

“十三五”国家重点图书出版规划项目

中外物理学精品书系

前沿系列 · 49

# 拉曼光谱学及其 在纳米结构中的应用 (上册)

## ——拉曼光谱学基础

张树霖 著 许应璞 译



北京大学出版社  
PEKING UNIVERSITY PRESS

“十三五”国家重点图书出版规划项目

中外物理学精品书系

前沿系列 · 49

拉曼光谱学及其  
在纳米结构中的应用  
(上册)  
——拉曼光谱学基础

张树霖 著 许应瑛 译



北京大学出版社  
PEKING UNIVERSITY PRESS

## 图书在版编目 (CIP) 数据

拉曼光谱学及其在纳米结构中的应用. 上册, 拉曼光谱学基础 / 张树霖著; 许应瑛译.  
—北京: 北京大学出版社, 2017.3

(中外物理学精品书系)

ISBN 978-7-301-25154-6

I. ①拉… II. ①张… ②许… III. ①拉曼光谱—应用—纳米材料—结构材料—研究  
IV. ①O433 ②TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 272315 号

- 书 名** 拉曼光谱学及其在纳米结构中的应用 (上册) ——拉曼光谱学基础  
LAMAN GUANGPUXUE JI QI ZAI NAMI JIEGOU ZHONG DE YINGYONG
- 著作责任者** 张树霖 著 许应瑛 译
- 责任编辑** 尹照原
- 标准书号** ISBN 978-7-301-25154-6
- 出版发行** 北京大学出版社
- 地 址** 北京市海淀区成府路 205 号 100871
- 网 址** <http://www.pup.cn> 新浪微博: @北京大学出版社
- 电子信箱** zpup@pup.cn
- 电 话** 邮购部 62752015 发行部 62750672 编辑部 62752021
- 印 刷 者** 北京大学印刷厂
- 经 销 者** 新华书店
- 730 毫米 × 980 毫米 16 开本 14.75 印张 插页 6 265 千字  
2017 年 3 月第 1 版 2017 年 3 月第 1 次印刷
- 定 价** 62.00 元

未经许可, 不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

**版权所有, 侵权必究**

举报电话: 010-62752024 电子信箱: [fd@pup.pku.edu.cn](mailto:fd@pup.pku.edu.cn)

图书如有印装质量问题, 请与出版部联系, 电话: 010-62756370

# “中外物理学精品书系”

## 编委会

主任：王恩哥

副主任：夏建白

编委：（按姓氏笔画排序，标\*号者为执行编委）

王力军	王孝群	王牧	王鼎盛	石兢
田光善	冯世平	邢定钰	朱邦芬	朱星
向涛	刘川*	许宁生	许京军	张酣*
张富春	陈志坚*	林海青	欧阳钟灿	周月梅*
郑春开*	赵光达	聂玉昕	徐仁新*	郭卫*
资剑	龚旗煌	崔田	阎守胜	谢心澄
解士杰	解思深	潘建伟		

秘书：陈小红

## 序 言

物理学是研究物质、能量以及它们之间相互作用的科学。她不仅是化学、生命、材料、信息、能源和环境等相关学科的基础,同时还是许多新兴学科和交叉学科的前沿。在科技发展日新月异和国际竞争日趋激烈的今天,物理学不仅囿于基础科学和技术应用研究的范畴,而且在社会发展与人类进步的历史进程中发挥着越来越关键的作用。

我们欣喜地看到,改革开放三十多年来,随着中国政治、经济、教育、文化等领域各项事业的持续稳定发展,我国物理学取得了跨越式的进步,做出了很多为世界瞩目的研究成果。今日的中国物理正在经历一个历史上少有的黄金时代。

在我国物理学科快速发展的背景下,近年来物理学相关书籍也呈现百花齐放的良好态势,在知识传承、学术交流、人才培养等方面发挥着无可替代的作用。从另一方面看,尽管国内各出版社相继推出了一些质量很高的物理教材和图书,但系统总结物理学各门类知识和发展,深入浅出地介绍其与现代科学技术之间的渊源,并针对不同层次的读者提供有价值的教材和研究参考,仍是我国科学传播与出版界面临的一个极富挑战性的课题。

为有力推动我国物理学研究、加快相关学科的建设与发展,特别是展现近年来中国物理学者的研究水平和成果,北京大学出版社在国家出版基金的支持下推出了“中外物理学精品书系”,试图对以上难题进行大胆的尝试和探索。该书系编委会集结了数十位来自内地和香港顶尖高校及科研院所的知名专家学者。他们都是目前该领域十分活跃的专家,确保了整套丛书的权威性和前瞻性。

这套书系内容丰富,涵盖面广,可读性强,其中既有对我国传统物理学发展的梳理和总结,也有对正在蓬勃发展的物理学前沿的全面展示;既引进和介绍了世界物理学研究的发展动态,也面向国际主流领域传播中国物理的优秀专著。可以说,“中外物理学精品书系”力图完整呈现近现代世界和中国物理

科学发展的全貌,是一部目前国内为数不多的兼具学术价值和阅读乐趣的经典物理丛书。

“中外物理学精品书系”另一个突出特点是,在把西方物理的精华要义“请进来”的同时,也将我国近现代物理的优秀成果“送出去”。物理学科在世界范围内的重要性不言而喻,引进和翻译世界物理的经典著作和前沿动态,可以满足当前国内物理教学和科研工作的迫切需求。另一方面,改革开放几十年来,我国的物理学研究取得了长足发展,一大批具有较高学术价值的著作相继问世。这套丛书首次将一些中国物理学者的优秀论著以英文版的形式直接推向国际相关研究的主流领域,使世界对中国物理学的过去和现状有更多的深入了解,不仅充分展示出中国物理学研究和积累的“硬实力”,也向世界主动传播我国科技文化领域不断创新的“软实力”,对全面提升中国科学、教育和文化领域的国际形象起到重要的促进作用。

值得一提的是,“中外物理学精品书系”还对中国近现代物理学科的经典著作进行了全面收录。20世纪以来,中国物理界诞生了很多经典作品,但当时大都分散出版,如今很多代表性的作品已经淹没在浩瀚的图书海洋中,读者们对这些论著也都是“只闻其声,未见其真”。该书系的编者们在这方面下了很大工夫,对中国物理学科不同时期、不同分支的经典著作进行了系统的整理和收录。这项工作具有非常重要的学术意义和社会价值,不仅可以很好地保护和传承我国物理学的经典文献,充分发挥其应有的传世育人的作用,更能使广大物理学人和青年学子切身体会我国物理学研究的发展脉络和优良传统,真正领悟到老一辈科学家严谨求实、追求卓越、博大精深的治学之美。

温家宝总理在2006年中国科学技术大会上指出,“加强基础研究是提升国家创新能力、积累智力资本的重要途径,是我国跻身世界科技强国的必要条件”。中国的发展在于创新,而基础研究正是一切创新的根本和源泉。我相信,这套“中外物理学精品书系”的出版,不仅可以使所有热爱和研究物理学的人们从中获取思维的启迪、智力的挑战和阅读的乐趣,也将进一步推动其他相关基础科学更好更快地发展,为我国今后的科技创新和社会进步做出应有的贡献。

“中外物理学精品书系”编委会 主任  
中国科学院院士,北京大学教授

王恩哥

2010年5月于燕园

## 内 容 简 介

本书译自张树霖教授应 Wiley 出版社邀请撰写并在 2012 年出版的 *Raman Spectroscopy and Its Application in Nanostructures* 一书。为更好适应不同基础读者的不同需要,本书将原书的上、下两卷分上、下两册出版。上、下两册分别着重于阐述拉曼光谱学的基础和纳米结构的拉曼光谱学研究。上册主要集中于拉曼光谱学的基础,致力于给初涉该领域的学者对拉曼光谱学有一个较完整的知识架构和明确概念。而涉及纳米结构拉曼光谱学方面的内容将留待下册介绍。

从历史上看,拉曼光谱学首先是一门实验科学。基于实验反映现象而理论可以揭示现象本质的认识,本书将注意从理论上对拉曼散射现象和拉曼实验技术进行介绍。考虑到一些读者不是理论科学家,本书的理论解释着重于揭示问题的实质,而不涉及复杂的理论计算。本书上册的内容可简介如下。

第一章在描述光谱的一般概念的基础上,重点对光照产生的散射和拉曼散射光谱基本特征进行描述。

第二章在用方框图描述拉曼散射实验仪器的结构后,介绍了散射的基本物理量,如散射截面、微分截面和跃迁概率等。随后,分别从宏观和微观角度介绍了光散射理论,并在此介绍基础上说明了拉曼光谱的基本特征及其起源和本质。

第三章主要涉及拉曼光谱的实验技术。首先,叙述拉曼光谱测量概论,包括观察到的拉曼光谱特征和微分散射截面之间的关系,以及关键的测量技术。然后,通过构建谱仪的部件来介绍实验装置;以常用的光栅光谱仪为例,介绍拉曼光谱仪的各个组成部分的功能和技术要求。然后,具体介绍了测量技术和实验数据的处理,特别是在弱光谱信号情况下的实验数据处理。本章的最后一节介绍了非光栅光谱仪和傅里叶变换光学系统。

随着科学和技术的发展,拉曼光谱学的技术和应用也随之发展,产生了许多新的学科分支,也大大拓展了拉曼光谱学的应用。

第四章主要介绍由于光谱技术发展所产生的如共振拉曼光谱学、表面增强拉曼光谱学、针尖增强拉曼光谱学和显微拉曼光谱学等拉曼光谱学的新学科分支。

第五章则从拉曼光谱学具体应用的角度出发,介绍拉曼光谱学应用的巨大发展及由此产生的拉曼光谱学的各个应用分支。

# 前 言

## 一、撰著背景

在过去的 20 多年中,新的纳米结构不断出现,相应的拉曼光谱研究也紧随着展开。利用普通拉曼光谱实验测量的纳米结构样品尺寸最大只有 1000 nm,然而,拉曼散射光来自于物质中与原子和分子相关的对象,例如分子中的化学键和固体中的声子、电子、磁振子、极化子等元激发。因此,拉曼光谱的研究对象是在原子和分子水平上的,这意味着纳米结构的拉曼光谱研究并没有受到样本的纳米尺度的影响,纳米材料的显微结构和内部运动的信息用拉曼光谱很容易直接得到,这也是拉曼光谱对纳米结构研究的优势。另一方面,由于拉曼光谱技术的不断进步,它的检测灵敏度提高了一百万倍以上,空间分辨率可以达到几个纳米,导致“历史”的拉曼仪器成为当今“流行”的实验仪器而被广泛使用。

由于上述两方面原因,越来越多的非拉曼光谱学领域的学者加入拉曼光谱研究队伍中来,特别是在纳米材料领域。同时,当今对纳米结构的研究热情,也使原先拉曼光谱领域的许多学者加入纳米结构拉曼光谱学研究的行列中。这两个群体往往分别缺乏拉曼光谱和纳米结构的知识。加之,这两个群体也希望了解纳米结构拉曼光谱的基本特征、发展和最新状态。显然,这就需要有一本书,它能够提供目前的拉曼光谱、纳米结构和纳米结构拉曼光谱相关的基本知识,这样人们就可以在“前人的肩膀”上较快地到达科学和技术的前沿。这本书的出版就是希望它确实能满足上述需求。

从 20 世纪 70 年代后期,我开始了拉曼光谱学的研究工作。由于当时有限的科研经费,我的研究工作开始于在一个过时的棱镜光谱仪基础上开发激光拉曼光谱仪器。结果,它被成功地研制出来。开发成功一方面标志着中国的实验室有了第一台激光拉曼光谱仪,同时也使我得到了第一手的实验技术。这使得后来我能够通过以自制的元件取代进口商业大型拉曼光谱仪的光学元件,如样品光路和原有的数据采集和处理系统,来改造大型商业拉曼光谱仪,提高原先的商业拉曼光谱仪的性能,例如,可以在  $3\sim 120\text{ cm}^{-1}$  的既极低波数又宽光谱范围内测量拉曼光谱。这些成果也为后来高水平的纳米结构拉曼光谱研究打下了一个良好的技术基础。1985 年,我作为伊利



诺伊大学香槟分校克莱因研究组的访问学者和美国能源部材料研究实验室的客座副教授,把我的研究工作转向了超晶格的拉曼光谱学研究,这也标志着我开始了纳米结构的拉曼光谱学研究工作。在 20 世纪的最后几十年,我一直没有离开这个领域,因此我看到了许多里程碑式的纳米结构的诞生,如多孔硅、碳纳米管、纳米金刚石颗粒、极性半导体 SiC 纳米棒、纳米 ZnO 等,并在纳米结构拉曼光谱领域留下了我的足迹。当拉曼光谱仪器逐渐流行时,越来越多的人加入到拉曼光谱研究的行列,同时也迫切想学习和了解拉曼光谱学的基本原理。因此,从 20 世纪 90 年代开始,我经常被邀请去各学术单位作演讲。例如,1998 年之后,两年一届的国际拉曼光谱学大会邀请我就我的纳米半导体拉曼光谱学成果做了六次邀请报告。此外,我还应邀做了一些评述性的学术报告。在上述工作基础上,2008 年我出版了一本关于拉曼光谱和纳米半导体的中文书《拉曼光谱学与低维纳米半导体》,2009 年我应邀在中国科学院研究生院讲授了一学期“拉曼光谱学基础”的研究生课程。上述工作基础使我能够接受威利(Wiley)出版社基于其他科学家推荐的邀请,写出这本《拉曼光谱学及其在纳米结构中的应用》的书,奉献给该领域的我的老同事和新同事。

## 二、内容亮点

从历史上看,拉曼光谱首先是一门实验科学。发现拉曼散射的 C. V. Raman 并不是基于理论预期而是直接从实验观察开始工作的。这本书将更多地强调依赖于经验的实验工作。实验结果反映观测到的现象,而理论可以揭示现象的本质。科学研究应该完成揭示自然现象本质的任务。因此,拉曼散射的原理和实验现象的分析将从理论上进行介绍。此外,仪器的发展和实验技术的改进在很大程度上取决于对拉曼散射和拉曼仪器原理的深入了解,这也必然涉及相关的理论问题。因此,在这本书中,我们将同时考虑实验和理论两个方面。考虑到一些读者不是理论科学家,本书的理论解释着重于揭示问题的实质,而不是复杂的理论计算。

这本书分上、下两册,上册主要内容是拉曼光谱学基础;下册主要内容是纳米结构的拉曼光谱学研究。

### 1. 上册

在第一章中,描述了光谱的一般概念,重点在对物质受辐照产生的散射和拉曼散射光谱基本特征的描述,之后是拉曼散射的发现和拉曼光谱发展历史的简短叙述。第二章首先用简图来说明散射实验,然后介绍了散射的

基本物理量,即散射截面、微分截面、跃迁概率。这一章的最后两节分别从宏观和微观角度介绍了光散射理论,并在此基础上说明了拉曼光谱基本特征的起源和本质。

第三章的很大一部分涉及实验技术,其内容主要是在我的实验室工作基础上写的。这本书将主要针对可能尚不具有专业拉曼实验基础的拉曼光谱领域的新读者,有关实验技术的描述将不吝笔墨地尽可能较具体和详尽。首先,本章叙述拉曼光谱测量概论,包括观察到的拉曼光谱特征和微分散射截面之间的关系,以及关键的测量技术。然后,本章通过构建谱仪的部件来介绍实验装置,以常用的光栅光谱仪为例,介绍仪器的各个组成部分的功能和技术要求。在描述拉曼光谱仪的主要性能参数后,本章将介绍测量技术,其中将特别介绍光学元件对激发光强度、偏振和波长色散的关系以及相应的校正技术,而这些内容在许多著作中是常常被忽略的。测量技术的重点在于仪器参数的选择和调节。对于拉曼光谱的数据记录的处理将辅以一些实际的例子进行介绍。数据处理是从原始光谱获得正确的结果和执行正确的频谱分析与研究的一个必要步骤,特别是在弱光谱信号的情况下。本章倒数第二节将介绍振动拉曼光谱的一个典型的例子:CCl<sub>4</sub>的拉曼光谱。本章在最后一节中介绍了非光栅光谱仪和傅里叶变换光学系统。

随着科学和技术的发展,拉曼光谱的技术和应用也随之发展,并产生了许多新的分支,大大拓展了拉曼光谱的应用。第四章从光谱学的角度介绍了这些新的分支。第五章着重从应用的角度介绍拉曼光谱学的新分支。

## 2. 下册

显然,对于纳米结构的拉曼光谱学研究,我们首先需要了解纳米结构,因此,本书下册的第六章致力于描述纳米结构。首先,我们指出,从严格的科学观点看,纳米结构应通过使用所谓的“特征长度”来定义。之后,本章介绍了纳米材料的一些重要性质,包括两个对拉曼光谱有重要影响的基本特性:有限的尺度和巨大的比表面。本章也对纳米结构产生和研究的历史作了简述。从历史发展的角度和结构特点出发,我们将二维层状结构(超晶格和多量子阱)和一维、零维结构(纳米线、纳米管、纳米点等)分为两类。此外,极性和非极性半导体纳米材料的拉曼光谱是非常不同的。相应地,本章对拉曼光谱学的研究和应用将根据以上两类分别进行讨论。

仅仅介绍基于尺度无限大系统导出的拉曼光谱学基础是不够的,因为它并不完全适合尺度有限的纳米结构。也就是说,纳米结构的拉曼光谱特征及散射理论会不同于那些无限尺度结构的理论。本书讨论的纳米结构是具有纳米尺度的固体,因此,第七章首先阐明固体拉曼散射的理论基础。阐

述将很简短,但给出了大量读者可以参考的教科书。第八章基于固体拉曼散射理论,对纳米结构的拉曼光谱的有限尺寸的影响进行了探讨,介绍了相关的有代表性的纳米结构拉曼光谱的宏观和微观理论模型。由于纳米结构内的原子数量大大减少,近年来在理论物理和理论化学中的严格量子力学计算有重大发展,对此,我们以“纳米结构的拉曼光谱第一原理/从头计算”为题做了简单介绍。

第九章至第十一章描述了在不同的实验条件下纳米结构的拉曼光谱。第九章致力于描述不同样品在固定的激发波长、偏振和弱功率光照实验条件得到的一阶(单声子)、高阶(多声子)斯托克斯和反斯托克斯拉曼光谱,所有这些条件得到的谱就是所谓的“纳米结构的常规拉曼光谱”。它们也就是所谓的本征拉曼光谱或指纹拉曼光谱,是科学研究和分析应用的基础光谱。第十章对样品条件不变但是激发波长、偏振性质和功率变化的拉曼光谱的特征进行了描述。激发波长的变化常常导致所谓的共振拉曼光谱,而激光功率的变化往往可用来获取变温拉曼光谱。第十一章介绍了由制备和外部条件不同引起的纳米结构样本的大小、形状、成分和微结构等的变化导致的拉曼光谱特性的变化。

在第九章至第十一章,我们介绍了一些近年来观察到的纳米结构的一些特殊的拉曼光谱结果,其中之一就是,有限尺寸效应在极性纳米半导体材料拉曼谱上导致了非常有兴趣的异常:光学声子的拉曼频率不随纳米样品的尺寸大小变化。在第十二章,我们基于光学声子的特性和极性半导体中电子-声子相互作用不同于其他声子的情况,探讨了上述异常现象的根源和性质。通过实验观测和理论计算的互相验证,我们证明这一反常现象来源于极性纳米半导体独有的光学声子所具有的弗勒利希长程库仑电子-声子相互作用。本章还指出这一异常现象的本质是平移对称性的破坏,这一点已由极性纳米晶半导体的光学声子显示非晶特性的拉曼光谱所证实。以上研究结果还表明,体材料和纳米材料的平移对称性的衡量标准不同:对于各种物质的体材料它们是一样的,而对于纳米结构中的不同物理对象可以是各不相同的。

# 目 录

第一章 拉曼光谱学的基础知识 .....	(1)
§ 1.1 光谱和光谱学 .....	(1)
§ 1.2 散射和拉曼散射 .....	(4)
§ 1.3 拉曼散射光谱的基本特征 .....	(7)
§ 1.4 拉曼散射效应的发现和第一个拉曼光谱的观测 .....	(9)
§ 1.5 拉曼光谱学的历史发展 .....	(12)
参考文献 .....	(15)
第二章 光散射的基本理论 .....	(16)
§ 2.1 散射的描述 .....	(16)
§ 2.2 光散射的宏观理论 .....	(22)
§ 2.3 光散射的微观理论 .....	(33)
参考文献 .....	(39)
第三章 拉曼光谱的实验基础 .....	(40)
§ 3.1 拉曼光谱实验概论 .....	(40)
§ 3.2 实验装置 .....	(48)
§ 3.3 拉曼光谱仪的主要性能参数 .....	(73)
§ 3.4 实验测量 .....	(76)
§ 3.5 记录到的拉曼光谱的数据处理 .....	(81)
§ 3.6 振动拉曼光谱的一个典型例子—— $\text{CCl}_4$ 的拉曼光谱 .....	(88)
§ 3.7 干涉型光谱仪和傅里叶变换光学 .....	(90)
参考文献 .....	(97)
第四章 现代拉曼光谱学介绍 I	
——基于光谱特性分类的新拉曼光谱学分支 .....	(98)
§ 4.1 非可见光激发的拉曼光谱学 .....	(98)
§ 4.2 共振拉曼光谱学(RRS) .....	(100)
§ 4.3 高阶/多声子拉曼光谱学(MPRS) .....	(103)
§ 4.4 极端条件下的拉曼光谱学 .....	(108)
§ 4.5 偏振拉曼光谱学(PRS) .....	(109)

§ 4.6	时间分辨(瞬态)拉曼光谱学(TRRS)	(109)
§ 4.7	空间分辨显微拉曼光谱学和拉曼显微学	(111)
§ 4.8	表面增强拉曼光谱学(SERS)	(112)
§ 4.9	近场拉曼光谱学(NFRS)	(114)
§ 4.10	针尖增强拉曼光谱(TERS)	(124)
§ 4.11	非线性拉曼光谱学和相干拉曼光谱学(NLRS)	(129)
§ 4.12	相干反斯托克斯拉曼散射(CARS)	(130)
§ 4.13	受激拉曼散射(SRS)	(138)
	参考文献	(143)
<b>第五章 现代拉曼光谱学介绍 II</b>		
	——基于应用对象分类的新拉曼光谱学分支	(148)
§ 5.1	与拉曼光谱学研究和应用相关的共同的 拉曼光谱学基础	(148)
§ 5.2	化学拉曼光谱学	(153)
§ 5.3	凝聚态拉曼光谱学	(154)
§ 5.4	生物医学拉曼光谱学	(161)
§ 5.5	地质矿物学中的拉曼光谱学	(170)
§ 5.6	艺术与考古学中的拉曼光谱学	(172)
§ 5.7	工业拉曼光谱学	(173)
§ 5.8	在国家安全和司法方面的拉曼光谱学	(176)
	参考文献	(178)
<b>附 录</b>		(181)
附录 I	电磁波和激光	(181)
附录 II	标准灯谱谱线	(189)
附录 III	拉曼张量	(193)
附录 IV	晶体的组成、偏振和对称性结构	(202)
附录 V	普通晶体和典型半导体的布里渊区、振动模 及其拉曼光谱	(207)
附录 VI	常用物理参数、物理常量和单位	(214)
	参考文献	(221)

# 第一章 拉曼光谱学的基础知识

“拉曼光谱”是“拉曼散射光谱”的缩写。拉曼光谱的基本知识可以通过理解下列三个名词的含义得到：“光谱”“散射”和“拉曼”。

## § 1.1 光谱和光谱学

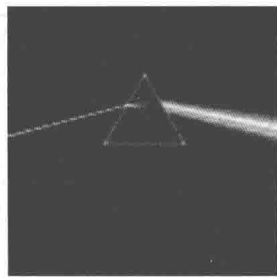
人们所说的“光谱学”一般包括三个部分：理论、实验和应用，我们将在后面详细地描述。在本节中只讨论名词“光谱”。

### 1.1.1 光谱

由不同颜色光所构成的谱带被称为“光谱”。图 1.1(彩图 1.1)中(a)所示的彩虹,就是光谱的一个例子。光谱通常是由称为摄谱仪的仪器记录下来的,见图 1.1(b)。



(a)



(b)

图 1.1 光谱示例(a)彩虹(b)由棱镜作为色散元件色散的光谱

### 1.1.2 光谱的分类

#### 1.1.2.1 基于光学效应的分类

当光照射到介质时,光与介质发生相互作用,便会产生多种光学效应。图 1.2 展示了其中的一些主要的光学效应。光谱是这些光学效应的一种记录。因此,基于不同的光学效应光谱可分为许多类型,例如反射、透射、吸收、发射(荧光,发光)和散射光谱。所有这些光谱都能给出相关介质的相互作用、内部结构和运动的信息。例如,原子光谱的测定和解释在揭示原子内部结构以及建立和发展量子理论方面给出了关键信息。

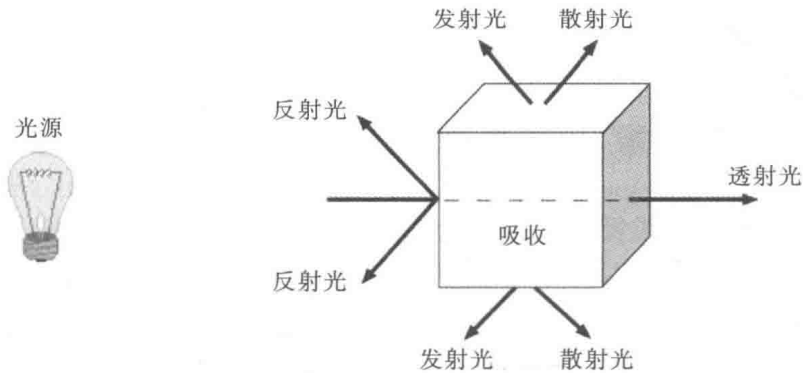


图 1.2 光与介质之间的相互作用引发的不同的光学效应。转载自张树霖著《拉曼光谱学与低维纳米半导体》，科学出版社，2008<sup>[1]</sup>

本书将集中于讨论散射光谱。在下一节，我们将先全面详细地介绍一下光散射的基础知识。

#### 1.1.2.2 基于光谱参数的分类

如前所述，光谱是介质光学效应的一种反映，具体反映了电磁辐射强度与相关参数的关系。

辐射强度  $I$  可以表示为

$$I = |\mathbf{E}|^2 \quad (1.1)$$

其中  $\mathbf{E}$  为电场，由下式给出：

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, t) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad (1.2)$$

其中  $\omega, \mathbf{k}, \mathbf{r}, t$  和  $\mathbf{E}_0$  分别为测量到的角频率，波矢（表示传播方向，其数值为波长  $\lambda$  倒数的  $2\pi$  倍），位置矢量，时间和电场振幅，它们就是在光谱测量中的相关参数。

根据所关注的光谱参数不同，测得的光谱可以被分成不同类别。对于不同激发光波长  $\lambda_0$ ，具有发光强度  $I$  的光谱根据参数  $\omega, \mathbf{k}, \mathbf{r}, t$  和  $\mathbf{E}_0$  被分类为：

- 可见光和非可见光激发光谱。这些光谱分别是由可见光和非可见光激发的，非可见光激发光谱可进一步分为紫外(UV)，红外(IR)和太赫兹 (THz,  $\lambda=0.1\sim 1\text{mm}$ ) 等类激发光谱。

- 可见光和非可见光发光光谱。所检测的光谱波长  $\lambda$  分别在可见光和非可见光范围内。非可见光发光光谱进一步分为紫外(UV)，红外(IR)和太赫兹(THz)等类别的发光光谱。

- 自发光和激发发光光谱。光谱相应分别来源于自发产生的发光和受激发产生的发光。

· 线性和非线性光谱。根据光谱强度  $I$  源于参数  $E_0$  的一阶线性项还是高阶非线性项的分类。

· 一阶和高阶谱。分别对应拉曼光谱是由一阶或高阶极化率形成的光谱。

· 角分布谱。即光谱强度  $I$  与测量位置参数  $r$  方向(也即光波传播方向或参数  $k$  的方向)相关的光谱。

· 偏振和非偏振谱。偏振谱是指在偏振方向确定的偏振光激发下,在一个确定偏振方向检测出射光所得到的光谱。也即激发和检测的  $E$  的方向都是确定的光谱。

· 稳态和瞬态(时间分辨)谱。分别为在一个相对稳定或在极短的时间  $t$  内测得的光谱,如图 1.3 所示。

· 远场和近场光谱。分别为电场被测量的位置参数  $r \gg \lambda$ (光的波长)还是  $r \ll \lambda$  情况下得的光谱。

· 频率谱和成像谱。前者检测光谱强度  $I$  随着频谱参数  $\omega$  的变化规律,而后者是在指定检测波长下在样本的不同位置  $r_0$  测量到的光谱强度  $I$  的分布图(图 1.3(c))。

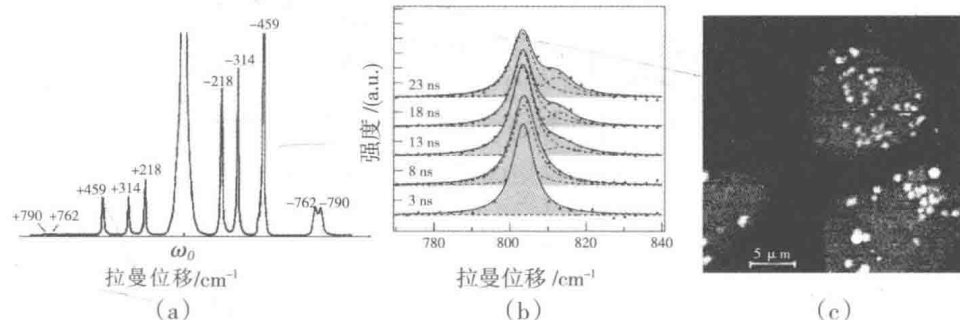


图 1.3 各种光谱示例:(a)  $\text{CCl}_4$  稳态拉曼光谱;转载自张树霖著《拉曼光谱学与低维纳米半导体》,科学出版社,2008年;(b)在冲压下环己烷的环呼吸模式的瞬态拉曼光谱<sup>[2]</sup>,实线和虚线分别是拟合洛伦兹函数和分峰;转载自 Matsuda A., Kazutaka G., and Kondo K. Phys. Rev. B., 65, 174116 (2002);(c)未染色的 HeLa 活细胞的成像光谱<sup>[3]</sup>。转载自 Zumbusch A., Holtom G. P., and Xie S. X. Phys. Rev. Lett., 82, 4142 (1999),获得美国物理学会的许可

早期的光谱测量由汞灯的可见谱线激发,光谱基本上是在可见光频率区,通常它们是自发发光、线性、非偏振、稳态和远场的频率光谱。与此相反,在引入激光作为激发源后,出现了非可见光谱、激发发光谱、非线性光谱、



偏振光谱、瞬态光谱、近场光谱和成像光谱,它们属于与非传统光谱不同的新发展的所谓“激光拉曼光谱学”。

## § 1.2 散射和拉曼散射

### 1.2.1 散射概述

散射是自然界的普遍现象。当入射粒子沿某一方向击中靶物质后(图 1.4),由于粒子和靶物质之间的相互作用,若入射粒子的运动方向甚至于能量发生了变化,就说发生了散射事件。

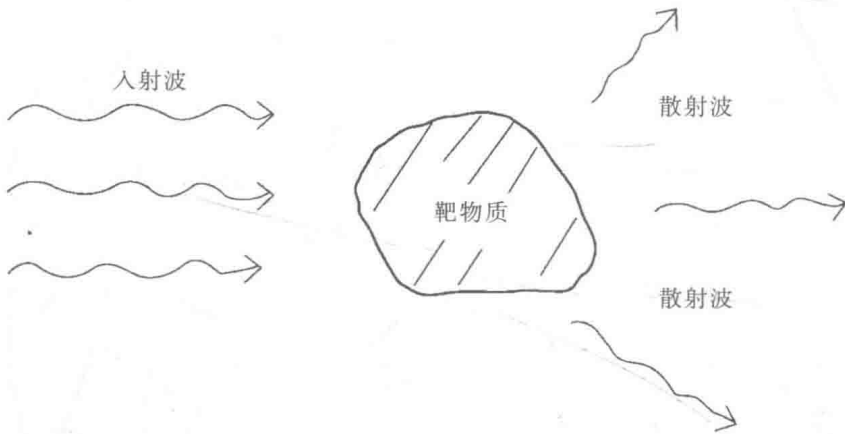


图 1.4 散射现象的示意图。转载自张树霖著《拉曼光谱学与低维纳米半导体》,科学出版社,2008

利用散射实验来研究物质的相互作用以及内部结构和运动,在宏观和微观世界都已成为一种重要手段,并因此得到了许多重要成果。例如,1911年的卢瑟福(E. Rutherford)实验揭示了原子具有一个小的带正电荷的核,1920年的康普顿(A. H. Compton)实验证明了光具有粒子性。在这些经典的散射实验中,分别采用了 $\alpha$ 粒子和光子对带电粒子进行碰撞。现今,基本粒子的大多数实验仍是不同入射粒子与靶粒子发生碰撞的散射实验。

根据入射粒子的不同,散射可分为中子散射、电子散射和光子(电磁波)散射。

根据所用入射光的能量不同,光子散射又可细分为 $\gamma$ 射线散射,X射线散射和(可见)光散射。表 1.1 列出了凝聚态物质散射研究中较常遇到的入射粒子及其能量和波长的量级。