



应用物理学丛书

拉曼 布里渊散射

——原理及应用



程光煦 编著

科学出版社

应用物理学丛书

拉曼 布里渊散射

——原理及应用

程元煦 编著

科学出版社

2001

内 容 简 介

本书以光散射谱中几个特征量为主线,从光(量)子与物质的作用入手解说近十余年新出现材料的拉曼、布里渊散射的光谱,力求用通俗的语言阐述基本物理思想和研究方法,结合现有的研究成果和材料特点,尽可能将谱中信息与材料结构联系起来。同时,书中还给出了一定数量的实例和思考分析后的结论。

本书共八章,主要包括拉曼散射、转振动拉曼散射谱、拉曼谱应用、界面光散射、层状结构的拉曼散射、布里渊散射、谱仪的某些进展。

本书可供材料科学相关专业教师、工程师、研究生、大学物理、化学及材料科学等高年级学生以及其它相关领域的专门人材作参考书。

图书在版编目(CIP)数据

拉曼 布里渊散射——原理及应用/程光照等著.

—北京:科学出版社,2001.3

(应用物理学丛书/吴自勤,杨国桢主编)

ISBN 7-03-008924-3

I. 拉... II. 程... III. ①拉曼散射-基本知识

②布里渊散射-基本知识 IV. O437

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 55903 号

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号
邮政编码:100717

科地亚印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2001年4月第 一 版 开本:850×1168 1/32

2001年4月第一次印刷 印张:23 3/4

印数:1—2 000 字数:625 000

定价:48.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈北燕〉)

《应用物理学丛书》编委会

主 编：吴自勤
杨国桢

编 委：(按姓氏笔画)

王之江	王业宁	王 琛	叶朝辉
华中一	肖定全	张泰永	冼鼎昌
姜承烈	莫 党	阎守胜	章 综

《应用物理学丛书》出版说明

1978年夏在庐山召开的中国物理学会年会(“十年动乱”结束后的全国物理学界第一次大型学术会议)上,部分与会专家与学者经过充分酝酿和热烈讨论后一致认为,为了迎接科学春天的到来和追赶世界先进科学技术水平,有必要编辑出版一套《实验物理学丛书》,并组成以钱临照院士为主编,王淦昌等5位院士为副主编,王之江、王业宁等26位院士或专家为编委的《实验物理学丛书》编委会。

20年来,这套丛书在钱临照院士的主持下,通过编委们的积极工作(有的编委还亲自撰稿),先后出版了《实验的数学处理》、《X射线衍射照相学》、《粒子与固体相互作用物理学》、《压电与铁电材料的测量》、《电介质的测量》、《物理技术在考古学中的应用》及《材料科学中的介电谱技术》等20部实验物理学著作。这些著作都是实验、科研和教学的系统总结,出版后受到读者的欢迎和好评,有不少被评为国家级、部级和院校级的优秀科技图书,如《实验的数据处理》一书获国家优秀科技图书一等奖。这套丛书的陆续出版,在社会上引起较大影响,在科研、教学、经济建设和国防建设中发挥了积极的作用。

改革开放以来,我国在各个方面发生了翻天覆地的变化,经济体制由计划经济逐步转向社会主义市场经济,科学技术和教育也得到了空前的发展。为了适应社会主义市场经济的需要和满足社会的需求,我们决定对原丛书的出版宗旨、选题方向做相协调的调整,重新组建编委会,并将原丛书更名为《应用物理学丛书》,使新丛书能在“科教兴国”和将科学技术转化为生产力的伟大实践中发挥更大的作用。

《应用物理学丛书》的出版宗旨和选题方向如下:

1. 密切联系当前科研、教学和生产的实际需要,介绍应用物理学各领域的基本原理、实验方法、仪器设备及其在相关领域中的应用,并兼顾有关交叉学科.

2. 反在国内外最新的实验研究与技术水平和发展方向,并注重实用性.

3. 以大专院校师生以及科研单位、国防部门、工矿企业的科研人员为对象,理论与实践紧密联系.

这套丛书将按照“精而准,系统化”的原则,为求保持并发展原《实验物理学丛书》已形成的风格和特色,多出书、出好书.

需要强调的是,《应用物理学丛书》将优先出版那些有助于将科学技术转化为生产力以及对社会和国民经济建设有重大作用和应用前景的著作.

我们坚信,在编委们的共同努力下,在广大科研和教学人员的积极参与和大力支持下,《应用物理学丛书》的出版将对我国科学技术和教育事业的持续发展发挥积极的作用!

编委会

前 言

近些年来,拉曼及布里渊光散射技术已广泛地应用于物质结构研究之中.它(们)的进展除了激光器的出现、光电器件及计算系统的长足发展外,还有一根本的原因:注意(重)谱所反映结构的理性思考方法、注意(重)测量结果的实证性.本课程就是在这一指导思想下进行的,通过讲述光(量子)与物质间的非弹性散射作用,给出较清楚的物理图像及明确的结论,使研究生了解、掌握如何从谱的几个特征量找出与结构有关的信息,进一步揭示物质的结构.培养他们在日后的工作、学习中,注意(重)物理学的思考方法,注意(重)对实测结果的分析、联想、归纳和演绎.为材料的研究、制备和改进提供一定的信息或依据.

第四、五、六、七章是本书的重点.本书的体系如下:一个原理(动量、能量守恒);两类散射(拉曼、布里渊);三种配置(前向、直角及背向);四条途径(解析图谱的思路);五类参量($\omega, I, \Gamma, \rho, d^2\sigma/d\Omega \cdot d\omega_s$).作为灵魂的原理体现在拉曼和布里渊散射的始终,对于不同结构,不同类别的材料光散射测量可选用三种配置中的一种;所得谱的分析可根据样品的类别和实验条件按几条思路进行.最后结构可由五项参量中的某几项进行描述、表征.需说明的是:1.频率(ω)是贯穿整个过程中的核心、关键参量,其它四个参量都与它有关;2.对很专门的内容,如共振散射、受激散射等该书中没能涉及.对光散射中有革命性进展的内容,如非色散型拉曼谱仪和串接(tandem)-多通干涉仪在布里渊散射谱仪中的应用亦作了适当的介绍.

本书的内容(原理除外)绝大部分取自于各学术刊物及有关的研究成果.

1928年 C. V. Raman 发现非弹性光散射后, E. Gross 于 1930 年证实了 L. Brillouin 在 1922 年预言的光散射现象. 在这以后的半个世纪中, 由于种种原因, 拉曼散射的工作多半只集中在 $0.025 \sim 0.4\text{eV}$ ($200 \sim 4000\text{cm}^{-1}$) 中等能(量)区的振动特征的研究, 对小于 0.025eV (低)、大于 0.4eV (高)能区的研究基本上还是一空白. 随着新材料的不断涌现: 70 年代超晶格; 80 年代高温超导的出现; 层状结构、周期、准周期结构材料应运而生; 90 年代各类纳米、团簇、量子点、多孔等结构相继问世, 为拉曼、布里渊散射提供了大量的新课题. 对其结构的研究无不涉及各类元激发的(较)低能声子谱和(较)高能区的发光(PL)谱. 光散射谱仪对微弱散射光的检测有着高的灵敏度, 如在典型的拉曼散射实验中, 入射激光束与样品间的相互作用很弱; 在 10^{14} 个光子中只有一个光子被散射后接收到^[1]; 对半导体材料是 10^8 个光子中有一个光子被散射后接收到^[2]. 被检测到的微弱信号其分辨率仍能达到 0.15cm^{-1} ($1.85 \times 10^{-2}\text{meV}$), 所以这些信息反映了材料(物质)的微结构特征; 能测到 0.01meV (几个波数)到 24.79meV (200 个波数)相关的微结构信息. 而它们的电子散射又直接的关系到与发光相关的能区($\geq 1\text{eV}$). 这些工作都可以用拉曼、布里渊散射谱仪的不同波段、设置付之实施. 总之, 利用激光拉曼(布里渊)散射谱仪可对材料进行从 0.01meV 到 $\geq 1.0\text{eV}$ (0.01cm^{-1} 到几千 cm^{-1}) 的光谱检测, 它(们)已成为物质结构研究的有力工具.

本书是在作者自 1993 年以来为南京大学物理系、化学系和材料科学系的研究生多次授课的讲义和学术论文的基础上整理修改而成的. 该课程(拉曼、布里渊散射的原理和应用)是南京大学研究生院为研究生进入学科前沿和交叉学科而组建的专业选修课程. 近几年来, 作者得到校、(研究生)院、系各级领导, 前辈、同仁及挚友关心、支持和帮助; 特别是中国科学院院士、国家光电功能材料项目首席科学家闵乃本教授与作者详细讨论了本书的大纲、内容, 提出过高屋建瓴、醍醐灌顶的修改意见; 中国科学院院士、南京大学研究生院原院长、著名天体力学专家孙义燧教授对课

程设置、内容安排都提出了统观全局、至当不易的改进方案。另外,在访问德国斯图加特的马克斯-普朗克物理研究所时,Manuel Cardona 教授提供了信息、资料;英国剑桥卡文迪什实验室磁性超薄膜课题组负责人 Dr. J. A. C. Bland 提供了工作条件、原始图谱并与他进行了有益的讨论;薛奇教授帮助撰写了 8.2.3 节内容;书中部分研究工作得到了国家教育部提供的(1999~2000 年)访问学者基金资助;在此,作者一并表示衷心的感谢。

由于作者学识疏陋,本书肯定存在许多不妥和错误之处,尚祈专家以及广大读者予以批评指正。

程光煦

2000 年 9 月于南京大学

目 录

第一章 基本概念和基本参数	1
§ 1.1 引言	1
§ 1.2 光与物质相互作用的三种情况	1
§ 1.3 动量(k)-能量(ω)分布及其特征	4
§ 1.4 非弹性光散射的特征量	8
1.4.1 频移	8
1.4.2 散射截面	20
1.4.3 散射光强	24
1.4.4 退偏振度	30
1.4.5 谱的线宽与线形	32
§ 1.5 线形轮廓的褶合 沃伊特分布	57
§ 1.6 耦合系数(C)	62
参考文献	66
第二章 拉曼散射	69
§ 2.1 拉曼散射的经典解释 光电(学)分子模型	69
§ 2.2 拉曼散射经典解说的修正	72
§ 2.3 拉曼散射的量子解释	74
2.3.1 散射过程的量子力学表示	74
2.3.2 量子力学结果	75
§ 2.4 Placzek's 近似	83
§ 2.5 简单分子的拉曼激活与非激活	90
§ 2.6 简单晶体的拉曼激活与非激活	95
§ 2.7 拉曼散射中的费恩曼图	100
§ 2.8 光散射的物理制约	103
参考文献	107

第三章 转、振动拉曼散射谱	109
§ 3.1 分子转动拉曼谱	109
3.1.1 纯转动能量(级)	110
3.1.2 非刚性双原子分子转动	112
3.1.3 与转动能级相关的拉曼频率	116
§ 3.2 振动能级的拉曼谱	118
§ 3.3 双原子分子的振-转动能级拉曼特征	127
§ 3.4 双原子分子的振-转动拉曼散射强度	130
§ 3.5 实例	142
3.5.1 XY_2 线性分子振动模式及频率的特征	142
3.5.2 XY_2 弯曲分子振动模式及频率的特征	147
§ 3.6 多原子分子的拉曼谱	157
参考文献	167
第四章 拉曼光谱的应用	169
§ 4.1 拉曼光谱在化学中的应用	169
4.1.1 拉曼光谱在无机化学中的应用	169
4.1.2 拉曼光谱在有机化学中的应用	219
§ 4.2 拉曼光谱在物理中的应用	226
4.2.1 固体拉曼散射光谱	226
4.2.2 声学声子、光学声子的拉曼表征	234
§ 4.3 薄膜结构拉曼研究	239
4.3.1 单、多、微和非晶硅结构的拉曼研究	239
4.3.2 层状薄膜结构的拉曼特征	277
§ 4.4 韧性耐高温材料的拉曼散射	303
4.4.1 四方锆多晶的变温拉曼研究	303
4.4.2 部分稳定氧化锆的拉曼谱	313
4.4.3 结构特征在拉曼谱中的表现	314
§ 4.5 全碳分子的拉曼散射	315
4.5.1 C_{60} 和 C_{70} 的室温拉曼散射	316
4.5.2 掺杂 C_{60} 固体拉曼研究	322

4.5.3 全碳分子结构随外界条件改变的变化	334
§ 4.6 低频区拉曼谱的研究	347
4.6.1 颗粒球的弹性振动方程及其解	349
4.6.2 颗粒球两种振动模式的拉曼频率	354
4.6.3 颗粒球体(纳米、团簇、量子点和微晶晶粒等)拉曼特征	357
4.6.4 表面模及 Fröhlich 模的拉曼研究	365
§ 4.7 膜中应力的拉曼监测	382
4.7.1 外延层薄膜中自建内应力	382
4.7.2 多元相结构(的)膜中的应力	384
4.7.3 张、压应力的拉曼监测	385
§ 4.8 纳米硅光能隙的拉曼表现	388
参考文献	393
第五章 边界、界面(光)散射	410
§ 5.1 引言	410
§ 5.2 波罗德(Porod)定律	411
5.2.1 光滑界面	411
5.2.2 粗糙界面	413
§ 5.3 纳米、团簇、多孔及多层结构界面曲率对散射的作用	424
5.3.1 波矢与界面曲率有相同量级	425
5.3.2 面间结构的散射	428
5.3.3 球形小颗粒的拉曼散射	430
5.3.4 实例	441
§ 5.4 基体效应	447
5.4.1 线性链中的基体效应	447
5.4.2 球的基体效应	449
5.4.3 实例	454
§ 5.5 玻璃基体中的拉曼散射	464
5.5.1 谱线半高宽	466

5.5.2 耦合参数	470
5.5.3 散射强度	473
5.5.4 三种玻璃体(系)中拉曼散射的比较	480
参考文献	487
第六章 层状结构的拉曼散射	494
§ 6.1 多层周期结构中声(学)波位移场	494
§ 6.2 超晶格中的声子	496
6.2.1 回忆与联想	496
6.2.2 超晶格中声子的拉曼表征	498
6.2.3 声学声子色散及其频隙	503
6.2.4 子布里渊区中心模及其对称性	507
6.2.5 子布里渊区边界模及其对称性	509
§ 6.3 几个问题	510
§ 6.4 超晶格中声学声子行为的描述(Rytov 方程)	511
6.4.1 折叠效应中特征频率 ω_m 的确定	513
6.4.2 折叠效应中特征频隙 $\Delta\Omega_m$ 的确定	516
6.4.3 实例 1——金属超晶格	522
6.4.4 实例 2——非晶超晶格	528
§ 6.5 层状周期超晶格中的光学声子振动	543
6.5.1 概况	544
6.5.2 两类振动模型	551
6.5.3 微观(振子)模型与连续介电模型的比较	559
6.5.4 极化晶体中类纵光学模的近似解(黄-朱模型)	561
参考文献	569
第七章 布里渊散射	576
§ 7.0 引言	576
§ 7.1 概述	577
§ 7.2 布里渊散射的宏观电磁理论解释	580
§ 7.3 不透明材料的布里渊光散射	585
§ 7.4 层状薄膜结构中声子模式	588

7.4.1 板模	588
7.4.2 兰姆模	590
7.4.3 洛夫模	591
7.4.4 斯东莱模	591
§ 7.5 皱褶-涟波机制	593
§ 7.6 金属材料中的布里渊散射	596
7.6.1 磁性材料膜中布里渊光散射	600
7.6.2 单层磁性膜的布里渊光散射	605
7.6.3 双层磁性膜的布里渊散射	612
§ 7.7 超晶格磁性多层膜	618
§ 7.8 磁性超薄膜的布里渊光散射	633
7.8.1 概况	634
7.8.2 磁振子的频率及其它特性	635
7.8.3 铁/砷化镓混合结构的布里渊光散射	644
7.8.4 回旋比 γ 及 g 因子的测定	651
7.8.5 布里渊散射中磁振子的限制效应	654
§ 7.9 一维准周期非晶硅超晶格 (a -Si: H/ a -SiN _x : H) 的布里渊散射	668
参考文献	673
第八章 拉曼、布里渊光散射的某些进展	678
§ 8.1 表、界面研究中的混波光散射谱	678
8.1.0 引言	678
8.1.1 原理和实验	679
8.1.2 SFG 和 SHG 的应用	681
§ 8.2 非色散型拉曼光谱(仪)及其应用	691
8.2.1 傅里叶变换光谱仪	691
8.2.2 傅里叶变换拉曼谱及其仪器	694
8.2.3 FT-Raman 光谱的应用	698
§ 8.3 色散型激光光谱仪	709
8.3.1 Dilor 内光路	710

8.3.2 Dilor 外光路	714
8.3.3 Dilor-XY 共(聚)焦光谱成像光路	717
8.3.4 T64000 型拉曼谱仪	719
§ 8.4 串接多通法布里-珀罗干涉仪	727
8.4.1 法布里-珀罗扫描干涉仪	728
8.4.2 串接多通 FPI	733
8.4.3 准直	735
参考文献	737

第一章 基本概念和基本参数

§ 1.1 引言

光与物质相互作用的现象早已为人们所了解,如瑞利散射使大气呈现蔚蓝色的天空,廷德尔散射在乳浊悬浮液中的表征,颗粒的米氏散射.这些都是弹性散射,即入射光频率与散射光频率相等的光散射作用.在探究物质的微结构中,更有用的是分子转动、振动,晶格振动及各类激发元参与的非弹性散射.

早在 1923 年, A. Smekal 等人^[1]在理论上预言:光通过介质时,由于它们之间的相互作用,可以观测到光频率发生变化,相位也发生无规律的变化.在 1928 年, C. V. Raman^[2]和 K. S. Krishnan^[3]首先在 CCl_4 液体的散射光中发现了频率的变化,几乎在同时 G. S. Landsberg 和 L. I. Mandelestam^[4]在石英中观察到散射光频率变化的现象.此间, E. F. Gross^[5]对液、固体证实了布里渊散射的规律.1930 年 E. Fermi 和 F. Rasetti^[6]在 NaCl 中亦发现了二级拉曼散射.当时所用的光源(汞灯)的强度低,单色性、方向性和相干性都很差,直到 1968 年激光器问世之后,为拉曼散射实验提供了理想的光源,使光散射的研究工作得以长足的进展.

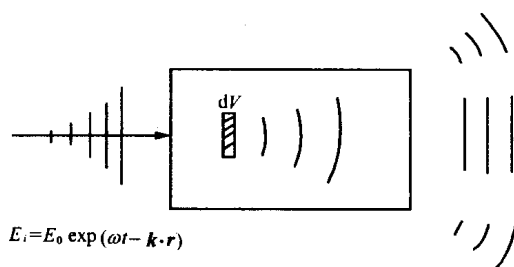
§ 1.2 光与物质相互作用的三种情况

当光(电磁)波^①射入介质时,若介质中存在某些不均匀性(如电场 E 、相位 φ 、粒子数密度 n 、声速 v 等)使光(电磁)波的传播发

① 按经典电磁学的说法是光(电磁)波;按量子力学的说法是光(量子),即通常所说的光.

生变化,这就是光散射. 经典电磁波(场)的观点是:介质中的电子在光波电磁场作用下做受迫振动,消耗能量,激发电子振动. 因而电子产生次波,次波再变为沿各个方向传播的辐射. 因此,光散射就是一种电磁辐射,是在很小范围的不均匀性引起的衍射,且在 4π 立体角内都能检测到. 按经典量子力学的说法是:当电子感应偶极矩($M_{ij} = \langle \Psi_j | \hat{M} | \Psi_i \rangle$)遵从一定选择定则的初、末态能级之间发生跃迁时,就发生了光散射. 光与介质之间作用可以有以下三种情况:

1. 若介质是均匀的,且不考虑其热起伏,光通过介质后,不发生任何变化:沿原光(电磁)波传播方向进行,与介质间无任何作用[图 1.1 中的 a].



b $E_S \neq E_L, K_S \neq K_L, \omega_S = \omega_L$

a $E_S = E_L, K_S = K_L, \omega_S = \omega_L$

c $E_S \neq E_L, K_S \neq K_L, \omega_S \neq \omega_L$

图 1.1 光与介质相互作用的三种情况

2. 若介质不很均匀(有某种起伏),光(电磁)波与其作用后被散射到其它方向;只要该起伏与时间无关,散射光的频率就不会发生变化,只是波矢方向受到偏射,这就是弹性散射[图 1.1 中的 b].

3. 若介质中的不均匀性随时间而变化,光(电磁)波与这些起伏交换能量,使散射光的能量,即频率发生了变化,这就产生了非弹性散射[图 1.1 中的 c].