了研究等。较为全面系统的光散射研究是在70年代后期开始的；尤其是成立中国物理学会光散射专业委员会之后，随着各种先进谱仪的组建和引进，工作领域不断扩大，水平逐步提高，取得了越来越可喜的成果和进步。1981年以来由中国物理学会光散射专业委员会主持召开的光散射有关会议情况见表3。

二、物理研究中的喇曼光谱

1. 晶体及相变的喇曼光谱

我国的晶体喇曼光谱研究主要从70年代末开始，比国外晚了近20年。研究的课题可以归纳为以下几个方面：

(1) 晶体声子谱的研究：众所周知，喇曼散射是研究波矢位于布里渊区中心附近的光学声子最有利的工具。南开大学、北京大学等很多单位进行过这方面的工作。他们研究的晶体有： LiTaO_3 ， LiNbO_3 ， PbMoO_3 ，钇铍石榴石，铌酸钡， $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ ， $2\text{KIO}_3\cdot\text{HCl}$ ， $\text{LiZnTa}_3\text{O}_9$ ， Al_2BeO_6 ， KTiOPO_4 ， LiNaSO_4 ， $\text{Li}_2\text{NH}_4(\text{IO}_3)_3$ ，

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 高温超导体等，其中有些晶体材料是我国首先生长出来的^[6,7]。

(2) 结构相变的光散射研究：包括位移型、有序无序型、非公度的铁电相变和铁弹相变。南开大学，中国科学院物理研究所等单位的工作涉及到的晶体有： LiTaO_3 ， SBN ， KNSBN ， TGS-TGFB ， LiKSO_4 ， $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ 等^[6,8]。

(3) 半导体材料的光散射研究：包括半导体材料的共振喇曼散射、混晶半导体的喇曼散射以及 GaAs/AlAs 超晶格的喇曼散射研究等。中国科学院半导体研究所、北京大学、中国科学院长春物理研究所、复旦大学等单位工作较多。中国科学院半导体研究所和北京大学分别在半导体超晶格中发现了新的声子模式^[6]。

(4) 高压喇曼散射的研究：吉林大学、中国科学院物理研究所、北京大学等单位用喇曼光谱方法研究了 CaF_2 ， MnF_2 ， BaF_2 ， $\text{BiGe}_3\text{O}_{12}$ ， GaP ， $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ ， $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ 和石墨及石墨层间化合物等^[6,9]。

(5) 在非晶、玻璃和液晶等新材料中也开展了光散射的研究，得到了关于这些材料的结构性质的有关信息^[6,10]。

总体上看，我国晶体喇曼散射尚处于迎头赶上世界先进水平的阶段。经过近十年的努力，在个别方面已接近国际先进水平。

2. 表面增强喇曼光谱 (SERS)

1974年，Fleischmann 等发现吸附于 Ag 胶上的吡啶喇曼光谱强度得到很大的增强，简

称 SERS。由于在这一现象中提出了相当多的不解之谜以及其广阔的应用前景而吸引了国内外广大学者,成为当前光散射研究的热点之一。国内较多的工作始于 1985 年前后。在第三届全国光散射会议上已有 20 余篇论文,在光散射各分支学科中,其论文数居第一。到第四届全国光散射会议时, SERS 方面的论文已超过 30 篇。1988 年在苏州专门召开了全国 SERS 学术讨论会^[6]。

中国科学院物理研究所最早在国内开展了较为系统的 SERS 研究工作。他们的实验证实单纯电磁模型不能解释 SERS 增强因子的波长关系,进而提出了同时计入物理化学增强作用的模型。苏州大学进行了较系统的实验研究。中国科学院化学研究所用简化模型从散射强度推算了 SERS 中分子因吸附而造成的极化率改变,这一方法引起国内、外同行的关注。吉林大学发展了一种测量 SERS 的简便方法,对 SERS 研究和推广应用都是有意义的。中国科学技术大学化学系发现在 AgCl 胶体中的 SERS 效应并不以银颗粒的存在为前题条件,从而受到特别的关注。这些工作都引起了国际同行的好评和瞩目。此外, SERS 用于研究电化学过程,进行痕量分析,以及用于研究生物大分子等方面也都得到了有意义的成果^[6,11]。

3. 相干反斯托克斯喇曼散射 (CARS)

CARS 是一种非线性的光散射过程,在燃烧诊断等方面有重要的应用前景。复旦大学、中国科学院上海光学精密机械研究所等单位在这方面进行了卓有成效的研究^[6,12]。

三、化学、生物等学科中的喇曼光谱

1975 年,我国开始从美国引进了激光喇曼光谱仪,同时由于激光的高速发展和微弱信号测量技术的日趋完善,国内学者对光散射科学在化学和生物学方面的应用也越来越感兴趣。在 1981 年底在厦门召开的第一届全国光散射会议的 70 余篇论文中,有 12 篇是关于化学和生物学方面的,但综述性占了很大比例。可以这样说,此时尚处于起步阶段^[6]。

1983 年 10 月,在苏州开的第二届全国光散射会议的 80 余篇论文中,化学和生物学方面有 20 篇,表明基础理论的研究逐渐深入。用光散射研究大分子结构、高分子尺寸及构型,研究催化机理和络合物结构等方面较第一届会议有长足的进步。生物学方面显著增加了对生物大分子结构的研究报告^[6]。

1985 年 11 月,在武汉召开的全国第三届光散射会议的 112 篇论文中,化学和生物学方面有 12 篇,表明研究工作有了显著的进展,与国际水平的差距进一步缩小。其中一个显著特点是光散射研究密切注意到它的应用。石油化工科学院在石油化工合成氨的振动光谱研究方面不仅理论研究深入,而且许多课题来自生产实际。中国科学院感光化学研究所在感光化学方面的研究也开始起步。特别是对生物大分子的研究,在广度和深度方面都进一步得到发展^[6]。

1987 年 10 月在昆明开的第四届全国光散射会议的 170 篇论文中化学和生物学方面共 25 篇。中国科学院上海有机化学研究所利用喇曼光谱探测了气体分子在液体中的运动行为,进一步证实了填隙溶解的观点具有一定的正确性。吉林大学研究了共轭和非共轭不饱和酯的反应过程,用动态光散射(光子相关光谱)研究了高聚物中分子的扩散系数和分子尺寸。北京大学和中国科学院物理研究所在原位喇曼光谱应用于吸附态和动力学方面得到了很好的结果和一些很可贵的信息。在生物学方面,中国科学院生物物理研究所研究了活细胞的非线性跃迁和血纤维蛋白溶酶原激活剂,复旦大学研究了牛齿牙釉蛋白的二级结构等,都取得了较为理想的结果^[6]。

四、其他光散射的研究

1. 布里渊散射

由于仪器比较复杂等原因,国内的布里渊散射研究比喇曼散射研究起步要晚,并且开展的工作主要集中在弹性波的散射及磁振子的散射上。中国科学院物理研究所借助球形小单晶的声速方向异性的布里渊散射测量及相应的计

算机程序,可以同时得到晶体的全部弹性及压电参数.在磁振子的研究中,他们在含Bi的石榴石中发现连续自旋波谱,在反平行磁化的双层膜中获得了新的高频支自旋波模式.同济大学用布里渊散射研究了压电材料和高聚物的性质.南京大学则开展了超晶格中声子的布里渊散射研究^[6,13].

2. 各种受激散射

受激光散射方面我国在理论和实验上都开展了大量工作,并取得了很大的进展.这主要包括了受激喇曼散射(SRS)、受激布里渊散射(SBS)以及受激瑞利散射等方面的工作.

受激喇曼散射的早期工作主要是在有机液体中进行,在这方面,中山大学有不少好工作,并作了报道.其后,SRS的研究工作在全国普遍开展起来.除有机液体的SRS外,主要开展了高压气体、光纤、液滴、液态气体等方面的SRS工作.清华大学在高压H₂中实现喇曼频移,总效率达40%,短波段开拓至228.6nm.上海交通大学、武汉大学、郑州大学等单位开展了光纤中的SRS研究工作,获得了很多好结果,并被应用于光纤参数的测量.为了进一步扩展喇曼频移波段,中国科学院上海光学精密机械研究所、中国科学院安徽光学精密机械研究所以及哈尔滨工业大学等单位进行了以准分子激光器为激发源的SRS实验工作.复旦大学对液滴中的SRS效应进行了深入细致研究,取得的成果在国内外引人注目.大气的SRS是近年来极为引人注目的课题,四川大学开展了液态空气以及转动态SRS的研究工作^[6,14].

受激布里渊散射研究工作主要有两方面:一是SBS背向散射波脉宽压窄及位相共轭效应研究,中国科学院上海光学精密机械研究所、四川大学和武汉大学在这方面均开展了不少工作;另一方面是关于等离子体和磁水等领域的SBS研究,也得到不少好结果^[6,15].

3. 瑞利散射(RLS)和小角激光散射(SALS)

在瑞利散射方面,北京大学研究了表面活性胶团的长大规律,复旦大学用动态光散射法测定了粒子的线径及病毒颗粒的聚集等.小角

激光散射是研究高聚物的结构形态和结晶动力学的有效方法之一,国内化学界在这方面工作开展得比较多,如中国科学院化学研究所以及各大学的化学系都做了不少工作^[6].

五、光散射研究用的仪器设备

北京第二光学仪器厂在中国科学院长春光学精密机械研究所和应用化学研究所的大力支持和赞助下,并在一些单位的协作下,于1976年研制成功我国第一台WFL型激光喇曼分光光度计.1988年研制成功16 μ m仲氢SRS激光器,填补了物理光学仪器的空白.这是一个良好的开端.此后,苏州大学研制成功小型激光喇曼光谱仪;中国科学院长春应用化学研究所自制了JSY-390型激光光散射仪等.同时很多单位还开展了微机的应用以及其他方面的研究工作^[6,16].

八十年代,我国进口了一批精密喇曼光谱仪和布里渊谱仪,粗略估计约有30余台,分布于国内各个单位,如何进一步发挥其效益是一个值得注意的重要问题.

六、发展前景

尽管我国光散射研究与西方起步要晚得多,但近十年来的进展是迅速的,与国际先进水平的差距已大大缩小,在个别课题上已经做出了国际先进水平的工作.例如,表面增强喇曼散射研究、高温超导材料的光散射研究及超晶格上的光散射研究,这些工作分别受到国际同行的好评.与此同时,光散射研究也逐步走进应用领域,受到石油化学工业和生物医药研究等方面的重视.

应该说在我国光散射研究中仍然有些不足之处,尚待改进.例如,我国自行研制的光谱仪虽已满足大学实验的要求和能进行一些研究,但仪器水平与先进国家相比还有较大差距,这主要是由工业基础决定的.另一方面,进口谱仪的型号也过于统一,这也限制了研究者的思想和应用的广泛性.

我们相信,随着知识的积累,人才的培养和

设备的不断完善及更新,我国光散射研究会为四化做出更实际的贡献,也会为人类认识的进步做出更多更大的贡献。

由于光散射研究的涉及面很广,这里只以几次会议为主收集了一些资料,挂一漏万,望能谅解。感谢张鹏翔、蓝国祥、杨先春、杨经国等同志提供的资料和宝贵意见。

- [1] 郑华焯, *Z. Physik. Chem.*, **B24** (1934), 293; **B26** (1934), 288.
- [2] 沈寿春、饶毓泰、吴大猷, *Phys. Rev.*, **51**(1937), 235.
- [3] 郑华焯、吴大猷、薛琴芳, *J. Chem. Phys.*, **6**(1938), 8.
- [4] 谢景山, *中国科技史料*, **4**(1988), 60.
- [5] 吴大猷, *中国物理学报*, **5**(1944), 180.
- [6] 方俊鑫主编, 第一、二届全国光散射学术会议论文集, 四川大学出版社, (1983);
方俊鑫主编, 第三届全国光散射学术会议论文集, 南开

- 大学出版社, (1985).
- [7] 蓝国祥等, *光学学报*, **6**(1986), 391; 李丽霞等, *中国激光*, **15**(1988), 162.
- [8] 陈亭等, *物理学报*, **35**(1986), 1521.
- [9] 贾惟义等, *物理学报*, **34**(1985), 1215.
- [10] 黄彭年等, *光学学报*, **33**(1984), 523;
金宜芬, *光学学报*, **34**(1985), 1173.
- [11] 凌德洪等, *光学学报*, **5**(1985), 1035; **6**(1986), 1086; **7** (1987), 360.
- [12] 徐顺北等, *光学学报*, **4**(1984), 235;
钱世雄等, *光学学报*, **4**(1984), 413.
- [13] 张鹏翔等, *物理学报*, **36**(1987), 577; 651;
史金荣等, *光学学报*, **8**(1988), 695.
- [14] 郭奕理等, *物理学报*, **34**(1985), 24;
王军, *中国激光*, **16**(1989), 20;
杨经国等, *中国激光*, **10**(1983), 412.
- [15] 徐至展等, *物理学报*, **37**(1988), 557;
曲林杰等, *光学学报*, **8**(1988), 1048.
- [16] 金春植等, *中国激光*, **8**(1988), 462.

用高灵敏度 X 射线荧光仪现场勘查金矿

核物探 X 射线荧光法是利用轻便型 X 射线荧光仪在野外现场测量,了解金矿的指示元素分布规律,从而能勘查金矿的远景区及隐伏矿体。

本法特点是在现场就地快速测量,每次读数只需 10 秒钟。一旦发现金矿指示元素异常,再进行少量取样验证,这样便加快了勘查金矿速度,降低了勘查金矿的成本。

我院与重庆地质仪器厂联合研制的轻便型 X 射线荧光仪有三种类型:

- (1) HYX-1 型轻便 X 射线荧光仪;
- (2) HYX-2 型轻便双道 X 射线荧光仪;
- (3) HYX-3 型微型机 400 道 X 射线荧光仪。

从总体说来,这三种类型仪器有共同点,它们都是由一个探头和一个主机构成。整机重 6—8kg,其中探头重 1.5kg。

为了应用轻便型 X 射线荧光仪现场勘查金矿,我们经多年的研究与实践,自行设计研制了一种滤波器,它可用于轻便型各类 X 射线荧光仪中进行现场勘查金矿。其作用可以提取与金矿共生的指示元素即亲铜元素总量(砷、铜、锌、硒、汞、铅、铋、钨等)的有用信息,比测量单一元素的方法提高了找金矿的灵敏度,同时排除了非目标元素的干扰。该项创造已获中华人民共和国专利局专利证书,专利号为: 86 2 08769·4。该项新技术已为实践证实有效,为我国找到黔桂滇三省交界的新金三角作出了贡献。此外,地质矿产部、武装警察部队黄金指挥部、核工业部、中国有色金属工业总公司等所属单位正在进一步推广这一技术。

本仪器的主机包括前置放大器、主放大器。而 HYX-1 型仪中只有一个脉冲幅度分析器; HYX-2 型仪中有两个脉冲幅度分析器,一个记录特征 X 射线计

数,另一个记录散射射线计数,仪器具有基体效应校正功能;而 HYX-3 型是以微机芯片为基础作成的 400 道 X 射线荧光仪,同时记录特征 X 射线和散射射线,仪器具有多种测试功能及基体效应校正功能。

HYX-3 型仪整机性能如下:

1. 整机设有 400 道脉冲幅度分析器,可分析 0.1—6V 的输入脉冲,能处理 X 射线探测器输出的信号;
2. 仪器的微机系统由 M6802 微处理器芯片及 EPROM, RAM 等存储器组成。仪器设有自动测量、采样、时序、定时、初始值预置、中间结果指示、自动寻峰、曲线平滑、计算元素含量和误差计算、最终结果打印等控制程序;
3. 仪器能量非线性小于 1%;
4. 仪器八小时连续工作,峰漂少于 ± 1 道;
5. 仪器设有可编程序存储器,容量为 1K,可供用户作新方法编程使用;
6. 仪器装有镍-镉电池及充电装置,也可使用 220V 的交流市电。

X 射线荧光技术于 1983 年首次应用于吉林省某火山岩型金矿。该区为原始森林区,地表腐植质层厚,地质工作困难,用其他方法勘查费用高,周期长。采用本技术,如测量一条 180m 长 300 个测量点的剖面,全部工作只用四天。

又如,贵州省某金矿的远景区,为了快速追索金矿化点,应用本技术现场快速测量砷的荧光计数,一天的测量,发现了三个有利地层位置,立即取样,急件送化验室证实,金含量达 1.3g/t 和 0.5g/t,说明金矿化所引起的异常,达到了快速圈定金矿远景区的目的。

(成都地质学院核原料与核技术工程系
章晔 谢庭周 周四春 葛良全)