

COMBINATIONAL LIGHT SCATTERING

V. S. GORELIK

*The description of the nature of combinational light scattering and its properties for the simplest crystalline structures is given. The possibilities for applications of combinational light scattering technique in microscopy, biology and medicine are discussed.*

**Анализируется природа комбинационного рассеяния света и приводятся его свойства для простейших кристаллических структур. Обсуждаются возможности применения метода комбинационного рассеяния света в микроскопии, биологии и медицине.**

© Горелик В.С., 1997

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЙНИЕ СВЕТА

В. С. ГОРЕЛИК

Московский государственный технический университет

ВВЕДЕНИЕ

При распространении волн в материальной среде простейшая ситуация соответствует отсутствию какого-либо взаимодействия между волнами. При этом волны проникают одна сквозь другую без каких-либо изменений частоты, амплитуды и фазы соответствующих колебательных процессов.

Более сложная картина реализуется для взаимодействующих волн. В частности, для таких волн может быть осуществлен процесс амплитудной модуляции высокочастотных колебаний низкочастотными. В результате модуляции наряду с исходными волнами с высокой ( $\omega_0$ ) и низкой ( $\Omega$ ) частотами возникают комбинационные волны с частотами  $\omega_0 - \Omega$  и  $\omega_0 + \Omega$ . Именно это свойство волн было использовано создателями радиотелеграфа в конце XIX столетия. При этом несущей высокочастотной волной служила радиоволна, а низкочастотные волны соответствовали звуковому диапазону и представляли собой необходимую для передачи информацию.

Как известно, впервые беспроводный телеграф на основе модуляции электромагнитных волн радиодиапазона ( $\omega_0 \sim 10^{11}$  Гц) низкочастотными сигналами азбуки Морзе был осуществлен в 1895 году в опытах А.С. Попова. Аналогичные исследования проводились в то же время на Западе Ф. Брауном и Т. Маркони. В 1909 году за создание беспроводного телеграфа они были удостоены Нобелевской премии.

Ф. Браун был профессором кафедры физики в Страсбургском университете, когда в 1899 году для продолжения своего образования, начатого в Новороссийском университете, в Страсбург прибыл Л.И. Мандельштам. Объектом исследования Л.И. Мандельштама стали акустические волны в твердых телах. Как выяснилось, такие волны существуют в материальных средах даже при отсутствии каких-либо внешних звуковых сигналов. В связи с этим Л.И. Мандельштам в 1926 году опубликовал работу, в которой рассмотрел вопрос о модуляции световых волн в твердых телах тепловыми (акустическими) волнами. Он пришел к выводу, что при распространении света в кристаллах должно происходить рассеяние, сопровождающееся изменением частоты  $\omega_0$  исходного монохроматического излучения до значений  $\omega_0 \pm \Omega$ , где  $\Omega$  — частота соответствующих акустических колебаний кристалла.

Опыты по исследованию рассеяния света в конденсированных средах были начаты с 1926 года в Москве Г.С. Ландсбергом и Л.И. Мандельштамом. Одним из объектов исследований был кристаллический кварц, в качестве источника возбуждающего излучения применялись интенсивные линии ртутной лампы, выделенные из спектра газового разряда с помощью абсорбционных светофильтров. В результате этих опытов было установлено, что действительно в спектре рассеянного света присутствует слабое излучение, частота которого сдвинута по отношению к частоте первичного, возбуждающего излучения. При этом оказалось, что в спектре имеется несколько симметричных относительно частоты  $\omega_0$  возбуждающего излучения спутников с частотами  $\omega_0 - \Omega_j$  (стоксов спутник) и  $\omega_0 + \Omega_j$  (антистоксов спутник). Выяснилось также, что наблюдаемые сдвиги  $\Omega_j$  частоты  $\omega_0$  возбуждающего излучения на несколько порядков превышают характерные значения частот акустических волн, которые рассматривались как причина рассеяния света в теории Мандельштама. Впоследствии было установлено, что наряду с акустическими волнами вместе с волной возбуждающего излучения могут быть и многие другие типы волн, в частности волны оптических колебаний, характеризующиеся встречным типом движения неэквивалентных атомов примитивной ячейки кристалла. Это и было причиной сдвига частоты возбуждающего излучения, наблюдаемого в опытах Ландсберга и Мандельштама. В дальнейшем такой тип рассеяния был назван ими комбинационным рассеянием света.

В то же время (в 1928 году) аналогичные опыты по изучению рассеяния света в жидкостях выполняли индийские физики Ч. Раман и К. Кришнан. В первых опытах индийские ученые использовали в качестве источника возбуждающего излучения солнечный луч. Применяя определенные комбинации абсорбционных светофильтров, они пришли к выводу, что в жидкостях происходит рассеяние света, сопровождаемое сдвигом частоты  $\omega' = \omega_0 - \Omega$  ( $\omega_0$  — частота возбуждающего излучения,  $\omega'$  — частота рассеянного света), а результаты своих экспериментов интерпретировали как проявление оптического аналога эффекта Комптона. Такое явление в дальнейшем было названо раман-эффектом. За открытие этого явления в 1930 г. Ч. Раман был удостоен Нобелевской премии.

Следует отметить, что термин “комбинационное рассеяние света” (КРС), предложенный Мандельштамом и Ландсбергом, имеет самостоятельное значение и широко используется в научной литературе.

Исследование нового вида рассеяния света, начиная с первых работ [1, 2], сразу привлекло к себе внимание широких кругов научной общественности. Несомненно, открытие этого явления — одно из наиболее ярких научных достижений XX столетия.

## ЭЛЕМЕНТАРНОЕ ОПИСАНИЕ КОМБИНАЦИОННЫХ ОПТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Под действием внешнего электромагнитного поля в веществе индуцируются дипольные моменты, связанные с искажением электронного облака атомов. При этом можно использовать разложение в ряд по напряженности внешнего электрического поля  $E$ :

$$p = \beta_1 \epsilon_0 E + \beta_2 \epsilon_0 E^2 + \beta_3 \epsilon_0 E^3 + \dots, \quad (1)$$

где  $p$  — индуцированный дипольный момент атома;  $\epsilon_0$  — абсолютная диэлектрическая проницаемость среды;  $\beta_1, \beta_2, \beta_3$  — соответствующие линейная и нелинейные восприимчивости.

Восприимчивости  $\beta_i = \beta_1, \beta_2, \beta_3$  и т.д., в свою очередь, зависят от расположения ядер. Поэтому можно использовать их разложение в ряд по нормальным координатам  $\eta$  колебаний ядер:

$$\beta_i = \beta_i^{(0)} + \left(\frac{d\beta_i}{d\eta}\right)^{(0)} \eta + \left(\frac{d^2\beta_i}{d\eta^2}\right)^{(0)} \eta^2 + \dots \quad (2)$$

Напряженность электрического поля представим в комплексном виде

$$E = E_0 e^{-i\omega_0 t},$$

где  $\omega_0$  — частота исходного электромагнитного излучения. Колебания ядер должны происходить по гармоническому закону. Соответственно можно полагать, что  $\eta = \eta_0 \cos \Omega_j t = (1/2)\eta_0 (e^{-i\Omega_j t} + e^{i\Omega_j t})$ , где  $\Omega_j$  — соответствующие частоты нормальных колебаний молекул или кристаллической решетки. Соответственно для индуцированного дипольного момента имеем

$$p = \beta_1^{(0)} \epsilon_0 E_0 e^{-i\omega_0 t} + \frac{1}{2} \left(\frac{d\beta_1}{d\eta}\right)^{(0)} \epsilon_0 E_0 \eta_0 [e^{-i(\omega_0 - \Omega_j)t} + e^{-i(\omega_0 + \Omega_j)t}] + \beta_2^{(0)} \epsilon_0 E_0^2 e^{-i \cdot 2\omega_0 t} + \frac{1}{2} \left(\frac{d\beta_2}{d\eta}\right)^{(0)} \epsilon_0 E_0^2 \eta_0 [e^{-i(2\omega_0 - \Omega_j)t} + e^{-i(2\omega_0 + \Omega_j)t}]. \quad (3)$$

В соотношении (3) учтены лишь низшие коэффициенты разложения по внешнему полю  $E$  и нормальной координате  $\eta$ . Осциллирующий дипольный момент в соответствии с общей теорией излучения приводит к возникновению излучения, частота которого равна частоте осцилляции этого дипольного момента. Первое слагаемое соответствует рассеянию света без изменения частоты (упругое, или рэлеевское, рассеяние). Второе слагаемое обусловлено комбинационным рассеянием, происходящим за счет модуляции внешнего поля оптическими колебаниями с частотами  $\Omega_j$ . Третье слагаемое обусловлено рассеянием света, сопровождающимся удвоением частоты ( $\omega' = 2\omega_0$ ) и называемым гиперрэлеевским рассеянием света. Четвертое слагаемое обусловлено рассеянием на частотах  $\omega' = 2\omega_0 \pm \Omega_j$ ,

(так называемое гиперрамановское, или гиперкомбинационное, рассеяние света).

Элементарная теория комбинаций колебательных процессов в веществе приводит к многообразным физическим явлениям, простейший вариант которых и был выявлен в пионерских работах в 1928 году [1, 2].

### СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Первые эксперименты по наблюдению КРС в жидкостях и кристаллах были сопряжены с огромными экспериментальными трудностями. Это связано с чрезвычайно малой интенсивностью комбинационных спутников, возникающих при возбуждении КРС спонтанными источниками света. Обычно такими источниками в первых опытах служили дуговые ртутные лампы. В результате для получения спектров были необходимы многочасовые и даже многосуточные экспозиции. Другая трудность состояла в том, что слабый сигнал КРС находился сравнительно недалеко по шкале частот от частоты интенсивного возбуждающего излучения ( $\omega' \approx \omega_0$ ). В связи с этим обычные монохроматоры оказались малоэффективными для анализа спектра КРС, особенно в области так называемых малых частот, то есть вблизи возбуждающей линии. В результате были созданы специальные раман-спектрометры, позволяющие устранить “паразитный” фон возбуждающего излучения. Совершенствование таких спектрометров проводится и сейчас.

В первые годы после открытия явления КРС основное внимание исследователей было обращено к жидкостям и гораздо меньше к кристаллам. Это связано с тем, что жидкости могут быть хорошо очищены и, таким образом, характеризуются меньшим фоном “паразитного” рассеяния. Многие жидкости прозрачны в видимой области спектра, и их спектры КРС оказываются достаточно интенсивными. На основе проведенных исследований были получены характеристики спектров КРС многих соединений. Были подготовлены монографии и справочники, в которых систематизировались данные о характеристических частотах, интенсивностях и других параметрах спектров, необходимых для проведения анализа. Одной из важных задач, решаемых в тот период, стала проблема анализа нефтепродуктов. Метод КРС был с успехом использован при решении этой задачи. Однако широкое внедрение нового метода в практику ограничивалось методическими трудностями.

Можно без преувеличения сказать, что в 60-е годы после появления лазерных источников света произошло второе рождение обсуждаемого явления. Преимущества новых источников света для получения и исследования спектров КРС были установлены в серии работ, выполненных в конце 60-х годов. Применение лазеров позволило снять мно-

гие трудности, существовавшие при исследовании КРС. В частности, за счет большой спектральной яркости лазеров на несколько порядков были уменьшены времена экспозиции, необходимые для регистрации спектров, упрощены геометрические схемы экспериментов, улучшены условия для проведения температурных и поляризационных экспериментов, уменьшен фон мешающих линий и т.д. Доступными для исследования оказались новые типы объектов, в частности разнообразные кристаллы: диэлектрики, полупроводники и даже металлы. Открылись возможности для анализа дефектности материалов, влияния различных возмущающих факторов (электрического и магнитного полей, давления,  $\gamma$ -облучения и т.д.), для исследования неоднородностей в кристаллах, изучения сплавов, тонких пленок, поверхности и т.д.

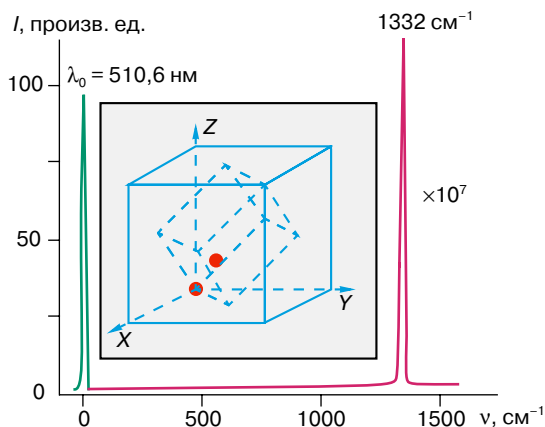
Первые лазерные источники, использованные для возбуждения спектров КРС, характеризовались невысокой средней мощностью. В частности, широко применяемый в спектроскопии КРС гелий-неоновый лазер непрерывного действия ( $\lambda = 632,8$  нм) имел мощность 10–50 мВт. Аргонный лазер ( $\lambda = 488,0$  и 514,5 нм) также работал в непрерывном режиме, но его мощность для типичных лабораторных приборов составляет ~1 Вт. Новые возможности появились после применения в спектроскопии КРС лазера на парах меди ( $\lambda = 510,6$  и 578,2 нм). Лазер такого типа работает в импульсно-периодическом режиме и характеризуется средней мощностью генерации 1–10 Вт. При этом частота следования импульсов генерации составляет  $10^4$  Гц, длительность каждого лазерного импульса 20 нс, пиковая мощность в импульсе  $10^4$ – $10^5$  Вт.

Применение лазера на парах меди оказалось весьма эффективным для анализа более сложных комбинационных оптических процессов, чем исходный раман-эффект. В частности, оказалось возможным весьма эффективно исследовать трехфотонные процессы КРС, включая гиперрэлеевское и гиперкомбинационное рассеяние света.

### ВИД СПЕКТРОВ КРС В ТИПИЧНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ

Обычно спектр КРС представляют в виде зависимости интенсивности рассеяния от сдвига частоты комбинационного спутника, задаваемого в волновых числах  $\nu = 1/\lambda$  и измеряемого в обратных сантиметрах. При этом имеет место соотношение  $\nu = \Omega/(2\pi c)$  (см. введение).

Наиболее простой вид спектра КРС наблюдается в кристаллах со структурой типа алмаза (рис. 1). Для такой структуры в примитивной ячейке присутствуют два тождественных по химическим свойствам, но неэквивалентных друг другу атома. При этом в кристалле присутствуют три акустических и три оптических типа волн. Рассеяние на акустических волнах происходит с небольшим сдвигом частоты



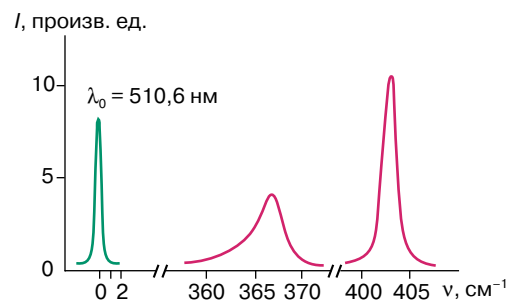
**Рис. 1.** Спектры КРС в алмазе, полученные в работе [6], при возбуждении лазером на парах меди ( $\lambda = 510,6$  нм). На врезке приводится вид примитивной ячейки структуры типа алмаза

( $\nu \leq 1 \text{ cm}^{-1}$ ) и соответствует упомянутому выше эффекту Манделштама–Бриллюэна. Рассеяние с участием оптической волны соответствует комбинационному рассеянию. Анализ колебаний кристаллической решетки алмаза показывает, что для больших длин волн частота колебаний для всех трех оптических волн должна быть одинакова. Поэтому в спектре КРС алмаза следует ожидать появления лишь одного комбинационного спутника.

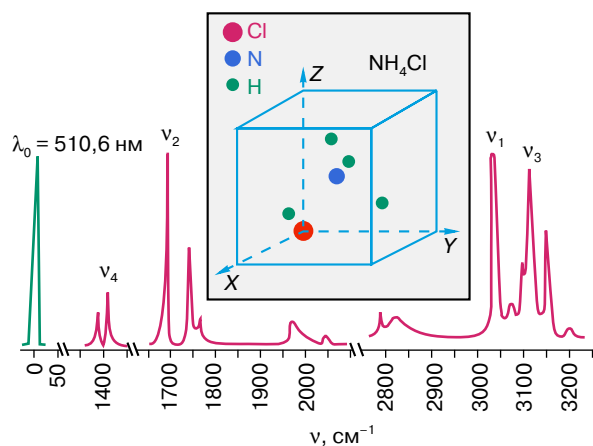
Экспериментальные исследования спектров КРС в алмазах проводились многими учеными, начиная с Рамана [3, 4], использовавшего ртутную лампу для возбуждения спектров и многочасовые экспозиции для фотографирования этих спектров с помощью спектрографа. Применение аргонового лазера [5] позволило получить гораздо более качественные спектры. В последнее время на основе современной методики были получены спектры КРС в естественных и искусственных алмазах, алмазных пленках и ультрадисперсных алмазных порошках с размером частиц до 50–100 Å. Рис. 1 иллюстрирует вид спектра КРС монокристаллов алмаза, полученного при возбуждении лазером на парах меди [5].

Несколько более сложный вид спектра КРС реализуется в структуре типа сфалерита, отличающейся от структуры алмаза тем, что в примитивной ячейке содержатся два неэквивалентных атома различной химической природы (см. рис. 1). К кристаллам такого типа относятся GaAs, GaP, InSb, ZnS и др. На рис. 2 приводится спектр КРС в кристаллах фосфида галлия GaP, полученный при возбуждении лазером на парах меди [5]. Здесь видны два стоксовых спутника, соответствующих поперечным и продольным оптическим волнам кристаллической решетки этого кристалла.

На рис. 3 приводится участок спектра КРС [6] в монокристалле хлористого аммония. Здесь наряду с



**Рис. 2.** Спектр КРС в кристаллах фосфида галлия [6]



**Рис. 3.** Спектры КРС в кристалле хлористого аммония [6];  $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$  – частоты оптических колебаний группы аммония

резкими комбинационными спутниками, обусловленными внутренними колебаниями иона  $(\text{NH}_4)^+$ , обнаруживаются широкие полосы и резкие пики вследствие проявления дополнительных волн различной природы.

Метод лазерной спектроскопии КРС начинает все шире использоваться на практике. В отличие от известных методов элементного анализа этот метод позволяет получать информацию о молекулярных связях в веществе. Таким образом, его можно классифицировать как метод неразрушающего локального молекулярного анализа. Его использование открывает новые возможности для контроля и повышения эффективности различных технологических процессов в химической, легкой и пищевой промышленности, для анализа изотопического состава различных веществ, контроля дефектов и примесей в особо чистых материалах, для анализа материалов квантовой электроники и т.д.

Наряду с решением большого числа практических задач метод лазерной спектроскопии КРС позволил по-новому проводить многие фундаментальные

исследования, касающиеся различных разделов физики. Получены интересные результаты, к которым можно отнести в частности следующие:

1) наблюдение эффекта “размягчения” кристаллической решетки и связанной с ним так называемой неупругой опалесценции, состоящей в резком возрастании интенсивности рассеяния вблизи точки фазового перехода в кристаллах (рис. 4);

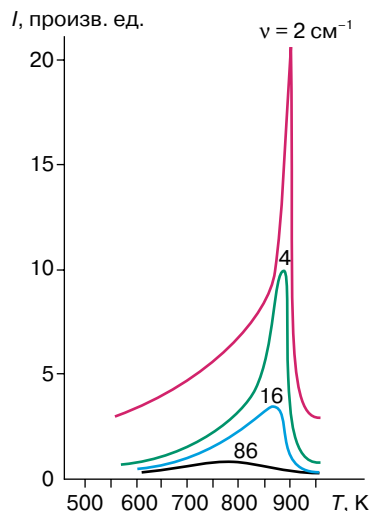
2) обнаружение рассеяния света на инфракрасных электромагнитных волнах в веществе, называемых поляритонными волнами; для такого вида рассеяния наблюдается сильная зависимость частотного сдвига  $\nu$  рассеянного излучения от угла рассеяния  $\theta$ , задаваемого направлениями распространения возбуждающего и рассеянного излучений (рис. 5);

3) обнаружение рассеяния света на волнах, связанных с магнитными осцилляциями в магнитных кристаллах;

4) обнаружение рассеяния света на электронных состояниях в сверхпроводниках и т.д.

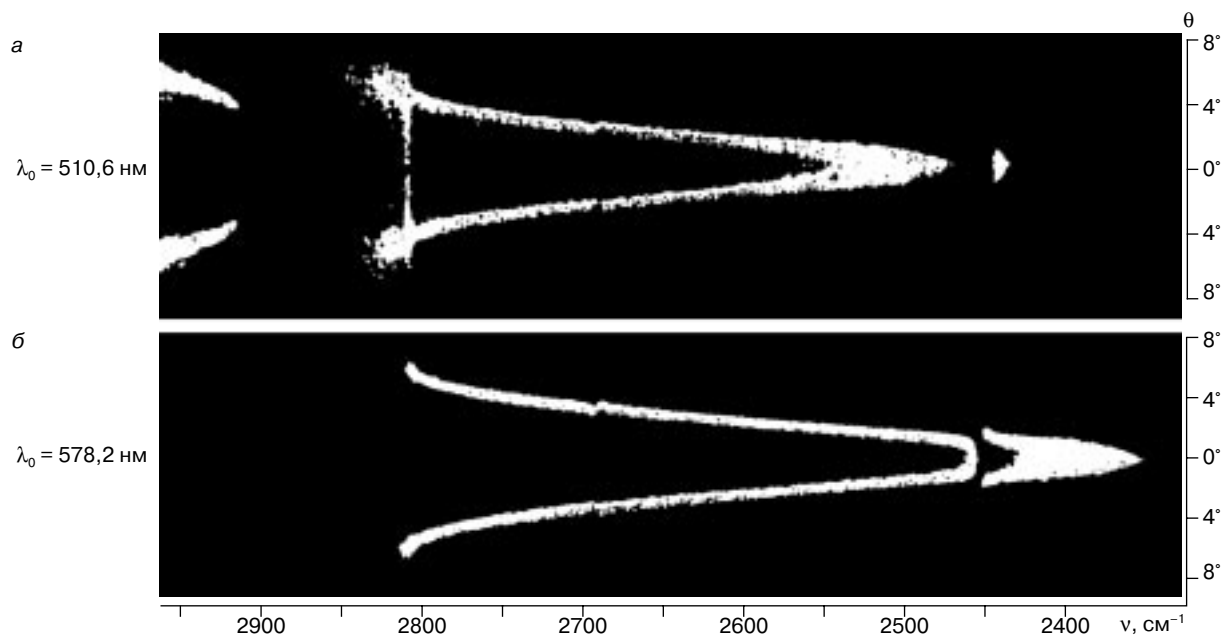
**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

В последние годы интенсивно изучаются особенности самого явления КРС. Исследователи подошли по существу к ряду новых явлений [6]. К ним относятся: 1) резонансное КРС, состоящее в резком возрастании эффективного сечения рассеяния при приближении частоты возбуждающего излучения к полосе электронного поглощения вещества; 2) вы-



**Рис. 4.** Неупругая опалесценция в кристалле танталата лития вблизи точки ( $T_c = 898$  K) сегнетоэлектрического фазового перехода. Приведенные кривые соответствуют температурным зависимостям интенсивности неупругого рассеяния при различных фиксированных значениях сдвига частоты относительно возбуждающей линии:  $\nu = 2, 4, 16$  и  $86 \text{ см}^{-1}$

нужденное КРС, состоящее в резком уменьшении ширины и увеличении интенсивности одной или нескольких линий КРС до значений, сравнимых с интенсивностью возбуждающего излучения;



**Рис. 5.** Рассеяние света на поляритонных волнах в кристаллах хлористого аммония. По оси ординат отложен угол рассеяния  $\theta$ , по оси абсцисс – частотный сдвиг  $\nu$  в  $\text{см}^{-1}$ . а – возбуждение спектра осуществляется линией генерации  $\lambda = 510,6$  нм, б –  $\lambda = 578,2$  нм лазера на парах меди



3) гиперкомбинационное рассеяние света, состоящее в возникновении комбинационных спутников в области частоты второй оптической гармоники возбуждающего излучения; 4) гигантское КРС, состоящее в увеличении до  $10^5$ – $10^6$  раз эффективного сечения рассеяния для ряда молекул, адсорбированных на шероховатой поверхности некоторых металлов; 5) когерентное антистоксово рассеяние, состоящее в резком увеличении интенсивности и угловой направленности сигнала рассеяния при возбуждении вещества одновременно двумя лазерными источниками света. Все эти явления открывают новые возможности для решения научных и практических задач и, несомненно, будут использованы в будущем.

В качестве одного из весьма перспективных направлений отметим так называемую микроскопию комбинационного рассеяния света, развиваемую в последние годы. Здесь работа идет по пути создания новых типов микроскопов, которые позволяют получать изображение микрообъектов “в свете” различных линий КРС. При этом можно различать такие детали микрообъектов, которые или вообще неразличимы, или плохо различимы в обычном микроскопе. В частности, с помощью различий в спектрах КРС открывается возможность отличать “здоровые” клетки от “больных” и устанавливать микроскопическую природу болезни; открываются возможности для получения данных об изотопическом составе веществ и микродефектах, а также о напряжениях в твердых телах. Большой интерес представляет направление, связанное с селективным разогревом в процессе вынужденного КРС колеба-

тельных степеней свободы твердых тел для катализа химических, биологических и даже ядерных процессов.

Таким образом, исследования комбинационного рассеяния света, начатые в XX столетии, прошли длинный путь от уникальных опытов в академических лабораториях до широкомасштабных экспериментов, имеющих большое практическое значение.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Raman C.V., Krishnan K.S.* // Nature. 1928. Vol. 121. P. 510.
2. *Ландсберг Г.С., Мандельштам Л.И.* // Журн. Рус. физ.-хим. о-ва. 1928. Т. 60. С. 355.
3. *Raman C.V.* // Proc. Indian Acad. Sci. 1956. Vol. 74. P. 99–105.
4. *Solin S.A., Ramdas A.K.* // Phys. Rev. B1. 1970. P. 1687–1693.
5. *Горелик В.С.* Современные проблемы спектроскопии комбинационного рассеяния света / Под ред. М.М. Сушинского. М.: Наука, 1978. С. 28–47.
6. *Сушинский М.М.* Вынужденное комбинационное рассеяние света. М.: Наука, 1985. 173 с.

\* \* \*

Владимир Семенович Горелик, доктор физико-математических наук, профессор, зав. оптическим отделом им. Г.С. Ландсберга Физического института РАН. Продолжатель оптической научной школы, созданной академиком Г.С. Ландсбергом. Область научных интересов – исследование процессов взаимодействия лазерного излучения с конденсированными средами. Автор более 300 научных публикаций.