

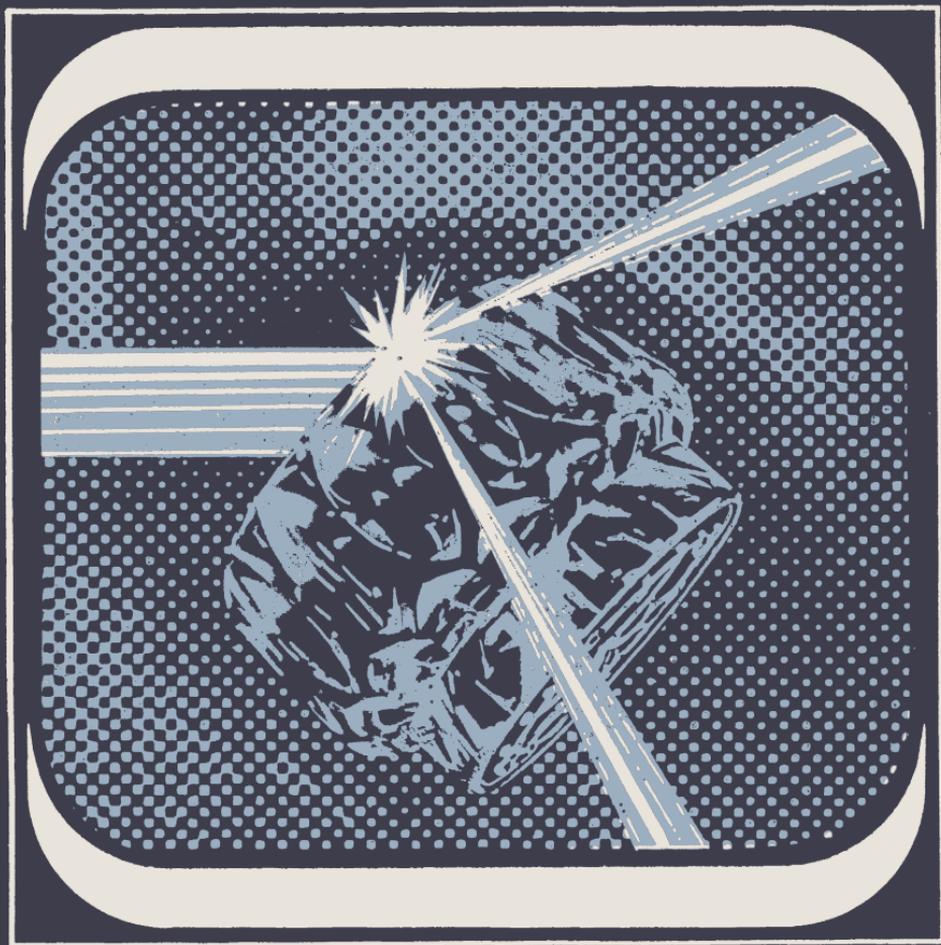
ЗНАНИЕ

НОВОЕ
В ЖИЗНИ, НАУКЕ, ТЕХНИКЕ

ФИЗИКА

СЕРИЯ 1 / 1982

И.Л. Фабелинский
К ИСТОРИИ ОТКРЫТИЯ
КОМБИНАЦИОННОГО
РАССЕЯНИЯ



НОВОЕ В ЖИЗНИ, НАУКЕ, ТЕХНИКЕ

СЕРИЯ

ФИЗИКА

1 / 1982

Издается ежемесячно с 1967 г.

И. Л. Фабелинский

К ИСТОРИИ
ОТКРЫТИЯ
КОМБИНАЦИОННОГО
РАССЕЯНИЯ

Издательство «Знание» Москва 1982

Рецензент — И. И. С об е л ь м а н, доктор физико-математических наук.

Иммануил Лазаревич ФАБЕЛИНСКИЙ — член-корреспондент АН СССР, специалист в области физической оптики и молекулярной акустики. Автор монографии «Молекулярное рассеяние света».

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	3
2. Начало исследований рассеянного света	7
3. Рассеяние света в конденсированной среде	11
4. Первые экспериментальные исследования молекулярного рассеяния света	19
5. Первые наблюдения и первые истолкования нового явления	23
6. Краткая хронология наблюдения нового явления и первые отклики на него	37
7. Некоторые итоги изучения комбинационного рассеяния света (1928—1962 гг.)	44
8. Несколько замечаний о современном этапе изучения комбинационного рассеяния света	50
9. Вынужденное комбинационное рассеяние света	53
10. Некоторые новые методы исследования	55
11. Рассеяние света в кристаллах	59
Литература	64

Фабелинский И. Л.

Ф 12 К истории открытия комбинационного рассеяния. — М.: Знание, 1982. — 64 с. — (Новое в жизни, науке, технике. Сер. «Физика», № 1).

11 коп.

В 1928 г. почти одновременно в нашей стране (Лансберг и Мандельштам) и в Индии (Раман и Кришнан) было открыто комбинационное рассеяние света. Автор брошюры описывает предысторию и обстоятельства этого открытия, широкий размах исследований нового явления в разных странах, а также подводит краткий итог этих исследований, включая состояние проблемы в настоящее время.

Брошюра рассчитана на читателей, интересующихся достижениями современной физики, лекторов и пропагандистов, слушателей и преподавателей народных университетов.

20405 1704050000

ББК 22.344
535

1. ВВЕДЕНИЕ

Комбинационное рассеяние света, или Раман-эффект, как его называют на Западе, представляет собой одно из крупнейших физических открытий двадцатого века. Это явление не только само по себе относится к вершинам научных достижений, но, что знаменательно, оно стало методом самых разнообразных исследований в физике, химии и биологии.

Комбинационное рассеяние света применяется для изучения строения различных молекул, межмолекулярных взаимодействий, частот собственных колебаний молекул и кристаллов, протекания различных химических реакций, фазовых переходов, поверхностных явлений и многих других свойств и явлений.

Комбинационное рассеяние света получило разнообразное практическое применение, например, для аналитических целей, особенно оно эффективно для анализа нефтей и бензинов. Размах научных и практических применений и исследований комбинационного рассеяния света так велик, что одно сколько-нибудь полное перечисление таких исследований и применений вышло бы за пределы объема этого очерка.

Цель настоящей брошюры — рассказать об истории развития физических исследований молекулярного рассеяния вообще и в нашей стране в особенности, в конечном итоге приведших к открытию комбинационного рассеяния света, и лишь указать на самые последние достижения в этой области, полученные уже с применением лазерных источников света.

При изложении истории развития отечественных исследований мы будем опираться не только на научные журнальные публикации, но и на архивные материалы и свидетельства ныне здравствующих современников открытия.

Рассказ об исследованиях в других странах и осо-

бенно в Индии и Франции, естественно, будет основан только на доступных нам публикациях.

Здесь следует лишь отметить, что все три группы физиков, работавших над изучением молекулярного рассеяния света — в нашей стране, Индии и Франции, работали независимо друг от друга.

Сущность явления комбинационного рассеяния света состоит в следующем: идеально монохроматический свет, проходя сквозь некоторый объем материальной среды, состоящей из молекул (газ, жидкость или твердое тело), и попадая в спектрограф, на выходе из него дает единственную бесконечно узкую спектральную линию. (В реальном опыте свет всегда содержит некоторый конечный более или менее узкий набор длин волн и частот, но для объяснения сути явление это не следует принимать в расчет.) Если теперь собрать свет, рассеянный, например, под углом 90° к первоначальному направлению распространения света, и рассмотреть его через тот же спектрограф, то в спектре помимо первоначальной линии по обе стороны от нее будут видны дополнительные линии. Эти дополнительные линии и есть линии комбинационного рассеяния света.

Открытие эффекта комбинационного рассеяния света и состояло в обнаружении этих дополнительных линий. Их число, взаимное расположение, интенсивность и поляризация определяются индивидуальными свойствами молекулы или кристалла и межмолекулярными взаимодействиями.

В 1928 году приблизительно в одно и то же время комбинационное рассеяние света было открыто советскими физиками Г. С. Ландсбергом и Л. И. Мандельштамом в Москве и индусскими физиками Ч. В. Раманом и К. С. Кришнаном в Калькутте. Г. С. Ландсберг и Л. И. Мандельштам в своих тонких и трудных опытах доказали с полной определенностью наличие нового оптического явления и зарегистрировали в спектре линии комбинационного рассеяния. Отечественные физики сообщают (см. ниже), что в первый раз они увидели новые линии — линии комбинационного рассеяния — 21 февраля 1928 г. Раман сообщил, что он впервые увидел линии комбинационного рассеяния 28 февраля 1928 г. Однако даты публикаций, в которых сообщалось об открытии нового явления, не соответствовали хронологии наблюдения самого эффекта. Г. С. Ландсберг

и Л. И. Мандельштам сразу правильно истолковали физическую природу нового явления. Они указали, что возникшие дополнительные линии являются комбинацией частот возбуждающего света с частотами собственных колебаний вещества, поэтому оно было названо нашими физиками комбинационным рассеянием света. В Индии оно было названо «эффект Рамана».

Только после того как было достигнуто полное понимание явления и рассчитаны частоты комбинационных линий, причем расчет оказался в полном соответствии с опытом, Г. С. Ландсберг сделал доклад о совместной с Л. И. Мандельштамом работе на оптическом семинаре в Москве в апреле 1928 г.

Это сообщение произвело на слушателей очень сильное впечатление, настолько сильное, что один из физиков сказал: «Этого не может быть, потому что, если бы это было так, то это означало бы, что мы видим, как «говорит» молекула» (цитируется со слов присутствовавшего на семинаре научного работника). Такое удивление можно понять. Действительно, ведь это было впервые, когда взаимодействие света с веществом, «пассивным» и неподвижным, в отсутствие внешних электрических и магнитных полей проявилось в изменении спектра — появление дополнительных спектральных линий. Теперь это явление известно всем из общего курса физики и кажется естественным, но 50 лет назад оно казалось чудом.

Нужно сказать, впрочем, что и тогда очень немногим это явление показалось естественным; среди них были Эйнштейн, Крамерс, Гейзенберг, Смекаль, Борн и, может быть, еще несколько человек, но об этом ниже.

Чуда не было. Г. С. Ландсберг и Л. И. Мандельштам в самом деле увидели, как «разговаривает» молекула, и хорошо поняли эту речь. Позже Ландсберг писал: «Подобно тому, как, принимая модулированные колебания, мы слышим голос говорящего перед микрофоном, так, наблюдая спектр комбинационного рассеяния света, мы, так сказать, слышим рассказ молекулы об особенностях происходящих в ней процессов». Поняв смысл их открытия, Ландсберг и Мандельштам хорошо понимали и ту огромную роль, которую суждено было сыграть новому явлению в физике, химии и биологии. В действительности применение нового явления оказа-

лось настолько разнообразным, что тогда не все можно было предвидеть.

Исследования Г. С. Ландсберга и Л. И. Мандельштама всегда характеризовались особой тщательностью, обстоятельностью, глубоким пониманием изучаемого предмета и неторопливостью публикаций полученных результатов. Более того, когда их работа была выполнена и даже написана для публикации, она не посылалась тут же в журнал, а убиралась на некоторое время в ящик письменного стола. А вдруг в голову придет еще какое-нибудь соображение или нужно будет что-нибудь уточнить или изменить оттенок какого-либо высказывания. И вообще нужно, чтобы все улеглось, установилось; после этого можно послать статью в печать. То, что часто делается теперь — поспешная публикация, чтобы «застолбить» наблюдаемое или только возможное открытие, — было противно стилю их работы. Точнее сказать, это было для них физиологически непереносимо. Все эти качества, достойные подражания, в полной мере проявились и в исследовании, которому посвящена эта брошюра.

Но было бы неискренне, если бы я сказал, что не пожалел об их медлительности в публикации о наблюдении нового явления, которое они увидели и поняли раньше всех. Вместе с тем должен заметить, что, проработав вместе с Г. С. Ландсбергом двадцать лет и не раз обсуждая вопросы, связанные с истоками нового явления, я ни разу не слышал, чтобы Г. С. Ландсберг хоть в какой-нибудь форме пожалел об их линии поведения при изучении нового явления или публикации его результатов.

Не так много физических явлений, которые получили бы такое широкое научное и практическое приложение, как комбинационное рассеяние света. Выполнены и опубликованы многие тысячи оригинальных исследований, написаны десятки книг и много обзорных статей, а число работ все продолжает расти, что потребовало издания специальных журналов. Уже несколько лет выходит журнал «*Journal of Raman Spectroscopy*». Применение мощных лазерных импульсов света позволило обнаружить явление вынужденного комбинационного рассеяния света, которое открыло новые возможности изучения взаимодействия света с веществом и породило новые методические приемы исследования.

Но теперь мы вернемся в те сейчас уже далекие времена, когда новая область физической оптики — молекулярное рассеяние света — только набирала силу и в развитии своем дала комбинационное рассеяние света, тонкую структуру линии Рэлея и многие другие оптические явления.

История развития исследований молекулярного рассеяния света заслуживает отдельного очерка (до сих пор у нас не появившегося), поэтому здесь мы коснемся этой стороны дела подробней.

2. НАЧАЛО ИССЛЕДОВАНИЙ РАССЕЯННОГО СВЕТА

Рассеяние света происходит только вследствие оптической неоднородности материальной среды, где распространяется световая волна. Оптическая неоднородность означает, что коэффициент преломления n среды или ее оптическая диэлектрическая проницаемость ϵ ($\epsilon = n^2$) меняется от точки к точке. Ясно, что в пустом пространстве, для которого в любой точке показатель преломления один и тот же и равен единице, рассеяния света не произойдет.

Более того, рассеяние света не возникает даже в среде, если она оптически однородна, т. е. в любой ее части в одинаковых объемах заключено одинаковое число частиц в любой момент времени. Под частицами здесь понимаются мелкие капельки, коллоидные частицы либо молекулы и атомы.

Мы будем рассматривать только такие частицы, которые имеют линейные размеры, гораздо меньшие длины волны падающего света λ . Для определенности будем говорить о видимом диапазоне длин волн. (Зеленая линия видимого спектра имеет длину волны $\lambda = 5 \cdot 10^{-5}$ см, или 0,5 мкм.) Частицы или молекулы в электрическом поле световой волны поляризуются, образуя электрический диполь. Этот диполь колеблется в такт с частотой колебания электрического поля световой волны, и, следовательно, он будет излучать в стороны свет той же частоты. Этот свет «вторичных» световых волн и будет представлять собой рассеянный свет.

Если длина свободного пробега отдельных излучателей l гораздо больше длины волны λ падающего света, то интенсивность рассеянного света в данной точке бу-

дет равна сумме интенсивностей в этой точке от всех излучателей.

Если же длина свободного пробега $l \ll \lambda$, то явление интерференции вторичных волн радикально изменит характер и картину рассеяния света. Так, например, в однородной среде рассеяния света не будет вовсе. В однородной среде нет оптических неоднородностей, а вторичные волны, излучаемые отдельными излучателями в стороны вследствие интерференции, погасят друг друга, и весь свет пройдет в первоначальном направлении. Следует, однако, заметить, что в природе таких идеально однородных сред не существует.

Вопрос о причине возникновения оптических неоднородностей в идеальной чистой конденсированной среде не прост и очень важен. Природа оптической неоднородности определяет все характеристики рассеянного света — интенсивность, поляризацию и спектр.

Первые лабораторные исследования рассеяния света на частицах, малых по сравнению с длиной волны света, сделал в 1869 г. Дж. Тиндаль.

Очень важно, что Тиндаль в этом опыте заметил «посинение» рассеянного света. Рассеянный свет, который наблюдал Тиндаль, имел голубоватый оттенок, хотя освещал он рассеивающие частицы белым светом. Это дало Тиндалю основание предположить, что и голубой цвет неба определяется рассеянием солнечного света на мелких пылинках, которых в атмосфере всегда достаточно. К тому же его поляризационные измерения говорили в пользу правильности сделанного им предположения о природе голубого цвета неба.

Спустя два года после описываемых опытов Тиндаля появляется теоретическая работа лорда Дж. У. Рэлея (1871 г.), в которой он решает теоретическую задачу об определении интенсивности света, рассеянного на независимых друг от друга диэлектрических частицах, малых по сравнению с длиной волны света и характеризующихся оптической диэлектрической проницаемостью $\epsilon = n^2$, отличной от диэлектрической проницаемости воздуха ϵ_0 . Рэлей приходит к формуле, в которой мерой оптической неоднородности среды служит множитель $(\frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon + \epsilon_0})^2$. Действительно, если ϵ рассеивающей частицы сравнивается с ϵ_0 среды (например, кусочка стекла в жидкости), то среда становится однородной и интен-

сивность рассеянного света обращается в ноль, т. е., как и следует для однородной среды, рассеянный свет отсутствует.

Самым замечательным является установленная Рэлеем зависимость интенсивности рассеянного света от длины волны первоначального света. Оказалось, что интенсивность рассеянного света обратно пропорциональна четвертой степени длины волны ($I \sim 1/\lambda^4$). Такая зависимость носит название закона Рэлея.

Теория Рэлея очень полно описала результаты опытов Тиндаля с малыми частицами. Теперь стало ясно, почему при освещении частиц белым светом рассеянный свет имел голубой оттенок.

Более того, казалось, что теперь можно легко понять, почему небо голубое. Именно потому, что чем короче длина волны света, тем интенсивней его рассеяние. Это и создает голубой цвет неба (длина волны голубого света меньше зеленого, желтого и тем более меньше красного) и красный цвет диска солнца на закате и при восходе. В этих положениях лучи солнца проходят наибольшие толщи атмосферы и коротковолновая часть спектра излучения солнца рассеивается в стороны сильно, а красная рассеивается меньше. Казалось, что все стало на свои места, и то, что человек испокон веков видел и не понимал, теперь нашло свое объяснение. Если голубой цвет неба действительно объясняется рассеянием солнечного света на взвешах пыли в атмосфере, то, следовательно, если пыли нет, то нет и голубого цвета неба. Небо должно казаться черным, каким его видят теперь космонавты, летающие за пределами атмосферы.

Однако наблюдения на высокогорных обсерваториях, где воздух в значительной мере свободен от пыли, показали, что чем меньше пыли в атмосфере, тем ярче и насыщенней голубой цвет неба! Следовательно, причину голубого цвета неба нужно искать не в рассеянии на частичках пыли, а в чем-то другом.

Рэлей (1897—1900 гг.) предположил, что сами молекулы газов, составляющие воздух, являются рассеивателями и что именно рассеяние на изолированных молекулах создает голубой цвет неба. Расчет Рэлея, основанный на этом предположении, привел его к следующему выражению для интенсивности I рассеянного света — теперь знаменитой формуле Рэлея:

$$I = I_0 \frac{\pi^2 V (n^2 - 1)^2}{2\lambda^4 L^2 N_L} (1 + \cos^2 \Theta) \quad (1)$$

где I_0 — интенсивность падающего первоначально света, V — рассеивающий объем, N_L — число молекул в 1 см^3 при нормальных условиях, L — расстояние от объема V до точки наблюдения, Θ — угол рассеяния.

Здесь интенсивность рассеянного света определяется также оптическими неоднородностями, которыми в этом случае являются сами молекулы газов, содержащихся в воздухе.

Очень существенно, что в новой формуле сохраняется закон Рэлея ($I \sim 1/\lambda^4$), и, следовательно, голубой цвет неба можно объяснить светом, рассеянным на отдельных молекулах газов. В теории Рэлея также объясняется поляризация света, рассеянного атмосферой.

Принципиальное значение для всей проблемы в целом имели экспериментальные исследования Аббо (1907 г.), выполненные на горе Вильсона (высота 1780 м над уровнем моря) в Вашингтоне. Располагая надежными данными для N_L , Аббо мог сравнить свои результаты измерения прозрачности атмосферы с результатами расчета прозрачности. Оказалось, что расчет хорошо согласуется с результатами экспериментальных наблюдений.

Следовательно, для описания цвета и поляризации света неба достаточно рассеяния на молекулах газов, составляющих воздух. Однако наличие пыли в атмосфере — обстоятельство важное. Рассеяние на пыли сильно влияет на прозрачность атмосферы и, как правило, меняет насыщенный голубой цвет неба, делая его более блеклым.

Принято считать, что начало исследованию молекулярного рассеяния света положено работами Рэлея. Однако в современной молекулярной оптике под молекулярным рассеянием света понимают другой класс явлений, причем рассеяние на изолированных молекулах там может рассматриваться как специальный частный случай более общего процесса. Такой более общий процесс рассеяния света возникает в конденсированных средах, где отдельные молекулы уже нельзя считать независимыми друг от друга, и поэтому вопрос об оптической неоднородности, на которой рассеивается свет, не

так прост, как в случае пылинок, коллоидных частиц или изолированных молекул.

Очень интересно представить себе, как пришло понимание процесса рассеяния света в свободной от посторонних взвесей, совершенно чистой или, как говорят, в оптически пустой среде, например в жидкости или монокристалле. Именно это понимание привело к ряду крупных открытий и в том числе к открытию комбинационного рассеяния света. Поэтому представляется целесообразным кратко рассказать о том, как создавалась теория явления рассеяния света в конденсированных средах.

3. РАССЕЯНИЕ СВЕТА В КОНДЕНСИРОВАННОЙ СРЕДЕ

Изучение рассеяния света в конденсированных средах началось значительно позже, чем в атмосферных газах.

Начало изучения светорассеяния в конденсированных средах, по-видимому, обязано наличию критической опалесценции в индивидуальных жидкостях и растворах. Явления критического состояния и опалесценция нуждаются в пояснении.

Критическое состояние можно наблюдать, если взять, например, толстостенную стеклянную ампулу, заполнить ее определенным количеством жидкости, например водой, так, чтобы оставшееся пространство ампулы было заполнено парами этой жидкости (воды), и запаять свободный конец. В такой ампуле будет четко наблюдаться граница раздела между жидкой и газообразной фазами. Если теперь ампулу постепенно нагревать, то при определенной температуре граница между фазами исчезнет и среда в колбе станет однородной, или, как говорят, гомогенной. Исчезновение поверхности раздела наступает при определенной температуре T_c и давлении P_c , которые называются критическими, а само явление — критическим состоянием вещества.

Аналогичное явление наблюдается для некоторого класса растворов. Выше или ниже определенной температуры T_c компоненты раствора разделены. Между ними существует граница раздела. Изменение температуры, так же как в случае индивидуального вещества, делает среду при критической температуре T_c гомоген-

ной, при этом граница раздела исчезает. Для разных веществ критические характеристики различны. Непосредственно перед исчезновением границы раздела или одновременно с ним первоначально совершенно прозрачная среда становится мутной. Она начинает так сильно рассеивать свет, что становится подобной молоку. Это явление разыгрывается в сравнительно узком интервале температур и носит название критической опалесценции. До критической температуры и после нее компоненты сред и однородная среда продолжают оставаться прозрачными. Их рассеяние на глаз незаметно.

Явление критической опалесценции, нужно полагать, было обнаружено тогда же, когда было впервые открыто критическое явление Конордом де ля Туром в 1822 г., это явление, трудно не заметить, хотя О. Д. Хвольсон (1923 г.) пишет, что первым критическую опалесценцию наблюдал Герзи в 1884 г. Как бы там ни было, явление критической опалесценции было известно давно, и попыток объяснить природу этого замечательного явления было много, но все эти объяснения имели один недостаток — они были неправильными.

Только М. Смолуховский (1908 г.) нашел правильное объяснение критической опалесценции. Оно состоит в следующем: в области критической точки индивидуальной жидкости (при критической температуре T_c и давлении P_c) изотермическая сжимаемость среды становится очень большой (если пользоваться уравнением состояния Ван дер Ваальса — обращается в бесконечность). Следовательно, энергия, необходимая для изменения плотности в определенной точке, становится очень малой и не превышает энергии теплового движения молекул среды. Это делает вероятным сильные локальные изменения плотности. В области критической точки флуктуации плотности становятся большими и многочисленными.

В индивидуальном веществе, как сказано, возникает флуктуация его плотности, а в растворах резко увеличиваются флуктуации концентрации. При приближении к критической точке изменение осмотического давления с концентрацией стремится к нулю и флуктуации концентрации неограниченно возрастают. Оба эти явления ведут к изменению показателя преломления, и таким образом возникают оптические неоднородности, создающие критическую опалесценцию.

Идея Смолуховского о флуктуациях оказалась необыкновенно плодотворной и сыграла выдающуюся роль в различных областях физики.

Рассеяние света, вызванное флуктуациями диэлектрической проницаемости разного происхождения, носит название молекулярного рассеяния.

Флуктуации возникают и исчезают в результате статистического характера движения атомов или молекул среды. Эти флуктуации особенно велики в критической области, но они существуют всегда при температуре выше абсолютного нуля.

Эйнштейн в 1910 г., опираясь на идею о флуктуациях как причине оптической неоднородности, ведущей к рассеянию света, вычислил интенсивность рассеянного света в индивидуальных жидкостях и растворах.

Отметим, что флуктуации плотности ρ , температуры T или энтропии S , концентрации C или ориентации анизотропных молекул ведут к флуктуации оптической диэлектрической проницаемости, причем такие флуктуации могут либо уменьшать, либо увеличивать значение оптической диэлектрической постоянной ϵ , которая была бы характерна для идеально однородной среды. Для световой волны именно флуктуация ϵ является оптической неоднородностью, а интенсивность рассеянного света будет одна и та же независимо от того, увеличила или уменьшила флуктуация постоянную ϵ_0 на одну и ту же величину $\Delta\epsilon$. Другими словами, интенсивность рассеянного света не зависит от знака изменения $\Delta\epsilon$, а это означает, что интенсивность рассеянного света пропорциональна среднему квадрату $\Delta\epsilon$, следовательно,

$$I \sim \overline{(\Delta\epsilon)^2}. \quad (2)$$

В приближении, которым пользовался Эйнштейн, можно написать:

$$\overline{(\Delta\epsilon)^2} = \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial\rho}\right)_c^2 \overline{\Delta\rho^2} + \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial c}\right)_\rho^2 \overline{\Delta c^2}. \quad (3)$$

Таким образом, основная задача расчета $\overline{(\Delta\epsilon)^2}$ в (3) сводится к расчету $\overline{\Delta\rho^2}$ и $\overline{\Delta c^2}$. Другими словами, нужно величины флуктуаций выразить через измеряемые величины. Именно эту трудную тогда задачу и решил А. Эйнштейн. Поскольку для нашей цели сейчас не имеет значения задача во всем объеме, обратим

внимание только на расчет $\overline{\Delta\rho^2}$, выполненный Эйнштейном.

Для расчетных целей Эйнштейн разлагал флуктуацию плотности как тепловое возмущение среды в трехмерный ряд Фурье и затем рассчитывал коэффициенты этого ряда. Здесь мы не будем воспроизводить этот расчет, как и электродинамическую часть задачи, также решенную Эйнштейном.

Нам существенно подчеркнуть, что в этой работе для Эйнштейна гармонические составляющие ряда Фурье еще не были волнами или даже «решетками», но в действительности каждый член ряда Фурье был трехмерной дифракционной решеткой.

В уже упомянутой работе Смолуховского было указано, что статистический характер теплового движения должен привести к молекулярной «шероховатости» идеальной поверхности жидкости. Рассеяние света от такой поверхности рассчитал Л. И. Мандельштам (1913 г.).

Для расчета интенсивности света, рассеянного от молекулярно «шероховатой» поверхности, Мандельштам разлагает шероховатость в двухмерный ряд Фурье. Он уже пользуется некоторыми существенными результатами работы Эйнштейна, но, разумеется, здесь решается самостоятельная и трудная задача. В этой работе каждый член двухмерного ряда уже рассматривается как дифракционная решетка. Л. И. Мандельштам прямо так и говорит: «Именно каждый член ряда (3) может рассматриваться как крестообразная решетка», — и далее здесь впервые указывается, что рассеянный свет есть не что иное, как свет, дифрагированный на этих решетках. Это, по существу, уже современное представление о природе молекулярного рассеяния не только на поверхности, но и в объеме вещества. Но пока эти статистические решетки и члены ряда Фурье все еще не волны. Впрочем, для расчета интегральной (по частоте) интенсивности движения решетки не имеют значения. Следует еще раз подчеркнуть, что рассмотрение процесса рассеяния света как процесса его дифракции на эйнштейновских и мандельштамовских решетках представляет собой очень значительный шаг вперед в понимании механизма явления.

До работ по рассеянию света «шероховатой» (вследствие флуктуаций) поверхностью Л. И. Мандельштам

выполнил цикл фундаментальных работ по теории колебаний, беспроводной телеграфии и другим радиофизическим вопросам.

Разносторонний научный интерес привел Леонида Исааковича к изучению оптических проблем. Как указывает Н. Д. Папалекси, «к последним следует прежде всего отнести работы по вопросам рассеяния света, занимавшим Леонида Исааковича всю его жизнь начиная с его профессорской диссертации озаглавленной «Об оптически однородных и мутных средах» (1907 г.)». Рассматривая развитие исследований Л. И. Мандельштама, Н. Д. Папалекси отмечает: «Чрезвычайно остроумна и содержательна серия оптических работ, идеи которых коренятся в аналогиях с радиотелеграфией. Сюда относятся исследования затухания собственных колебаний светящихся паров натрия (1910 г.) и излучение источника, находящегося на расстоянии, сравнимом с длиной волны, от поверхности раздела двух сред (1914 г.)».

Поэтому Л. И. Мандельштам мог ясно себе представить, что будет в спектре света, если он модулируется каким-нибудь временным периодическим процессом. Но, как сказано в работах А. Эйнштейна и Л. И. Мандельштама, решетки, на которых происходит дифракция света, все еще были статистическими решетками; пока о периодическом временном процессе, модулирующем рассеянный свет, речи не было.

Еще до расчета интенсивности света, рассеянного вследствие флуктуаций плотности и концентрации, Эйнштейн сделал принципиальный шаг в развитии теории теплоемкости твердого тела. Формула, полученная Эйнштейном, хорошо описывала удельную теплоемкость твердого тела при постоянном объеме всюду, за исключением области очень низких температур.

П. Дебай (1912 г.), работавший над усовершенствованием эйнштейновской теории теплоемкости, моделировал твердое тело как континуум, в котором во всевозможных направлениях распространяются упругие волны с частотами, изменяющимися от нуля до частоты, определяемой величиной порядка отношения скорости звука к периоду кристаллической решетки — предельной частоты дебаевского спектра. Представление энергии теплового движения в виде энергии упругих волн оказалось плодотворным и позволило Дебаю получить

свой хорошо известный закон пропорциональности удельной теплоемкости при низких температурах третьей степени абсолютной температуры. Вопрос о теплоемкости был решен, но в этой работе Дебай не упоминает о проблеме рассеяния света. Между тем флуктуации плотности, если не считать малых в твердом теле флуктуаций энтропии или температуры, сводятся к флуктуациям давления.

Такие флуктуации не могут оставаться на месте, они побегут по твердому телу. Хаотическая смена уплотнений и разрежений флуктуационного происхождения эквивалентна набору упругих волн всевозможных (вплоть до предельной) частот и направлений, распространяющихся в кристалле.

Эйнштейн и Мандельштам, разлагая флуктуации плотности и неровности поверхности в трехмерный и двухмерный ряды Фурье, ничего не сказали о теплоемкости. По-видимому, в то время не так легко было усмотреть, что члены рядов Фурье и дебаевские упругие волны — это одно и то же.

Только пять лет спустя это стало ясно Л. И. Мандельштаму. Но когда это было им понято, ему стало также ясно, что стоячая волна, или решетка, не только приводит к дифракции света, но свет, дифрагированный на дифракционной решетке, двигающейся (бегущей) со скоростью звука, будет обладать измененной частотой вследствие эффекта Доплера. Если образуется стоячая волна, то результат получается тот же. Вследствие временного изменения плотности в стоячей волне возникает периодическое изменение показателя преломления, а следовательно, модуляция рассеянного света с частотой упругой волны.

С этой новой точки зрения рассеяние света можно рассматривать теперь как дифракцию света на упругих тепловых волнах. Большое разнообразие упругих тепловых волн по частоте и направлениям распространения приводит к рассеянию света по всевозможным направлениям.

На первый взгляд кажется затруднительным выбрать одну какую-нибудь упругую волну и изучить дифракцию света на ней. Однако практически такой опыт можно реализовать. Действительно, если на рассеивающий объем направить параллельный пучок монохроматического света, то свет, дифрагированный (рассеянный)

в некотором направлении под углом θ к направлению распространения первоначального светового пучка, будет обнаруживать максимум интенсивности, если между волновыми векторами возбуждающего света \mathbf{k} , рассеянного света \mathbf{k}' и волновым вектором упругой волны \mathbf{q} существует соотношение (рис. 1)

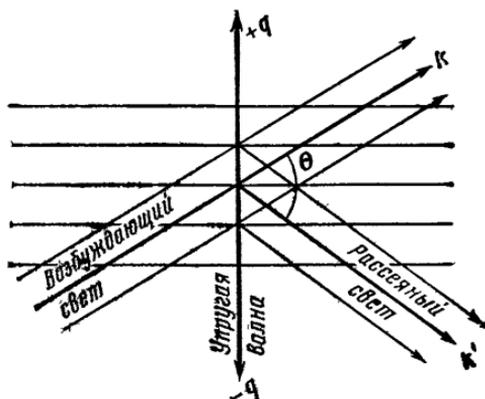


Рис. 1. К дифракции света на тепловой упругой волне

$$\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \pm \mathbf{q}. \quad (4)$$

Это условие есть хорошо известное условие Брэгга, которое может быть записано иначе (пренебрегая небольшим различием в абсолютных значениях k и k'), а именно:

$$2n\Lambda \sin \frac{\theta}{2} = \lambda, \quad (5)$$

где Λ — длина упругой волны и λ — длина волны возбуждающего света в вакууме.

Частоты ($f = v/\Lambda$) упругих волн, определяющих рассеяние по различным направлениям, учитывая (5), выражаются формулой

$$f = \frac{2nv}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}. \quad (6)$$

Здесь v — скорость звука.

Если рассмотреть конкретно, например, кристалл кварца при возбуждении рассеяния резонансной линией ртутного спектра $\lambda = 253,7$ нм, $\theta = 180^\circ$ и принять $v = 6 \cdot 10^5$ см/с, а $n = 1,6$, из (6) получаем $f = 7 \cdot 10^{10}$ Гц. Все другие волны при выбранных условиях не будут играть никакой роли для явления молекулярного рассеяния света в кварце. Распространяющиеся по разным направлениям упругие волны в кристалле конечных размеров образуют стоячие волны, временное изменение плотности в которых приводит к модуляции рассеянного све-

та. Таким образом, под углом θ (в направлении k') будет наблюдаться дублет с частотами, равными $\nu \pm f$, где ν — частота волны возбуждающего света. Относительное изменение частоты $\Delta\nu/\nu$ при такой модуляции будет равно

$$\frac{f}{\nu} = \frac{\Delta\nu}{\nu} = 2n \frac{v}{c} \sin \frac{\theta}{2}. \quad (7)$$

Здесь c — скорость света в пустоте.

Таким образом, максимальное относительное изменение частоты света при рассеянии (при $\theta=180^\circ$) $\Delta\nu/\nu = 6,4 \cdot 10^{-5}$. Для угла рассеяния $\theta=90^\circ$ эта величина еще меньше. Формула (7) была получена Л. И. Мандельштамом (1918—1926 гг.). К такому же выводу пришел Л. Бриллюэн (1922 г.). Компоненты тонкой структуры линии рассеянного света называются теперь компонентами Мандельштама—Бриллюэна.

Кроме того, Мандельштам указал, что рассеяние на изобарических флуктуациях плотности, не учтенное в дебаевском рассмотрении, приводит к появлению несмещенной линии рассеянного света. Следовательно, если рассеяние возбуждается монохроматическим светом, то в рассеянном свете должен наблюдаться триplet.

Таким образом, физическая картина явления была создана, необходимые соотношения написаны, все оценки сделаны, и дело было за экспериментом, который и должен был установить, так ли все происходит в действительности.

Именно это явление — модуляцию световой волны рассеянного света упругими дебаевскими тепловыми волнами — искали Г. С. Ландсберг и Л. И. Мандельштам при рассеянии света в монокристалле кварца. В соответствии с изложенными представлениями в рассеянном свете должны быть обнаружены спектральные линии, смещенные на частоту, равную частоте соответствующей дебаевской волны.

Нашли же они комбинационное рассеяние света.

Ч. В. Раман и К. С. Кришнан искали в свете, рассеянном жидкостями и парами, свет измененной частоты, предполагая, что существует оптический аналог эффекта Комптона, а обнаружили комбинационное рассеяние света.

Ирония судьбы состоит в том, что французские фи-

зики искали именно комбинационное рассеяние света в газах, но не нашли ничего. В то время им не удалось зарегистрировать слишком слабый поток света линий комбинационного рассеяния. Но об этом ниже.

Сейчас же скажем несколько слов о начале экспериментальных исследований молекулярного рассеяния света.

4. ПЕРВЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Беглый взгляд на истоки развития исследований молекулярного рассеяния света, отчасти сделанный в предыдущем разделе, показывает, что главное достижение этого этапа состояло в установлении физической природы оптических неоднородностей, ведущих к светорассеянию. Эти неоднородности показателя преломления обусловлены флуктуациями различного происхождения. Флуктуационное происхождение оптических неоднородностей и успехи теории позволили целенаправленно поставить лабораторные эксперименты в чистых веществах в объеме и на поверхности раздела двух сред, а позже приступить к спектральному исследованию света, рассеянного различными средами.

Первые количественные экспериментальные исследования рассеянного света относятся к чистой атмосфере Земли. Эти опыты выполнены Ж. Кабанном (1915 г.), Г. Дембером (1916 г.), Р. Дж. Стрэттом (1918 г.) и Р. Вудом (1920 г.). Из этих измерений определено число Авогадро с использованием формулы Рэлея для интенсивности света, которая, как частный случай, вытекает из формулы Эйнштейна для жидкостей. В лабораторных опытах спектрально неразложенный свет, рассеянный в газах и конденсированных средах, изучался Кабанном во Франции, Стрэттом в Англии, В. Г. Мартином в Америке, Раманом в Индии, Р. Гансом в Германии. В Германии же в лаборатории Ф. Брауна была выполнена экспериментальная работа Л. И. Мандельштама (1913 г.) по изучению рассеяния света на поверхности раздела двух сред и вблизи критической точки смешения растворов.

Подробное описание результатов перечисленных исследований не входит в нашу задачу. Здесь нам суще-

ственно подчеркнуть, что в уже выполненных работах была обнаружена значительная деполяризация рассеянного света в жидкостях, которые в целом представляют собой изотропную среду. Свет, рассеянный вследствие флуктуаций плотности и концентрации, полностью линейно поляризован, и поэтому деполяризация рассеянного света означала, что в общий поток рассеянного света заметный вклад вносит свет, рассеянный вследствие флуктуаций анизотропии. Рассчитать интенсивность такого света было не просто. Это впервые сделал М. А. Леонтович в 1941 г., а развитие работ принадлежит С. М. Рытову (1957—1970 гг.). Спектр деполяризованного рассеяния был получен одновременно Ж. Кабаном и А. Дором и Ч. В. Раманом и К. С. Кришнаном в 1928 г., уже после открытия комбинационного рассеяния света.

Нам существенно здесь подчеркнуть два обстоятельства: если спектр поляризационного рассеяния в жидкостях укладывается в спектральную область $\sim 1 \text{ см}^{-1}$ (30 ГГц), то ширина деполяризованного спектра может превосходить 100 см^{-1} (3000 ГГц). Интенсивность деполяризованного света, рассеянного многими обычными органическими жидкостями, больше интенсивности поляризованного рассеяния: в таких жидкостях, как нитробензол, она больше в 5 раз, в бензоле — в 2 раза. В других случаях она может быть и меньше.

Работы по изучению молекулярного рассеяния света в нашей стране начались после 1925 г. по инициативе Л. И. Мандельштама.

Л. И. Мандельштам начал свою научную деятельность в лаборатории Ф. Брауна в Страсбурге сначала по радиофизике и теории колебаний, а затем и по оптике. Эти работы принесли Л. И. Мандельштаму мировую известность. После страсбургского периода своей деятельности Л. И. Мандельштам работал в Одессе в Политехническом институте, а затем в Центральной радиолaborатории в Ленинграде. В 1925 г. его приглашают для работы в Московский государственный университет (тогда 1-й МГУ), где он и начинает свою научную и педагогическую работу на физико-математическом факультете. На этом факультете университета уже с 1923 г. ведет свою работу по некоторым вопросам фотометрии и вопросам, связанным с солнечными затмениями, Григорий Самуилович Ландсберг.

С момента переезда Л. И. Мандельштама в Москву начинается их совместная с Г. С. Ландсбергом работа, которая оканчивается, по существу, только с кончиной Л. И. Мандельштама в 1944 г. Г. С. Ландсберг становится не только сотрудником, но и другом Л. И. Мандельштама. Для первой совместной работы с Г. С. Ландсбергом Л. И. Мандельштам формулирует задачу об исследовании спектра молекулярного рассеяния света в твердых телах. Твердые тела выбираются из опасения, что в жидкостях будет слишком велико затухание упругих волн высокой частоты (формула (6)). С этих пор на плечи Г. С. Ландсберга ложится основной груз экспериментальных исследований в этой, пожалуй, в те времена самой трудной области экспериментальных исследований по оптике.

Ближайшая цель сформулированной работы состоит в обнаружении смещенных компонент спектральных линий, вызванных модуляцией рассеянного света упругими тепловыми волнами, предсказанными Л. И. Мандельштамом еще в 1918 г.

Трудности решения поставленной задачи определялись несколькими обстоятельствами. Во-первых, величина смещения $\Delta\nu$ (формула (7)) пропорциональна отношению скорости звука и скорости света, т. е. порядка 10^{-5} . Обнаружить изменение частоты на тысячную долю процента очень трудно, но все-таки можно. Во-вторых, интенсивность света, рассеянного хорошим кристаллом, как ожидалось, должна составлять малую долю (порядка 10^{-8}) от интенсивности первоначального света, а нужно было не только зарегистрировать, но и изучить спектр этого света. И наконец, тогда было совсем не ясно, можно ли найти такой кристалл или даже такое место в кристалле, где бы основную часть рассеянного потока составляло молекулярное рассеяние света, а не свет паразитного рассеяния, вызванный разными вкраплениями или другими дефектами в кристалле.

В качестве первого объекта исследования был выбран кристалл кварца, часто встречающийся в природе и отличающийся высокими оптическими качествами. К тому времени исследований этого кристалла было проведено очень немного, но путаница уже возникла изрядная. Первым физиком, изучавшим рассеяние света в кварце, был Стрэтт (1922 г.). Он пришел к заклю-

чению, что наблюдаемый им рассеянный свет обязан своим происхождением посторонним примесям. Между тем в краткой заметке в «Nature» Раман (1922 г.) утверждал, что данные Стрэтта относятся к молекулярному рассеянию света. Поэтому прежде всего нужно было надежно установить, каково истинное соотношение между паразитным светом и светом молекулярного рассеяния в хорошем кристалле кварца. Именно это и сделал Г. С. Ландсберг. Работа началась в 1926 г. В то время в СССР не было промышленности оптического приборостроения и кристаллы кварца никому не были нужны, их можно было увидеть разве что в Минералогическом музее.

Поэтому перед исследователями возникла трудная задача найти достаточно совершенный монокристалл кварца. Г. С. Ландсбергу и Л. И. Мандельштаму было известно, что бывшие знатные российские фамилии имели не только свой герб, но и свою печать, которая, как правило, изготавливалась из лучших кусков горного хрусталя, или, иначе, кристаллического кварца. Трудно сказать, какой путь проделали кварцевые печати, но в конце пути они оказались в антикварных и комиссионных магазинах. Там-то их рассматривал и приобретал Г. С. Ландсберг, вызывая немалое удивление продавцов и случайных свидетелей этих его покупок. Кому нужны эти хрустальные печати и к тому же чужие? Г. С. Ландсберг только в лаборатории мог погрузить свое приобретение в иммерсию, осветить кристалл интенсивным пучком света и в темной комнате увидеть глазом грубые дефекты кристалла. Отложив неудачную покупку, он продолжал свои поиски и приобретения. Разумеется, все приобретения делались за его счет. В «приобретательской» деятельности Г. С. Ландсберга бывали и досадные промахи. Недобросовестные изготовители печатей иной раз обманывали своих заказчиков и вместо кварцевых поставляли им печати из стекла. Пока печать не лопалась от горячего сургуча, владельцу было невдомек, что она из стекла, но в лаборатории это немедленно обнаруживалось, а в магазине отличить кварц от стекла было невозможно, и Григорий Самуилович терпел досадные убытки. Если бы недобросовестные мастера знали, какой ущерб они наносят науке и личному бюджету ученого, может быть, они поступали бы иначе. После того как несколько подходящих печатей

ток было отобрано, из них вырезались образцы для исследования.

Первые результаты количественных исследований рассеяния света в кварце были доложены Г. С. Ландсбергом на V Всероссийском съезде физиков в конце 1926 г., а в 1927 г. им сделаны две публикации в журнале «*Zeitschrift für Physik*». Основным результатом этих работ состоял в том, что, изучая зависимость интенсивности рассеяния от температуры, Г. С. Ландсберг установил, что в лучших образцах только 25% рассеянного света не зависит от температуры и, следовательно, вызвано посторонними включениями, а остальные 75% зависят от температуры линейно, что и было указанием на их молекулярное происхождение. Теперь можно было приступить к спектральным исследованиям. Подходящие для этой цели образцы уже имелись. В 1927 г. Г. С. Ландсберг и Л. И. Мандельштам приступили к спектральным исследованиям молекулярного рассеяния света в лучших образцах кварца, которыми они располагали.

Параллельно с этой важнейшей работой Г. С. Ландсберг со своими учениками и сотрудниками продолжал исследования молекулярного рассеяния света в кристаллах кварца и каменной соли. Ими была измерена абсолютная интенсивность молекулярного рассеяния в этих веществах, а в дальнейшем были также выполнены опыты по исследованию рассеяния света в неравномерно нагретом твердом теле.

5. ПЕРВЫЕ НАБЛЮДЕНИЯ И ПЕРВЫЕ ИСТОЛКОВАНИЯ НОВОГО ЯВЛЕНИЯ

Как сказано, Г. С. Ландсберг уже в 1927 г. имел подходящие образцы кварца для начала спектральных исследований рассеянного света. Вторая его статья достигла редакции «*Zeitschrift für Physik*» 10 августа 1927 г., и, следовательно, вторая половина этого года была свободна для спектральных исследований. Как уже отмечалось, цель первых спектральных исследований состояла в том, чтобы обнаружить наличие спектральных компонент, смещенных относительно линии возбуждающего света и обусловленных модуляцией рассеянного света упругими тепловыми волнами, — явления, предсказанного Л. И. Мандельштамом.

Г. С. Ландсберг и Л. И. Мандельштам приступают к своим предварительным опытам и начинают заниматься изучением спектра света, рассеянного в двух образцах кварца. Один из кварцевых образцов флуоресцировал, а другой флуоресценции не обнаруживал. Рассеянный свет возбуждался светом ртутной лампы и анализировался кварцевым спектрографом. Теперь бы мы сказали, что был плохой спектрограф. На таких давно уже не работают.

При длительных экспозициях они наблюдали в окрестности разных линий дополнительные линии-сателлиты, не наблюдавшиеся в спектре возбуждающего света. Особенно отчетливо сателлиты выступали в окрестности наиболее интенсивной резонансной линии ртутного спектра $\lambda=253,7$ нм. Величина их смещения оказалась гораздо большей, чем следовало ожидать для эффекта модуляции рассеянного света упругими тепловыми волнами. Результат наблюдения оказался неожиданным и удивительным. Нужно было убедиться в том, что наблюдаемые сателлиты реальны. Поначалу при экспозициях в 15 ч наблюдались только интенсивные «красные», или стоковсы, сателлиты.

Производились различные многочисленные опыты, которые позволили убедиться, что экспериментаторы имеют дело с реальными спектральными линиями, а, скажем, не с бликами, которые могли возникнуть из-за многочисленных отражающих поверхностей используемой оптической системы. Наконец, они пришли к необходимости поставить решающий эксперимент. Эксперимент этот должен был заключаться в следующем: на пути рассеянного света перед спектрографом помещается резонансный светофильтр, а именно кварцевый сосуд, наполненный несветящимися парами ртути, и изменением температуры подбирается такая их плотность, чтобы свет резонансной линии, прошедший всю длину светофильтра, поглотился полностью. Тогда свет, соответствующий резонансной линии, будет полностью устранен и останется только свет измененной длины волны.

Опыт был сделан и показал, что сателлиты продолжают оставаться. Все эти многочисленные, очень не простые (особенно в то время) и трудоемкие эксперименты убедили Г. С. Ландсберга и Л. И. Мандельштама в том, что они имеют дело с реальными дополнитель-

ными спектральными линиями и, следовательно, с новым оптическим явлением. Времени было затрачено много, но они не жалели времени для доказательства подлинности явления. Как только существование нового явления было твердо установлено, оно было правильно понято Г. С. Ландсбергом и Л. И. Мандельштамом. Их простое квантовое объяснение нового явления остается справедливым до сих пор, равно как остается в силе и его классическое объяснение, данное ими уже несколько позже.

На рис. 2, *a* приводится сохранившаяся оригинальная спектрограмма. Негатив получен 23—24 февраля 1928 г. Все надписи на негативе сделаны рукой Г. С. Ландсберга. Кроме того, приводим изготовленную теперь микрофотограмму участка спектра (см. рис. 2, *b*, *в*), включающего $\lambda = 253,7$ нм для рассеянного света (экспозиция 15 ч), и спектра сравнения (свет ртутной лампы, рассеянный черным бархатом, при экспозиции 3 с).

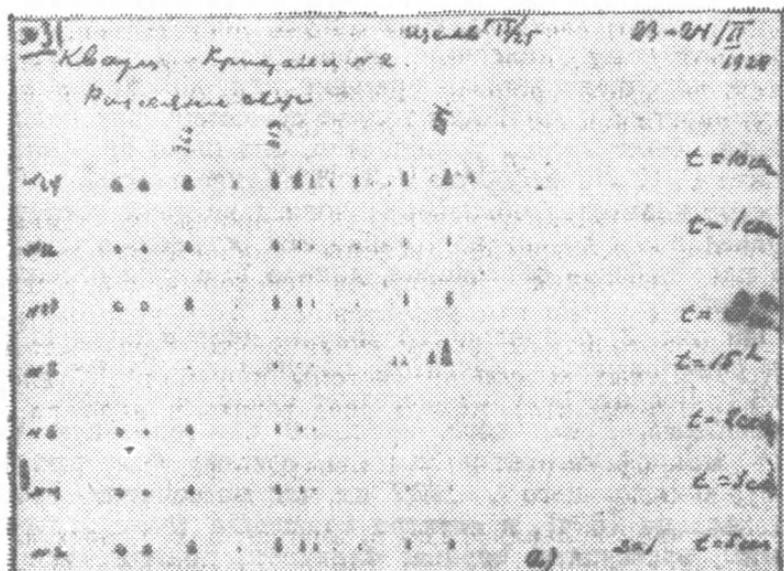
Первая публикация Л. И. Мандельштама и Г. С. Ландсберга в журнале «Naturwissenschaften», датированная 6 мая 1928 г., появилась в этом журнале 13 июля 1928 г. и называлась «Новое явление при рассеянии света в кристаллах».

Вот ее первые строки:

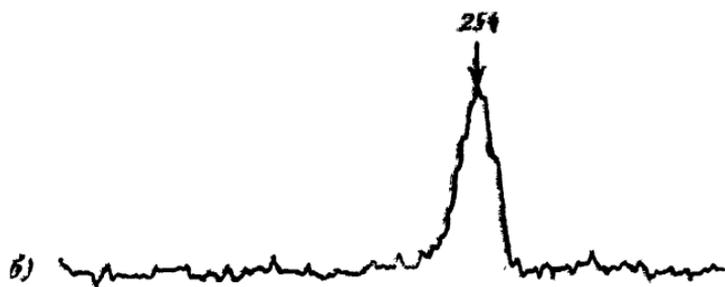
«При исследовании молекулярного рассеяния света в твердых телах, предпринятого нами для выяснения вопроса о том, происходит ли изменение длины волны, которое можно было ожидать исходя из дебаевской теории теплоемкости, мы нашли новое явление, которое, как нам кажется, представляет определенный интерес.

Это явление состоит в изменении длины волны, величина которого, однако, другого порядка, чем мы ожидали, и которое имеет совсем другое происхождение».

Г. С. Ландсберг и Л. И. Мандельштам поняли природу наблюдавшегося ими явления: оно возникает в результате модуляции рассеянного света не упругими тепловыми волнами, как ожидалось, а более высокочастотными собственными колебаниями молекул вещества. В такт колебаниям ядер молекул или кристаллической решетки происходит деформация электронной оболочки, что ведет к периодическому изменению поляризуемости, а следовательно, и наведенного световой волной электрического момента. Если временная часть па-



a)



b)



в)

Рис. 2. а — спектрограммы рассеянного и возбуждающего света, полученные Г. С. Ландсбергом и Л. И. Мандельштамом 23—24 февраля 1928 г. (на спектрограмме рассеянного света (№ 8) с экспозицией 15 ч виден стоксов сателлит слева от линии рэлеевского рассеяния, обозначенной сверху 254, над ним спектр света ртутной дуги, отраженного от бархата; отпечаток с оригинальной спектрограммы сделал Л. В. Суховым; б — микрофотограмма спектральной линии возбуждающего света $\lambda=253,6$ нм; в — микрофотограмма спектра рассеянного света, выполненная А. А. Сычевым

дающей волны света частоты $\omega = 2\pi\nu$ представлена выражением $E' = E_0 \cos \omega t$, то наведенный электрический момент в самом простом случае для единственной частоты колебания системы будет равен

$$P = \alpha(q) E_0 \cos \omega t, \quad (8)$$

где $\alpha(q)$ — поляризуемость как функция координат элементов колеблющейся системы. В общем случае это величина тензорная. Не касаясь некоторых тонкостей, связанных с тензорным характером $\alpha(q)$ и возможным вращением молекулы, будем считать, что в результате синусоидальных колебаний системы при малых отклонениях от $q=0$ $\alpha(q)$ можно представить в виде ряда

$$\alpha(q) = \alpha(0) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right) q_0 \cos(\Omega t + \varphi), \quad (9)$$

где φ — произвольная фаза, различная для разных колеблющихся элементов (например, молекул), а Ω — инфракрасная частота колебаний системы.

Подставим (9) в (8) и после элементарных тригонометрических преобразований получим

$$P = \alpha(0) E_0 \cos \omega t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right) q_0 E_0 \{ \cos[(\omega + \Omega)t + \varphi] + \cos[(\omega - \Omega)t - \varphi] \}. \quad (10)$$

Поскольку излучение вторичных волн или, попросту, рассеяние света будет определяться наведенным моментом P , следовательно, помимо рассеянного света первоначальной частоты ω в рассеянном свете будет также присутствовать свет измененной частоты $\omega + \Omega$ и $\omega - \Omega$. Если система имеет i частот колебаний, то полученный результат нетрудно обобщить и на этот случай. Тогда сразу станет ясно, что в рассеянном свете нужно ожидать появления сателлитов с частотами $\omega \pm \Omega_i$.

В этом и состояла сущность объяснения, которое дали Г. С. Ландсберг и Л. И. Мандельштам наблюдавшемуся ими явлению. Отметим также, что произвольность фазы φ делает излучение отдельных молекул или частей системы некогерентным.

Вслед за названной первой заметкой последовала краткая заметка в «Журнале Русского физико-химического общества» (ЖРФХО), датированная 10 мая 1928 г., т. е. на четыре дня позже, чем приведенная выше. В этой заметке уже есть четкое утверждение: «Ана-

логия с комптоновским смещением (в красную сторону) бросается в глаза. Но механизм изменения длины волны должен быть, по всей вероятности, иной». Далее снова дается та же интерпретация, что и в заметке, уже приведенной выше. Фраза, написанная нашими авторами, выражает крайнюю осторожность в суждении о природе нового явления. Это очень характерно для всех работ Л. И. Мандельштама и Г. С. Ландсберга. Но мы хорошо знаем, что если они говорят: «...механизм, вероятно, должен быть иной», и указывают, какой именно он должен быть, то можно не сомневаться, что у них есть более чем достаточно аргументов в пользу своего суждения, и утверждения их, даже в подобной форме, подтверждались всегда. И этот случай не является исключением. Здесь ведь не только сказаны слова «механизм, вероятно, должен быть иной», но приведена таблица наблюдаемых и рассчитанных частот инфракрасных колебаний, которые находятся в хорошем согласии с опытом и не нуждаются в серьезных поправках и теперь.

Из первых работ Ч. В. Рамана и К. С. Кришнана и из инаугурационной речи Рамана (1928 г.) следует, что они искали в рассеянном свете свет измененной частоты, предполагая, что должен существовать оптический аналог эффекта Комптона¹. В своей уже упомянутой речи Раман рассказывает, как доктор Раманатан и мистер Кришнан исследовали 80 различных жидкостей и в каждой из них находили, по их мнению, слабую люминесценцию. «Мощный стимул к дальнейшему исследованию, — говорит Раман, — возник, когда у меня зародилась мысль, что этот эффект был некоторым видом оптического аналога рассеяния рентгеновских лучей, открытых профессором Комптоном, за которое он не

¹ Эффект Комптона состоит, как известно, в том, что при рассеянии рентгеновских лучей в рассеянном потоке можно обнаружить как кванты первоначальной энергии, так и кванты меньшей энергии. При рассеянии на легких элементах (алюминий, бор, уголь, парафин и т. п.), т. е. практически при рассеянии на свободных электронах, увеличение длины волны не зависит от вещества, но зависит от угла рассеяния Θ и равно $\Delta\lambda = 2\Delta\lambda_0 \sin^2 \frac{\Theta}{2}$, где $\Delta\lambda = 0,0021 \text{ нм} = h/m_0c$. Поэтому в «оптическом аналоге» эффекта Комптона следовало бы ожидать изменения длины волны в тысячи раз меньше, поскольку масса молекулы в тысячи раз больше массы электрона m_0 .

давно получил Нобелевскую премию по физике. Я немедленно предпринял экспериментальную перепроверку явления в сотрудничестве с мистером Кришнаном».

Именно с такой концепцией индийские физики приступили к поиску нового вида излучения с измененной частотой. Обратимся теперь к первой публикации Ч. В. Рамана и К. С. Кришнана, датированной 16 февраля 1928 г. и опубликованной в «Nature» 31 марта 1928 г. Она называлась «Новый тип вторичного излучения», и вот ее первые строки:

«Если мы предположим, что рассеяние x -лучей «неизменного» типа, наблюденное проф. Комптоном, соответствует нормальному, или основному, состоянию атомов или молекул, а «измененное» рассеяние с измененной длиной волны соответствует их отклонению от таких состояний, то следовало бы ожидать также и в случае обычного света два типа рассеяния: одно, обусловленное нормальными свойствами атомов и молекул; и другое, обусловленное влиянием отклонений от их нормального состояния.

Поэтому становится необходимым произвести опыты, чтобы проверить, так ли это в действительности».

В этой первой работе Рамана и Кришнана для возбуждения рассеянного света использовался сплошной спектр солнечного света, для спектрального исследования — стеклянные светофильтры, а наблюдение было визуальным. Разумеется, в этом опыте, где для возбуждения рассеяния использовался белый свет, никаких спектральных линий и не могло быть обнаружено

Во второй заметке Рамана в «Nature» от 21 апреля, датированной 8 марта 1928 г., говорится, что уже помимо сплошного спектра Солнца для возбуждения рассеянного света применяется свет ртутной лампы, и утверждается, что в спектроскопе наблюдались новые линии. В тексте этой работы сказано: «Предварительные визуальные наблюдения показывают, что положение основных измененных линий одно и то же для всех веществ, тогда как их интенсивность и сплошной спектр меняются с изменением химической природы вещества». В этой работе есть сообщение, что спектры фотографируются и будут производиться их промеры.

Независимость положения смещенных линий от веществ могла бы служить подтверждением представления авторов о существовании оптического аналога эф-

фекта Комптона. Между тем в первой работе Ландсберга и Мандельштама измерениями доказано, что для разных веществ положение измененных или смещенных линий, наблюдавшихся в их опыте, существенно зависит от вещества (кварц и исландский шпат). В этой же второй заметке Раман приходит к заключению, что «изменения длины волн от соседних молекул когерентны между собой», между тем как комбинационное рассеяние света, как сказано выше, некогерентно, и это существенная черта нового явления. На эти две заметки Рамана в «Nature» есть ссылки в первой публикации Ландсберга и Мандельштама, и, возможно, именно потому, что в первой работе не могли наблюдаться смещенные линии, а во второй указана независимость положений линий от вещества и когерентность излучения, наши авторы со свойственной им корректностью заметили: «Мы не можем сейчас судить, насколько наблюдаемое нами явление связано с явлением, которое описано Раманом, поскольку его описание слишком суммарно». Это замечание остается и в заметке, опубликованной в ЖРФХО, где есть ссылка и на третью заметку Рамана и Кришнана в «Nature» от 5 мая, датированную 22 марта 1928 г., которая называется «Оптический аналог комптон-эффекта». В конце этой заметки указывается, что положение смещенных линий зависит от вещества и что величина этого смещения гораздо больше, чем в эффекте Комптона с рентгеновскими лучами, и отмечается, что величина смещения «того же порядка», что и молекулярные линии инфракрасного поглощения». Однако заголовок и некоторые рассуждения авторов все же смущают. Все еще речь идет об оптическом аналоге эффекта Комптона, между тем как Ландсберг и Мандельштам считают, что объяснение должно быть иным, и дают его.

Следующая уже обширная работа Ландсберга и Мандельштама (1928 г.), посланная в «Zeitschrift für Physik» и датированная 9 июля 1928 г., содержала обстоятельное описание установки, подробные данные о результатах исследования спектров комбинационного рассеяния в кристалле кварца (рис. 3) и исландского шпата, и в ней приведено очень наглядное объяснение явления с использованием элементарных квантовых представлений, кратко изложенных ими в первой заметке. В опытах, описанных в этой работе, щель спектро-

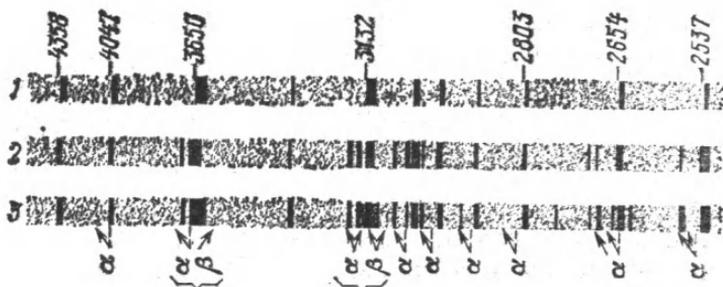


Рис. 3. Спектр света, рассеянного в кварце (двухкратное увеличение). 1 — спектр сравнения; 2 и 3 — спектры рассеянного света, снятые при 20 и 210° С (экспозиция 105 ч); α — красные сателлиты, β — фиолетовые сателлиты

графа сильно сужалась и экспозиции доводились до 100 ч. В результате было observed пять групп комбинационных линий в кварце общим числом 82, а в исландском шпате было найдено две группы, состоящие из 18 линий. Все количественные данные были сведены в семь таблиц. В работе очень тщательно промерены все наблюдаемые линии и еще раз подтверждено ранее установленное ими правило $\Delta\nu = \text{const}$ для всех возбуждающих линий. В тексте работы делается следующее интересное замечание, касающееся общей картины явления:

«...выяснилось следующее обстоятельство, которое кажется нам весьма существенным, а именно: что наряду с «красными» сателлитами в рассеянном свете существуют и «фиолетовые» сателлиты. Они располагаются по отношению к основным линиям симметрично с красными, но значительно менее интенсивны и поэтому ясно выступают только у наиболее интенсивных основных линий».

В этой же работе дается объяснение всей картины явления, исходя из элементарных соображений, однако вполне строгих и сохранивших все свое значение и теперь.

«Из таблиц с несомненностью следует, что каждая система сателлитов характеризуется постоянной разностью частот по отношению к соответствующим основным линиям.

На языке теории световых квантов, который здесь весьма удобен, это означает, как известно, следующее.

Если $h\nu$ — энергия падающего кванта, а $h\nu'$ — энергия рассеянного кванта, то $h\nu - h\nu'$ есть энергия, отданная кристаллу. Так как эта величина имеет постоянное значение для каждой системы сателлитов, то можно принять, что речь идет о возбуждении собственного колебания кристалла с частотой

$$\nu_i = \nu - \nu'. \quad (1)$$

Если, наоборот, собственное колебание отдает квант падающему свету, то получается фиолетовый сателлит и соотношение (1) имеет вид $\nu' - \nu = \nu_i$. Таким образом, для всей совокупности сателлитов получается зависимость $\Delta\nu = \text{const}$. Это совпадает, между прочим, с наблюдениями, высказанными много лет назад Смекалем по отношению к рассеянию света отдельными молекулами.

Теория Крамерса и Гейзенберга приводит, как известно, к тем же частотным соотношениям. В нашем случае, возможно, речь идет частично о собственных колебаниях атомных комплексов, частично же это могут быть колебания решетки».

Таким образом, из сказанного можно сделать вполне определенное заключение, что в первой половине 1928 г. Ландсберг и Мандельштам имели вполне законченное правильно понятое экспериментальное исследование, а количественные результаты этого исследования нашли вполне современные количественные объяснения. Что касается частот линий и их положения, то здесь вопрос был решен с достаточной полнотой. Иначе обстояло дело с объяснением различия в интенсивности стоксовых (красных) и антистоксовых (фиолетовых) линий комбинационного рассеяния света.

Классическая, модуляционная теория происхождения явления выражена формулой (10) для наведенного электрического момента P . Поскольку интенсивность пропорциональна квадрату второй производной по времени от P , то ясно, что такой расчет даст одинаковую интенсивность для красного и фиолетового сателлитов

$$I_{\text{красн}} = I_{\text{фиол}} \sim \left[\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) q_0 E_0 \right]^2, \quad (11)$$

а это находится в полном противоречии с опытом. В опытах было установлено, что фиолетовые линии намного слабее красных. Недаром в первых опытах фиолетовые сателлиты не были обнаружены. Г. С. Ландс-

берг и Л. И. Мандельштам ясно понимали, что для объяснения различия в интенсивностях фиолетовых и красных сателлитов нужно привлечь квантовомеханическое описание.

Теоретическое описание комбинационного рассеяния света с классической точки зрения дано в работе Г. С. Ландсберга, М. А. Леонтовича и Л. И. Мандельштама (1930 г.), а с квантовой — И. В. Таммом (1930 г.). Квантовомеханическое описание интенсивности сателлитов содержится в работе Г. С. Ландсберга и Л. И. Мандельштама (1929 г.), где уже написаны выражения для интенсивностей:

$$I_{\text{красн}} = A [1 - \exp(-\frac{h\nu}{kT})]^{-1}, \quad (12)$$

$$I_{\text{фиол}} = A' [1 - \exp(-\frac{h\nu}{kT})]^{-1} \exp(-\frac{h\nu}{kT}).$$

Из (12) следует, что при понижении температуры $T \rightarrow 0$ $I_{\text{красн}}$ стремится к постоянному пределу, а $I_{\text{фиол}}$ стремится к нулю. Кроме того,

$$\frac{I_{\text{фиол}}}{I_{\text{красн}}} = \frac{A'}{A} \exp(-\frac{h\nu}{kT}),$$

откуда следует, что фиолетовый сателлит всегда слабее красного. Этот вывод находится в качественном согласии с опытом, но вопрос об интенсивности каждой линии представляет собой сложную физическую задачу, которой посвящено много работ и которая актуальна еще и теперь. Из сказанного следует, что даже в 1928 г. Г. С. Ландсберг и Л. И. Мандельштам имели достаточно обширный опытный материал и правильное его истолкование.

К этому последнему периоду относится еще несколько публикаций Рамана и Кришнана. Одна из них под заголовком «Отрицательное поглощение излучения» опубликована в «Nature» от 7 июля 1928 г. В этой работе Раман и Кришнан наблюдают фиолетовые сателлиты комбинационного рассеяния света. Появление фиолетовых сателлитов истолковывается ими как проявление эффекта отрицательной абсорбции в том смысле, который ему придал Эйнштейн (1916—1917 гг.) в работе, посвященной выводу формулы Планка.

Теперь, когда отрицательная абсорбция нашла столь широкое применение в лазерной науке и технике, вряд

ли есть смысл подробно разбирать возникшее тогда недоразумение.

Нам трудно проследить, в какой период времени Раман отказывается от утверждений, что им найден оптический аналог эффекта Комптона, но уже в его работах в «Nature» от 7 июля 1928 г. и позже он дает наблюдавшемуся явлению то же объяснение, что Г. С. Ландсберг и Л. И. Мандельштам и французские авторы в своих статьях в «Compte Rendus», о которых мы еще скажем ниже. В поздней публикации в «Indian Journal of Physics» (1928 г.) речи Рамана² уже есть черты правильного объяснения явления, а в их обширном исследовании нескольких органических жидкостей (и особенно тщательно — бензола) уже сделаны промеры частот и составлены подробные таблицы (1928 г.).

Выше уже упоминалось, что французские физики искали именно комбинационное рассеяние света, существование которого они считали несомненным.

Из опубликованной работы Рокара, доложенной на заседании Французской академии наук 23 апреля 1928 г., следует, что ему задолго до экспериментального обнаружения нового явления было ясно, что такое явление должно существовать. Рокар теоретически пришел к заключению, что колебание молекулы должно модулировать рассеянный свет, и он прямо говорит, что если модуляция молекулой может быть представлена выражением $A[1 + E \sin(\alpha t + \varphi)]$, а световая волна описывается выражением $\sin \omega t$, то в рассеянном свете помимо частоты ω будут также присутствовать частоты $\omega + \alpha$ и $\omega - \alpha$. Рокар указывает также, что должно существовать изменение частоты в рассеянном свете вследствие вращательного движения молекул. Через неделю, 30 апреля, в «Compte Rendus» помещена работа Кабанна, в которой он также сообщает, что начиная с 1924 г. он пытается обнаружить комбинационное рассеяние света, но безуспешно. В подтверждение своих соображений о том, что такое явление должно существовать, он приводит совершенно те же рассуждения и формулы, что и Рокар.

² В этой публикации есть примечание, в котором говорится, что речь эта была опубликована в виде отдельной брошюры 31 марта 1928 г. С этой брошюрой автор настоящего очерка не мог ознакомиться.

Причину своих неудач Кабани объясняет тем, что его работа велась с газами, где интенсивность светорассеяния слишком мала, чтобы он мог ее обнаружить. Когда же появились первые публикации Рамана и Кришнана о наблюдении новых линий, истолкованных как оптический аналог эффекта Комптона, Рокар и Кабани сразу поняли, что наблюдалось то явление, которое они предвидели и которое один из них безуспешно искал в газовой фазе.

В дальнейшем Кабани и Дор в своей публикации в «Compte Rendus» от 4 июня 1928 г. исследуют комбинационное рассеяние света и, применяя интерферометр Фабри—Перо, обнаруживают крыло линии Рэлея. Это исследование дало основание Ландсбергу и Мандельштаму сказать, что их наблюдения и наблюдения Рамана и Кришнана в принципе одно и то же явление. Они напишут: «Весьма вероятно, особенно согласно наблюдениям, которые в последнее время сообщены Кабани и Дором, что в обоих случаях речь идет принципиально об одном и том же явлении».

Таким образом, все обстоятельства, или почти все, выяснены. Новое явление открыто и объяснено, но во всем этом круге вопросов, которые рассматривались теоретически и изучались экспериментально, есть очень необычные обстоятельства, не характерные для других больших открытий. Чаще всего бывает иначе: 1) либо явление предсказывается теорией и на основании этого предсказания в специально поставленном опыте обнаруживается, например, открытие позитрона или отклонение светового луча в гравитационном поле массивного тела; 2) либо делается неожиданное экспериментальное открытие, а затем оно находит теоретическое объяснение, например, зееман-эффект или открытие волновых свойств электрона.

Комбинационное рассеяние света не относится ни к одному из этих случаев. Так уж сложились обстоятельства, что теоретические предсказания нового явления, сделанные за много лет до самого открытия, никак на него не повлияли.

Первое предсказание нового явления — комбинационного рассеяния света — было сделано на основании квантовомеханических соображений Смекалем (1923 г.). Полное квантовомеханическое рассмотрение принадлежит Крамерсу и Гейзенбергу и появилось два года

спустя. На эти теоретические исследования, как оказалось, никто из тех, кто занимался экспериментально рассеянием света, не обратил внимания. Почему так случилось в разных странах, понять нельзя. Возможное объяснение состоит в том, что Ландсберг и Мандельштам искали другое явление, связанное с модуляцией рассеянного света упругими тепловыми волнами, а Роккар и Кабанн и Дор искали рассеянный свет, модулированный колебаниями ядер молекул. Комбинационное рассеяние, как уже сказано выше, может быть предсказано и понято с классической точки зрения, если привлечь механизм модуляции, и поначалу экспериментаторы не обратили внимания на уже существующие квантовомеханические теории явления, однако в процессе работы, разумеется, указали на работы Смекаля и Крамерса и Гейзенберга.

Раман и Кришнан были увлечены поисками оптического аналога эффекта Комптона и обратили внимание на квантовомеханические исследования тоже только после того, как явление уже было обнаружено. Когда явление было понято с классической и квантовой точек зрения, теория и в особенности экспериментальные работы начали развиваться необыкновенно быстрыми темпами. Возникает естественный вопрос: как обстоит дело с теми оптическими эффектами, которые были предметом первоначальных поисков во всех трех группах физиков, работавших в разных странах, и, как сказано, независимо друг от друга.

Французские физики, и в особенности Кабанн и Дор, стали проводить экспериментальные исследования, направленные на поиски комбинационного рассеяния, задолго до того, как начали свои работы другие. Они не нашли искомого эффекта только потому, что свет комбинационного рассеяния был очень слаб. Напрашивается сам собой вопрос — почему бы им было не попробовать изучить рассеяние в жидкости или в твердом теле?

Вряд ли имеет смысл угадывать ответ на этот вопрос. Видимо, у них были «веские» соображения на этот счет, если по крайней мере пять лет они посвятили поискам этого явления в газах, не заглянув в спектр света, рассеянного жидкостью и твердым телом.

Раман и Кришнан искали оптический аналог эффекта Комптона и не нашли его.

Модуляция рассеянного света с частотами дебаевских тепловых волн приводит к наличию тонкой структуры спектральной линии рассеянного света, которую первоначально искали Г. С. Ландсберг и Л. И. Мандельштам и которая была обнаружена, но не сразу.

Разумеется, открытие ими комбинационного рассеяния света отвлекло их от первоначальной задачи, и только спустя два года они могли снова вернуться к ее продолжению. Аппаратура, находившаяся в их распоряжении, не соответствовала задаче, и даже применение резонансного ртутного светофильтра не сулило хороших перспектив этому исследованию, но работа началась и энергично развивалась.

Желание получить результаты на приборах, соответствующих задаче, заставило Г. С. Ландсберга и Л. И. Мандельштама обратиться в Ленинград и Д. С. Рождественскому, располагавшему спектроскопами большой разрешающей силы. Он сразу понял значительность проблемы и для ее решения выделил эшелон Майкельсона и молодого тогда научного работника Е. Ф. Гросса. Работа продолжалась в Москве и Ленинграде и закончилась полным успехом. Г. С. Ландсберг пишет по этому поводу: «Главная трудность опыта состоит в чрезвычайной слабости рассеянного света, что крайне затрудняет применение спектральных приборов большой разрешающей силы. Тем не менее ожидаемый эффект модуляции нужного порядка был наблюдаем в опытах Л. И. Мандельштама и автора настоящей статьи и еще лучше в опытах Е. Ф. Гросса, поставленных по нашему предложению». Развитие этой области, главным образом благодаря трудам Л. И. Мандельштама и М. А. Леонтовича, создало целое направление молекулярной акустики. Рассказ о развитии этой области представляет самостоятельный интерес и не укладывается в рамки нашего очерка.

6. КРАТКАЯ ХРОНОЛОГИЯ НАБЛЮДЕНИЯ НОВОГО ЯВЛЕНИЯ И ПЕРВЫЕ ОТКЛИКИ НА НЕГО

Открытие комбинационного рассеяния света было сразу оценено по достоинству многими физиками. К нему проявляли большой интерес в разных странах мира, и изучение его начало развиваться широким фронтом.

Естествен поэтому и большой интерес, проявляемый к начальному периоду исследования и его истории.

Имеются, правда, устные утверждения физиков, работавших в то время в лаборатории вместе с Г. С. Ландсбергом и Л. И. Мандельштамом, что первые линии нового явления наблюдались еще осенью 1927 г., но исследователи опасались, что видят возможные паразитные отражения в оптической системе. По-видимому, такие первые наблюдения Л. И. Мандельштам считал недостаточно убедительными, чтобы их первое обнаружение считать началом открытия нового явления. Это видно из переписки, возникшей между О. Д. Хвольсоном и Л. И. Мандельштамом в декабре 1928 г. В открытке от 7 декабря 1928 г. Хвольсон пишет Мандельштаму: «Не откажитесь, прошу Вас, сообщить мне, был ли Вами прочитан доклад (в Москве) о новом явлении диффузии света до 6 мая сего года; если был, то в какой день». В этой же открытке Хвольсон поздравляет Мандельштама «с заслуженной честью выбора в Академию». Не дождавшись ответа, но получив от Мандельштама оттиски интересующих его работ, Хвольсон снова посылает открытку, в которой в дополнение к прежним вопросам спрашивает также: «Не можете ли Вы указать время, когда Вы впервые увидели новые линии? Я пишу статью, и мне было бы очень важно получить эти сведения».

В первом письме от 14 декабря 1928 г. Л. И. Мандельштам благодарит за поздравления и сообщает: «Я лично не докладывал в Москве. Докладывал о новом явлении диффузии света по нашей совместной работе Г. С. Ландсберг 27 апреля с. г. на оптическом Colloquium'e при институте физики Наркомздрава».

На вторую открытку О. Д. Хвольсона и дополнительный вопрос, в ней содержащийся, Л. И. Мандельштам в письме от 18 декабря 1928 г. пишет О. Д. Хвольсону:

«На Ваш дополнительный запрос позволю себе сообщить следующее.

В первый раз мы обратили внимание на появление новых линий 21 февраля 28 г. На негативе от 23—24 февраля (экспозиция 15 часов) новые линии были видны уже ясно. Наша установка была малосветосильна, и поэтому мы решили для дальнейшего исследования вопроса перейти и к более светосильному устройству. По разным посторонним причинам наша работа

затянулась. Вполне хорошие негативы были получены с новой установкой в половине апреля. На этих снимках было установлено правило $\Delta\nu = \text{const}$ для различных основных линий и установлена связь $\Delta\nu$ с инфракрасной частотой кварца».

Отпечаток спектрограммы от 23—24 февраля 1928 г., на который ссылается Л. И. Мандельштам, приведен на рис. 2.

Раман же в конце своей речи говорит следующее: «Линия спектра нового излучения была в первый раз наблюдаена 28 февраля 1928 г. Наблюдение было предано гласности (was given publicity) на следующий день».

В докладе Бхагавантама «Открытие эффекта Рамана, воспоминания о сэре Ч. В. Рамане», произнесенном на 6-й Международной конференции по спектроскопии комбинационного рассеяния света, состоявшейся в Бенгалоре (Индия) в 1978 г. и посвященной 50-летию открытия явления, подтверждено это в следующих словах: «То, что сам исследователь называл «Новое излучение», когда он открыл его, и то, что вскоре стало известно как «Эффект Рамана», было впервые наблюденно профессором Раманом в Калькутте на улице Бов Базар, 210 в лаборатории Индийской ассоциации развития науки, вечером 28-го февраля 1928 г. Первое публичное сообщение было сделано в ежедневной газете Калькутты, датированной 29 февраля».

Из сказанного следует, что отечественные физики видели новые линии комбинационного рассеяния на неделю раньше индийских физиков.

Поэтому совершенно оправданно утверждение Г. С. Ландсберга и Л. И. Мандельштама (1928 г.), что «появление сателлитов при рассеянии света в кварце наблюдалось нами до публикации Рамана и Кришнана, которые описали изменения длины волны в свете, рассеянном некоторыми парами и жидкостями».

О. Д. Хвольсон во втором и всех последующих изданиях своей книги «Физика наших дней» после пространного вступления написал: «Теперь мы можем приступить к описанию замечательного нового оптического явления, которое открыли в начале 1928 г. примерно одновременно и, конечно, независимо друг от друга индусский ученый Ч. В. Раман и его ученик К. С. Кришнан в Калькутте и наши профессора Л. И. Ман-

дельштам и Г. С. Ландсберг в Москве. Раман немедленно сообщил о своем открытии в печати (31 марта). Он наблюдал новое явление в различных жидкостях. Русские ученые, к сожалению, не торопились сообщить об открытом ими явлении, которое они исследовали в кристаллическом кварце и в известковом шпате, т. е. в телах твердых. Известие в печати появилось только в июле». И далее Хвольсон делает такое замечание: «Если бы наши ученые поторопились сообщить о своем открытии, то, вероятно, в науке на вечные времена сохранился бы термин «Эффект Мандельштама и Ландсберга». О. Д. Хвольсон также справедливо отмечает, что «заслуги наших русских ученых общеизвестны за границей», и далее излагает сущность явления, о котором он только что говорил.

В 1928 г. состоялся блестяще организованный, главным образом благодаря энергии А. Ф. Иоффе, VI съезд ассоциации русских физиков. Съезд этот был многочисленным и представительным. В нем участвовало 400 человек, в том числе 21 иностранный ученый. Среди иностранных гостей были Борн, Бриллюэн, Дарвин, Дебай, Дирак, Поль, Принсгейм, Ф. Франк, Шелль и многие другие. На этом съезде об открытии нового явления был сделан доклад Г. С. Ландсбергом и Л. И. Мандельштамом. Доклад назывался «Новое явление, сопровождающее рассеяние света».

Съезд открылся 5 августа в Москве и окончился 15 августа 1928 г. в Саратове. Из Москвы участники съезда отправились в Нижний Новгород, где на следующий день после прибытия провели большое пленарное заседание в университете. Затем пароход с участниками съезда спустился вниз по Волге и сделал остановку в Казани. В Казани также было проведено заседание съезда. Иностранные участники съезда особо подчеркивают оказанное им гостеприимство и большое впечатление, которое на них произвел старый татарский город. Спускаясь далее вниз по Волге, пароход приставал в живописных местах, а во время плавания на пароходе был прочитан ряд докладов, в том числе доклад Дебая и Франка. Заключительное заседание съезда было проведено в Саратове. Далее участники предпринимали экскурсию на пароходе до Царицына, а затем поездом и на машинах до Тифлиса, откуда все разъехались по домам.

Отчет об этом съезде в восторженных тонах был написан М. Борном³ в «Naturwissenschaften», а Дарвином в «Nature». Особое внимание в обоих этих отчетах уделено докладам Г. С. Ландсберга и Л. И. Мандельштама о новом явлении при рассеянии свега.

М. Борн в своем отчете написал следующее: «В центре второго общего заседания были доклады Р. Ладенбурга (Берлин) об опытном доказательстве существования отрицательной дисперсии, Г. Ландсберга и Л. И. Мандельштама (Москва) об одном новом явлении при рассеянии света в кристаллах кварца и полевого шпата и Р. Принсгейма (Берлин) об эффекте Рамана и полосах инфракрасного спектра». Далее М. Борн пишет: «Явление, открытое Ландсбергом и Мандельштамом на кристаллах, по существу своему тождественно с эффектом, который был наблюден Раманом и его сотрудником Кришнаном в жидкостях; русская физика вправе гордиться тем, что это важное открытие было сделано московскими исследователями независимо от работ индусов и почти одновременно с ними (20 февраля 1928 г.). Это совпадение служит еще одним доказательством интернациональности нашей науки, охватывающей теперь весь мир». В упомянутом отчете Дарвина также обращается внимание на доклад Г. С. Ландсберга и Л. И. Мандельштама и отмечается, что их открытие было сделано независимо от исследований Рамана. Отметим, что оба теоретика, Борн и Дарвин, обращают внимание на то, что задолго до открытия это явление было предсказано на основании теории квант Смекалем и Крамерсом и Гейзенбергом. Этот вопрос мы уже обсуждали выше.

Приведенные высказывания показывают, что наши и зарубежные физики полностью были в курсе дела, связанного с исследованием спектров рассеяния света. При этом широкая осведомленность — отчасти благодаря VI съезду русских физиков, а в большей мере из-за публикаций — возникла уже в год открытия — в 1928 г. Но в следующем 1929 г. слава этого открытия продолжает увеличиваться вместе с увеличением числа

³ Перевод отчета М. Борна опубликован в журнале «Телеграфия и телефония без проводов» (1928, т. 9, с. 718); читатель может по нему судить о впечатлениях гостя — одного из крупнейших физиков XX века.

работ, посвященных его изучению. В ноябре 1929 г. Резерфорд — тогда президент Английского Королевского общества — в своей ежегодной речи посвящает много места и уделяет большое внимание открытию нового явления. Описав общую картину явления и отметив, что наблюдаются группы новых спектральных линий, расположенных с низкочастотной и высокочастотной сторон от первоначальной спектральной линии падающего на вещество света, Резерфорд говорит:

«Отличное сообщение об этих прекрасных экспериментах было дано в этом году в наших «Трудах» Раманом и Кришнаном. Подобный эффект был обнаружен Ландсбергом и Мандельштамом при исследовании рассеянного света обычными кристаллами. Эти опыты нелегки, потому что рассеянный свет ничтожной интенсивности, и нужны длительные экспозиции с интенсивным источником света, чтобы выявить относительно слабые новые линии. Изучение результатов показало, что изменение частот спектральных линий зависит от характеристических частот молекулы, связанных с ее колебательным состоянием».

Далее Резерфорд приводит качественное квантовомеханическое объяснение нового явления, совпадающее с тем, которое было дано Ландсбергом и Мандельштамом, и ссылается также на теорию Крамерса—Гейзенберга. В этой своей речи Резерфорд указывает на важность самого открытия и кратко обрисовывает обширную область применения нового явления. В частности, он отмечает, что новое явление сравнительно легко может многое дать там, где применение инфракрасной абсорбционной спектроскопии встречает большие трудности. Далее Резерфорд высказывает мысль, что новое явление найдет разнообразные применения. Он говорит: «Это новое открытие, имеющее большой интерес само по себе, сулит сделать доступным новые области получения экспериментальных сведений о модах колебания молекул и их химического строения. Открытие привлекло большое внимание, и уже много работ, посвященных его изучению, опубликовано во всех частях научного мира. Такой огромный интерес естествен, поскольку рассеянный свет, вызванный процессами, происходящими в молекуле, дает возможность изучать эти последние».

Нужно полагать, что изложенные здесь некоторые высказывания и оценки нового явления известными фи-

зиками дают достаточное представление о том, что явление это имеет большое общенаучное значение, а его открытие есть в равной степени заслуга Рамана и Кришнана и Ландсберга и Манделъштама, что миру физиков и химиков того времени было хорошо известно.

В 1930 г. Нобелевская премия по физике за открытие комбинационного рассеяния света, однако, была присуждена только одному Раману.

Бхагавантам говорит об этом периоде в уже названном докладе: «Я имел честь быть одним из его активных сотрудников в то время, когда ему была присуждена Нобелевская премия по физике, и я отчетливо помню его реакцию, когда я сообщил ему первую весть о присуждении премии после того, как сам узнал по телефону от одного Индийского агентства Новостей в Калькутте. Он спросил меня, присуждена ли премия ему одному или он должен разделить кровать с другими иностранцами. Такие черты, как обилие эмоциональности, часто создавали ему репутацию человека бестактного в обращении с людьми.

За два месяца до того, как он узнал о присуждении ему Нобелевской премии, он действовал сверхдерзко (*supreme audacity*), купил билет на пароход, чтобы не опоздать на церемонию в Стокгольме.

Как следует из этого краткого, но красочного рассказа о разговоре, состоявшемся между Раманом и Бхагавантамом, Раман великолепно понимал, что вклад в открытие комбинационного рассеяния света у наших отечественных физиков, «иностранцев» для индуса, не меньше, чем у него самого. Разумеется, как это следует из уже приведенных высказываний крупнейших физиков, это было ясно и всем физикам всего мира.

Однако одно из крупнейших достижений отечественной физики — открытие комбинационного рассеяния света Ландсбергом и Манделъштамом — никогда не было отмечено ни интернациональной, ни национальной премиями.

Но судьба самого открытия сложилась счастливо, и вряд ли самому крупному открытию можно пожелать лучшей судьбы. Мы уже говорили как о разнообразных применениях, которые нашло это новое явление в разных областях науки, так и о различных практических применениях, сделанных еще при жизни авторов открытия. Отметим, что начиная с 1928 г., после открытия

комбинационного рассеяния света, Г. С. Ландсберг занимается многими физическими проблемами, но главное направление его исследований лежит в области научного и практического применения комбинационного рассеяния света. В обе эти области он внес весомый вклад, хорошо известный во всем мире.

Теперь мы обратимся к некоторым конкретным применениям явления комбинационного рассеяния света.

В таком кратком очерке невозможно сколько-нибудь полно рассказать о достижениях в этой области, которой посвящены многие монографии, и поэтому мы лишь обратим внимание на то, что представляется наиболее существенным из сделанного до появления лазеров, и на то, что было сделано с использованием лазерных источников света и новой спектральной и регистрирующей аппаратуры.

7. НЕКОТОРЫЕ ИТОГИ ИЗУЧЕНИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА (1928—1962 гг.)

Сразу после открытия комбинационного рассеяния света началось его исследование широким фронтом в разных странах мира и, разумеется, прежде всего в Советском Союзе Г. С. Ландсбергом и Л. И. Мандельштамом, их сотрудниками и учениками, в Индии — группой физиков во главе с Ч. В. Раманом, во Франции — Т. Кабанном и его сотрудниками и Р. Вудом в США. К этим исследованиям присоединились физики других стран, и уже в 1928 г. были опубликованы работы, выполненные в Италии, Англии. Интерес к новому явлению и энтузиазм исследователей были так велики, что уже в конце 1928 г. было опубликовано 70 работ, а к концу 1929 г. их появилось 200. Темп исследований продолжал нарастать, и к 1939 г. полное число публикаций превысило 1800, причем в этих работах были получены и изучены спектры комбинационного рассеяния 2500 соединений⁴. Количество работ с течением времени продолжало нарастать, охватывая самые различные обла-

⁴ Цифры взяты из доклада Д. А. Лонга, произнесенного на юбилейной конференции в Бенгалоре (Индия) в 1978 г.

сти физики, органической и физической химии, биологии. Эти работы открыли новые методы исследования строения молекул, проблем симметрии, межмолекулярных взаимодействий различного происхождения и широкого применения комбинационного рассеяния света для аналитических и других прикладных целей.

Уже в первые годы исследований поток работ был так обилен и разнообразен, что потребовал обзора полученных результатов и некоторой их систематизации. Первые обзоры такого рода содержались в книгах Кольрауша «Смекаль—Раман-эффект» (1931 г.) и Плачека «Рэлеевское рассеяние и Раман-эффект» (1934 г.). Второе издание объемистой книги Кольрауша было под редакцией Г. С. Ландсберга переведено на русский язык. Редактор русского перевода снабдил книгу превосходной вступительной статьей. Еще раньше была переведена книга Плачека.

Отечественные авторы также написали много фундаментальных книг. Среди них первой была двухтомная монография «Колебания молекул», написанная М. В. Волькенштейном, М. А. Бляшевичем и Б. И. Степановым, первое издание которой появилось в 1949 г.

В этом же году вышел перевод капитального труда Г. Герцберга «Спектры и строение двухатомных молекул». Позже была также переведена его книга «Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул». К началу 1962 г. количество монографий, посвященных комбинационному рассеянию света, во всем мире уже исчислялось десятками, а оригинальные работы — тысячами. В этих источниках заключались обильные сведения и о самих спектрах и, что еще более существенно, об их использовании для исследования строения молекул, для изучения фазовых превращений и многих других физических явлений и разных характеристик вещества.

Характеристиками спектра комбинационного рассеяния являются: а) положение линий; б) их интенсивность и ширина; в) степень деполяризации.

Поэтому спектры комбинационного рассеяния дают, как и отмечал Резерфорд (см. выше), мощный метод изучения структуры молекул, но это метод не прямой. По положению линий можно судить о характере движения атомов и различных атомных групп в молекуле или взаимных движений различных частей кристалла. Как

уже отмечалось, инфракрасные, или тепловые, частоты колебания различных атомов в молекуле деформируют электронную оболочку молекулы в целом, и именно эта частота изменения электронной оболочки модулирует падающую световую волну.

Если говорить о молекуле, состоящей из N атомов, то она имеет всего $3N$ степеней свободы и, следовательно, могут проявиться все $3N$ ее колебаний и столько же линий в спектре комбинационного рассеяния. Но так никогда не бывает. Прежде всего, существуют три поступательные и три вращательные степени свободы, поэтому только $3N-6$ степеней свободы могут проявиться в колебательном спектре.

Для примера в молекуле воды, где атом кислорода и атомы водорода лежат не на одной прямой, число степеней свободы $3N-6=3$, поскольку для воды $N=3$. Отметим здесь также, что молекула, обладающая оптической анизотропией при вращении, даст линию комбинационного рассеяния, но поскольку такое вращение изолированной молекулы происходит довольно медленно, частота соответствующей комбинационной линии будет низкой.

Но дело обстоит даже несколько сложнее, чем мы только что описали. А именно, возможно, что несколько различных колебаний приведут к одной и той же деформации электронной оболочки. В таких случаях нескольким колебаниям будет соответствовать одна линия в спектре, тогда говорят, что существует вырожденное колебание. В зависимости от того, сколько колебаний дают совпадающую частоту, говорят о двух- и трехкратном вырождении.

Если сложные колебания атомов в молекуле сводятся к изменению нормальной координаты системы q , то говорят о нормальном, или собственном, колебании молекулы или другой системы. Из сказанного уже очевидно, что на характер спектра будет существенно влиять симметрия молекул. Но задача исследования сложнее, она требует от физика по характеру спектра сделать заключение о характере симметрии молекулы.

Молекула может обладать центром, осью или плоскостью симметрии и зеркальной симметрией. Колебания различных элементов системы могут либо нарушать, либо не нарушать ее симметрию. Если колебание оставляет систему по всем ее элементам симметрии такой,



Рис. 4. Симметричная нелинейная трехмассовая модель молекулы. ω_1 — симметричное «валентное колебание», ω_2 — симметричное «деформационное колебание», ω_3 — антисимметричное «валентное колебание»

как она была первоначально, то такое колебание называют полносимметричным. Линии, соответствующие таким колебаниям, наиболее интенсивны. На рис. 4 в качестве примера показаны различные колебания трехмассовой молекулы с элементами, расположенными не на одной прямой (нелинейная молекула).

Существенно отметить, что комбинационные линии возникают в результате таких колебаний системы, для которых величина $(\frac{\partial \alpha}{\partial q}) \neq 0$, где α — поляризуемость молекулы. Такие колебания называют активными в комбинационном рассеянии света. Однако возможны и такие колебания, для которых $(\frac{\partial \alpha}{\partial q}) = 0$, но колебание возникает с изменением электрического момента молекул системы. В этом последнем случае система активна в инфракрасном поглощении, и соответствующее колебание не проявится в спектре комбинационного рассеяния.

Таким образом, спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения дополняют друг друга при изучении строения различных молекул и более сложных систем.

В специальной литературе правила отбора для инфракрасных и комбинационных линий детально разработаны, но здесь мы не можем на этом останавливаться.

Атомы в молекуле или целые части системы совершают малые колебания, и поэтому возможно создание теории, которая описывает квазиупругие силы взаимодействия (для конкретности будем говорить о молекуле) разных и одинаковых атомов. В целом ряде случаев удастся выделить так называемые характеристические частоты, например, C—H-, C—C-, N—H-, или Si—H-

связей и многие другие, но оказывается, что только внутри определенного класса соединений такие связи можно характеризовать определенной численной величиной характеристической частоты. Для разных типов соединений такие частоты меняются иногда немного, но иногда и значительно. Все же такие колебания имеет смысл классифицировать по частоте, интенсивности и поляризации.

Это немало дает и для физических исследований и для аналитических приложений. Методы комбинационного рассеяния света и инфракрасного поглощения дали возможность в значительной степени завершить изучение строения молекул и определения силовых постоянных. Определение ширины линии комбинационного рассеяния света дало обширные сведения о молекулах как о квантовых системах, а также отчасти уже тогда позволили изучить вращательно-комбинационные спектры комбинационного рассеяния света. Первое тщательное интерферометрическое измерение ширины линий комбинационного рассеяния принадлежит Х. Е. Стерину (1947—1950 гг.), а теоретическое их описание — И. И. Собельману (1953 г.). Линии комбинационного рассеяния света молекулы при переходе от одного агрегатного состояния к другому меняются, как правило, мало, потому что внутримолекулярные силы гораздо больше межмолекулярных.

Это позволяет использовать спектры рассеяния веществ в конденсированном состоянии, которые гораздо легче получить из-за большого числа молекул в единице объема, а следовательно, и большей интенсивности рассеянного света.

Правда, имеются исключения. Они относятся к случаям так называемой водородной связи, области фазовых превращений и резонансного комбинационного рассеяния света. В этих последних влияние межмолекулярных взаимодействий нельзя считать малым, и оно сильно сказывается на интенсивности, поляризации и ширине линий комбинационного рассеяния.

Водородная связь возникает в том случае, когда в молекуле имеется группа $O-H$ (гидроксил), а в соседней — атом кислорода или фтора или азота. Такие силы водородной связи занимают промежуточное положение между внутримолекулярными и ван-дер-ваальсовскими силами и отчетливо проявляются в спектре ком-

бинационного рассеяния в воде, например, в виде широкой полосы с максимумом около 3400 см^{-1} . Спектроскопическое изучение водородной связи практически с исчерпывающей полнотой выполнено академиком Г. С. Ландсбергом и его учениками и сотрудниками (1938—1947 гг.).

Изучение фазовых переходов методом спектроскопии комбинационного рассеяния началось после того, как В. Л. Гинзбург (1949 г.) впервые указал, что при фазовом переходе должно существовать колебание, частота которого по мере приближения к температуре перехода уменьшается и, наконец, соответствующая этому колебанию линия комбинационного рассеяния сливается с рэлеевской линией той же частоты, что и частота возбуждающего света. Такое колебание в кристалле и соответствующие им линии называют мягкими модами. Интересно отметить, что первое экспериментальное наблюдение мягкой моды было фактически сделано в 1929 г. Ландсбергом и Мандельштамом, когда они обнаружили в кварце сильное изменение линии, соответствующей длине волны 48 мкм, причем выше температуры перехода (900 К) эта линия исчезала совсем.

Комбинационные линии низкой частоты в кристаллах, обнаруженные Е. Ф. Гроссом и М. Ф. Вуксом (1935, 1938 гг.), характеризуют межмолекулярные силы, создающие кристаллическую решетку. Впервые резонансное рассеяние света было предсказано и наблюдается Г. С. Ландсбергом и Л. И. Мандельштамом (1935 г.) при изучении рэлеевского рассеяния линий спектра цинковой дуги в парах ртути. В этой работе совершенно четко был зарегистрирован резонансный характер рассеяния света. Тот же физический механизм лежит в основе других типов резонансного рассеяния света. Резонансное рассеяние линий комбинационного рассеяния впервые было наблюденно П. П. Шорыгиным (1947 г.). Им и его сотрудниками выполнен цикл работ в этой области.

Отметим еще, что Г. С. Ландсберг совместно со своими учениками и коллегами выполнил огромный объем работ по аналитическим применениям комбинационного рассеяния света и, в частности, к анализу бензинов. По материалам этих исследований написаны две книги: «Основные параметры спектров комбинационного рассеяния света углеводородов» и «Определение инди-

видуального состава бензинов прямой гонки» (1959 г.). Из всего сказанного нетрудно заключить, что открытие комбинационного рассеяния света создало целый ряд научных и практических направлений в физике, химии, биологии и технике. Должно отметить, что весь этот необъятный материал с большим количеством новых оптических явлений и фундаментальных исследований был получен до внедрения в лабораторную практику лазерных источников света.

Вторая мировая война замедлила темп исследований в рассматриваемой области, и даже после войны эти исследования не набирали прежнего темпа. Много сил было отвлечено на радиоспектроскопию, которая дала много нового и даже неожиданного. Однако с появлением твердотельных и газовых лазеров комбинационное рассеяние света получило значительный стимул к новым исследованиям и новым открытиям.

8. НЕСКОЛЬКО ЗАМЕЧАНИЙ О СОВРЕМЕННОМ ЭТАПЕ ИЗУЧЕНИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

В начале 60-х годов в практике лабораторных исследований появились лазерные источники света, открывшие перед физиками совершенно новые и небывалые возможности спектральных исследований. К тому же времени и в последующие годы большие успехи были достигнуты в разработке спектральных приборов. Созданы анализаторы и корреляторы, обладающие рекордным разрешением $\lambda/\Delta\lambda \sim 10^{14}$ (где $\Delta\lambda$ ф-минимальная разность длин волн, которая может быть разрешена прибором). Такой общий прогресс привел к увеличению потока новых исследований, причем вскоре этот поток стал столь большим, что он превзошел то, что было до второй мировой войны, в лучшие годы развития исследований и применений комбинационного рассеяния света.

Когда речь идет об исследованиях последних почти двух десятилетий с применением лазерных источников света, то нужно иметь в виду, что есть такие фундаментальные результаты, которые могли быть получены, если бы даже лазеров не было, в силу логики развития этой области физики.

Но есть такие явления, которые не могли бы быть

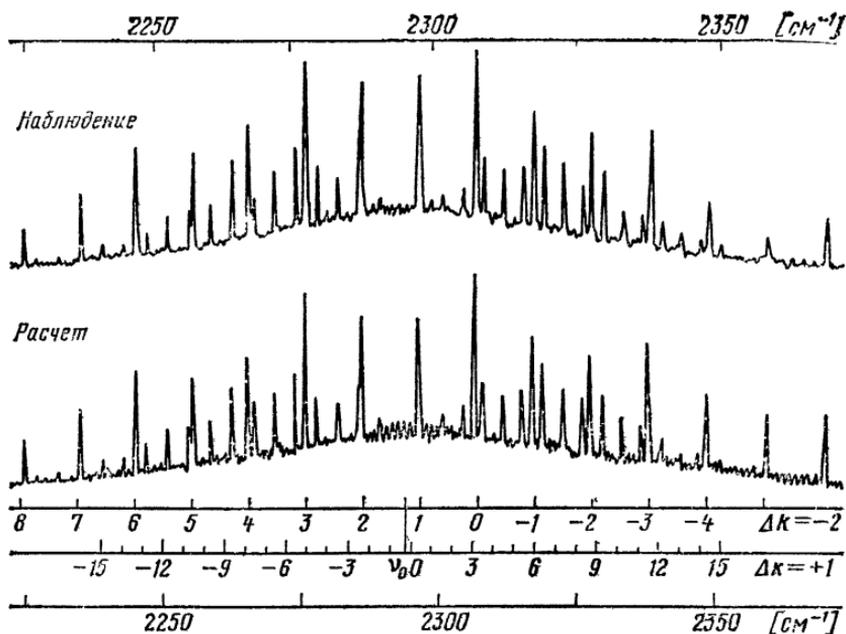


Рис. 5. Комбинационная полоса ν_4 молекулы CD_3Br , наблюдаемая и рассчитанная. Давление паров 200 тор. Ширина щели 0.15 см^{-1} (Эдвардс, Бродерсен, 1975 г.)

открыты, и такие методы исследования, которые не могли бы появиться без лазеров. Многие сделано с применением газовых лазеров с их интенсивным вынужденным излучением. Расходимость пучка света — порядка сотой доли градуса дуги. Газовые лазеры очень много дали в развитии прежних традиционных направлений исследования в сочетании с современными спектральными приборами. У нас нет возможности в этом кратком очерке говорить сколько-нибудь подробно обо всей этой обширной области, приведем только несколько примеров.

Нужно сказать, что особенно четкие экспериментальные результаты получены при рассеянии света в парах и газах при сравнительно низких давлениях. В таких условиях молекула не испытывает сильного воздействия соседей, поэтому спектр, и особенно его теоретическое описание, сильно упрощается. Теоретические соотношения, которые чаще сложны, чем просты и наглядны, могут быть рассчитаны на ЭВМ. Таким обра-

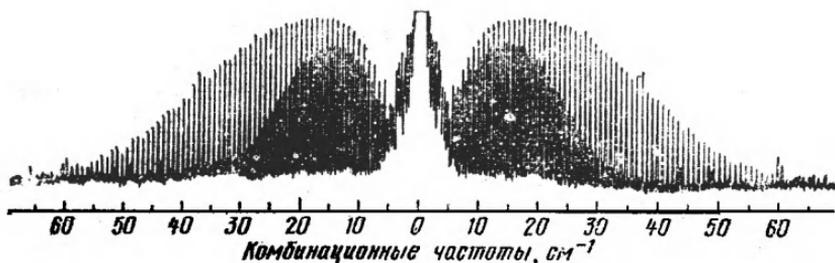


Рис. 6. Чисто вращательный спектр молекулы симметричного триазина $C_3H_3N_3$. $\lambda=488$ нм, давление паров 4 тор (Томас, Вебер, 1979 г.)

зом, спектр, предсказанный теорией, может быть сопоставлен со спектром, записанным экспериментально. Для примера на рис. 5 приведен экспериментально наблюдаемый и рассчитанный колебательные спектры полосы ν_4 молекулы бромистого метила CD_3Br , когда давление паров составляло 200 тор, ширина щели спектрографа — $0,15 \text{ см}^{-1}$. Рассеяние возбуждалось линией аргонового ионного лазера. Из рис. 5 следует, что можно считать, даже в этом не простом случае, согласие между наблюдаемым и рассчитанным спектрами хорошее.

На рис. 6 приведен спектр молекулы $C_3H_3N_3$ — триазина, возбужденный светом аргонового лазера $\lambda=488$ нм. На рис. 6 можно видеть прекрасно разрешенные вращательные линии. Этот спектр также хорошо описывается теорией. Применение лазерных источников при изучении жидкостей дало немало для уточнения результатов, полученных раньше с возбуждением рассеяния светом линий ртутного спектра, а также позволило расширить круг сведений о межмолекулярных взаимодействиях. Особенное развитие получило изучение резонансного комбинационного рассеяния света.

Если прежде нужно было подбирать случаи, когда линия комбинационного рассеяния света приходится на край полосы электронного поглощения, что удавалось далеко не всегда, а скорее только в редких случаях, то теперь ситуация изменилась коренным образом. Дело в том, что современная техника перестраиваемых лазеров позволяет получать спектрально узкую перестраиваемую по частоте линию излучения. Перестройка по частоте возможна непрерывно в весьма широком диапазоне длин волн в различных спектральных областях.

Такие средства возбуждения позволяют получать

линию рассеяния, лежащую практически в любом участке спектра и, следовательно, легко наблюдать эффект резонансного рассеяния. Эта область сейчас продолжает развиваться особенно энергично как экспериментально, так и теоретически, но уже теперь получены ценные и новые результаты для решения существенных химических и биологических проблем. С помощью лазерных источников света и современной спектральной аппаратуры продолжают исследования газов и жидкостей в традиционных направлениях. При этом получают точности и создаются методы, практически невозможные еще 20 лет назад. Особо следует отметить изучение комбинационного рассеяния молекулами в тонких слоях, абсорбированных на поверхности металла. В этих условиях происходит гигантское усиление интенсивности линий комбинационного рассеивания почти в миллион раз. Расширение экспериментальных исследований и их физическое истолкование принадлежит ближайшему будущему.

9. ВЫНУЖДЕННОЕ КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА

До сих пор мы говорили только о таком рассеянии, которое возникало вследствие модуляции рассеянного света тепловыми колебаниями атомов, составляющих молекулу, или частей другой системы, причем предполагалось, что электрическое поле световой волны так слабо, что не может изменить характер теплового движения. Такое рассеяние мы будем называть тепловым комбинационным рассеянием света в противоположность новому явлению — вынужденному комбинационному рассеянию, которое возникает под действием интенсивного лазерного света (импульсы света твердотельных лазеров). Удивительным образом это новое явление было открыто неожиданно.

Вудбери и Нг (1962 г.) модулировали добротность резонатора своего рубинового лазера с помощью ячейки Керра, наполненной сероуглеродом, и обнаружили, что кроме излучения света рубинового лазера $\lambda = 694,3$ им в излучении присутствует интенсивный и хорошо направленный свет с длиной волны около 750 нм. Вскоре было установлено, что в нитробензоле возникает вынужденное колебание рассеяния и дополнительное

излучение соответствует линии теплового комбинационного рассеяния $\nu = 1345 \text{ см}^{-1}$. В отличие от теплового вынужденное комбинационное рассеяние является когерентным. Вскоре после открытия вынужденного комбинационного рассеяния оно получило классическое и квантовое объяснение.

Связь между моментом P (10) и полем, вызвавшим этот момент для колебания частоты Ω , определяется формулой (для стоксовой компоненты в спектре)

$$P = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) q_0 E_0 \cos[(\omega - \Omega)t + \varphi].$$

При этом энергия взаимодействия между полем световой волны и рассматриваемым колебанием среды (молекулы) будет

$$W = -(PE) = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) q_0 E_0 \cos[(\omega - \Omega)t + \varphi] E.$$

Если энергия взаимодействия гораздо меньше энергии теплового движения, т. е. W/kT (где k — постоянная Больцмана, равная $1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/град, а T — абсолютная температура), то влиянием поля на колебание (среду) вполне можно пренебречь. При этих условиях в спектре будут наблюдаться линии обычного теплового комбинационного рассеяния.

В тех случаях когда на среду падает интенсивный свет короткого импульса, излученного твердотельным лазером, обратным действием света на среду пренебречь нельзя.

Действительно, в этом случае сила воздействия электрического поля на среду всегда будет содержать величины, пропорциональные $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) E_0^2 \cos(\Omega t + \varphi)$, и поэтому такая сила способна колебание частоты Ω сделать очень интенсивным в спектре и согласовать фазы колебаний всех молекул. Как правило, усиливается одноединственное колебание. В первом опыте это было колебание молекулы нитробензола, дающее в спектре рассеянного света частоту 1345 см^{-1} , между тем как многие другие линии спектра теплового комбинационного рассеяния при вынужденном рассеянии не возбуждаются.

Здесь приведено лишь неполное качественное объяснение явления. Общая теория сложна. С ней можно по-

знакомиться в учебниках и монографиях. Ширина линии вынужденного комбинационного рассеяния сильно искажена вследствие нелинейного характера усиления этого излучения. Поэтому спектр вынужденного комбинационного рассеяния не подходит для исследования строения молекул в указанном выше смысле. Но это явление интересно само по себе как одно из новых нелинейных оптических явлений, имеющее много интересных и существенных особенностей и позволяющее определить некоторые нелинейные характеристики среды и построить лазеры, дискретно перестраиваемые по частоте.

Явление вынужденного комбинационного рассеяния было открыто благодаря появлению интенсивных импульсных источников света.

В результате рассеяния значительная часть света лазера преобразуется в свет вынужденного комбинационного рассеяния. Поскольку частота рассеянного света существенно отличается от частоты света лазера, а для разных веществ частоты эти различны, то оказывается возможным осуществить дискретную перестройку излучения по частоте, что практически существенно для ряда научных и технических задач. Импульс рассеянного света несколько короче первоначального импульса лазера, что бывает также важно.

Помещение кюветы с веществом, в котором возбуждается вынужденное комбинационное рассеяние, в резонатор лазера или во внешний оптический резонатор приводит к синхронизации мод резонатора в пределах ширины линии комбинационного рассеяния света. В результате из резонатора излучается цуг импульсов света, имеющих пикосекундную длительность (10^{-11} — 10^{-12} с), что также находит применение.

10. НЕКОТОРЫЕ НОВЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Вскоре после открытия вынужденного комбинационного рассеяния П. Мэйкер и Р. Терхюн (1963 г.) предложили и осуществили новый метод исследования в спектроскопии комбинационного рассеяния света.

Метод этот основан на нелинейном взаимодействии двух пучков света, встречающихся в изучаемой среде. Причем разность частот этих световых волн, формирующих пучки, такова, что соответствующий этой разности

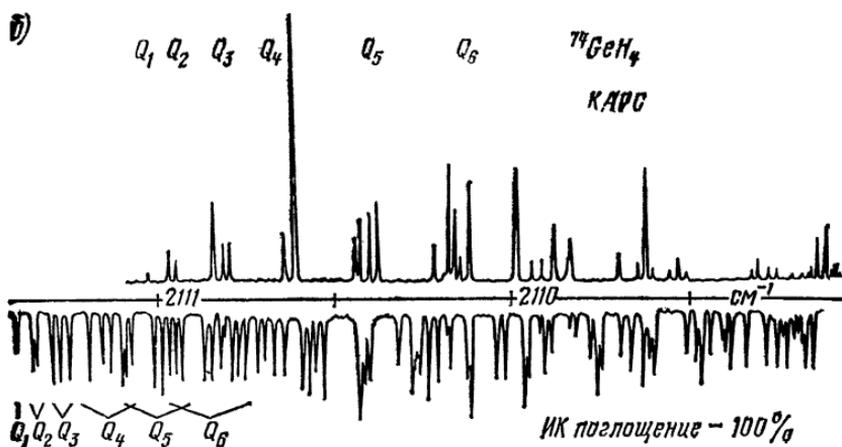
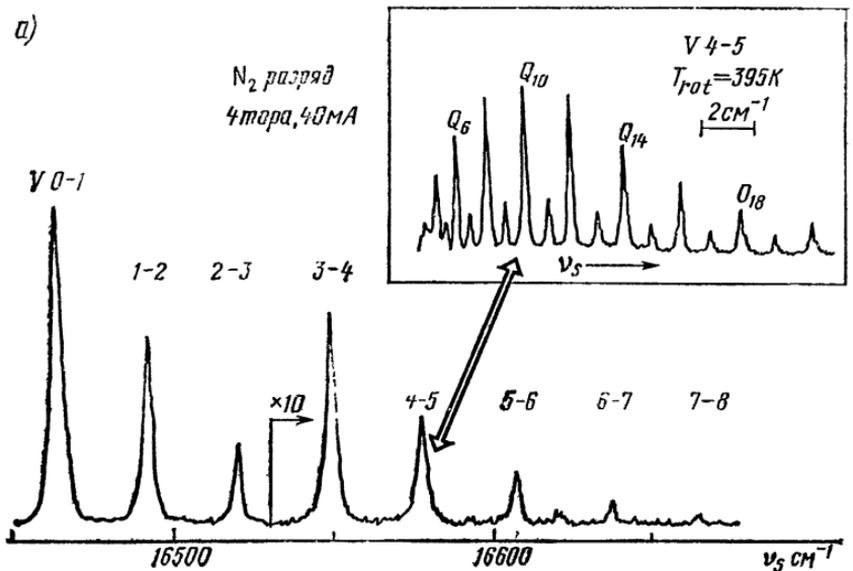


Рис. 8. а — запись колебательных и вращательных полос комбинационного рассеяния методом КАРС в газовом разряде молекулярного азота N_2 . Колебательная температура 3500 К. Нижний спектр сделан с разрешением $0,3 \text{ см}^{-1}$. В верхнем правом углу представлена колебательно-вращательная структура полосы 4—5 (нижнего спектра); б — колебательно-вращательная Q-ветвь ν_1 молекулы германа GeH_4 , давление 5 тор, разрешение $0,001 \text{ см}^{-1}$. Записана методом КАРС.

В нижней части рисунка — одновременно записанный спектр инфракрасного поглощения

разрешать линии, отстоящие друг от друга на частотном расстоянии от 0,05 до 0,001 см⁻¹, чему может только позавидовать исследователь, работающий над той же проблемой со спектральным прибором. На рис. 7, в приведена принципиальная оптическая схема установки КАРС. Она очень упрощена, вообще же такие установки сложны и дороги. Однако этот метод для газов, жидкостей и твердых тел уже успел дать уникальные результаты, обогатившие спектроскопию комбинационного рассеяния света.

Метод антистоксова когерентного рассеяния света дал возможность изучать комбинационное рассеяние возбужденных молекул даже в газовом разряде.

На рис. 8 приведены примеры записей спектра методом КАРС для молекул азота (N₂) в газовом разряде при двух разрешениях, а также спектр КАРС и инфракрасного поглощения, записанные одновременно для молекулы германа (GeH₄) (П. Пашинин, В. Смирнов и др., 1980 г.).

Сейчас появились и другие нелинейные методы спектроскопии комбинационного рассеяния света.

11. РАССЕЯНИЕ СВЕТА В КРИСТАЛЛАХ

Для расчета теплоемкости твердого тела и описания картины тонкой структуры линии Рэлея при рассеянии света Мандельштама—Бриллюэна было достаточно дебаевского представления о твердом теле как о непрерывной среде, в которой распространяются упругие тепловые волны. Атомарное строение кристалла в этом случае было несущественным и сказывалось лишь в том, что предельная частота упругих колебаний f_{\max} определялась через межуатомные расстояния (период решетки) d , а именно $f_{\max} = v/d$, где v — скорость звука на частоте f_{\max} . Для описания комбинационного рассеяния в кристалле такая упрощенная картина колебания в кристалле оказывается недостаточной, и следует принять во внимание, что кристалл не сплошная среда, но состоит из атомов или молекул.

Для решения этой задачи упростим ее как можно больше, позаботившись только о том, чтобы не исключать из рассмотрения то, что наиболее существенно для описания комбинационного рассеяния света и передать общие черты упругих колебаний кристалла. Для этого предположим, что твердое тело представляет собой од-

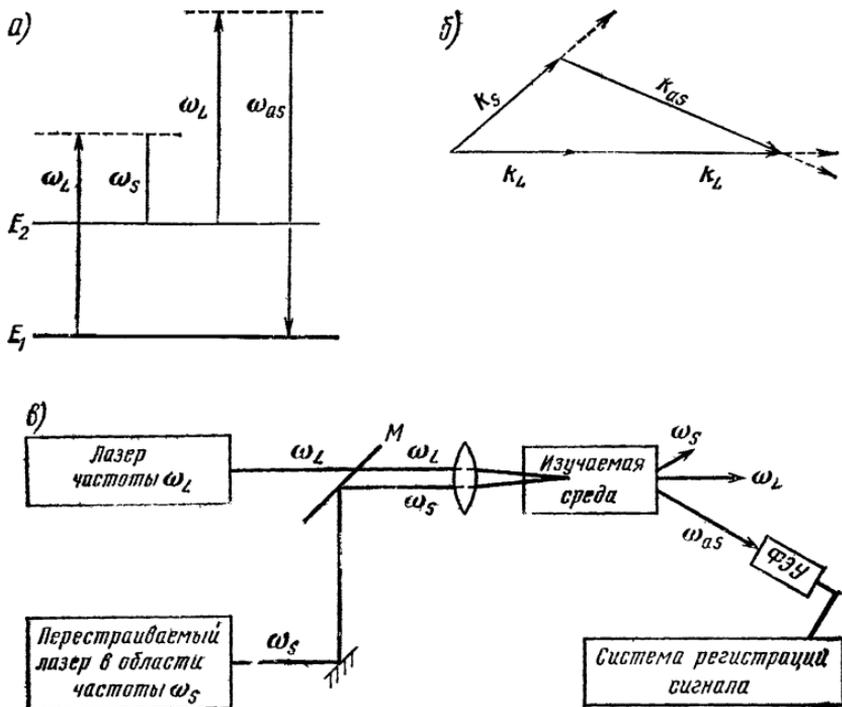


Рис. 7. Схема уровней (а) и расположение волновых векторов (б). Пояснение к методу КАРС. Оптическая схема установки КАРС (в), ω_L — монохроматическая частота излучения мощного лазера, ω_S — частота перестраиваемого лазера, ω_{as} — частота антистоксова спутника линии комбинационного рассеяния, M — делительная пластинка

сти квант энергии совпадает с разностью энергий основного и первого возбужденного колебательного уровней молекулы. В результате нелинейного взаимодействия двух пучков света будет обогащен, например, первый колебательный уровень.

Схематически этот случай и показан на примере двух уровней системы (рис. 7, а). Сначала квант лазерного света через верхний возможный (виртуальный) уровень переведет систему из основного состояния E_1 в возбужденное состояние E_2 . Такой процесс возможен благодаря тому, что разность частот световых волн двух пучков подобрана так, что выполняется равенство $\hbar\omega_L - \hbar\omega_S = \hbar\Omega$ или $\hbar\omega_{as} = \hbar\omega_L + \hbar\Omega$, что выражает закон сохранения энергии. Благодаря такому подбору частот света в двух перекрывающихся в среде световых

пучков уровень E_2 обогащается молекулами, возбужденными до энергии E_2 , и поэтому интенсивность антистоксовой линии в спектре больше, чем при тепловом комбинационном рассеянии, приблизительно на пять порядков. Кроме выполнения закона сохранения энергии, должен также выполняться закон сохранения импульса, который может быть записан следующим образом:

$$2\hbar k_L = \hbar k_S + \hbar k_{aS}.$$

Поскольку импульсы — величины векторные, они должны складываться векторно. Пример такого сложения показан на рис. 7, б. Треугольник возникает в силу различия показателя преломления для различных длин волн в случае, если среда характеризуется дисперсией. Различие в направлении распространения света облегчает наблюдение, и особенно важно, что рассеянный свет с k_L и k_{aS} имеет хорошую направленность, а не рассеивается во все стороны, как это происходит при тепловом рассеянии. Поскольку здесь исследуется антистоксов сателлит спектра комбинационного рассеяния, этот метод на Западе получил сокращенное название КАРС — когерентное антистоксово рамановское рассеяние. У нас это же сокращение переводится как антистоксово когерентное рассеяние света. Это более общее название лучше отвечает действительности. Метод этот очень мощный и дает возможность изучать весьма тонкие особенности спектра комбинационного рассеяния.

Особенно широкое развитие он получил, когда стали доступны для работы лазеры, непрерывно перестраиваемые по частоте. Тогда один из двух лазеров, излучающих частоты ω_L и ω_S , выбирается перестраиваемым. Пусть это будет лазер, первоначально излучавший частоту ω_S . Тогда, плавно меняя его частоту при постоянной ω_L и измеряя интенсивность антистоксова сателлита, можно проследить за структурой линии теплового комбинационного рассеяния, что особенно интересно и информативно, когда она имеет колебательно-вращательную тонкую структуру, чаще всего не поддающуюся исследованиям обычными способами.

Существенно подчеркнуть, что здесь не требуется спектральная аппаратура, но записывается спектр. Разрешение такого метода спектрального исследования определяется ширинами линий излучения ω_L и ω_S . В современных исследованиях метод КАРС позволяет

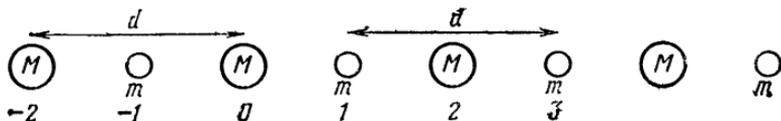


Рис. 9. Линейная разномассовая кристаллическая решетка. M и m — массы частиц, d — период кристаллической решетки

номерную цепочку, состоящую из частиц разной массы m и M , причем $M > m$ (рис. 9). Предположим далее, что взаимодействуют только смежные частицы, а сила, возвращающая частицы в положение равновесия, квазиупругая (подчиняется закону Гука) и, следовательно, пропорциональна смещению u_i . Эти предположения дают возможность составить простые уравнения движения для частиц m и M , решение которых дает для ω следующую величину:

$$\omega^2 = \frac{\kappa}{mM} \{ M + m \pm \sqrt{M^2 + m^2 + 2Mm \cos kd} \}, \quad (13)$$

где κ — коэффициент упругости. Формула (13) связывает частоту и длину волны Λ или волновое число $k = 2\pi/\Lambda$ и показывает, какие упругие колебания возможны в кристалле, построенном из дискретных частиц.

Связь между ω и k будет различной в зависимости от того, какой знак будет выбран перед корнем (13).

Если выбрать знак минус, то при $kd=0$, или, что то же самое, при $\Lambda=\infty$, $\omega_-=0$, а при $kd=\pi$, $\omega_- = (2\kappa/M)^{1/2}$. Зависимость ω от Λ или k дает дисперсионную кривую, и в этом последнем случае она называется акустической, или дебаевской, ветвью упругих колебаний кристалла. Равенство $\Lambda=\infty$ означает, что все частицы кристалла имеют одну и ту же фазу и возможно движение кристалла только как целого, и в этом случае он ведет себя, как сплошное твердое тело.

Если в выражении (13) перед корнем выбрать знак плюс, то картина колебания существенно меняется.

В этом случае ни при каких значениях k и Λ частота ω_+ в ноль не обращается, но при $k=0$ или $\Lambda=\infty$ $\omega_+ = [2\kappa(\frac{1}{m} + \frac{1}{M})]^{1/2}$, а при $kd=\pi$ — $\omega_+ = (\frac{2\kappa}{m})^{1/2}$. В этом случае возникает другая ветвь дисперсионной кривой, ее называют оптической, или борновской, ветвью частот упругих колебаний кристалла.

Когда кристалл состоит из нескольких решеток или, в простом случае, из двух сортов частиц, то даже при

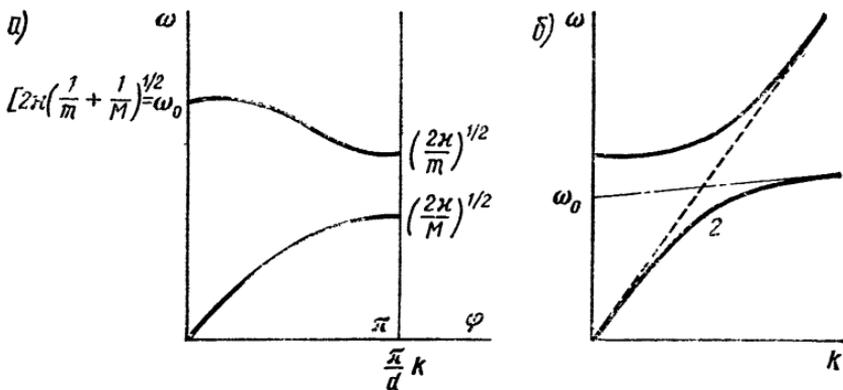


Рис. 10. Дисперсионные кривые. *а* — для линейного разномассового кристалла, *А* — акустическая ветвь, *Q* — оптическая ветвь; *б* — картина образования фотонной (1) и поляритонной (2) ветвей (сплошные кривые), штрихпунктирной кривой показана первоначальная оптическая ветвь и штрихованной прямой — фотонная ветвь

бесконечно большой длине волны возможны колебания решеток кристалла друг относительно друга с не равной нулю частотой. Такие колебания находятся на оптической ветви частот дисперсионной кривой. На рис. 10 начерчены обе ветви. Первое решение общей задачи о колебании кристаллической решетки, образованной атомами или молекулами, принадлежит М. Борну (1912 г.).

В реальном случае, когда в элементарной ячейке кристалла заключено N частиц, должно существовать $3N$ ветвей. Три из них придется на долю акустической ветви — одна для продольных и две для поперечных колебаний, а остальные $3N-3$ приходятся на долю оптических ветвей. Колебания в оптических ветвях характеризуются высокими частотами $\sim 10^{12}-10^{13}$ Гц.

Располагая теперь этими сведениями, мы можем сказать, что то явление, которое первоначально искали Г. С. Ландсберг и Л. И. Мандельштам, относится к модуляции рассеянного света частотами, лежащими на акустической ветви, а то, которое они нашли, определяется модуляцией рассеянного света частотами, лежащими на оптической ветви упругих колебаний кристалла.

Таким образом, комбинационное рассеяние света есть модуляция рассеянного света «оптическими» колебаниями. Акустические колебания называют фононами

(кванты упругости впервые введены И. Е. Таммом в 1930 г., а фононами их назвал Я. И. Френкель), а оптические колебания — оптическими фононами. Фононы и фотоны не единственные квазичастицы. Со спиновой волной или волной магнитных моментов в магнитоупорядоченных кристаллах связывают квазичастицу, называемую «магнон». Плазменным волнам отвечает квазичастица плазмон. Существуют также экситоны и полярны.

Рассеяние света в этом случае можно рассматривать как рассеяние квантов света на «газе» акустических и оптических фононов, магнонов и т. д. при соблюдении законов сохранения энергии и импульса квазичастиц. Традиционные исследования кристаллов продолжались и с лазерными источниками света, и они расширили области таких актуальных физических задач, как изучение спектра теплового комбинационного рассеяния при фазовых переходах в кристаллах, и в особенности наблюдения температурной кинетики и мягкой моды.

Лазерные источники света и спектральные приборы, отличающиеся рекордным контрастом, позволили изучать спектры комбинационного рассеяния в разных металлах — средах с огромным коэффициентом поглощения, где рассеивающий объем ограничен глубиной скин-слоя и площадью светового пучка. Несколько проще исследование полупроводников. Экспериментальные результаты вместе с теорией этого явления открывают новую область спектроскопии рассеянного света на плазме.

Интересные явления разыгрываются в кристалле, когда возникает взаимодействие фотонов с оптическими фононами. Если колебания пьезокристалла приводят к изменениям электрического момента, то комбинационное рассеяние возможно и взаимодействие световой волны (фотоны) с такими колебаниями кристаллической решетки (оптические фононы) приведет к взаимодействию, в результате которого дисперсионная кривая для оптических фононов и дисперсионная кривая для фотонов $\omega = kc\sqrt{\epsilon}$ расщепится. На рис. 10 показано такое расщепление в результате взаимодействия фотона с оптическим фононом. Пунктирной линией показана дисперсионная кривая для фотонов, штрих-пунктиром — кривая для оптических фотонов, сплошными линиями показан результат взаимодействия фотонов с оптическими фононами.

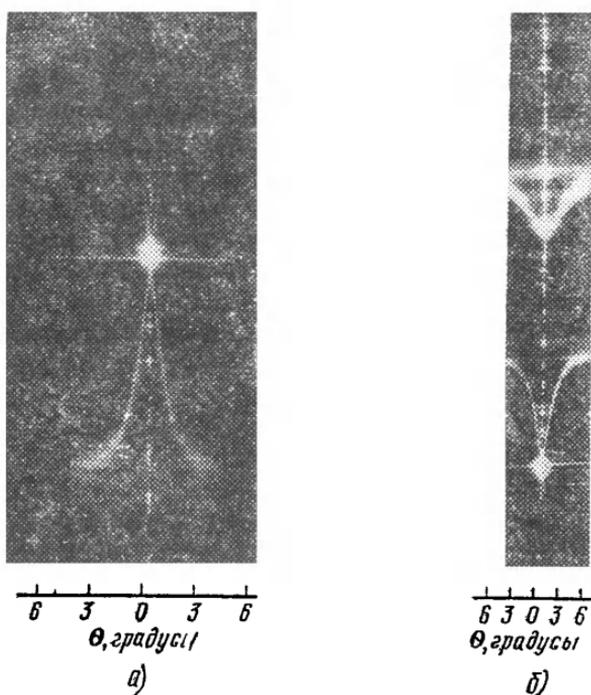


Рис. 11. Зависимость частоты от волнового числа (угла рассеяния) в полярисонном спектре кристаллов: *а* — LiNbO_3 , *б* — LiTaO_3

Частоты выше ω_0 , соответствующие оптическим фононам, не смогут эффективно воздействовать на кристалл, поскольку механические колебания гораздо более инерционные, поэтому верхний участок ветви, помеченный на рис. 10, *б* цифрой 1, относится к электромагнитным колебаниям. Нижняя ветвь, отмеченная цифрой 2, представляет собой смесь механических и электромагнитных колебаний. Кванты таких колебаний и называют поляритонами. Экспериментально наблюдать поляритоны в спектре можно только при малых и очень малых волновых числах k , где зависимость ω от k особенно отчетлива. Как следует из расчета, k тем меньше, чем меньше угол рассеяния, поэтому поляритонные спектры наблюдают при рассеянии вперед. Свет, рассеянный вперед и под малыми углами, отображают линзой на щель спектрографа так, чтобы на середину высоты ее попадал свет, соответствующий углу рассеяния $\theta=0$, а по обе стороны — свет, рассеянный под несколь-

ко большими углами. Поскольку дисперсия спектрографа направлена перпендикулярно к спектральному изображению щели, на спектре должна быть «выписана» поляритонная кривая — ветвь 2 на рис. 10, б.

Превосходный пример наблюдения такого явления показан на рис. 11, а и б (Ю. Поливанов, С. Полуэктов, 1978 г.).

Рассеяние света позволяет изучить тонкие явления, разыгрывающиеся в ферромагнитных и антиферромагнитных кристаллах, разных диэлектриках, полупроводниках и даже металлах.

Изучение рассеяния света дает обширные и разнообразные сведения о взаимодействии излучения с веществом

ЛИТЕРАТУРА

Агранович В. М., Гинзбург В. Л. Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов. М., Наука, 1979.

Комбинационное рассеяние света в газах и жидкостях. Под ред. А. Вебера. М., Мир, 1982.

Поливанов Ю. Н. Комбинационное рассеяние света на поляритонах. — Успехи физических наук. Т. 126, 1978, с. 185.

Рассеяние света в твердых телах. Под ред. М. Кардоны. М., Мир, 1979.

Сущинский М. М. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. М., Наука, 1969.

Фабелинский И. Л. Открытие комбинационного рассеяния света. — Успехи физических наук. Т. 126. 1978, с. 124.

Фабелинский И. Л. Молекулярное рассеяние света. М., Наука, 1965.

Иммануил Лазаревич Фабелинский

К ИСТОРИИ ОТКРЫТИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Гл. отраслевой редактор Л. А. Ерлыкин. Редактор К. А. Кузцова. Мл. редактор Г. И. Родкина. Обложка художника А. Г. Шиманца. Худож. редактор М. А. Гусева. Техн. редактор Л. А. Солнцева. Корректор Р. С. Колокольчикова.

ИБ № 5279

Сдано в набор 02.10.81, Подписано к печати 17.12.81. Т31604. Формат бумаги 84X108¹/₃₂. Бумага тип. № 3. Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 3.36. Усл. кр.-отт. 3.570. Уч.-изд. л. 3.54. Тираж 34 270 экз. Заказ 1664. Цена 11 коп. Издательство «Знание», 101835, ГСП, Москва, Центр, проезд Серова, д. 4. Индекс заказа 824001. Типография Всесоюзного общества «Знание», Москва, Центр, Новая пл., д. 3/4.

