

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУКСОВЕЩАНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ

535.375.5(048)

**НАУЧНАЯ СЕССИЯ ОТДЕЛЕНИЯ ОБЩЕЙ ФИЗИКИ
И АСТРОНОМИИ АКАДЕМИИ НАУК СССР****(29—30 марта 1978 г.)**

29 и 30 марта 1978 г. в конференц-зале Физического института им. П. Н. Лебедева состоялась научная сессия Отделения общей физики и астрономии АН СССР. Заседание было посвящено 50-летию со дня открытия комбинационного рассеяния света. На сессии были заслушаны доклады:

1. А. М. Прохоров. Вступительное слово.
 2. М. А. Леонтович. К истории открытия комбинационного рассеяния света.
 3. М. М. Сущинский. Комбинационное рассеяние света при фазовых переходах в кристаллах.
 4. В. М. Агранович. Поверхностные электромагнитные волны и комбинационное рассеяние света на поверхностных поляритонах.
 5. В. Т. Алексанян. О некоторых применениях спектров комбинационного рассеяния в химии.
 6. Ю. Н. Денисюк. Состояние и перспективы развития голографии с записью в трехмерных средах.
 7. Ш. Д. Какяшвили. Поляризационная голография.
 8. Б. Я. Зельдович, В. В. Рагульский. Обращение волнового фронта при вынужденном рассеянии света.
 9. В. Г. Сидорович. Модовая теория трехмерной голограммы.
 10. В. И. Беспалов, А. А. Бетин, Г. А. Пасманик. Воспроизведение волнового фронта световых пучков при вынужденном рассеянии.
- Ниже публикуются краткие содержания восьми докладов.

535.375.5(09)(048)

М. А. Леонтович. К истории открытия комбинационного рассеяния света. Сейчас из свидетелей открытия явления комбинационного рассеяния света осталось, пожалуй, только два человека: Фрида Соломоновна Ландсберг и я. Фрида Соломоновна мне очень помогла вспомнить всякие детали; оказалось, что у нее память значительно лучше сохранилась, чем у меня.

Естественно, я могу говорить, как свидетель, только о работах Л. И. Мандельштама и Г. С. Ландсберга. В том, что касается работ Рамана и Кришны, то я ничего не могу добавить к тому, что уже опубликовано. Поэтому я в конце моего сообщения ограничусь краткими замечаниями по поводу этих работ.

Работы по молекулярному рассеянию света начались в Московском университете с момента организации кафедры теоретической физики, которую занял Л. И. Мандельштам. Это произошло в 1925 г. и с этого времени начались работы по рассеянию света. Насколько я знаю, — и, может быть, это обстоятельство многое объяснит из дальнейшей истории этой работы — Л. И. Мандельштам долгое время был в отрыве от исследований по оптике, так как он работал в Центральной радиолaborатории в Ленинграде. Времена были тогда, как все понимают, трудные для научной деятельности. И вот переход Л. И. Мандельштама в Московский университет был, по существу, возвращением его к научной работе по физике, именно — по оптике.

С самого начала, в 1926 г., Мандельштам опубликовал теорию явления, которое мы теперь называем дублетом Мандельштама — Бриллюэна. Собственно говоря, эта работа и была стимулом для дальнейшего развития работ по рассеянию света.

Конечной целью становилось обнаружение дублета в спектре рассеянного света, следующего из формулы Л. И. Мандельштама:

$$\frac{\delta\nu}{\nu} = \pm 2 \frac{a}{c} \sin \frac{\theta}{2},$$

где θ — угол рассеяния, a — скорость звука, c — скорость света в среде, $\delta\nu$ — отклонение частоты рассеянного света от частоты ν падающего света.

Эксперименты начались с работы Г. С. Ландсберга по изучению рассеяния света в кристаллах. Почему были выбраны кристаллы, хотя было известно, что в кристаллах молекулярное рассеяние слабее, чем в жидкостях аналогичной плотности? Дело в том, что было опасение, что дублетное расщепление линий в спектре рассеянного света в жидкостях будет смазано из-за большого поглощения звука. В то время данных о поглощении звука для очень высоких частот еще не было. Поэтому и обратились к изучению рассеяния света в кристаллах.

С 1926 г. начались работы Г. С. Ландсберга по измерению общей интенсивности света, рассеянного кристаллами кварца. Прежде всего нужно было установить, что в хороших кристаллах кварца доминирует действительно молекулярное рассеяние, а рассеяние света за счет несовершенства кристаллической решетки не существенно. Критерием этого была выбрана температурная зависимость интенсивности рассеянного света. Для молекулярного рассеяния эффект должен быть пропорционален температуре. В результате исследований, занявших около двух лет, Г. С. Ландсберг доказал, что в хороших образцах кварца действительно рассеяние зависит от температуры, причем примесь не молекулярного рассеяния составляет в лучших образцах около 20%.

Началась подготовка к обнаружению в этих лучших образцах кварца эффекта, предсказываемого теорией Мандельштама. Ясно было, что смещение спектральных линий будет очень мало и с помощью обычных призмных спектрографов обнаружено быть не может. Ввиду малости эффекта необходимо было применение методов интерференционной спектроскопии, однако лаборатория обладала лишь одной пластинкой Люммера — Герке, причем даже не кварцевой, а стеклянной. Было решено вначале получить на грубом приборе спектр рассеянного света, который подвергнется дальнейшему изучению на более тонкие его особенности. Начались систематические снимки спектров с помощью единственного кварцевого спектрографа, который был в лаборатории.

Очень скоро после того как были получены первые снимки, началось беспокойство: не то спектрограф нехорош, не то кристалл почему-то отражает где-то и дает ложные линии. Эти разговоры я хорошо запомнил. Основная терминология, которая применялась, была «фальшивый свет», откуда-то берущийся. На самом деле на спектрограммах были заметны комбинационные сателлиты. Для выяснения этого решающим явился опыт с ртутным паром. Исследовалось рассеяние в кварце резонансной линии ртути 2536 Å. Перед щелью спектрографа при съемках ставился кварцевый сосудик с ртутным паром. Ясно, что при подходящей концентрации и толщине сосуда резонансная линия должна была нацело поглотиться в ртутном паре. Уже на одной из первых полученных таким путем спектрограмм было видно, что линия 2536 Å, как и ожидалось, поглощается. Дополнительные линии не поглощались. Это означало, что они имеют другую длину волны, т. е. это вовсе не «фальшивый свет» с той же длиной волны, который как-то стороной забрался в спектрограф. Этот опыт сыграл решающую психологическую роль. Конечно, достаточно было бы с несколькими разными спектрографами снять спектры рассеянного света. «Фальшивый свет» на разных спектрографах должен был давать разную картину. Так как имелся только один спектрограф, пришлось изощряться остроумием с применением ртутного пара. Конечно, этот опыт был гораздо более убедительным, чем опыт с разными спектрографами.

После указанных опытов возникло убеждение в реальности сателлитов, причем сразу выяснилось, что целый ряд разностей частот сателлитов и возбуждающей линии равен инфракрасным частотам кварца. Такое соотношение проявлялось не для всех сателлитов. Некоторые из разностей частот не совпадали с частотами полос поглощения кварца в инфракрасной области.

Итак, было надежно установлено реальное существование в рассеянном свете смещенных по частоте линий, или сателлитов. Приходится удивляться, насколько быстро после этого возникло понимание явления. Как это ни удивительно, но это факт, что Л. И. Мандельштам, много думавший о теории Дебая, в то время не знал о ее развитии Борном. Поэтому и задуманные им опыты связаны были, если хотите, с проверкой выводов из дебаевской теории твердого тела, дававшей только очень малое смещение спектральных линий при рассеянии света. Я долго не мог поверить, что это так, но Ф. С. Ландсберг все это подтвердила. Можно понять, почему так произошло. Л. И. Мандельштам оказался оторванным от того круга интересов, которые его занимали в страсбургский период его жизни. В Страсбурге он занимался и оптикой,

и радиотехникой. В последующем он «перекинулся» на работы по радиотехнике более технического характера. В последнее время, когда уже появились зарубежные научные журналы и можно было судить об успехах физики, он оказался оторванным от общего ее развития. Зато дальнейшее понимание открытого им и Г. С. Ландсбергом явления пришло очень быстро. Связь с теорией Борна была установлена в течение пары недель, причем было понято и то, почему имеются частоты колебаний решетки, которые не проявляются в инфракрасных спектрах. А именно, это частоты таких типов колебаний, при которых не изменяется электрический момент, поэтому на таких частотах не происходит излучения.

Таким образом, чрезвычайно быстро возникла полная картина явления. Стало ясно, что проводились поиски смещений частоты рассеянного света за счет акустических колебаний решетки, а были найдены значительно *бóльшие* по величине смещения, обусловленные оптическими ветвями колебаний решетки.

Очень скоро выяснилось, что в созданной в 1925 г. Крамерсом и Гейзенбергом квантовой теории дисперсии уже присутствуют измененные частоты. Они были, так сказать, предсказаны даже для отдельных молекул, а не только для кристаллов или сложной системы. Насколько я вспоминаю, в дискуссиях и разъяснении этих вопросов очень существенную роль сыграл И. К. Тамм. Он тогда уже хорошо понимал квантовую механику того времени, знал работы Гейзенберга и Крамерса, и через него квантовые идеи были перенесены в теорию рассеяния света.

Что было дальше? Дальше продолжались поиски дублета, хотя, конечно, внимание было отвлечено на изучение открытого нового явления — комбинационного рассеяния света. Аппаратура в лаборатории Г. С. Ландсберга оказалась совершенно непригодной для изучения дублета, предсказываемого теорией Л. И. Мандельштама. Поэтому была достигнута договоренность с Д. С. Рождественским о том, что эта работа будет проводиться в Оптическом институте в Ленинграде. Д. С. Рождественский поручил проведение исследований Е. Ф. Гроссу. Через два или два с половиной года, в 1930 г. сателлиты Мандельштама — Бриллюэна были экспериментально обнаружены. При этом нужно отметить интересный момент, так сказать исторический или психологический: Гросс обнаружил это явление сначала в жидкости. Естественно, экспериментатор ищет там, где попроще экспериментировать. В жидкости интенсивность рассеяния гораздо больше, чем в кристаллах, и экспериментировать с ними проще. И я, и Ф. С. Ландсберг в особенности, помним, как это поразило Л. И. Мандельштама, потому что появление дублета в жидкости не соответствовало тем представлениям о поглощении звука в жидкостях, которые тогда существовали.

Теперь нужно сказать еще немного о Рамане. Поразительно, что люди, исходившие из совершенно разных идей, могли прийти к одному и тому же открытию. В первой работе Раман очень настойчиво утверждает, что должно быть в оптике явление, аналогичное комптоновскому рассеянию рентгеновских лучей. Это была основная идея, которая его подтолкнула к поискам. В первой публикации он описывает опыт, в котором для изучения рассеяния света использовался солнечный свет. Он использовал интенсивный источник света, который был доступен без ограничений в Калькутте. Использовалось сильно фокусированное солнечное излучение, не разложенное спектрально. Применялся метод скрещенных светофильтров, один из них был красный, другой зеленый. По идее это в грубом виде тот же опыт, как и опыт с ртутным паром. Нужно сказать, что я не могу понять, как Раман мог рассчитывать на успех с этими светофильтрами. Для выделения компонент рассеянного света, смещенных по частоте на десятки или даже сотни см^{-1} , светофильтров не существует. Но это его не разубедило, и поставленный им опыт каким-то образом убедил его в реальности явления. В дальнейшем в опытах были использованы ртутная лампа и спектрограф, и все было сделано более надежно. Мне бы казалось, что аналогия с комптон-эффектом естественно пришла бы через пять лет, когда Я. И. Френкель ввел понятие фонона. Тем не менее факт остается фактом, что совершенно разными путями пришли к открытию одного и того же явления.

Я еще могу вспомнить, как мы дежурили по очереди у ртутной лампы. Снимки продолжались неделями, и нужно было приходить и подкуривать ртутную лампу, чтобы она горела в режиме. Заряжать кассету и проявлять снимки нужно было в полной темноте. На этой почве у меня были ужасные неприятности с Г. С. Ландсбергом. Он был очень деликатный человек. Когда он хотел выразить свое неодобрение, он становился преувеличенно вежливым и деликатным, и это было хуже самой скверной ругани. Так я заслужил такое взыскание, когда однажды, заряжая пластинку на недельный снимок, поставил ее не той стороной, как нужно. Вы понимаете, что получились две-три жалкие линии ртутного спектра...

Несколько слов об истории публикации работы Г. С. Ландсберга и Л. И. Мандельштама. Почему публикация об открытии задержалась? Она задержалась главным образом из-за опыта с ртутным паром. Этот опыт нужно было сделать аккуратно, подобрать толщину кварцевого сосуда и т. п. Это не так просто, и на это ушло минимум полтора-два месяца. Результаты были получены уже осенью, а статья была написана только в феврале или марте.

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 о б 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 подробнее.

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 идеально 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 наблюдеено 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 критических 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, так же 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)

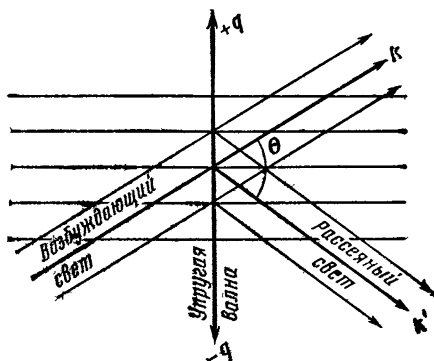


Рис. 1. К дифракции света на тепловой упругой волне

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

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. Кабанном 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, изготовлялась 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*». Основной результат 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 стоковые, 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, а 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, б, 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-

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 $\Delta\lambda = 2\lambda_0 \sin^2 \frac{\Theta}{2}$, где $\Delta\lambda = 0,0021 \text{ нм} = h/m_0 c$. 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 х-лучей «неизменного» типа, наблюдаемое 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-

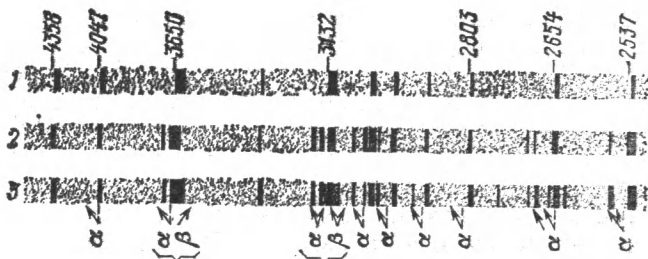


Рис. 3. Спектр света, рассеянного в кварце (двухкратное увеличение). 1 — спектр сравнения; 2 и 3 — спектры рассеянного света, снятые при 20 и 210° С (экспозиция 105 ч); α — красные сателлиты, β — фиолетовые сателлиты

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 соображениями, 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

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

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 наблюдена 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 наблюдено 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 света.

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 Мандельштама, 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 Мандельштамом — 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 явлениям проявления 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, междумолекулярных взаимодействий различного происхождения и широкого применения комбинационного рассеяния света для аналитических и других прикладных целей.

Уже в первые годы исследований поток работ был так обилён 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 объёмистой 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. Соболеву (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 K) 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 углеводов» 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

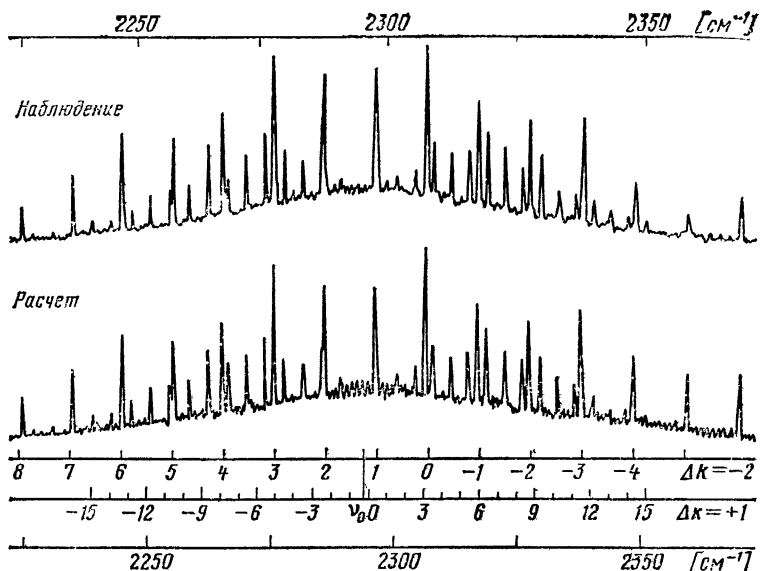


Рис. 5. Комбинационная полоса ν_4 молекулы CD_3Br , наблюдаемая и рассчитанная. Давление паров 200 тор. Ширина щели $0,15 \text{ см}^{-1}$ (Эдвардс, Бродерсен, 1975 г.)

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-

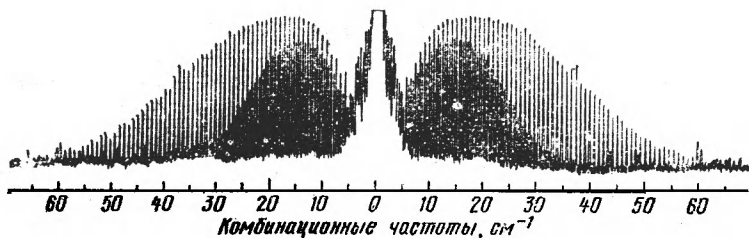


Рис. 6. Чисто вращательный спектр молекулы симметричного триазина $C_3H_3N_3$. $\lambda=488$ нм, давление паров 4 тор (Томас, Вебер, 1979 г.)

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

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

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

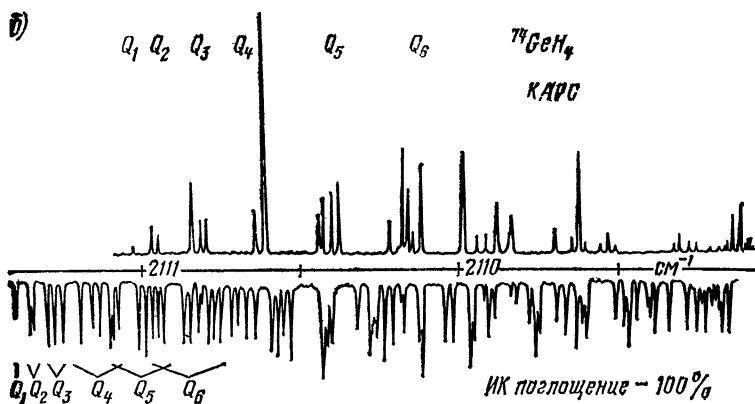
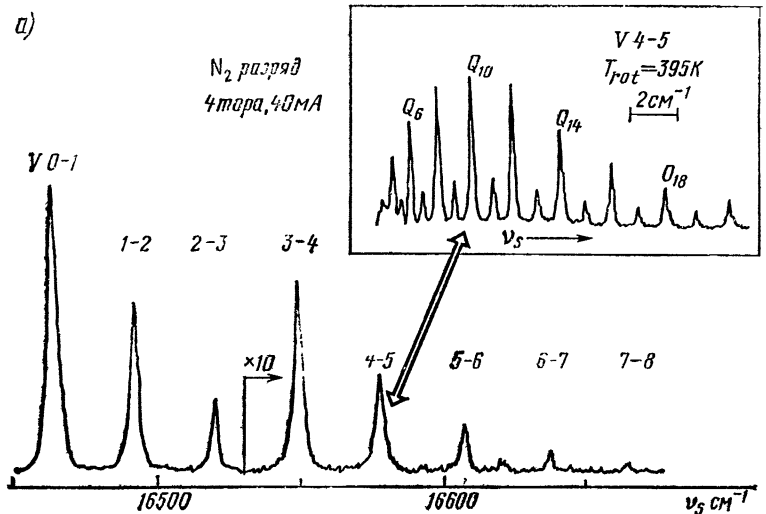


Рис. 8. а — запись колебательных и вращательных полос комбинационного рассеяния методом КАРС в газовом разряде молекулярного азота N_2 . Колебательная температура 3500 К. Нижний спектр сделан с разрешением $0,3 \text{ cm}^{-1}$. В верхнем правом углу представлена колебательно-вращательная структура полосы 4—5 (нижнего спектра); б — колебательно-вращательная Q-ветвь ν_1 молекулы германа $^{74}\text{GeH}_4$, давление 5 тор, разрешение $0,001 \text{ cm}^{-1}$. 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 $0,001 \text{ см}^{-1}$, 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 (N_2) в газовом разряде при двух разрешениях, а также спектр КАРС и инфракрасного поглощения, записанные одновременно для молекулы германа (GeH_4) (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 $f_{\text{max}} = v/d$, 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-

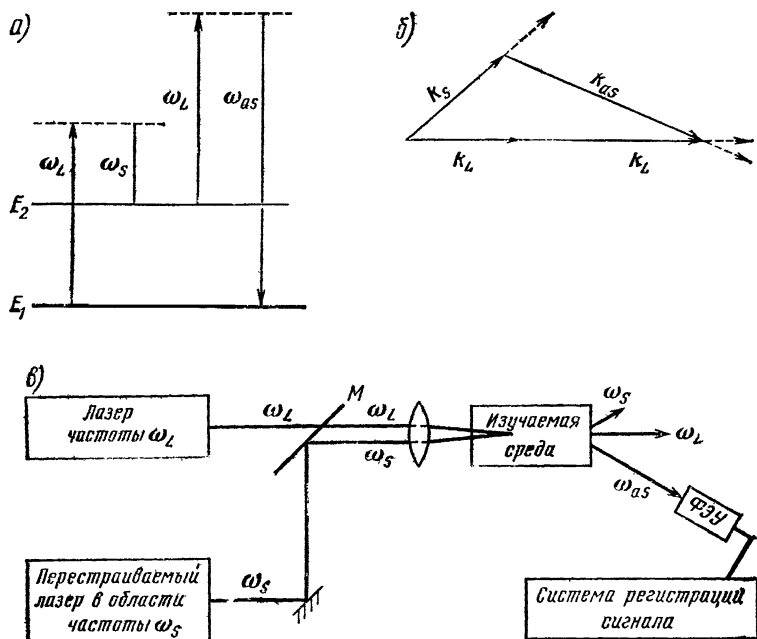


Рис. 7. Схема уровней (а) и расположение волновых векторов (б). Пояснение к методу КАРС. Оптическая схема установки КАРС (в), ω_L — монохроматическая частота излучения мощного лазера, ω_S — частота перестраиваемого лазера, ω_{as} — частота антистоксова сателлита линии комбинационного рассеяния, M — делительная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

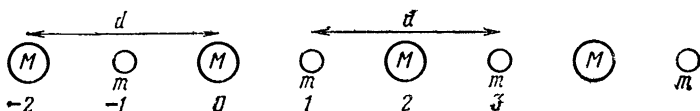


Рис. 9. Линейная разномассовая кристаллическая решетка. M и m — массы частиц, d — период кристаллической решетки

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

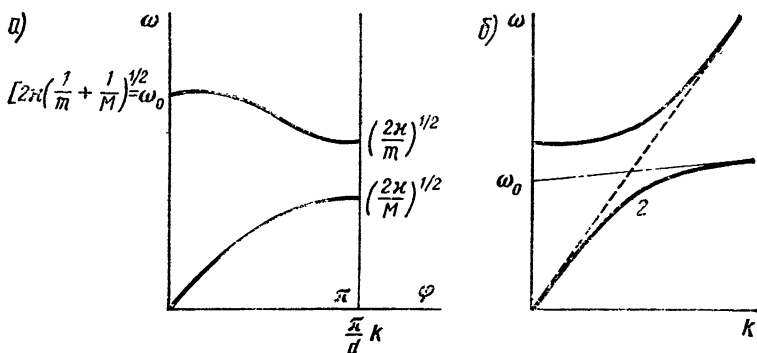


Рис. 10. Дисперсионные кривые. *а* — для линейного разномассового кристалла, *А* — акустическая ветвь, *Q* — оптическая ветвь; *б* — картина образования фотонной (1) и поляритонной (2) ветвей (сплошные кривые), штрихпунктирной кривой показана первоначальная оптическая ветвь и штрихованной прямой — фотонная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

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 $\omega = kc/\varepsilon$ 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.

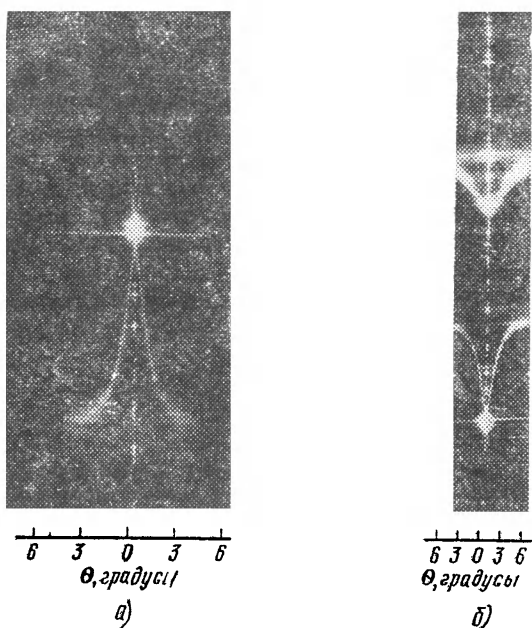


Рис. 11. Зависимость частоты от волнового числа (угла рассеяния) в поляризованном спектре кристаллов: *а* — LiNbO_3 , *б* — LiTaO_3

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 поляритами. 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. Полужетов, 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.

ИЗ ИСТОРИИ ФИЗИКИ

Комбинационному рассеянию света — 70 лет

И.Л. Фабелинский

Излагается краткая история открытия комбинационного рассеяния света (раман-эффекта). Ландсберг и Мандельштам в Москве впервые наблюдали спектральные линии нового явления в кристаллах 21 февраля 1928 г., а опубликовали свои результаты 13 июля 1928 года, а Раман и Кришнан в Калькутте впервые наблюдали спектральные линии того же явления в жидкостях 28 февраля 1928 года, а опубликовали свои результаты 21 апреля 1928 года. В первой же публикации Ландсберг и Мандельштам дали правильное объяснение явления, которое наблюдали. О причине запоздания их публикации сказано в тексте статьи. Сделано краткое замечание о судьбе открытия и открывших его людей. Нобелевская премия по физике в 1930 году за открытие комбинационного рассеяния света была присуждена только одному Раману. Приведена копия списка выдвинутых и выдвигавших на Нобелевскую премию по физике в 1930 году. Упомянуто о развитии исследований комбинационного рассеяния света и приведено несколько примеров современного использования этого явления для научных и практических целей.

PACS numbers: 01.65. + g, 78.30. - j

Содержание

1. Введение (1341).
 2. Как обнаружили комбинационное рассеяние света. Исследования в Москве (1342).
 3. Обнаружение комбинационного рассеяния света в Калькутте (1344).
 4. Когда было обнаружено комбинационное рассеяние света и было ли оно предсказано (1346).
 5. О судьбе открытия и открывших его людей (1347).
 6. Начало систематического исследования нового явления (1350).
 7. Спектры комбинационного рассеяния света (1351).
 8. Резонансные явления (1353).
 9. Фазовые переходы (1354).
 10. Вынужденное комбинационное рассеяние света (ВКР) (1355).
 11. Использование ВКР для получения низких температур (1356).
 12. Лазеры с большой контрастностью импульса и большой энергией и мощностью излучения (1357).
 13. Мощный лазер на вынужденном комбинационном рассеянии света (1357).
 14. Некоторые характеристики описанного выше ВКР-лазера (1358).
- Список литературы (1359).

1. Введение

Комбинационное рассеяние света (раман-эффект) — одно из самых знаменательных физических открытий

И.Л. Фабелинский. Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 117924 Москва, Ленинский просп. 53, Россия
Тел. (095) 135-24-11. Факс (095) 938-22-51
E-mail: fabelins@sci.lpi.msk.su

Статья поступила 13 июля 1998 г.

XX века — оказалось необычайно эффективным методом разнообразных исследований в физике, химии, биологии и др. науках.

Комбинационное рассеяние света внесло огромный вклад в изучение строения молекул, межмолекулярных взаимодействий, временной кинетики разных явлений и в том числе химических реакций и частот собственных колебаний отдельных молекул. С появлением лазерных источников света большой мощности были обнаружены новые явления в комбинационном рассеянии света, о которых будет подробней сказано ниже.

Если говорить кратко и не строго, то явление комбинационного рассеяния состоит в следующем.

Представим себе двухатомную молекулу, например, молекулу водорода H_2 с двумя электронами, составляющими электронную оболочку молекул H_2 . Если представить себе, что избранная молекула не совершает каких-либо движений, то свет, падающий на такую молекулу и описываемый известным выражением для электрического поля $E = E_0 \cos(\omega t)$, будет "раскачивать" электронную оболочку в такт своей частоте ω и наводить в молекуле момент $P = \alpha_0 \cos(\omega t)$ (где α_0 — постоянная), который определит свет, рассеянный во все стороны с частотой возбуждающего света ω . Важно подчеркнуть, что в рассматриваемом случае частота рассеянного света та же, что и частота возбуждающего света.

Однако в действительности описанную картину взаимодействия света с молекулой реализовать нельзя. В реальном случае атомы, составляющие молекулу, будут "дрожать" под действием теплового движения, и для индуцированного момента нужно написать выражение:

$$P(q\omega) = \alpha(q)E_0 \cos(\omega t), \quad (1)$$

где q — обобщенная координата, $\alpha(q)$ — поляризуемость в функции координаты, вообще говоря, тензорная вели-

чина, но для простоты считается скалярной, и здесь не учитывается возможное вращение молекулы.

При малых отклонениях атомов от положения равновесия поляризуемость можно разложить при синусоидальных колебаниях молекулы следующим образом:

$$\alpha(q) = \alpha(0) + \frac{\partial \alpha}{\partial q} q \cos(\Omega t + \varphi). \quad (2)$$

Здесь φ — произвольная фаза, а Ω — частота колебания или, как сказано выше, "дрожания" молекулы.

Если теперь (2) поставить в (1), то после простых преобразований получим

$$\mathbf{P} = \alpha(0)\mathbf{E}_0 \cos \omega t + \frac{1}{2} \frac{\partial \alpha}{\partial q} q E_0 \left\{ \cos[(\omega + \Omega)t + \varphi] + \cos[(\omega - \Omega)t - \varphi] \right\}. \quad (3)$$

Интенсивность и спектральный состав рассеянного света будет определяться наведенным моментом (3), поэтому очевидно, что в рассеянном свете должны присутствовать линии частоты ω , а кроме того еще две линии частоты $\omega - \Omega$ — стоксовая, или "красный" спутник, и частоты $\omega + \Omega$ — антистоксов или "фиолетовый" спутник.

Когда Л.И. Мандельштам и Г.С. Ландсберг на своем негативе увидели картину такого спектра, они ему дали то объяснение, которое приведено выше, и это было правильное объяснение и сегодня сохраняющее свое значение.

В случае более сложной молекулы и даже колебаний в кристаллах приведенное объяснение может быть распространено и на эти более сложные случаи.

Теперь, когда прошло 70 лет со времени открытия этого замечательного явления и оно плодотворно используется в различных отраслях науки, ему посвящены тысячи, а может быть и десятки тысяч работ, написаны десятки толстых монографий и справочников, имеет смысл вспомнить, как все было, с чего начиналось там, где это явление было обнаружено, — в России и в Индии.

О том, как развивались события в России, мы знаем больше, хотя тех, кто принимал участие в работе в лаборатории, уже нет в живых. Автор этой статьи 20 лет проработал в лаборатории Г.С. Ландсберга, слушал Л.И. Мандельштама и даже разговаривал с ним, много лет общался с М.А. Леонтовичем, бывшим тогда лаборантом в оптической лаборатории, а также с С.М. Рытовым — аспирантом Л.И. Мандельштама.

О том, как проходили исследования в Индии, мы знаем меньше. В этом случае наши знания ограничиваются тем, что публиковал сам Раман и другие индийские физики.

Об истории открытия комбинационного рассеяния написано довольно много и даже автор этой статьи специально писал об этом дважды [1, 2]. Интересные материалы можно найти также в книгах воспоминаний о Л.И. Мандельштаме [3], Г.С. Ландсберге [4], М.А. Леонтовиче [5].

И все-таки 70-летие со дня открытия этого замечательного физического эффекта заслуживает того, чтобы вспомнить, как к нему шли и что о нем тогда говорили.

2. Как обнаружили комбинационное рассеяние света. Исследования в Москве

В России изучением рассеяния света начали заниматься по инициативе Л.И. Мандельштама, приглашенного в Московский государственный университет (МГУ) на физический факультет заведовать кафедрой теоретической физики. Л.И. Мандельштам принял предложение, переехал в Москву¹. Это было в 1925 году. В то время на физфаке МГУ уже работал Г.С. Ландсберг, который стал сотрудником и другом Л.И. Мандельштама. Л.И. формулирует экспериментальную задачу обнаружения тонкой структуры в спектре света, рассеянного твердым телом, вызванной модуляцией рассеянного света упругими тепловыми волнами. Это те самые тепловые волны, энергия которых равна кинетической энергии теплового движения частиц среды. Число таких волн огромно, оно равно числу степеней свободы частиц $3N$ в образце, а их частоты простираются от 0 до максимальной частоты $v/d \sim 10^{13}$ Гц (здесь v — скорость звука, а d — межатомное расстояние).

В рассеянном свете, например, проявляются волны частоты $\sim 10^{10}$ Гц при угле рассеяния $\theta \cong 90^\circ$. Поэтому расстояние между компонентами искомой тонкой структуры должно быть очень мало. Так, при наблюдении рассеянного света под прямым углом к возбуждающему свету линии дублета должны отстоять друг от друга приблизительно на 7×10^{-2} Å. Это очень малое смещение, но оно может быть обнаружено.

Л.И. Мандельштам и Г.С. Ландсберг ставят перед собой задачу обнаружить тонкую структуру в спектре рассеянного света в кристаллах.

Коэффициент рассеяния в лучшем природном кристалле, а таким, по-видимому, можно считать монокристалл кварца, составляет 10^{-8} от возбуждающего света. Поэтому любое постороннее включение или свиль маскирует свет молекулярного рассеяния, и в таком случае спектр рассеянного света наблюдать невозможно.

Прежде всего нужно было найти такой монокристалл кварца, в котором можно уверенно найти молекулярное рассеяние света. Эта тяжелая задача легла, главным образом, на плечи Г.С. Ландсберга.

В те далекие годы не было центра, куда можно было пойти и отобрать нужный образец кварца. Тогда из кварца (горный хрусталь), случайно попавшего к мастеру, делались печати, на которых гравировались имя и герб или другие знаки владельца. Письмо запечатывалось расплавленным сургучом. Расплавленный сургуч подвергался натиску кварцевой печати. Кварц не лопался от высокой температуры, а печать из кварца была красивой вещью.

¹ После исключения Л.И. Мандельштама из Новороссийского университета в 1899 году в связи со студенческими волнениями он продолжает свое образование в Страсбурге, а затем там же работает на кафедре Ф. Брауна. В 1915 году — Л.И. уже в Петербурге на инженерной работе. В 1917 году избран профессором физики Тифлисского политехнического института. В 1922 году — он консультант радиолaborатории в Москве. В 1924 году вместе с радиолaborаторией он переезжает в Ленинград.

С 1925 года и до самой смерти в 1944 году Леонид Исаакович Мандельштам работает на физическом факультете Московского университета.

После революции 1917 года такие печати перестали быть необходимой вещью, а красивые печати попали в антикварные магазины как побрякушки. Вот там Г.С. Ландсберг скупал эти печати, нес их в лабораторию, помещал в иммерсию и в темноте в сильном луче выбирал лучший участок образца, чтобы изучить молекулярное рассеяние света. Фотография одной из таких печатей приведена в моих уже опубликованных статьях [1, 2].

Представляет несомненный интерес высказывание Г.С. Ландсберга [6] о том, как обстояло дело, которым он сам с успехом занимался.

"Исторически дело сложилось так. Когда Л.И. Мандельштам занял в 1925 году кафедру Московского университета, он выдвинул в качестве первой экспериментальной проблемы по оптике задачу об исследовании тонкой структуры рассеянного света в кристаллах. В 1925 году сам факт молекулярного рассеяния в кристаллических телах не был установлен достаточно надежно. Поэтому необходимо было начать изучение рассеяния света в кристаллах с самого начала. Только, когда мною была решена задача — установление молекулярного характера наблюдаемого рассеяния и найдены критерии, позволяющие отличить молекулярное рассеяние от рассеяния на случайных включениях в кристалле, оказалось возможным приступить в 1927 году к основной задаче".

Как следует из сказанного в разделе 2, для решения "основной задачи" требовались интерференционные или дифракционные спектрометры высокой разрешающей силы. В распоряжении же Л.И. Мандельштама и Г.С. Ландсберга были посредственный спектрометр и пластинка Льюммера — Герке.

Разумеется, они не намеривались на плохоньком спектрографе так просто обнаружить искомый эффект, но у них была другая идея и Г.С. Ландсберг [7] говорит о ней. Возбуждение рассеяния в кварце осуществлялось резонансной линией ртутного спектра $\lambda 2536,5$ Å. Если на пути рассеянного света поместить резонансный фильтр (сосуд с парами ртути, давление которых можно менять нагревом), то можно целиком поглотить рассеянный свет несмещенной частоты и обнаружить свет измененной частоты. Это можно обнаружить даже на плохоньком спектрографе.

Подыскание подходящих образцов кварца и их изучение было закончено Г.С. Ландсбергом и им совместно с его учениками К.С. Вульфсоном и С.Л. Мандельштамом (мл.) уже в первой половине 1927 года. Публикации сделаны в *Zeitschrift für Physik* (см. литературу в [1]) и Л.И. Мандельштам и Г.С. Ландсберг приступают к "основной задаче" — поиску изменений в спектре рассеянного света, о чем сказано выше.

При длительных экспозициях они наблюдали в окрестности разных спектральных линий дополнительные линии — сателлиты, особенно интенсивные в окрестности резонансной линии $\lambda 2536,5$ Å. Причем наблюдались как стоксовы, так и антистоксовы сателлиты. Таких линий в спектре возбуждающего света не было. Спектральное смещение сателлитов было огромным по сравнению с ожидаемым. Наблюдавшееся явление было неожиданным и удивительным. Л.И. Мандельштам и Г.С. Ландсберг были необычайно основательными исследователями. Наблюдение сателлитов потребовало новых и обширных исследований, чтобы доказать, что

сателлиты — это реальные линии в спектре рассеянного света, а не блики, например, или еще что-нибудь в этом роде.

Начались разнообразные опыты. В частности, чтобы отвергнуть предположение о том, что наблюдаемые сателлиты — это не блики, на пути рассеянного света к спектрографу ставили резонансный фильтр. Возбуждающая линия спектра ослаблялась так, что не могла давать блики, а сателлиты оставались по-прежнему.

На фотографии спектра с экспозицией 15 ч виден только стоксов сателлит у резонансной линии (см. фотографию негатива от 23–24/II 1928 г. в [1, 2]).

Существует переписка между почетным академиком профессором О.Д. Хвольсоном и Л.И. Мандельштамом о том, когда впервые были наблюдаены новые линии в спектре света, рассеянном в кварце [1, 2]. Поэтому достоверно известно, когда Ландсберг и Мандельштам впервые увидели сателлиты в получаемых спектрах.

Точно известно, что на сохранившемся негативе в спектре рассеянного света с экспозицией 15 ч у резонансной линии $\lambda 2536,5$ Å был зарегистрирован стоксов сателлит. На негативе рукой Г.С. Ландсберга была сделана надпись: "23–24/II 1928 г.". Этот негатив воспроизведен в обеих моих публикациях [1, 2].

Знакомясь детально со всеми имеющимися материалами, у меня создалось впечатление, что сателлиты в спектре рассеянного света они могли видеть во второй половине 1927 года. В крайнем случае, в конце 1927 года.

Дело в том, что появление сателлитов в спектре рассеянного света, на три порядка отличающихся по изменению длины волны от того, что ожидалось, было неожиданным и удивительным настолько, что они, по видимому (это мое предположение), приняли вначале сателлиты — линии комбинационного рассеяния за блики. И принялись устранять причину "бликов", размещая резонансный фильтр на пути рассеянного света в спектрографе. Создание в 1927–1928 годах резонансного фильтра, разумеется, потребовало много времени. Но исключительная требовательность к себе и любые затраты времени и сил не останавливали их ради получения достоверных результатов опыта.

Вот как они сами говорят о том, какой опыт убедил их в том, что они наблюдают новое явление [8a]: "Следующий опыт представляется нам решающим, между рассеивающим кварцевым кристаллом и щелью спектрографа помещался кварцевый сосуд, наполненный парами ртути, который целиком поглощал свет с длиной волны 2536 Å. На спектрограмме мы не получили этой линии, а получили только сателлиты".

С самого начала экспериментальных исследований они понимали, что наблюдают не то, что хотели найти первоначально. В первой публикации [8a] говорится следующее: "При исследовании молекулярного рассеяния света в твердых телах, предпринятого нами для выяснения вопроса о том, происходит ли изменение длины волны, которую можно было бы 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".

Там же дается правильное объяснение нового явления на языке квантов: "Одно из возможных теоретических

объяснений состоит, может быть, в следующем: при рассеянии света могут возбуждаться некоторые собственные инфракрасные частоты кварца за счет убыли энергии рассеянного света. Тем самым энергия рассеянного кванта, и, следовательно, его частота будет уменьшена на величину собственного инфракрасного кванта. Если исходить из частоты, которая соответствует длине волны $\lambda = 20,7$ мкм, то получится хорошее согласие между вычисленными и измеренными величинами".

В феврале 1928 года уже все было ясно, и даже такие осторожные и не торопившиеся с публикациями физики, какими были Г.С. Ландсберг и Л.И. Мандельштам, могли спокойно публиковать свои результаты. Однако их первая публикация отправлена в журнал *Naturwissenschaften* только 6 мая 1928 года (журнал вышел в свет 13 июля 1928 года).

Причина, по которой произошла задержка между открытием нового явления и публикацией о нем, к физике никакого отношения не имеет.

Дело в том, что как раз в это время (15 марта 1928 года) арестовали Л.И. Гуревича, родственника Л.И. Мандельштама, и оказалось, что Леонид Исаакович эффективнее других мог разобраться в этом деле и способствовать освобождению человека.

Физические исследования и все, что имеет к ним отношение приостановилось, и Л.И. должен был заняться другой областью человеческой деятельности.

Когда это юридическое дело было закончено, можно было приступить к продолжению работы и к публикации достоверных результатов, но времени уже прошло много.

Следующая обширная статья о детальном исследовании спектров комбинационного рассеяния в кварце и в исландском шпате опубликована в *Z. Phys.* [86]. Эта работа уже имеет современный вид и представляет собой полную картину спектров и их объяснений.

Следует подчеркнуть, что Г.С. Ландсберг и Л.И. Мандельштам с первой своей публикации имели совершенно правильное представление о природе явления, которое открыли, и дали ему адекватное квантовое и классическое описание. Они не только поняли происхождение стоковых и антистоковых компонент, но и дали им правильную интерпретацию и даже количественное выражение для интенсивности компонент, а именно,

$$I_s = A \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu'}{k_B T}\right) \right]^{-1}; \quad (4)$$

$$I_{as} = A' \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu'}{k_B T}\right) \right]^{-1} \exp\left(-\frac{h\nu'}{k_B T}\right). \quad (5)$$

Здесь $A/A' = [(v - v')/(v + v')]^4$, v' — частота сателлита, v — частота возбуждающего света, k_B — постоянная Больцмана,

$$\frac{I_s}{I_{as}} = \frac{A}{A'} \exp\left(\frac{h\nu'}{k_B T}\right). \quad (6)$$

Эти формулы являются количественным выражением их словесного описания, уже содержащегося в первых работах [86], и, таким образом, их представления в основе своей не отличаются от современного представления.

В первых же работах [8а] подчеркивается, что положение в спектре линий комбинационного рассеяния, или сателлитов, разное для разных веществ, и, следовательно,

но, они характеризуют особенности вещества, в котором рассеивался свет.

Это существенное наблюдение оказалось совершенно справедливым и, в первую очередь, эта особенность явления так много дала для определения строения молекул и в ряде других применений комбинационного рассеяния света.

3. Обнаружение комбинационного рассеяния света в Калькутте

В Индии исследованиями рассеянного света занимались еще до 1925 года, но судить о том, как они развивались, можно только по тому, что писали сами исследователи, и по тому, что их коллеги писали об исследовании и исследователях. Поэтому описание того, что делалось в Калькутте, не может быть сделано с желаемой полнотой. Насколько можно судить, Ч.В. Раман и К.С. Кришнан [9–12] искали в спектре рассеянного света линии измененной частоты вследствие оптического аналога эффекта Комптона. В своей инаугурационной речи Раман [22] следующим образом говорит о своих мыслях: он 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 Комптоном², за которое он недавно получил Нобелевскую премию по физике. Я немедленно предпринял экспериментальную перепроверку явления в сотрудничестве с мистером Кришнаном".

Отметим, что комптоновская длина волны λ_C не зависит от вещества, но зависит от угла рассеяния θ и массы частицы m . Комптоновская длина волны для электрона $\lambda_C = 2,4 \times 10^{-10}$ см ($2,4 \times 10^{-2}$ Å), а для протона $\lambda_C^p = 1,3 \times 10^{-13}$ см ($1,3 \times 10^{-5}$ Å). Для молекул эта величина может быть в тысячи раз меньше.

Такое ничтожное изменение длины волны в оптическом спектре так просто нельзя зарегистрировать. Возможно, что Раман не знал теории эффекта Комптона, а аналогия с комптоновским изменением длины волны напрашивается.

Такой представляется автору ситуация и такова идея Рамана, которая руководила им, когда он приступил к экспериментальному исследованию рассеяния света в жидкостях и парах.

В первой публикации Рамана и Кришнана [9], датированной 16 февраля 1928 года и опубликованной в *Nature* 31 марта 1928 года, описаны опыты, в которых источником света служило Солнце, поэтому никаких линий в рассеянном свете наблюдать не могло. Но экспериментаторы применили метод скрещенных светофильтров. Их опыты дали результаты, позволяющие им утверждать, что свет измененной частоты обнаруживается.

²Эффект Комптона состоит в том, что при рассеянии рентгеновских лучей на свободных электронах или на практически свободных электронах в рассеянном свете будут присутствовать фотоны первоначальной и меньшей энергии. Фотоны с увеличенной длиной волны отличаются от первоначальной на величину комптоновской длины волны $\lambda_C = [h/(cm)](1 - \cos \theta)$, где h , m , c — постоянная Планка, масса электрона и скорость света, θ — угол рассеяния.

Во второй публикации Рамана и Кришнана [10] указывается, что помимо солнечного света использовался также свет ртутной лампы. В спектре рассеянного света наблюдались линии. Эта работа датирована 8 марта и опубликована в *Nature* 21 апреля 1928 года. О наблюдавшихся спектральных линиях сказано следующее: "Предварительные визуальные наблюдения показывают, что положение основных измененных линий одно и то же для всех веществ, тогда как их интенсивность и сплошной спектр меняется с изменением химической природы вещества". Возможно, этот ошибочный вывод дал авторам основание назвать свою статью "Оптический аналог комптон-эффекта". Подтверждения в эксперименте независимости положения сателлитов от вещества нет, но полагать, что это так, соблазнительно и, более того, Раман и Кришнан полагают, что антистоксовы сателлиты есть результат отрицательного поглощения, предсказанный Эйнштейном.

Действительно, в [11] Раман и Кришнан пишут следующее об антистоксовых сателлитах: "Наличие этих линий доказывает одновременно и наличие в жидкостях молекул, находящихся на возбужденных энергетических уровнях, и факт, что падающее излучение индуцирует возврат в состояние с более низкой энергией; другими словами, имеется отрицательное поглощение излучения".

Они были так уверены в правильности своих представлений, что даже заглавие статьи в *Nature*, датированной 15 мая 1928 года и опубликованной 7 июля 1928 года, гласило: "Отрицательное поглощение излучения". Разумеется, страстное желание то увидеть в результатах своего опыта эффект Комптона для света, то принять антистоксовы компоненты за свидетельство отрицательной абсорбции, могло означать только то, что Раман и Кришнан, во всяком случае, до мая–июня 1928 года не понимали истинной природы явления, которое наблюдали в своих опытах.

Казалось, что статья Ландсберга и Манделъштама [8a], датированная 6 мая и опубликованная 13 июля 1928 года, в которой сообщалось об открытии комбинационного рассеяния в кварце и исландском шпате и в которой дано совершенно правильное объяснение этого явления, могла бы прояснить Раману и Кришнану природу того же явления, наблюдавшегося ими в жидкостях.

Однако почему-то этого не происходит. Дело в том, что на 6-м съезде ассоциации русских физиков присутствовал С.Г. Дарвин, который опубликовал в *Nature* в октябре 1928 года [13] свои впечатления о съезде объемом около 2/3 страницы и посвященные, главным образом, чисто внешним впечатлениям. Что же касается его оценки научных докладов русских ученых, то он пишет следующее:

"Возможно, наиболее интересные работы принадлежат проф. Иоффе об отражении электронов, включая неудачную попытку обнаружить поляризацию, и профессорам Манделъштаму и Ландсбергу. Эта последняя работа описывает, как они независимо открыли рамановское явление — рассеяние света с изменением частоты. Это было предсказано несколько лет тому назад в теории дисперсии Крамерса (и несколько раньше Смекалем) и подтверждение было получено при рассеянии в твердом теле и жидкости и наблюдалось изменение частоты.

Это изменение является мерой длины волны инфракрасного поглощения рассеивающего вещества и, таким образом, помимо интереса явления самого по себе, явление обещает быть существенным в спектроскопии твердого тела".

Таким образом, и в заметке Дарвина содержится и правильная оценка явления, открытого Раманом и независимо Ландсбергом и Манделъштамом, и правильное его объяснение. Цитированная заметка Дарвина [13] по содержанию совпадает с заметкой Борна [14] по этому же поводу. Казалось, все выяснено, но в качестве ответа Дарвину в *Nature* 12 января 1929 года появляется статья Рамана [15]. В этой статье делается странное утверждение, что будто бы хорошо известно, что существование измененной длины волны в рассеянном свете установлено еще в 1923 году в исследованиях, сделанных в Калькутте. Далее говорится: д-р Раманатан [16] показал, что когда фиолетовый свет проходит через тщательно очищенную воду или алкоголь, заметное количество радиации в зеленой части спектра присутствует в рассеянном свете. Дальнейшее изучение эффекта в других объектах описано Кришнаном [17] и Раманом [18].

Данное здесь описание наблюдений Раманатана и Кришнана отчетливо показывает, что наблюдалась стоксова люминесценция, а что касается работы Кришнана [17], то она посвящена измерению степени деполаризации и интенсивности света, рассеянного в 65-ти тщательно очищенных от пыли жидкостях. В некоторых жидкостях наблюдалась флюоресценция, и автор работы отчетливо понимает, что это флюоресценция, а не комбинационное рассеяние света, о котором пишет Дарвин [13]. Что же касается флюоресценции, то ее изучение началось не в 1923 году в Калькутте, а как указывает С.И. Вавилов [19]: "Научное изучение люминесценции насчитывает около 400 лет. Исследователем люминесценции был еще Галилей".

Вызывает крайнее недоумение высказывание, что изменение частоты в рассеянном свете наблюдалось с 1923 года в работах, выполненных в Калькутте. Означает ли такое утверждение непонимание различия между люминесценцией или флюоресценцией и комбинационным рассеянием света?

По-видимому, обсуждаемая заметка Рамана в *Nature* в январе 1929 года [15] написана ради последнего абзаца, в котором есть утверждение: "Русские физики, на чьи наблюдения эффекта в кварце ссылается проф. Дарвин, сделали свое первое сообщение об этом предмете после публикации заметки в *Nature* от 31 марта и 21 апреля.

Их статья появилась в печати после шестнадцати других публикаций об этом эффекте разными авторами в научной периодике".

Ни на одну из 16-ти будто бы сделанных публикаций нет ни одной ссылки. Эти публикации неизвестны также Борну [14] и Дарвину [13], которые, по-видимому, знали литературу лучше экспериментаторов; в частности, Дарвин указал на предсказания эффекта Смекалем и Крамерсом, чего авторы открытия не знали.

По-видимому, заметка Рамана [15] в *Nature* есть не только акт борьбы за приоритет, но и претензия на исключительность своего опыта. Видимо, он полагал, что все остальные только повторяют его опыты.

Разумеется, это не так, и подтверждением тому может служить высказывание Резерфорда [20], тогда главы Королевского физического общества, сделанное после

публикации Рамана [15]. Резерфорд так говорит об опытах Рамана, Ландсберга и Мандельштама: "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 интенсивными источниками света, чтобы выявить относительно слабые новые линии. Изучение результатов показало, что изменение частот спектральных линий зависит от характеристик частот молекулы, связанных с ее колебательным состоянием".

Уже тогда в 1928–1930 годах было ясно, что Раманом и Ландсбергом и Мандельштамом обнаружено одно и то же явление в одно и то же время и независимо друг от друга. Однако вопрос о толковании природы нового явления Раманом и Кришнаном пока остается не ясным.

Нам трудно определить, когда Раман отказался от своих ошибочных представлений о природе наблюдаемого им явления комбинационного рассеяния света. Нам также неизвестно, пришел ли он к правильному пониманию природы явления самостоятельно или под влиянием других публикаций и, в частности, публикаций французских авторов (см. литературу в [1]). Эти последние, увидев смещенные компоненты, по-видимому, сразу сообразили, что это комбинационное рассеяние света: ведь они именно это явление пытались обнаружить в газообразном состоянии вещества, да жаль, что им не хватило интенсивности возбуждающего света.

4. Когда было обнаружено комбинационное рассеяние света и было ли оно предсказано

Не так уж редко бывает, что какой-нибудь вопрос, еще не решенный, или какое-нибудь явление, еще не открытое, долго не привлекавшее внимание, вдруг становится объектом исследования сразу нескольких человек или даже нескольких групп в самых разных местах. Так было с комбинационным рассеянием света. В меру нашей осведомленности, выше кратко было рассказано, как развивались исследования в Москве и в Калькутте, а теперь интересно выяснить, когда впервые было обнаружено новое явление в Москве и в Калькутте? На этот вопрос нужно искать ответ у тех, кто открывал одно и то же явление в одно и то же время совершенно независимо друг от друга, разделенные расстоянием более 7000 км. Орест Данилович Хвольсон, по-видимому, подготавливая 4-е издание своей книги "Физика наших дней" [21], письменно спрашивает Л.И. Мандельштама: "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 упомянутой книге Хвольсона есть параграф 3 главы 7, который так и называется: "Явление Рамана, Мандельштама и Ландсберга".)

Л.И. Мандельштам отвечает О.Д. Хвольсону следующее: "В первый раз мы обратили внимание на появление новых линий 21 февраля 1928 года. На негативе от 23–24 февраля (экспозиция 15 часов) новые линии были видны уже ясно". Это определенный и ясный ответ на поставленный вопрос.

Не менее ясный ответ на тот же вопрос можно получить и от Рамана [22], который в своей инаугура-

ционной речи говорит следующее: "Линия спектра нового излучения была в первый раз наблюдаема 28 февраля 1928 года. Наблюдение было предано гласности (was given publicity) на следующий день".

На 6-й Международной конференции по спектроскопии комбинационного рассеяния в Бангалоре (Индия) в 1978 году, посвященной 50-летию открытия явления, в своем докладе Бхагавантам говорит следующее: "То, что сам исследователь называл "новое излучение", когда он открыл его, и то, что вскоре стало известно, как "эффект Рамана", было впервые наблюдало профессором Раманом в Калькутте на улице Бов Базар 210 в лаборатории Индийской ассоциации развития науки вечером 28 февраля 1928 года. Первое публичное сообщение было сделано в ежедневной газете Калькутты, датированной 29 февраля" [22a].

Почти как у наших актеров, выступающих на злободневную тему, "утром в газете — вечером в куплете".

Стиль исследований и подход к публикации своих результатов настолько различаются у Ландсберга и Мандельштама и у Рамана и Кришнана, что нет никакой возможности их сравнивать.

Первое наблюдение нового явления русскими физиками было сделано на неделю раньше, чем индийскими физиками. Но первая публикация о новом явлении Раманом и Кришнаном (работа, где наблюдались новые линии) была опубликована в *Nature* 21 апреля 1928 года, а Ландсберг и Мандельштам опубликовали свои результаты в *Naturwissenschaften* только 13 июля 1928 года.

Выше, отчасти, объяснена причина, замедлившая окончание исследований русских физиков. Но не будь даже приключившегося несчастного случая, все равно, я думаю, публикация русских физиков была бы сделана позже публикации индийских.

Ландсберг и Мандельштам после написания статьи долго обсуждали ее, стараясь так ее отшлифовать, чтобы ни одна фраза не могла быть истолкована не так, как хотели авторы, и чтобы любая фраза была однозначной и выражала мысль ее авторов и ничего другого. Иногда готовая работа откладывалась, чтобы обсудить ее снова. Результаты измерений и наблюдений должны быть достоверными.

К середине 1928 года уже было совершенно ясно, что эффект комбинационного рассеяния, обнаруженный в России в кварце и в исландском шпате и в Индии в ряде жидкостей, — это одно и то же явление. Летом 1928 года в России состоялся 6-й съезд ассоциации русских физиков. Съезд был многочисленным и представительным. В нем принимали участие 400 человек, в том числе 21 иностранный физик. Среди иностранных физиков были Борн, Бриллюэн, Дарвин, Дебай, Дирак, Поль, Принсгейм, Ф. Франк, Шелл и другие.

Съезд открылся в Москве 5 августа 1928 года, затем участники съезда поехали в Нижний Новгород, а оттуда на пароходе вниз по Волге. Съезд закончил работу в Саратове 15 августа 1928 года.

Об этом съезде в восторженных тонах были написаны статьи Борном [14] в *Naturwissenschaften* и Дарвином [13] в *Nature*. М. Борн в своем отчете писал: "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 гор-

даться 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, охватившей теперь весь мир".

Из сказанного видно — никак нельзя сказать, что экспериментальные достижения наших физиков остались неизвестными.

Возникает вопрос, было ли открытие комбинационного рассеяния света случайным или оно было предсказано, а затем открыто? Поскольку Ландсберг и Мандельштам искали то, что теперь называется эффектом Мандельштама — Бриллюэна, а Раман и Кришнан искали оптический аналог эффекта Комптона, то можно определенно сказать, что нашли они совсем не то, что искали, т.е. комбинационное рассеяние света (раман-эффект) было открыто случайно.

Мне представляется, что по большей части самые крупные открытия делаются случайно. Например, такое крупнейшее открытие, как электромагнитная индукция, было сделано Фарадеем случайно, а оно определило уровень современной цивилизации. Разумеется, не только оно, но и оно тоже.

Казалось бы, открытия можно разделить на две группы: случайные и предсказанные. Необычайность описываемой ситуации состоит в том, что, строго говоря, комбинационное рассеяние света (КРС) не подпадает ни к одной из двух групп.

Дело заключается в следующем: КРС было предсказано в 1923 году А. Смекалем [23], который исходил из элементарных квантовых представлений, состоящих в следующем: если фотон "поднимает" атом на более высокий уровень, то фотон затрачивает энергию ΔE , что эквивалентно понижению частоты на $\Delta E/h$ и, следовательно, помимо частоты ν будет также свет с частотой $\nu - \Delta E/h$. В том случае, когда атом отдает свою энергию ΔE фотону, будет присутствовать частота $\nu + \Delta E/h$.

Это интересная и существенная работа Смекаля так ясно указывала на возможность наблюдать в рассеянном свете дополнительные частоты, что она вдохновила Крамерса и Гейзенберга [24] рассмотреть задачу более детально. Работа Крамерса и Гейзенберга была послана в печать 5 января 1924 года и опубликована в 1925 году еще до создания квантовой механики.

Крамерс и Гейзенберг использовали принцип соответствия, который, коротко говоря, состоит в том, что вещество рассматривается с квантовой точки зрения, а излучение — чисто классически [24–26]. Пользуясь обозначениями [26], формулу Крамерса и Гейзенберга можно представить следующим образом через сечение рассеяния $d\sigma$:

$$d\sigma = \frac{\omega\omega'^3}{\hbar^2 c^4} \left| \sum_n \left\{ \frac{(d_{2n}l'^*)(d_{n1}l)}{\omega_{n1} - \omega - i\Omega} + \frac{(d_{2n}l)(d_{n1}l'^*)}{\omega_{n1} + \omega' - i\Omega} \right\} \right|^2 d\Omega, \quad (7)$$

где $\hbar\omega_{n1} = E_n - E_1$; d_{n1} и d_{n2} — величины, пропорциональные матричным элементам.

Интенсивность рассеянного света $dI \sim d\sigma$ пропорциональна сечению.

Работа Крамерса и Гейзенберга дала возможность не только констатировать наличие в рассеянном свете стоковых и антистоковых сателлитов, но и, по крайней мере в принципе, вычислить их интенсивности.

Теперь, когда теория колебаний кристаллической решетки, развитая Борном и Карманом [27] еще в 1912 году, излагается в любом курсе теоретической физики (см., например, [28]) и из которой следует, что, если кристаллическая решетка состоит из N частиц, связанных квазиупругой силой, то оказывается, что будут два вида дисперсионных кривых (зависимость частоты упругих колебаний от длины волны λ или волнового числа $k = 2\pi/\lambda$). Акустическая, или дебаевская, будет состоять из трех ветвей: одна для продольной волны и две для поперечных упругих волн. Акустические частоты могут начинаться от нуля и простираются до максимальной частоты $f_{\max} = v/d$, где v — скорость звука, d — межатомное расстояние. Другая ветвь называется оптической, или борновской. Частоты оптической ветви высокие ($\sim 10^{12} - 10^{13}$ Гц).

Из сказанного следует, что Ландсберг и Мандельштам в своей первоначальной работе искали модуляцию рассеянного света акустическими волнами, а нашли результат модуляции рассеянного света оптическими волнами — комбинационное рассеяние света [29].

Возникает естественный вопрос: почему они сразу не искали модуляцию рассеянного света частотами борновской ветви? Сейчас некому из принимавших в работе участие в Москве ответить на этот вопрос (всех участников этой работы в Москве уже нет в живых).

Точного ответа на этот вопрос мы никогда не получим. Мое мнение, возможно неправильное, состоит в том, что Раман, так же как Ландсберг и Мандельштам, просто не знали работ Борна и Кармана (1912 год), Смекаля (1923 год), Крамерса и Гейзенберга (1925 год).

5. О судьбе открытия и открывших его людей

Почти все крупные открытия, как сказано, делаются случайно. Случаи эти бывают разнообразными. Легче всего убедиться в этом по экспериментальным исследованиям и увидеть, что чаще других — это случай, когда ищут одно, а находят другое, и это другое оказывается значительней, чем то, что искали. Прекрасным примером этому является комбинационное рассеяние света, одно из крупнейших открытий XX века.

Теперь, когда уже прошло 70 лет со времени открытия явления, можно в общих чертах говорить и о судьбе открытия, и о судьбе людей, открывших тогда новое явление.

Ландсберг и Мандельштам в России и Раман в Индии открыли одно и то же явление, это было ясно уже тогда, в 1928 году. То, что Ландсберг и Мандельштам увидели новое явление на неделю раньше Рамана и Кришнана, а опубликовали свое сообщение на два месяца и 21 день позже, имеет значение для установления времени публикации, но не имеет никакого значения в оценке ценности вклада в науку.

Вклад Ландсберга и Мандельштама в науку очень велик — они не только открыли новое явление совершенно независимо от Рамана, но и сразу поняли его природу, дали его теоретическое описание, справедливое и сегодня.

Между тем Раман долгое время не понимал природы явления, которое он наблюдал, то полагая его оптическим аналогом эффекта Комптона [10], то приписывая

антистоксовым сателлитам проявление отрицательного поглощения света [11].

Явление комбинационного рассеяния света оказалось чрезвычайно плодотворным. Оно обогатило многие области физики, химии, биологии и сыграло заметную роль в других областях науки и техники. Об этой стороне дела кратко будет сказано ниже, но уже сейчас вполне определенно можно заключить, что судьба открытия во всех указанных областях была значительной и, пожалуй, ничего лучшего желать не следует.

Судьба авторов открытия была совершенно различной в той мере, в какой она была связана с открытием комбинационного рассеяния света. Начать с того, что само явление называется "раман-эффект", хотя было бы справедливо назвать его, как это сделал О.Д. Хвольсон [21] в своей книге, "эффект Рамана, Мандельштама и Ландсберга", но так не случилось.

Другое различие в судьбе авторов открытия связано с ошибкой Нобелевского комитета, присудившего премию за 1930 год только одному Раману, хотя Ландсберг и Мандельштам за ту же работу на премию выдвигались, а присуждение Нобелевской премии троим возможно по правилам Нобелевского комитета и есть примеры тому в практике.

Характерна реакция Рамана на сообщение о присуждении ему Нобелевской премии, как об этом рассказал Бхагавантам в докладе на 6-й Международной конференции по спектроскопии комбинационного рассеяния в Бангалоре (Индия) в 1978 году.

"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, 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 сверх дерзко (*Supreme audacity*), купил билет на пароход, чтобы не опоздать на церемонию в Стокгольме" [22a].

Конечно, Г.С. Ландсберг и Л.И. Мандельштам — люди и, думаю, они испытывали чувство досады, что не получили вместе с Раманом заслуженную ими Нобелевскую премию. Но за двадцать лет моей работы в лаборатории Ландсберга я ни единым словом, движением или вздохом его не ощутил выражения чувства досады или обиды по поводу свершившейся несправедливости. То же относится и к Мандельштаму.

Недавно В.Л. Гинзбург [30] в статье "Почему советские ученые не всегда получали заслуженные ими нобелевские премии" разбирает вопрос о Ландсберге и Мандельштаме и Рамане, а также о похожем случае с химиком В.Н. Ипатьевым. На вопрос, поставленный в заглавии [30], не так просто дать однозначный ответ, но со взглядом на этот вопрос в целом, высказанный В.Л. Гинзбургом, можно согласиться.

Слухи, которые часто приходилось слышать, что премия будто бы не была присуждена нашим соотечественникам потому, что Нобелевскому комитету не нравился советский строй, не выдерживают критики и, полагая, должны быть отброшены.

По прошествии 50-ти лет после присуждения премий Нобелевский комитет публикует некоторые материалы, среди которых состав Нобелевского комитета, кто может выдвигать на премию; список выдвинутых по годам; список выдвигавших и их положение; кто исключен из выдвинутых и по какой причине; список Нобелевских лауреатов по физике и по химии за 1900–1937 годы. Такие материалы в первый, и пока единственный раз, были опубликованы в 1987 году [31].

Поскольку о Нобелевских премиях, присужденных и не присужденных, часто приходится слышать всякие небылицы, имеет смысл поместить здесь точные копии списков людей, выдвинутых на премию в 1930 году, список тех, кто выдвигал, и те характеристики, которые значатся в этих списках, а также таблицы 6 и 7, в которых даны необходимые пояснения [31].

Представляет также общий интерес состав Нобелевских комитетов по физике и химии, хотя эти данные непосредственного значения для предмета нашей статьи не имеют.

На страницах 120–123 книги [31] приведен список выдвинутых на премию по физике в 1930 году.

Заголовок списка гласит: 1930; Список выдвинутых по физике. Получивший премию (призер) Раман Ч.В. В первом столбце приведен список выдвинутых (*Nominee*) в алфавитном порядке, во втором столбце указано, в какой стране выдвинутый работает (*Ge* — Германия, *US* — Соединенные Штаты Америки, *Fr* — Франция, *Ru* — Россия, *In* — Индия, *Au* — Австрия). В третьем столбце — *Code* буквой *d* отмечено, что выдвигавший считал, что премия должна быть разделена (*divided*) с кем-то еще. Буква *u* означает, что премия должна быть целиком отдана выдвинутому лицу (*undivided*). В четвертом столбце имя выдвигавшего (*Nominator*).

В конце этой части списка помещено имя отвергнутого кандидата (первый столбец). Во втором столбце страна, где кандидат работает, в третьем столбце символ, объясненный в табл. 7, в последнем четвертом столбце имя выдвигавшего.

Во второй части этого списка заголовок гласит: список выдвигавших по физике. Получивший премию Раман Ч.В.

В первом столбце указаны имена выдвигавших в алфавитном порядке.

Во втором столбце указано, к какой из шести категорий (см. табл. 6) относится выдвигавший (*Nominator*) на премию.

В таблице 6³ перечислено, кто имеет право выдвижения кандидатов на соискание Нобелевской премии. Цифра 13 (в списке выдвигавших) означает, что выдвигавший соответствует пунктам 1 и 3 табл. 6.

³ Таблица 6.

Имеющие право выдвигать на Нобелевскую премию.

1. Члены академии наук (подразумеваются шведские и иностранные члены Королевской Академии наук (И.Ф.)).
2. Члены Академического нобелевского комитета.
3. Получившие Нобелевскую премию раньше.
4. Профессора физики и химии скандинавских университетов и высших школ в Швеции и других скандинавских странах, существовавших в 1900 году.
5. Заведующие кафедрами физики и химии шести или более иностранных университетов, отобранных академией наук для более широкого представительства в разных географических регионах.
6. Отдельные ученые, приглашенные сделать свое выдвижение.

1930: CENSUS OF PHYSICS NOMINEES

Winner: Raman, CV

Nominee	Nat'y	Code	Nominator
Born, M	Ge	d	Pringsheim, P
Bowen, IS	Us	d	Millikan, RA
Bowen, IS	Us	d	Oshorn, HF
Cotton, A	Fr	u	Guillaume, CE
Cotton, A	Fr	u	Villat, H
Davison, CJ	Us	d	Millikan, RA
Davison, CJ	Us	d	Oshorn, HF
Davison, CJ	Us	u	Richardson, OW
Debye, P	Ge	u	Walther, A
Debye, P	Ge	u	Warburg, E
Ferrié, GA	Fr	u	Townsend, JSE
Gerlach, W	Ge	d	Campbell, WW
Heisenberg, W	Ge	d	Frenkel, Y
Heisenberg, W	Ge	d	Nagaoka, H
Heisenberg, W	Ge	d	Perrin, J
Heisenberg, W	Ge	d	Planck, M
Heisenberg, W	Ge	d	Pringsheim, P
Heisenberg, W	Ge	u	Svedberg, T
Hilbert, D	Ge	u	Hadamard, J
Landsberg, GS	Ru	d	Khvol'son, O
Langevin, P	Fr	d	Nicollé, C
Mandel'shtam, L	Ru	u	Papaleksi, N
Mandel'shtam, L	Ru	d	Khvol'son, O
Paschen, F	Ge	d	Franch, J
Raman, CV	In	d	Bloch, E
Raman, CV	In	d	Bohr, N
Raman, CV	In	u	Broglie, L de
Raman, CV	In	u	Millikan, RA
Raman, CV	In	d	Khvol'son, O
Raman, CV	In	d	Perrin, J
Raman, CV	In	u	Pfeiffer, R
Raman, CV	In	u	Rutherford, E
Raman, CV	In	u	Stark, J
Raman, CV	In	u	Wilson, CTR
Russell, HN	Us	d	Oshorn, HF
Saha, M	In	u	Bose, DM
Saha, M	In	u	Mitra, SK
Schrödinger, E	Au	d	Campbell, WW
Schrödinger, E	Au	u	Cantone, M
Schrödinger, E	Au	d	Frenkel, Y
Schrödinger, E	Au	u	Krutkov, Y
Schrödinger, E	Au	u	Laue, M von
Schrödinger, E	Au	u	Miroslubov, N
Schrödinger, E	Au	d	Nagaoka, H
Schrödinger, E	Au	d	Planck, M
Schrödinger, E	Au	d	Plate, I
Schrödinger, E	Au	d	Franch, J
Sommerfeld, A	Ge	d	Millikan, RA
Sommerfeld, A	Ge	d	Oshorn, HF
Sommerfeld, A	Ge	d	Plate, L
Stern, O	Ge	d	Campbell, WW
Stern, O	Ge	d	Franch, J
Weiss, P	Fr	u	Cabrera, B
Weiss, P	Fr	d	Gley, E
Weiss, P	Fr	d	Nicollé, C
Wood, RW	Us	d	Bloch, E
Wood, RW	Us	d	Bohr, N
Wood, RW	Us	d	Franch, J
Wood, RW	Us	u	Rozhdestvenskiy, D

Disallowed Nominations

Broglie, M de Fr §7B Gley, E

1930: CENSUS OF PHYSICS NOMINATORS

Winner: Raman, CV

Nominator	Auth	Status	Nominee
Bloch, E	5	1d	Raman, CV
Bloch, E	5	1d	Wood, RW
Bohr, N	13	1de	Raman, CV
Bose, DM	5	1ue/1de	Saha, M
Broglie, L de	3	u	Raman, CV
Broglie, M de	6	u	Raman, CV
Cabrera, B	6	u	Weiss, P
Campbell, WW	1	1d	Gerlach, W
Campbell, WW	1	1d	Stern, O
Cantone, M	5	u	Schrödinger, E
Franch, J	3	1u	Stern, O
Franch, J	3	2d	Paschen, F
Franch, J	3	2d	Sommerfeld, A
Franch, J	3	3u	Wood, RW
Frenkel, Y	5	1d	Heisenberg, W
Frenkel, Y	5	1d	Schrödinger, E
Gley, E	1	1ue	Weiss, P
Guillaume, CE	13	u	Cotton, A
Hadamard, J	1	u	Hilbert, D
Khvol'son, O	6	1d	Raman, CV
Khvol'son, O	6	1d	Landsberg, GS
Khvol'son, O	6	1d	Mandel'shtam, L
Krutkov, Y	6	u	Schrödinger, E
Laue, M von	3	u	Schrödinger, E
Millikan, RA	3	1u	Sommerfeld, A
Millikan, RA	3	2u	Davison, CJ
Millikan, RA	3	3u	Bowen, IS
Miroslubov, N	5	u	Schrödinger, E
Mitra, SK	5	u	Saha, M
Nagaoka, H	6	1d	Heisenberg, W
Nagaoka, H	6	1d	Schrödinger, E
Nicollé, C	1	1d	Langevin, P
Nicollé, C	1	1d	Weiss, P
Oshorn, HF	1	1u	Sommerfeld, A
Oshorn, HF	1	2u	Davison, CJ
Oshorn, HF	1	3u	Bowen, IS
Oshorn, HF	1	4u	Russell, HN
Papaleksi, N	5	u	Mandel'shtam, L
Perrin, J	13	1de	Heisenberg, W
Perrin, J	13	1ue/1de	Raman, CV
Pfeiffer, R	1	u	Raman, CV
Planck, M	13	1d	Heisenberg, W
Planck, M	13	1d	Schrödinger, E
Plate, I	1	1d	Schrödinger, E
Plate, I	1	1d	Sommerfeld, A
Pringsheim, P	5	1d	Born, M
Pringsheim, P	5	1d	Heisenberg, W
Richardson, OW	3	u	Davison, CJ
Rozhdestvenskiy, D	5	u	Wood, RW
Rutherford, E	13	u	Raman, CV
Stark, J	3	u	Raman, CV
Svedberg, T	2	u	Heisenberg, W
Townsend, JSE	5	u	Ferrié, GA
Villat, H	5	u	Cotton, A
Walther, A	5	u	Debye, P
Warburg, E	5	u	Debye, P
Wilson, CTR	3	u	Raman, CV

Disallowed Nominations

Gley, E §7B 1ue Broglie, M de

Table 2

Members of the Nobel prize committees

Member	Dates of service	Position
Committee on physics		
Ångström, K	1900–1910	Uppsala University
Arrhenius, A	1900–1927	Stockholm Högskola
Carlheim-Gyllensköld, V	1910–1934	Stockholm Högskola
Granqvist, G	1904–1922	Uppsala University
Gullstrand, A	1911–1929	Uppsala University
Hasselberg, B	1900–1922	Academy of Sciences
Hildebrandsson, H	1900–1910	Uppsala University
Hulthén, E	1929–1962	Stockholm Högskola
Lindh, AE	1935–1960	Uppsala University
Oseen, CW	1923–1944	Uppsala University
Pleijel, H	1928–1947	Royal Inst. of Tech.
Siegbahn, M	1923–1962	Uppsala University
Thalen, R	1900–1903	Uppsala University
Committee on chemistry		
Cleve, PT	1900–1905	Uppsala University
Ekstrand, ÅG	1913–1924	Government service
Euler-Chelpin, H von	1929–1946	Stockholm Högskola
Hammarssten, O	1905–1926	Uppsala University
Klasen, P	1934–1953	Royal Inst. of Tech.
Klasen, P	1900–1925	Royal Inst. of Tech.
Palmaer, W	1926–1942	Royal Inst. of Tech.
Pettersson, O	1900–1912	Stockholm Högskola
Ramberg, L	1927–1940	Uppsala University
Söderbaum, H	1900–1933	Academy of Agriculture
Svedberg, T	1925–1964	Uppsala University
Widman, O	1900–1928	Uppsala University

Table 6

Nominators' authority code

- Members of the Academy of Sciences
- Members of the Academy's Nobel committees
- Previous winners in physics and chemistry
- Physics and chemistry professors at the Nordic universities listed in the special regulations of 1900
- Chairholders at invited universities
- Special invited individuals

Table 7

Code of excluded nominations

- §4 Division proposed contrary to statutes
- §7A Self-nomination
- §7B Received after deadline of February 1
- §8A No specific work mentioned or work not published
- §8B Candidate not mentioned
- NP Candidate received prize during the previous two years
- † Candidate died before February 1 of year of nomination
- UA Proposal from unauthorized nominator
- WD Proposal withdrawn
- P Outside domain of the physics committee
- C Outside domain of the chemistry committee

В третьем столбце (Status) цифрой обозначен порядок выбора — 1, 2, 3. Если, к примеру, Бор ставит Раману 1de, а Вуду — 1ue/1de, то это означает, что он рекомендует либо присудить премию одному Вуду, либо разделить премию между Вудом и Раманом.

В последнем, четвертом, столбце указано имя выдвинутого.

В конце списка помещено имя отвергнутого кандидата (первый столбец), во втором столбце — символ, объясненный в табл. 7⁴, мотивирующий причину исключения лица из списка кандидатов на премию, и в последнем, четвертом, столбце — имя выдвинувшего.

Первый же взгляд на список выдвинутых на Нобелевскую премию 1930 года производит сильное впечатление. По существу, выдвинутые и выдвигавшие представляют цвет физики и не только 1930 года.

Среди выдвинутых за открытие одного и того же явления — Раман из Индии и Ландсберг и Мандельштам из Советского Союза.

Бросается в глаза количество физиков и научный авторитет, выдвинувших Рамана. Ч.В. Рамана выдвинуло десять физиков, среди которых Н. Бор, Л. де Бройль, Ж. Перен, Э. Резерфорд, Ж. Штарк и наш соотечественник О.Д. Хвольсон. Л.И. Мандельштам выдвинули двое — О.Д. Хвольсон и Н.Д. Папалекси, а Г.С. Ландсберга выдвинул один О.Д. Хвольсон.

Заслуживает самой высокой оценки объективность и линия поведения автора пятитомного курса физики (1923 год) профессора О.Д. Хвольсона. Другие три наших соотечественника (кроме Хвольсона и Папалекси) в 1930 году сделали свои выдвижения достойных премии кандидатов, но не выдвинули за выдающееся открытие Ландсберга и Мандельштама, а число выдвигаемых не ограничено. Например, в 1929 году Н. Бор выдвинул сразу четыре кандидатуры на премию.

Достоин сожаления, что заслуживающие Нобелевской премии Ландсберг и Мандельштам были выдвиг-

⁴ Таблица 7.

Исключенные из списка выдвинутых.

§ 4. Голосование кандидатур не по правилам.

§ 7A. Самовыдвижение.

§ 7B. Выдвижение, сделанное после последнего срока 1 февраля.

§ 8B. Кандидат не назван.

NP. Кандидат получил премию в течение последних двух лет.

+ Кандидат умер до 1 февраля года выдвижения.

UA. Выдвижение лицом, не имеющим на это право.

WD. Выдвижение, взятое назад.

P. Вне компетенции комитета по физике.

C. Вне компетенции комитета по химии.

нуты только одним и двумя соотечественниками, соответственно. Никак нельзя сказать, что их открытие было неизвестно. Оно в августе 1928 года докладывалось на 6-м съезде ассоциации русских физиков. На съезде присутствовало 400 человек!

Остается вопрос, почему русским физикам не присудили Нобелевскую премию? Ведь точно за такую же и тогда же сделанную работу индийскому физика премию дали? Возможно, точного ответа на этот вопрос получить не удастся.

Однако прав В.Л. Гинзбург [30], который обращает внимание на совокупность причин, которые, возможно, сыграли основную роль. Прежде всего, конечно, безразличие отечественных физиков, имевших право на выдвижение кандидатов на премию. Далее странно, что зарубежные физики, хорошо знавшие о работе Ландсберга и Манделъштама и имевшие право на выдвижение, этого не сделали. Резерфорд, например, в 1929 году высоко оценил открытие Ландсберга и Манделъштама (см. выше), но почему-то выдвинул одного Рамана. Русский академик, проф. О.Д. Хвольсон выдвинул и Ландсберга, и Манделъштама, и Рамана, проявив прекрасное понимание сути дела и достойное крупной личности беспристрастие.

Наконец, список выдвинутых и выдвигавших лежит перед членами Нобелевского комитета, и они видят, что Рамана выдвинуло 10 крупных физиков, а Ландсберга выдвинул один соотечественник — известный профессор, хороший ученый, но его нельзя сравнить, например, с Бором, Резерфордом, де Бройлем.

И хотя Нобелевский комитет состоит из выдающихся независимых людей, но все же людей.

Может быть, если бы члены Нобелевского комитета отчетливо понимали, что открытие Рамана и Ландсберга и Манделъштама, — это открытие одного и того же явления, то они понимали бы, что выдвинувшие Рамана тем самым выдвинули и Ландсберга, и Манделъштама.

Если бы такое понимание, какое есть теперь, было тогда, то можно думать, что Нобелевский комитет не сделал бы этой досадной ошибки⁵.

У Ландсберга и Манделъштама много выдающихся научных достижений. Оба удостоены высших национальных премий. Особенно велики научные заслуги Л.И. Манделъштама, создавшего крупную научную школу физиков в России.

Станным образом комбинационное рассеяние света как открытие советских ученых не было отмечено ни интернациональной, ни национальной, ни академической и даже ни институтской премией, и это представляется чудовищным!

⁵ Недавно на вопрос А.М. Блоха секретарю Нобелевского комитета по физике А. Барани: "Почему Ландсбергу и Манделъштаму не была присуждена Нобелевская премия 1930 года вместе с Раманом?" А. Барани ответил: "Если же вернуться к истории премий по физике 1930 года, первейшее внимание следует сосредоточить на том, как открытие спектров комбинационного рассеяния было преподано. В то время, как Раман быстро и эффективно озабочился публикацией своих экспериментальных результатов, советские физики не торопились, а в своем первом сообщении даже сослались на работы Рамана. Кто же в таких обстоятельствах будет реагировать на истинного первооткрывателя?" (Газета "Поиск" № 24, 6–12 июня 1998 г.) Хорошо, что хотя бы теперь истинный первооткрыватель известен.

6. Начало систематического исследования нового явления

Пожалуй, еще до того, как новое явление — комбинационное рассеяние света начало систематически изучаться, в коротких заметках Борна и Дарвина, а также в речи Резерфорда предсказывалось серьезное будущее новому явлению в разных областях науки и особенно в изучении твердого тела. Отчасти об этом кратко было сказано выше и подробнее в упомянутых обзорах [1, 2]. Повторяясь, обратим внимание на то, что новое явление привлекло внимание физиков в разных странах мира.

Укажем только, что в нашей стране эта работа выполнялась главным образом Г.С. Ландсбергом и Л.И. Манделъштамом и их сотрудниками и учениками, в частности, М.А. Леонтовичем и С.Л. Манделъштамом (мл.), в Индии — Ч.В. Раманом, во Франции — Кабаном, в Соединенных Штатах Америки — Р. Вудом. Были также в этом русле исследования, выполненные в Англии и Италии.

Масштаб исследований в двадцатых годах истекающего столетия был ничтожно мал по сравнению с масштабом научных работ, развивающихся теперь, когда пишутся эти строки.

И все же интерес к новому явлению был так велик, что еще в 1928 году — году открытия явления, ему было посвящено 70 публикаций, а к концу следующего года их было уже 200.

На этом исследования не задерживались, а напротив, темп работы продолжал нарастать, и к 1939 году число работ достигло 1800, в которых были изучены спектры комбинационного рассеяния 2500 соединений.

С самого начала количество работ было так велико, а содержание так разнообразно, что уже в 1931 году была написана К. Кольраушем книга, содержащая обзор этих работ, а в 1938 году им же написан дополнительный том под названием "Der Smekal-Raman-Effekt" [32].

В 1934 году выходит обзор Плачека [25]. В русском переводе книга называется "Рэлеевское рассеяние и раман-эффект" и посвящена теории обоих видов рассеяния света.

К. Кольрауш [33] в 1943 году издает объемистую книгу "Ramanspectren", а в 1952 году она появляется в русском переводе под названием "Спектры комбинационного рассеяния" объемом 44 авторских листа. Книга снабжена пространной, глубокой по содержанию вступительной статьей Г.С. Ландсберга.

В 1949 году появилась двухтомная монография "Колебания молекул", написанная М.В. Волькенштейном, М.А. Ельяшевичем и Б.И. Степановым [34]. Десятью годами раньше, а именно в 1939 году, в США выходит книга Г. Герцберга [35] "Спектры и строение двухатомных молекул", переведенная на русский язык в 1949 году (36 авторских листов). Монография "Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул" того же автора выходит в Америке в 1945 году и переводится на русский язык в 1949 году. Наконец, Г. Герцберг издает в 1966 году книгу "Электронные спектры и строение многоатомных молекул" (объем 75,62 авторских листа), которая переводится на русский язык и выходит в свет в 1969 году. В этом же году выходит книга М.М. Сушинского [36] "Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов". Укажем еще на серию книг "Рассеяние света в твердых телах" под

редакцией М. Кардоны [37] выпуск I, вышедший в США в 1975 году, а в переводе на русский язык у нас — в 1979 году; под редакцией М. Кардоны и Г. Гюнтерода [37] выпуск II, вышедший в США в 1982 году и переведенный у нас в 1984; выпуск III, вышедший в США в 1982 году и переведенный и опубликованный у нас в 1985 году и, наконец, изданный в США в 1984 году выпуск IV, переведенный на русский язык и изданный у нас в 1986 году.

Переведена на русский язык и "Спектроскопия комбинационного рассеяния света в газах и жидкостях" под редакцией А. Вебера [38], вышедшая в 1982 году.

Существует также большое число статей, обзоров и книг, посвященных комбинационному рассеянию света, перечисление которых превратило бы эту статью в объемистую книгу, чего делать нельзя и не нужно. Отмеченные выше книги ни в какой степени не могут претендовать на достаточно полный обзор. В частности, среди названных книг нет объемистых трудов конференций, посвященных разным аспектам комбинационного рассеяния света и его приложения для изучения различных явлений, строения молекул и для аналитических и чисто прикладных задач.

Комбинационное рассеяние света, несомненно, представляет собой чрезвычайно тонкий и эффективный инструмент изучения взаимодействия излучения с веществом в широком смысле этого понятия.

Разумеется, настоящая статья ни в малейшей степени не претендует на полноту перечисления всех исследований и приложений КРС, но на некоторые существенные области указать следует.

Появление в лабораторной практике лазерных источников света — газовых лазеров, таких как Ne–He или Ag^+ с узкой линией излучения и направленным излучением света, дали возможность изучать такие тонкости спектральных особенностей, которые были недоступны исследованиям, использовавшим ртутную дугу в качестве источников света. Возникла целая область — спектроскопия высокого разрешения и даже спектроскопия сверхвысокого разрешения [39]. У некоторых исследователей создается впечатление, что до появления лазеров спектроскопии не было вообще. Однако это не так. До появления в 1960 году лазеров сделано было удивительно много. В течение 20 лет, прошедших между открытием КРС и созданием газовых лазеров, спектроскописты зря времени не теряли. Чтобы убедиться в этом, достаточно ознакомиться с названными выше книгами.

Одновременно с газовыми лазерами также в 1960 году появились мощные твердотельные лазеры, применение которых привело к открытию новых явлений — вынужденного комбинационного рассеяния света (ВКР) и гиперкомбинационного рассеяния света. Появлению лазеров обязано также создание нового метода, называемого когерентным антистоксовым рассеянием света (КАРС).

Об этих новых нелинейных явлениях, в основе которых лежит КРС, будет кратко сказано ниже.

7. Спектры комбинационного рассеяния света

Если молекула состоит из N атомов, то такая молекула имеет $3N$ степеней свободы, и, следовательно, можно было бы ожидать, что в молекуле будет осуществляться

$3N$ колебаний. Однако три поступательных и три вращательных степени свободы следует исключить, тогда остается лишь $3N - 6$ степеней свободы. Например, для молекулы воды, когда $N = 3$, и остается три степени свободы. Однако дело не так просто, как может показаться.

Общий классический взгляд на природу КРС остается тот же, который описали Ландсберг и Мандельштам и который в простейшем случае приводит к формулам вида (3). Колебания атомов в молекуле деформируют электронную оболочку, что приводит к модуляции рассеянного света и к появлению смещенной стоксовой и антистоксовой линий в спектре. Число этих линий не будет равно числу степеней свободы уже потому, что различные атомы, колеблющиеся в молекуле, могут одинаково деформировать электронную оболочку и тогда в рассеянном свете будет одна линия, но вырожденная, и это вырождение может быть многократным.

Если молекула обладает некоторой анизотропией, то ее вращение также будет модулировать рассеянный свет.

Трансляционные колебания молекулы проявятся в виде колебательного спектра, а вращение молекулы отразится в спектре в виде вращательного спектра. На рисунке 1 приведена схема установки, использованная Ландсбергом и Мандельштамом [7, 40] при первых опытах с рассеянием света в кварце и исландском шпате.

В качестве примера на рис. 2 приведен колебательный спектр КРС в кварце. Рассеянный свет наблюдался под

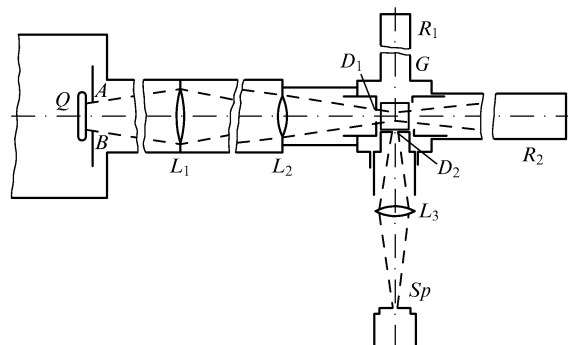


Рис. 1. Установка для исследования света, рассеянного в кристаллах кварца и исландского шпата, созданная Ландсбергом и Мандельштамом в их первых работах: Q — источник света, две линзы L_1 ($f = 450$ мм) и L_2 ($f = 250$ мм), AB — прямоугольное отверстие размером 20×4 мм², D_1 и D_2 — диафрагмы. Кристалл помещен в непрозрачную камеру G . R_1 и R_2 — насадки, создающие темный фон. L_3 — линза, фокусирующая рассеянный свет на щель спектрографа Sp [8, 40].

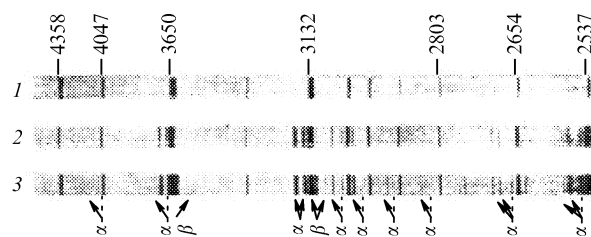


Рис. 2. Спектр света, рассеянного в кварце (двукратное увеличение): 1 — спектр сравнения; 2 и 3 — спектры рассеянного света, снятые при 20 и 210 °C (экспозиция 105 ч); α — красные сателлиты, β — фиолетовые сателлиты [8, 40].

углом 90° , а в качестве источника света служила 110-вольтовая ртутная лампа (Негеус).

Схема установки для наблюдения рассеянного света под углом 90° остается практически такой же и теперь. Изменился источник света — ртутная дуга заменена лазером и совсем другая система регистрации спектра.

Для сравнения схемы установки 70-летней давности (см. рис. 1) на рис. 3 показана схема современной установки, на рис. 4 — колебательно-вращательная полоса КРС в CO_2 .

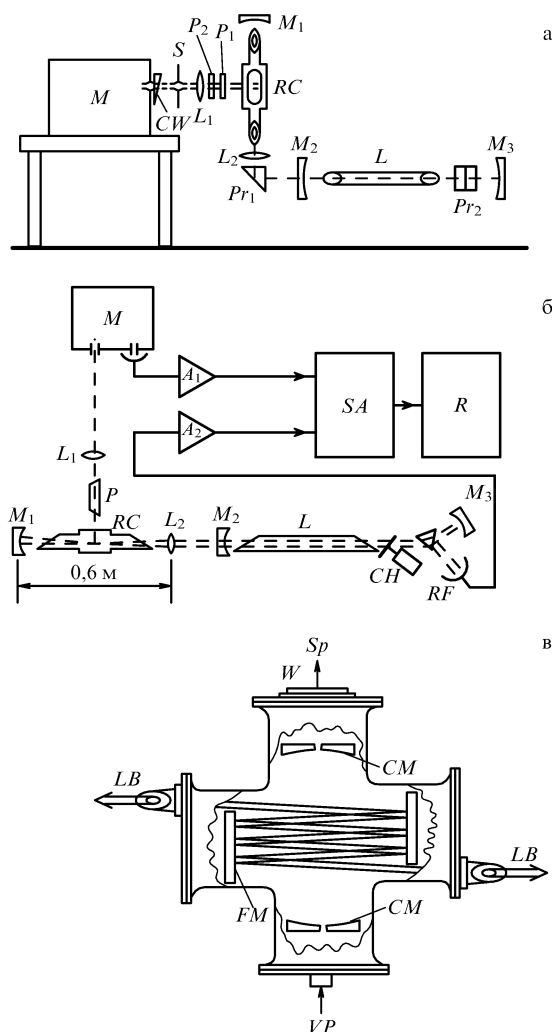


Рис. 3. Фотоэлектрическая установка с лазером для регистрации спектров комбинационного рассеяния света в газах [41] при вертикальном (а) и горизонтальном (б) расположении кюветы (RC): L — аргоновый лазер, M — монохроматор, L_1 и L_2 — линзы, P_1 и P_2 — поляризаторы. В каждой из установок кювета для комбинационного рассеяния может располагаться внутри или вне резонатора лазера (внутренний резонатор образуется зеркалами M_1 и M_3 , а внешний — M_2 и M_3). При работе вне лазерного резонатора зеркало M_1 может быть установлено таким образом, что пучок будет многократно проходить через кювету. Клинь из кальцита (CW) деполаризует излучение перед входом в монохроматор. Поляризация лазерного пучка перпендикулярна плоскости рисунка (а) или параллельна ей (б). S — диафрагма; Pr_1, Pr_2 — поворотная призма; A_1, A_2, SA, R — регистрирующая система; CH — прерыватель; RF — фотоэлемент; P — призма; (в) многоходовая кювета для исследования комбинационного рассеяния света. Лазерный пучок (LB) входит и выходит через брестеровские окна. CM — вогнутые сферические зеркала, собирающие свет; FM — плоские зеркала; W — прозрачное окно; VP — вакуумный насос; Sp — спектрограф.

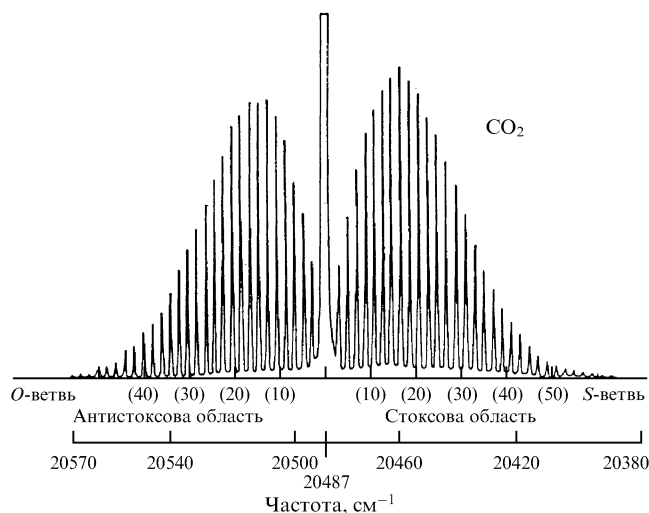


Рис. 4. Спектры рэлеевского рассеяния (линия в центре) и чисто вращательного комбинационного рассеяния молекулы CO_2 . Возбуждение производилось линией $\lambda 4881 \text{ \AA}$ излучения аргонового (Ar^+) лазера [90].

Спектры комбинационного рассеяния света оказались эффективными для изучения строения молекул. Спектр КРС для спектроскописта является примерно тем же, чем фотография здания для архитектора. Известно [2], что молекула может обладать центром, осью или плоскостью симметрии. Колебания различных элементов могут либо нарушать, либо не нарушать ее симметрию. Если колебания оставляют систему по всем ее элементам симметрии такой же, какой она была первоначально, то такое колебание есть полносимметричное. Линии спектра, обусловленные таким колебанием, наиболее интенсивны.

Можно сделать общее утверждение, что линии КРС появляются в спектре только в том случае, если поляризуемость молекулы α зависит от обобщенной координаты q , или что выполняется условие $\delta\alpha/\delta q \neq 0$ — такие колебания называются активными в КРС. В том случае, когда колебание меняет электрический момент молекулы, но выполняется условие $\delta\alpha/\delta q = 0$, в спектре КРС линии, соответствующей этому колебанию, не возникает, но возникает линия или полоса инфракрасного поглощения.

Правила отбора для комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения хорошо разработаны теоретически и их можно найти в уже цитированной литературе. В ряде случаев имеет смысл говорить о характеристических частотах для таких связей, как, например, C-H , C-C , N-H , Si-H и других. Линии комбинационного рассеяния в спектре характеризуются положением или частотой, интенсивностью, шириной и поляризацией. Исследование всех этих характеристик дает обширные сведения о строении молекул, квазиупругих связях атомов внутри молекул, включая определение величин коэффициента упругости.

Определение ширины линий дало много сведений о молекуле как о квантовой системе и позволило исследовать колебательно-вращательные спектры анизотропных молекул.

Первые тщательные интерферометрические определения ширины линии КРС принадлежат Х.Е. Стерину [42], а теоретическое описание ширины линии КРС —

И.И. Собельману [43]. Линии КРС молекулы при переходе от одного агрегатного состояния к другому, как правило, меняются мало, потому что внутримолекулярные силы гораздо больше межмолекулярных сил. Это существенное обстоятельство дает возможность экспериментатору добывать сведения о колебаниях молекул более легким путем, чем получение спектров в газообразной фазе.

Нужно, однако, отметить, что есть исключения, которые относятся к случаям так называемой водородной связи [44], области фазовых превращений [45] и резонансного комбинационного рассеяния света [38, 46, 47].

8. Резонансные явления

Под резонансными явлениями понимаются картины событий, возникающие, когда частоты двух или нескольких процессов совпадают между собой или близки друг другу, или находятся в определенном соотношении.

Резонансное взаимодействие излучения с веществом дает обильные сведения и о веществе, и об излучении, и, в частности, такие взаимодействия ярко проявляются в спектре комбинационного рассеяния света, но не только в нем.

Следует отметить, что влияние резонансного взаимодействия рассеянного света с веществом экспериментально изучалось впервые Ландсбергом и Мандельштамом в парах ртути [48–51] и тогда называлось ими "селективное рассеяние в парах ртути".

Для интенсивности рассеянного света в парах и газах Рэлей получил хорошо известную формулу, в которой зависимость от длины волны (частоты) определяется законом Рэля ($I \sim \lambda^{-4}$) и величиной $(n^2 - 1)^2$ и, следовательно, $I \sim \lambda^{-4}(n^2 - 1)^2$. Вдали от области собственной частоты вещества интенсивность рассеянного света определяется зависимостью от длины волны главным образом через закон Рэля. Величина $(n^2 - 1)^2$ от длины волны меняется чрезвычайно слабо.

Ландсберг и Мандельштам обратили внимание на то, что вблизи линии (или полосы) поглощения вещества дело радикально меняется. В этом последнем случае зависимость от длины волны будет главным образом определяться фактором $(n^2 - 1)^2$.

Экспериментальное исследование Ландсберга и Мандельштама [48] принадлежит к числу тонких и весьма трудных опытов.

Собственная частота (длина волны) паров ртути $\lambda 2537 \text{ \AA}$. В описываемых опытах пары освещались светом конденсированной искры между вращающимися цинковыми электродами. Изучалась интенсивность линий спектра цинка 2502 \AA и 2558 \AA . Закон Рэля дает различие в интенсивности этих линий всего на 9 %, между тем как опыт дает различие в 20 раз. Такое различие согласуется с теоретическими расчетами.

Опыты эти в те времена были чрезвычайно сложны и трудны. Подробно о них можно узнать из [48–51]. Тот же механизм резонансного рассеяния лежит в основе других видов рассеяния.

Резонансное комбинационное рассеяние света наблюдалось впервые Шорыгиным [52], который обнаружил, что линии КРС в некоторых растворах органических соединений вблизи полосы поглощения были по интенсивности "в сотни тысяч раз (!) больше, чем

при обычных условиях возбуждения вдали от резонанса".

Это очень эффектное оптическое явление информативно и детально изучено с экспериментальной и теоретической стороны [48–52, 37, 38, 46].

Когда частота линии комбинационного рассеяния в кристалле, соответствующая модуляции рассеянного света оптической ветвью, совпадает с частотой возбуждения среды, тогда дисперсионная кривая — зависимость частоты от волнового числа приобретает вид, показанный на рис. 5. В области такого резонанса образуются смешанные колебания среды и электромагнитного излучения или поляритоны. Кривая 1 соответствует фотонной ветви, а 2 — поляритонной ветви. Штрихпунктирная прямая соответствует первоначальной оптической частоте ω_0 . Штриховая прямая описывает дисперсию фотонов [53–56].

В спектрах комбинационного рассеяния молекул или кристаллов осуществляется характерное явление, называемое резонансом Ферми. Такой резонанс возникает, когда, например, в спектре комбинационного рассеяния молекулы CO_2 частота валентных или полносимметричных колебаний ν_1 почти совпадает с первым обертоном деформационных колебаний $2\nu_2$ [47, 57–59].

Ферми-резонанс проявляется также и в спектрах поляритонов [47, 53, 54, 60] (рис. 6). Явление ферми-резонанса может быть описано как результат взаимодействия двух линейных осцилляторов, связанных между собой нелинейной связью. Весь круг вопросов, связанных с этой проблемой, был поставлен и детально изучен Мандельштамом [49] и его учениками [61].

Подобного рода резонансное явление можно продемонстрировать на простейшей механической модели: спиральная пружина длиной l , характеризующаяся коэффициентом упругости k , закреплена одним концом к массивной балке или консоли, а к другому ее концу прикреплен груз массой m . Такой маятник может совер-

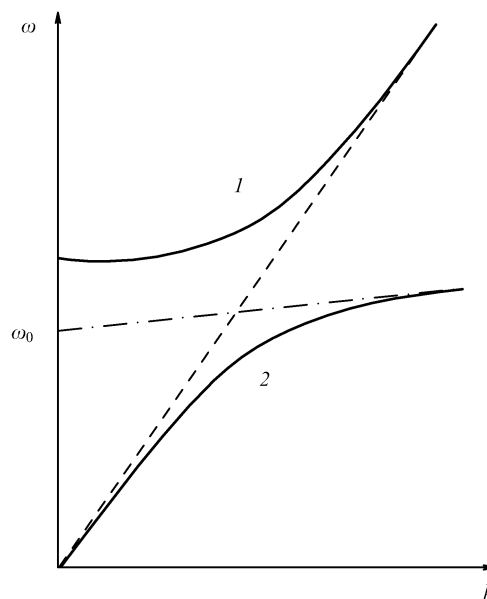


Рис. 5. Картина образования фотонной 1 и поляритонной 2 ветвей (сплошные кривые). Штрихпунктирная линия показывает первоначальное колебание частоты ω_0 оптической ветви кристалла, штриховая линия — фотонная ветвь, ω — частота, k — волновое число.

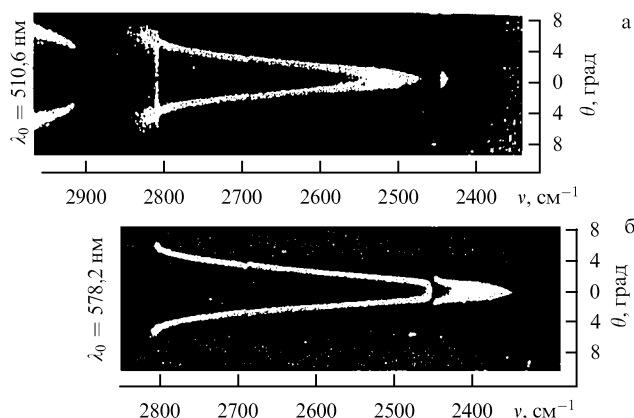


Рис. 6. Эффект поляритонного резонанса Ферми в спектре комбинационного рассеяния на поляритонах, наблюдаемом при малых углах рассеяния θ в кристаллах хлористого аммония: (а) и (б) соответствуют двум возбуждающим линиям лазера на парах меди: 510,6 и 578,2 нм, соответственно [60].

шать вертикальные колебания с частотой $\omega_1 = \sqrt{k/m}$ и угловые колебания с частотой $\omega_2 = \sqrt{g/l}$, где g — ускорение свободного падения.

Можно наблюдать, что, если $\omega_1 = 2\omega_2$, то энергия вертикальных колебаний системы эффективно передается угловым колебаниям и обратно.

9. Фазовые переходы

Спектры КРС оказались эффективным средством изучения фазовых переходов второго рода и родственных им. Теперь имеются многочисленные исследования поведения линий КРС в разнообразных средах, но главным образом в кристаллах.

Начало этому плодотворному направлению исследований было положено теоретическими работами Гинзбурга [45, 54, 62] и развито им и его учениками Леванюком и Собяниным [63]. К этим исследованиям присоединились и другие теоретики. Сколько-нибудь полно рассказать о развитии теории здесь нет возможности.

Из упомянутой феноменологической теории следует, что частота некоторой линии КРС при приближении к критической температуре кристалла будет постепенно смещаться к частоте несмещенной линии и, наконец, сольется с частотой возбуждающего света, а следовательно, сателлит как смещенная линия исчезнет. Исчезновение линии КРС означает, что некоторые колебания в кристалле перестали существовать. Понижение частоты мягкой моды для примера приведено на рис. 7. На мягкой моде может также наблюдаться эффект опалесценции в области сегнетоэлектрического фазового перехода [62]. Пример такого явления приведен на рис. 8.

Нам особенно интересно подчеркнуть здесь, что впервые мягкая мода в спектре комбинационного рассеяния в монокристалле кварца наблюдалась в эксперименте Ландсберга и Мандельштама [65]. В этих опытах было выяснено, что линия КРС 207 см^{-1} при приближении температуры к $\alpha \leftrightarrow \beta$ переходу в кристалле кварца ведет себя "аномальным" образом. Линия КРС в кварце вдали от фазового перехода наблюдается как отчетливая спектральная линия, при повышении температуры линия

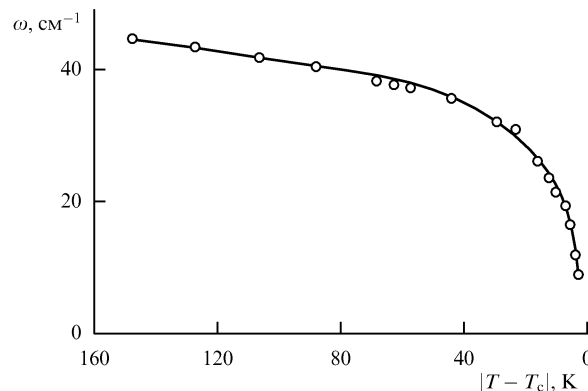


Рис. 7. Температурная зависимость частоты мягкой моды ω SbSI [64].

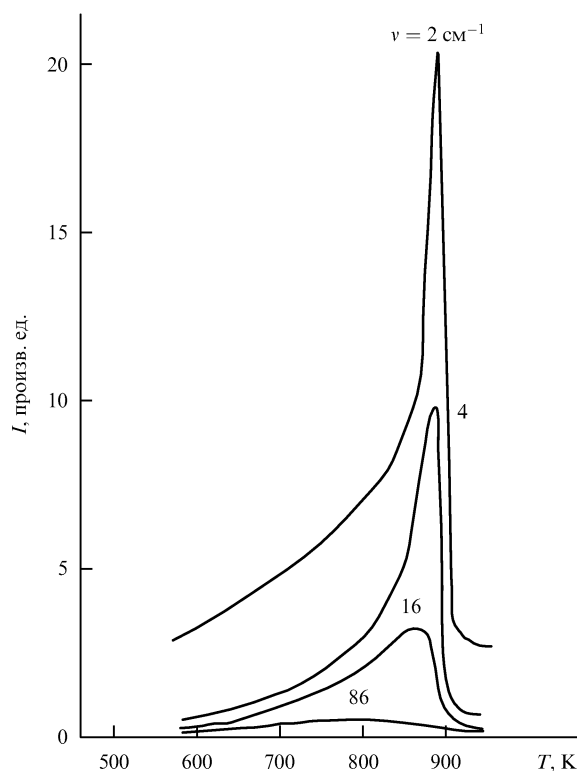


Рис. 8. Эффект опалесценции в спектре комбинационного рассеяния света (мягкая мода) вблизи точки сегнетоэлектрического фазового перехода (898 К) в кристалле танталата. Цифры у кривых обозначают частоты, для которых определяется температурная зависимость интенсивности комбинационного рассеяния света [60].

расширяется, а в β -кварце при температуре $T > T_c = 846 \text{ К}$ (T_c — критическая температура $\alpha \leftrightarrow \beta$ перехода) исчезает совсем. Авторы этого опыта отчетливо понимали, что они наблюдают весьма существенное явление. Они отметили, что такое поведение линии КРС указывает на значительное изменение или на исчезновение связей, обуславливающих соответствующее колебание. Это правильное понимание явления и глубокое проникновение в его суть, хотя фундаментальная феноменологическая теория появилась только через 20 лет [45, 62, 63].

Тот факт, что Ландсберг и Мандельштам действительно наблюдали эффект мягкой моды, был подтвержден позже [66, 67].

10. Вынужденное комбинационное рассеяние света (ВКР)

С появлением мощных твердотельных импульсных и квазинепрерывных лазеров возникла обширная область науки — нелинейная оптика [68–71] и различные ее ответвления, такие, например, как нелинейная волоконная оптика [72] и другие.

Через два года после того, как у Меймана заработал твердотельный лазер на кристалле рубина, а именно в 1962 году, Вудбери и Нг [73] построили лазер на рубине с модулированной добротностью. При этом добротность они модулировали ячейкой Керра, заполненной жидким нитробензолом. При изучении работы своего лазера они обнаружили, что помимо лазерного излучения, обычного для рубинового лазера, появилось излучение на 1345 см^{-1} меньше основного излучения. Появление такого излучения не ожидалось. Оказалось, что это излучение совпадает по частоте с самой сильной линией КРС нитробензола. Так было открыто вынужденное комбинационное рассеяние света. Интересно отметить, что тепловое КРС, описанное выше, и ВКР были открыты случайно, но и КРС было предсказано Смекалем [23] и Крамерсом и Гейзенбергом [24], а ВКР — Плачеком [25].

По-видимому, все объясняется просто — экспериментаторы не знали работ теоретиков. Впрочем, это слишком примитивное суждение, может быть, здесь дело обстоит сложнее — тогда это интересная проблема для историка науки.

В вынужденном рассеянии, как правило, возникает одна самая интенсивная стоксова компонента КРС, совпадающая по частоте с тепловым рассеянием. Однако возникают также и антистоксовы компоненты. Сейчас теория этого явления хорошо разработана [68–71, 74].

Отметим, что тепловое КРС является некогерентным излучением, составляющим 10^{-7} – 10^{-8} часть возбуждающего света, тогда как ВКР является когерентным излучением, по интенсивности составляющим величину порядка половины энергии возбуждающего света или даже больше.

Форма линии теплового КРС в спектре ВКР искажена и не пригодна для изучения строения молекул, но это новое типичное нелинейное оптическое явление открывает много других возможностей.

Укажем еще на одно новое оптическое явление. Вскоре после появления лазерных источников света Мейкер и Терхюн [75] предложили и осуществили мощный метод исследования в спектроскопии комбинационного рассеяния света. Этот метод основан на нелинейном взаимодействии трех пучков света с частотами ω_L , ω_s , ω_L , встречающихся в изучаемой среде.

Разность частот двух из трех названных пучков такова, что $\hbar(\omega_L - \omega_s) \sim \hbar\Omega$, где $\hbar\Omega$ — разность энергий между основным E_1 и первым возбужденным уровнем E_2 . Благодаря нелинейному взаимодействию этих пучков возникает излучение на частоте $\omega_{as} = 2\omega_L - \omega_s$, которое регистрируется в эксперименте. Интенсивность такого

излучения может превышать интенсивность теплового КРС на пять–десять порядков.

Кроме выполнения закона сохранения энергии должен также выполняться закон сохранения импульса:

$$2\hbar\mathbf{k}_L = \hbar\mathbf{k}_s + \hbar\mathbf{k}_{as},$$

\mathbf{k} — волновые векторы.

Поскольку импульсы есть величины векторные, они и складываться должны как векторы.

Различие в направлениях распространения возбуждающих и рассеянных пучков света облегчает наблюдение, тем более, что \mathbf{k}_L и \mathbf{k}_{as} имеют строго определенное и различное направление распространения и не рассеиваются во все стороны. Поскольку в этом методе исследуется антистоксов сателлит КРС, этот метод будем называть КАРС — когерентное антистоксово рассеяние света.

Этот метод дает много возможностей изучать и КРС, и различные свойства и особенности материальной среды. Особенную силу приобрел метод КАРС, когда стали доступны перестраиваемые лазеры.

Обратим также внимание на то существенное обстоятельство, что в этом методе не нужна спектральная аппаратура. Разрешение определяется суммой ширин используемых лазерных пучков. В современных установках КАРС позволяет разрешить линии, отстоящие друг от друга на величину $\sim 0,001\text{ см}^{-1}$.

Метод КАРС-спектроскопии в разнообразных задачах играет настолько существенную роль, что он дает возможность решать такие задачи, которые без него вряд ли могли бы быть осуществлены. В качестве примера приведем решение двух вопросов методом КАРС-спектроскопии. Исследование нестационарной задачи обмена энергией между колебательными уровнями сложной молекулы (SF_6) и применение метода КАРС-спектроскопии к изучению распространения возбуждения (поляритон) в кристалле.

Метод КАРС, в частности, позволяет исследовать вид распределения молекул по колебательно-вращательным уровням и контролировать трансформацию этого распределения под действием столкновений. Высокое спектральное и временное разрешение КАРС-спектроскопии позволяет получать недоступную другим методам детальную информацию о функции распределения молекул по колебательным уровням, которая формируется в результате воздействия интенсивного лазерного импульса (например, инфракрасного диапазона), и определять модовый состав возбужденных колебательных состояний. Кроме того, возможность создавать в лазерном поле существенно неравновесное распределение молекул по колебательным уровням позволяет определять методом КАРС-спектроскопии скорости и основные каналы колебательной релаксации при столкновениях с высоковозбужденными молекулами. КАРС-спектры и рассчитанные по ним функции распределения молекул представлены на рис. 9 [76].

Путем бигармонического возбуждения экситона в кристалле BeO двумя пучками света с различными частотами и волновыми векторами ω_1 , \mathbf{k}_1 и ω_2 , \mathbf{k}_2 в области пересечения и нелинейного взаимодействия двух пучков (рис. 10) в некоторой области образуется поляритон. В опыте, осуществленном Поливановым [77] и Поливановым и Орловым [78], зондирующий луч

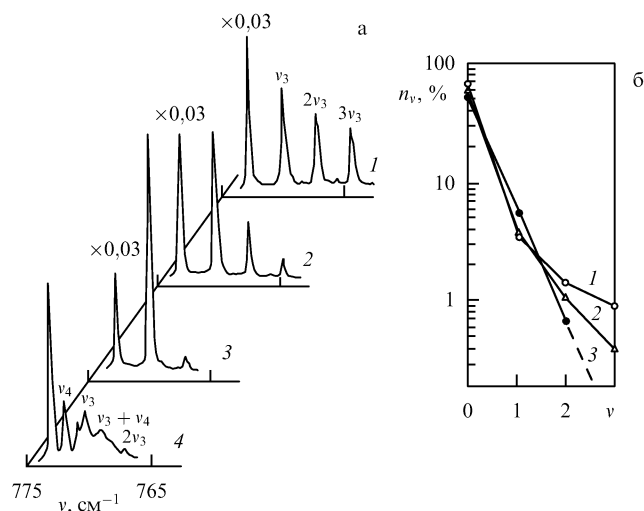


Рис. 9. Трансформация КАРС-спектров молекулы SF_6 (0,05 торр) под действием столкновений при увеличении времени задержки между возбуждением и зондированием: 1 — 50 нс, 2 — 250 нс, 3 — 1 мкс, 4 — 10 мкс (а) и функции распределения населенностей колебательных уровней моды ν_3 , восстановленные на основе спектров 1, 2, 3. Прямая, продолженная штрихами, соответствует бoльцмановской функции распределения энергии [76] (б).

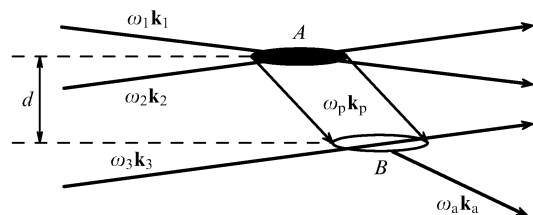


Рис. 10. Схема взаимного расположения возбуждающих ($\omega_1\mathbf{k}_1$, $\omega_2\mathbf{k}_2$) и пробного ($\omega_3\mathbf{k}_3$) пучков в исследуемом кристалле при КАРС на поляритонах с разнесенными пучками; A — область возбуждения поляритонов ($\omega_p\mathbf{k}_p$), B — область зондирования [77].

можно было направлять в зону A, где образуется поляритон и вне этой области до зоны B. Положение зондирующего луча можно менять и, таким образом, по КАРС-спектру следить за перемещением поляритона и его эволюцией. На рисунке 11 такая эволюция представлена, а на рис. 12 показано пространственное изменение КАРС-сигнала.

Применение лазеров пикосекундной и субпикосекундной длительности позволит проводить эксперименты с пространственно-временным разрешением, что даст возможность определить дефазировки когерентных поляритонов и их групповую скорость [78–82].

11. Использование ВКР для получения низких температур⁶

В тонких экспериментальных исследованиях, предпринятых для осуществления глубокого охлаждения вещества, эффективно использовано ВКР-излучение для суще-

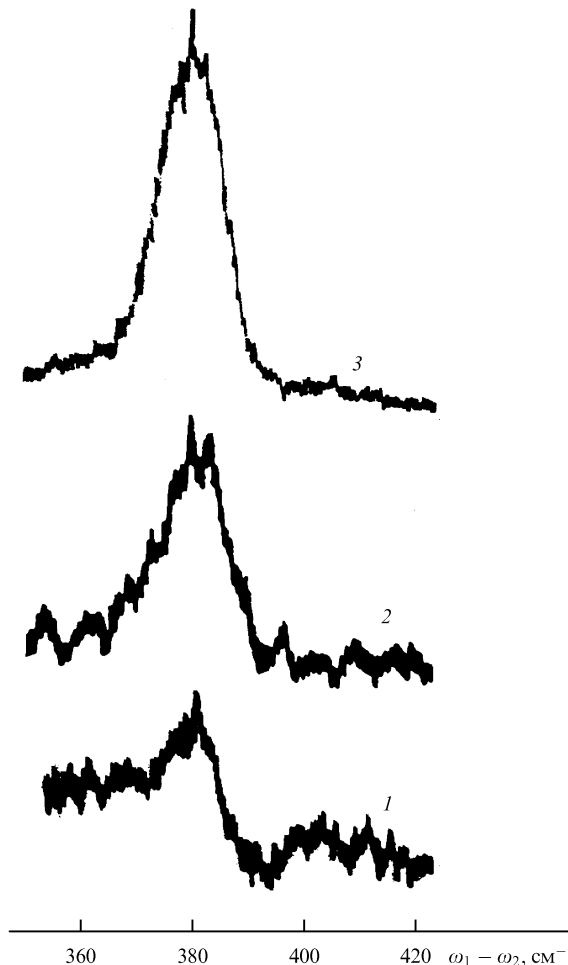


Рис. 11. Спектры КАРС на поляритонах в кристалле BeO, полученные при различных расстояниях d пробного пучка от области возбуждения поляритонов (1 — $d = 0$, 2 — $d = 200$, 3 — $d = 400$ мкм) [78].

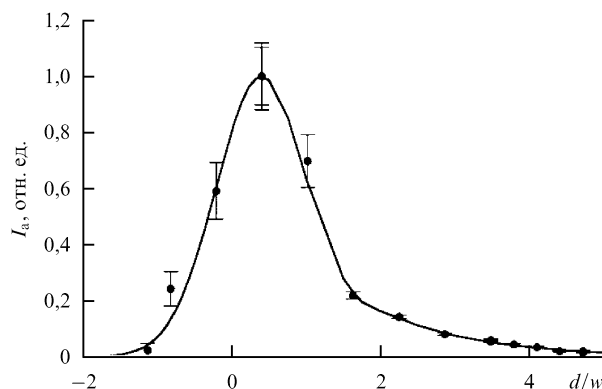


Рис. 12. Зависимость амплитуды сигнала КАРС на поляритонах с частотой около 380 см^{-1} в кристалле BeO от нормированного расстояния между возбуждающими и пробными пучками. Точки — эксперимент, кривая — результат расчета, проведенного при подгонке величин относительного вклада прямых и каскадных процессов и длины свободного пробега когерентных поляритонов. Здесь $w = 160\text{ мкм}$ — радиус падающих на кристалл пучков (расстояние, на котором амплитуда поля уменьшается в "е" раз, по сравнению с максимальной амплитудой на оси пучка) [77, 78].

⁶ Краткое и упрощенное изложение основного содержания доклада В.А. Алексеева на заседании Совета по спектроскопии, посвященное 70-летию со дня открытия комбинационного рассеяния света (май 1998 года).

ственного понижения или обращения в нуль скорости поступательного движения атомов. В этих эксперимен-

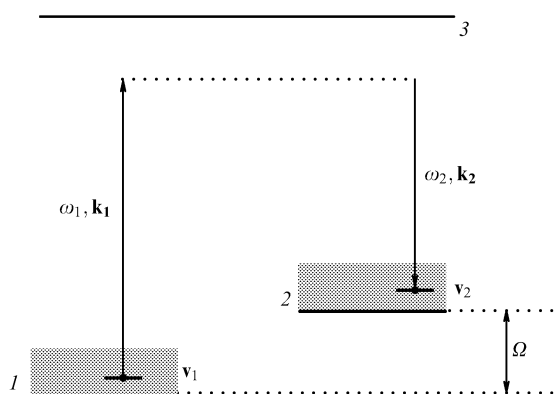


Рис. 13. Схема уровней энергии атома цезия.

тах [83, 84] в парах атомов цезия распространяются два пучка интенсивного света, направленные в противоположные стороны. Разность частот этих пучков света есть $\omega_1 - \omega_2$. Эта разность с точностью до небольшой отстройки δ равна Ω — частоте перехода с уровня 1 на уровень 2 между компонентами сверхтонкой структуры атома цезия (рис. 13). Этот переход сопровождается изменением скорости атомов.

Законы сохранения импульса и энергии связывают величину отстройки δ со скоростью v атомов, вовлекаемых в процесс ВКР:

$$(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1)v_1 + \frac{\hbar}{2m}(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1)^2 = \omega_1 - \omega_2 - \Omega = \delta.$$

Здесь $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$ — волновые векторы лазерных пучков, v_1 и m — скорость и масса атома. Первый и второй член в левой части написанного выше уравнения есть доплеровский сдвиг и отдача в процессе ВКР.

Таким образом, для каждого значения скорости v_1 атома на уровне 1 имеется такая отстройка частоты δ , которая соответствует уходу с уровня 1 только атомов со скоростью v_1 (см. рис. 13).

Возникает возможность так выбрать спектр накачки, чтобы полностью исключить участие атомов с нулевыми скоростями в процессе ВКР. Для достижения этой цели использовались прямоугольные лазерные импульсы длительностью 30 мкс и с нужным образом подобранными частотами ω_1 и ω_2 . После импульсов с частотами ω_1 и ω_2 другим лазером посылается импульс с частотой, соответствующей переходу с уровня 2 на уровень 3. Атомы цезия переводятся на возбужденный уровень 3, откуда в результате спонтанного распада возвращаются на основной уровень 1.

Далее у лазеров, возбуждающих ВКР, менялись направления волновых векторов, чтобы вовлечь в описываемый процесс атомы с противоположным направлением скорости. Таким образом, осуществлялся циклический процесс переходов из $1 \rightarrow 2$, из $2 \rightarrow 3$, из $3 \rightarrow 1$ с накоплением атомов с нулевыми скоростями на основном уровне 1. Действительно, если скорость атома после спонтанного распада $3 \rightarrow 1$ $v_1 \neq 0$, то атом снова вовлекается в процесс ВКР, но если $v_1 = 0$, то атом исключается из процесса ВКР и остается на уровне 1 (см. рис. 13).

Весь процесс охлаждения длится 20 мс, в течение которого предварительно охлажденные атомы падали

под действием силы тяжести и пролетали через лазерный луч диаметром 4 мм.

Поскольку только атомы с нулевыми скоростями не участвуют в процессе ВКР, происходит их скопление вблизи нулевых скоростей, причем тем более интенсивное, чем дольше длится этот процесс.

Авторы [84] достигли температуры $3 \text{ нК} = 3 \times 10^{-9} \text{ К}$. По-видимому, это самая низкая температура, достигнутая к настоящему времени.

В этом замечательном эксперименте ВКР играло принципиально важную роль.

12. Лазеры с большой контрастностью импульса и большой энергией и мощностью излучения

Лазеры, работающие на вынужденном комбинационном рассеянии света, хорошо известны и с успехом используются, когда необходимо преобразовать лазерное излучение по частоте, укоротить длительность лазерного импульса и получить некоторые другие характеристики излучения.

Лосеву и Соскову [86] удалось с помощью ВКР процесса весьма сильно повысить контраст единичного импульса. В названной работе импульс рубинового лазера $\lambda 693 \text{ нм}$ с энергией 1,5 Дж и длительностью 25 пс вызывал ВКР в жидком SF_6 , а затем в сжатом водороде был получен импульс $\lambda 1056 \text{ нм}$ с энергией 100 мкДж и длительностью 0,8 пс. После усиления импульс обладал энергией 30 мДж. Двойное преобразование посредством ВКР и надежная развязка между задающим генератором света и усилительной ВКР системой позволило получить контраст, равный 10^{12} , что, по-видимому, является рекордной величиной для контраста импульса лазерного света.

13. Мощный лазер на вынужденном комбинационном рассеянии света

Создание лазеров, излучающих свет интенсивностью порядка 10^{22} Вт/см^2 , которые были бы важны для решения некоторых принципиальных задач, отчасти обсуждавшихся Гинзбургом [54], пока не реализовано, но существенный шаг в создании лазеров с большой энергией в импульсе и большой плотностью потока сделан с применением вынужденного комбинационного рассеяния света (ВКР-лазер).

Усилиями сотрудников Физического института им. П.Н. Лебедева РАН (И.И. Собельман [87]) и сотрудников НПО "Астрофизика" (Е.М. Земсков [85]) создан импульсный лазер, излучающий огромную энергию и большую мощность при строгой направленности. Подобное устройство уже обсуждалось на примере лабораторной модели [88, 89].

Принцип устройства ВКР-лазера состоит в следующем. Создаются два типа лазеров: 1) лазеры как источники света для накачки, излучающие свет возможно большей энергии; расходимость и другие характеристики не так существенны; 2) лазер (ВКР-лазер), работающий в данном случае на генерации света первой стоксовой линии комбинационного рассеянного света (лазер без инверсной среды). ВКР-лазер должен отличаться большим КПД преобразования света накачки в ВКР, высокой плотностью излучения и малой расходи-

мостью. Поскольку интенсивность вынужденных рассеяний, в том числе и ВКР, зависит от величины интенсивности света накачки, накачку можно осуществлять сразу несколькими лазерами и их не нужно фазировать, а нужно только синхронизировать. ВКР-лазер имеет еще то достоинство, что позволяет выбирать разные длины волн излучаемого света. При создании такого сверхмощного ВКР-лазера возникает много трудностей, которые, однако, удалось преодолеть. На некоторые из них укажем, чтобы перед читателем предстал реально работающий ВКР-лазер.

Как известно, накачка ВКР-лазера может быть осуществлена двумя способами: продольная накачка, когда излучение и преобразованное излучение распространяются в одном направлении, и поперечная накачка, когда направления излучения накачки и преобразованного излучения взаимно перпендикулярны. Преимуществом поперечной накачки является пространственное разделение пучков накачки и стоксова излучения, что имеет важное значение в случае ограниченной лучевой прочности оптических элементов ВКР-лазеров. Однако поперечная накачка обладает существенным недостатком — пространственной неустойчивостью преобразованного излучения: по мере роста мощности стоксовой компоненты процесс генерации стягивается в рабочем объеме к стороне, обращенной к накачке. Распределение выходного излучения становится сугубо неравномерным и мало пригодным для практического применения. Для построения ВКР-лазеров мало пригодна и поперечная, и продольная накачка, ибо в этом случае невозможно получение выходного излучения с плотностью, большей плотности накачки.

В силу этого накачка реального ВКР-лазера должна осуществляться только сходящимся пучком (рис. 14). Поскольку такая накачка является промежуточной между продольной и поперечной, то процесс суммирования в этом случае должен быть промежуточным между этими предельными случаями.

При импульсах накачки с энергией в десятки килоджоулей и длительностях импульса в сотни микросекунд (т.е. при высоких световых нагрузках) классические для исследования рабочие вещества (нитробензол, сероуглерод и др.), не обладая высокой лучевой прочностью, разлагаются. Кроме того при больших длительностях импульсов накачки начинают проявляться и другие нелинейные процессы (рассеяние Мандельштама–Бриллюэна, самофокусировка и др.), резко снижающие эффективность преобразования в ВКР. В силу этого рабочая среда ВКР-лазеров должна удовлетворять ряду жестких требований. Прежде всего молекулы рабочей среды должны обладать высокой эффективностью ВКР. Во-

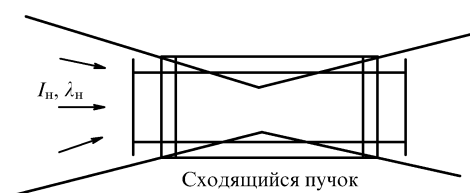


Рис. 14. Схема хода лучей накачки ВКР-лазера сходящимися лучами [85].

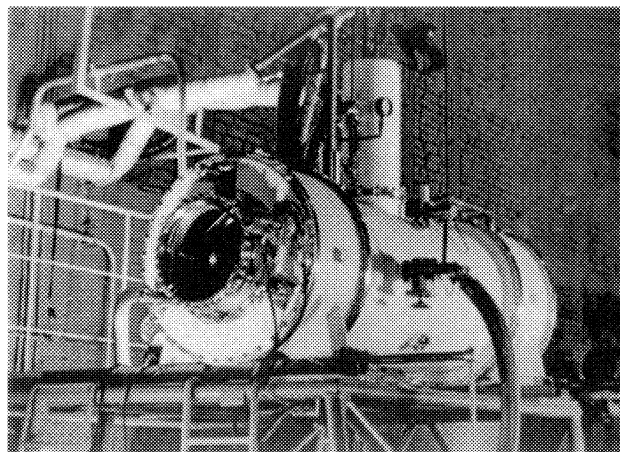


Рис. 15. Общий вид криогенной кюветы ВКР-лазера емкостью 300 л. Рабочий размер кюветы: длина 2000 мм, диаметр 400 мм. Внешние размеры: длина 2700 мм, диаметр 900 мм [85].

вторых, они должны обладать большой лучевой прочностью. Как правило, этому требованию удовлетворяют простейшие молекулы. Этим условиям в полной мере удовлетворяют молекулы азота и кислорода. Поскольку эти газы легко сжижаются, то наиболее приемлемыми рабочими средами для ВКР-лазера, излучающего свет большой энергии, являются жидкий азот и жидкий кислород.

По-видимому, разумной является величина удельного энергосъема на уровне $2-5 \text{ Дж/см}^3$, и для преобразования энергии накачки в сотни килоджоулей необходим объем рабочего вещества (с учетом балластного объема) 200–300 л (рис. 15).

Необходимость получения расходимости 5×10^{-5} рад требует поддержания однородности температуры по всему рабочему объему с градиентом не более $0,01-0,001 \text{ К/м}$. Это жесткое требование. Удалось найти метод термостатирования при невысоком расходе криогенных жидкостей и создать криогенную камеру объемом 300 л, градиент температуры в которой не превышал $0,01 \text{ К/м}$.

Отметим также, что плотность энергии излучения ВКР-лазера, с которым приходится иметь дело, примерно $2-5 \text{ Дж/см}^2$ при длительности импульса 20 мкс приводит к разрушению стекла в его объеме. Поиски стекла с достаточной лучевой прочностью среди имеющегося разнообразия стекол оказались неудачными. Преодолеть эту трудность удалось только путем создания нового сорта стекла с особо высокой лучевой прочностью. Стекло это имеет марку "СС".

14. Некоторые характеристики описанного выше ВКР-лазера

ВКР-лазер накачивался лазерами, энергия каждого из которых составляла $\sim 10^5 \text{ Дж}$. В экспериментах использовались от 2 до 6 лазеров накачки с длительностью импульса от 20 до 150 мкс. Коэффициент полезного действия составлял 41 %.

В описываемых опытах снималась энергия $6 \text{ Дж с } 1 \text{ см}^3$. Интенсивность излучения ВКР-лазера составляла $10^{15}-10^{16} \text{ Вт/(см}^2 \text{ стерад)}$.



Леонид Исаакович Мандельштам

Диаметр выходящего из ВКР-лазера пучка света равнялся 10–15 см, расходимость светового пучка $\sim 10^{-5}$ рад. Такие лазеры и их усовершенствованные варианты, несомненно, найдут разнообразное применение.

В этом кратком очерке истории открытия и применения комбинационного рассеяния света упомянута только



Григорий Самуилович Ландсберг

малая часть того, что было сделано, да и то бегло. Очень многое даже не было упомянуто. Например, ничего не сказано о применении КРС для определения индивидуального состава углеводородов — проблема, которой Ландсберг и его ученики и коллеги с успехом отдали много сил.

Даже не упомянуты фундаментальные работы по применению КРС для изучения полимеров и органических молекул и многое, многое другое. Да автор и не ставил перед собой задачу полно рассказать об этом, несомненно, одном из крупнейших открытий XX века, о его развитии и применении. Это дело историков науки и, надеюсь, это дело будет сделано.

Приношу свою глубокую благодарность В.Л. Гинзбургу за существенные замечания, а за большую помощь при составлении статьи — Л.И. Беловой, Т.С. Величкиной, В.П. Зайцеву, С.В. Кривохиже и многим моим другим коллегам.

Список литературы

1. Фабелинский И Л УФН **126** 124 (1978)
2. Фабелинский И Л К истории открытия комбинационного рассеяния (М.: Знание, 1982)
3. Академик Л.И. Мандельштам. К 100-летию со дня рождения (Под ред. С М Рытова) (М.: Наука, 1979)
4. Ландсберг Г С Очерки и воспоминания. К 100-летию со дня рождения (М.: Наука, 1993)
5. Воспоминания об академике М.А. Леонтовиче (М.: Наука, 1990)
6. Ландсберг Г С Молекулярное рассеяние света. Юбилейный сборник (М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1947)
7. Ландсберг Г С Избранные труды (М.: Изд-во АН СССР, 1958)
8. (а) Ландсберг Г С, Мандельштам Л И *Naturwissenschaften* **16** 557 (1928); *Журн. русск. физико-хим. общества Сер. Физика* **60** 335 (1928); (б) Landsberg Gr, Mandelstam L I *Z. Phys.* **50** 769 (1928)
9. Raman C V, Krishnan K S *Nature* (London) **121** 507 (1928)
10. Raman C V, Krishnan K S *Nature* (London) **121** 711 (1928) (на русск. яз. УФН **126** 153 (1978))
11. Raman C V, Krishnan K S *Nature* (London) **122** 12 (1928) (на русск. яз. УФН **126** 154 (1978))
12. Raman C V *Nature* (London) **123** 50 (1929)
13. Darwin C G *Nature* (London) **122** 630 (1928)
14. Born M *Naturwissenschaften* **16** 741 (1928)
15. Raman C V *Nature* (London) **123** 50 (1929)
16. Ramanathan K R *Proc. Indian Acad. Sci* **18** 190 (1923)
17. Krishnan K S *Philos. Mag.* **50** 697 (1925)
18. Raman C V *J. Opt. Soc. Am. Rev. Sci. Instrum.* **15** 185 (1927)
19. Вавилов С И Несколько слов о книге П. Принсхейма и М. Фогеля "Люминесценция жидких и твердых тел" (М.: Госиздат, 1948)
20. Rutherford E *Proc. R. Soc. London Ser. A* **126** 184 (1929)
21. Хвольсон О Д Физика наших дней (М.–Л.: Гостехтеориздат, 1932)
22. Raman C V *Indian J. Phys.* **2** 287 (1928)
- (а) Bhagavantam S "The discovery of the Raman effect, reminiscences of sir C.V. Raman, in *Proc. Sixth Intern. Conf. Raman Spectroscopy* Vol. 1 (London–Philadelphia–Rheine: Heyden, 1978)
23. Smekal A *Naturwissenschaften* **11** 873 (1923)
24. Kramers H A, Heisenberg W *Z. Phys.* **31** 681 (1925)
25. Плачек Г Рэлеевское рассеяние и раман-эффект (М.: ГНТИУ, 1935)
26. Ландау Л Д, Лифшиц Е М Квантовая электродинамика (М.: Наука, 1990)
27. Born M, Karman Th *Phys. Z.* **13** 297 (1912); Борн М, Гепперт-Мейер М Теория твердого тела (М.–Л.: ОНТИ, 1938)
28. Леонтович М А Статистическая физика (М.: Наука, 1983)
29. Борн М, Хуан Кунь Динамическая теория кристаллических решеток (М.: ИЛ, 1958)

30. Гинзбург В Л "Почему советские ученые не всегда получали заслуженные ими Нобелевские премии?" *Вестник РАН* **68** 51 (1998)
31. Grawford E, Heilbron J L, Ullrich R *The Nobel Population 1901–1937: A Census of the Nominators and Nominees for the Prizes in Physics and Chemistry* (Berkeley, Calif.: Office for History of Science and Technology, University of California, 1987)
32. Kohlrusch K W F *Der Smekal – Raman – Effekt* (Berlin: Springer, 1938)
33. Кольрауш К *Спектры комбинационного рассеяния* (М.: ИЛ, 1952)
34. Волькенштейн М В, Ельяшевич М А, Степанов Б И *Колебания молекул* (М.: Гостехиздат, 1949)
35. Герцберг Г *Спектры и строение двухатомных молекул* (М.: ИЛ, 1949); *Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул* (М.: ИЛ, 1949); *Электронные спектры и строение многоатомных молекул* (М.: Мир, 1969)
36. Сушинский М М *Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов* (М.: Наука, 1969)
37. *Рассеяние света в твердых телах* (Под ред. М Кардоны) Вып. I (М.: Мир, 1975); (Под ред. М Кардоны, Г Гюнтероде) Вып. II (1981); Вып. III (1982), Вып. IV (1984)
38. *Спектроскопия комбинационного рассеяния света в газах и жидкостях* (Под ред. А Вебера) (М.: Мир, 1982)
39. Летохов В С, Чеботаев В П *Нелинейная лазерная спектроскопия сверхвысокого разрешения* (М.: Наука, 1990)
40. Landsberg Gr, Mandelstam L I *Z. Phys.* **50** 769 (1928)
41. Черлоу Дж М, Порто С П С "Лазерная спектроскопия комбинационного рассеяния в газах", в кн. *Лазерная спектроскопия атомов и молекул* (Под ред. Г Вальтера) (М.: Мир, 1979) с. 293
42. Стерин Х Е Дис. ... канд. физ.мат. наук (М.: ФИАН, 1949); *Изв. АН СССР. Сер. Физ.* **14** 411 (1950)
43. Собельман И И *Изв. АН СССР Сер. Физ.* **17** 554 (1953)
44. Паулинг Л *Природа химической связи* (М.–Л.: Госхимиздат, 1947)
45. Гинзбург В Л *ЖЭТФ* **19** 36 (1949)
46. *Лазерная и когерентная спектроскопия* (Под ред. Дж Стейнфилда) (М.: Мир, 1982)
47. Лисица М П, Яремко А М *Резонанс Ферми* (Киев: Наукова думка, 1984)
48. Ландсберг Г С, Мандельштам Л И *Phys. Z. Sowjetunion* **8** 376 (1935)
49. Мандельштам Л И *Собрание сочинений* (М.: Изд-во АН СССР, 1948–1950)
50. Albrecht A C *J. Chem. Phys.* **34** 1476 (1961)
51. Фабелинский И Л *Молекулярное рассеяние света* (М.: Наука, 1965)
52. Шорыгин П Н *ЖФХ* **21** 1125 (1947); *УФН* **109** 293 (1973)
53. Горелик В С, Митин Г Г, Сушинский М М *ЖЭТФ* **69** 823 (1975)
54. Гинзбург В Л *Теоретическая физика и астрофизика* (М.: Наука, 1987)
55. Агранович В М, Гинзбург В Л *Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов* (М.: Наука, 1979)
56. Поливанов Ю Н *УФН* **26** 185 (1978)
57. *Современные проблемы спектроскопии комбинационного рассеяния света* (М.: Наука, 1978)
58. Ельяшевич М А *Атомная и молекулярная спектроскопия* (М.: Физматгиз, 1962)
59. Клышко Д Н *Фотоны и нелинейная оптика* (М.: Наука, 1980)
60. Горелик В С, Митин Г Г, Сушинский М М *ЖЭТФ* **69** 823 (1975)
61. Витт А, Горелик Г С *ЖТФ* **3** 294 (1933)
62. Гинзбург В Л, Леванюк А П *ЖЭТФ* **39** 102 (1960)
63. Гинзбург В Л, Леванюк А П, Собянин А А "Общая теория рассеяния света вблизи фазовых переходов в идеальных кристаллах", в кн. *Рассеяние света вблизи точек фазовых переходов* (М.: Наука, 1990)
64. Perry C H, Agrawal D K *Solid State Commun.* **8** 225 (1970)
65. Landsberg Gr, Mandelstam L I *Z. Phys.* **58** 250 (1929)
66. Shapiro S M, Cummins H Z *Phys. Rev. Lett.* **21** 1578 (1968)
67. Scott J F *Phys. Rev. Lett.* **21** 907 (1968)
68. Ахманов С А, Хохлов Р В *Проблемы нелинейной оптики* (М.: Изд-во АН СССР, 1964)
69. Бломберген Н *Нелинейная оптика* (М.: Мир, 1966)
70. Келих С *Молекулярная нелинейная оптика* (М.: Наука, 1981)
71. Шен И Р *Принципы нелинейной оптики* (М.: Наука, 1989)
72. Агравал Г П *Нелинейная волоконная оптика* (М.: Мир, 1996)
73. Wuogbury E J, Ng W K *Proc. IRE* **50** 2347 (1962)
74. Hellwarth R W *Prog. Quantum Electron.* **15** Part I 3 (1977)
75. Maker P, Terchune R W *Phys. Rev.* **137** 301 (1967)
76. Алимпиев С С и др. *Письма в ЖЭТФ* **38** 349 (1983)
77. Поливанов Ю Н *Квант. электрон.* (в печати)
78. Орлов С Н, Поливанов Ю Н *Квант. электрон.* **25** 175 (1998)
79. Gale G M, Vallee F, Flytzanis C *Phys. Rev. Lett.* **57** 1867 (1986)
80. Vallee F, Flytzanis C *Phys. Rev. B* **46** 13799 (1992)
81. Vallee F, Flyzanis C *Phys. Rev. Lett.* **74** 3281 (1995)
82. Tiegun Q, Maier M *Phys. Rev. B* **56** 5117 (1997)
83. Kasevich M, Chu S *Phys. Rev. Lett.* **69** 1741 (1992)
84. Reichel J et al. *Phys. Rev. Lett.* **75** 4575 (1995)
85. Земсков Е М Дис. ... д-ра физ.-мат. наук (М., 1980)
86. Losev L L, Soskov V I *Opt. Commun.* **135** 71 (1997)
87. Алексеев В А, Собельман И И *ЖЭТФ* **54** 1834 (1968)
88. Dennis J H, Tannenwald P E *Appl. Phys. Lett.* **5** 58 (1964)
89. Грасюк А З *Труды ФИАН* **91** 116 (1977)
90. Barrett J J, Adams N I *J. Opt. Soc. Am.* **58** 311 (1968)

Seventy years of combinational scattering

I.L. Fabelinskii

*P.N. Lebedev Physics Institute, Russian Academy of Sciences,
Leninskiĭ prosp. 53, 117924 Moscow, Russia
Tel. (7-095) 135-24 11
Fax (7-095) 938-22 51
E-mail: fabelins@sci.lpi.msk.su*

The discovery of the combinational scattering of light (alias the Raman effect) is discussed briefly in historical perspective. Landsberg and Mandelstam in Moscow observed spectral lines of the new phenomenon for the first time in crystals on February 21, 1928, and published their results on July 13, 1928, while Raman and Krishnan, in Calcutta, observed similar lines in a number of liquids on February 28, 1928, and published their results on April 21, 1928. Landsberg and Mandelstam gave the right interpretation of the new phenomenon already in their first publication. The reason for the delay of this publication is explained. A brief note is given on the fate of the discovery and of the people who made it. Raman is the only one who was awarded the Nobel Prize in physics in 1930. The list of the 1930 Nobel Prize nominees in physics is given. Developments in the field of combinational scattering are discussed and the role of the phenomenon in applied research and science illustrated.

PACS numbers: **01.65. + g, 78.30. – j**

Bibliography — 90 references

Received 13 July 1998

Еще раз к истории открытия комбинационного рассеяния света

В.Л. Гинзбург, И.Л. Фабелинский

Как хорошо известно, по крайней мере, в России, комбинационное рассеяние света, это очень интересное и важное с точки зрения применений физическое явление, было в 1928 г. открыто практически одновременно и совершенно независимо Г.С.Ландсбергом и Л.И.Мандельштамом в Москве и Ч.В.Раманом и К.С.Кришнаном в Калькутте (Индия). Однако Нобелевскую премию по физике за 1930 г. получил один Раман, а эффект, о котором идет речь, обычно называют эффектом Рамана. Все российские физики, насколько мы знаем, всегда считали и считают такую ситуацию вопиющей несправедливостью.

С чем же это было связано? Поскольку подробности, да и то не все, о механизме присуждения конкретных Нобелевских премий становятся доступными для ознакомления лишь по истечении 50 лет после года присуждения премии, о причинах упомянутого решения Нобелевского комитета оставалось только гадать. В согласии с распространенным в СССР менталитетом, наиболее вероятным объяснением у нас считалась антисоветская ориентация Нобелевского комитета и его окружения. Но вот в 1987 г. были опубликованы [1] материалы Нобелевского комитета за первые 37 лет его работы. И мы узнали, что, по всей вероятности, Г.С.Ландсберг и Л.И. Мандельштам не разделили премию с Раманом совсем не в связи с какими-то политическими мотивами. По нашему мнению [2,3], основной причиной было невнимание к своим соотечественникам советских физиков. Какую-то роль сыграли и необъективность иностранных физиков, а также Нобелевского Комитета, не говоря уже о специфическом поведении Рамана.

Конкретно, Рамана на премию 1930 г. номинировали 10 человек, в том числе Бор, де Бройль, Перрен, Резерфорд и Вильсон, а Ландсберга и Мандельштама лишь О.Д.Хвольсон и Н.Д.Папалекси (последний предложил одного Мандельштама, но в более широком плане, не противопоставляя его Ландсбергу). При этом три других советских физика, приславших свою номинацию в комитет, предложили не Ландсберга и Мандельштама, а других лиц, несмотря даже на то, что допускается номинация нескольких кандидатов одним

номинарующим. Кроме того, какую-то роль сыграл и тот факт, что Ландсберг и Мандельштам послали свои статьи в печать позже Рамана. Об этом речь еще пойдет ниже. Сейчас же сразу подчеркнем, что считали и считаем решение Нобелевского комитета совершенно неправильным, что по нашему убеждению было достаточно убедительно показано в статьях [2-4]. Тем не менее, мы посчитали необходимым вернуться к этому вопросу в силу появления посвященных ему новых статей Р.Синга и Ф.Рисса [5], а также А.М.Блоха [6]. Кстати, статья [5] привела к некоторому изменению или, скорее, уточнению наших взглядов. Чтобы сделать изложение понятным без детального знакомства со статьями [3,4], не говоря уже об оригинальных работах, мы кратко осветим ниже историю развития исследований в Москве и Калькутте.

Мандельштам и Ландсберг, начиная с 1926 г., развернули экспериментальное изучение молекулярного рассеяния света в кристаллах и, в частности, стремились обнаружить предсказанное Мандельштамом в 1918г. расщепление линии рэлеевского рассеяния света. Это явление получило в дальнейшем название эффекта Мандельштама-Бриллюэна (М.-Б.). В ходе соответствующего исследования авторы получили уже определенные позитивные результаты, когда неожиданно для себя обнаружили комбинационное рассеяние света - появление в спектре рассеянного света сателлитов, с изменением частоты на три порядка превосходящим ожидаемое для эффекта М.-Б. Таким образом, искали модуляцию рассеянного света акустической ветвью частот, а обнаружили результат модуляции рассеянного света оптической ветвью частот. Естественно, авторы занялись изучением нового явления, обнаружение же расщепления М.-Б. было отложено. История и результаты исследований эффекта М.-Б. освещены в статье [7], и мы их здесь касаться не будем.

В своем ответе на письменный вопрос О.Д.Хвольсона, Л.И.Мандельштам сообщил, что "в первый раз мы обратили внимание на появление новых линий 21 февраля 1928 г. На негативе от 23-24 февраля (экспозиция 15 часов) новые линии были видны уже ясно". Как упомянутые письма Хвольсона и Мандельштама, так и сам спектр комбинационного рассеяния в кварце приведены в статье [4]. Известно, что о своем открытии авторы сообщили на коллоквиуме от 27 апреля 1928 г., а затем на 6-ом съезде ассоциации русских физиков, проходившем с 5 по 15 августа. В этом съезде принимали участие около 40 человек, в том числе 21 иностранец, среди которых были широко известные физики Борн, Бриллюэн,

Дарвин, Дебай, Дирак, Поль, Принсгейм и Ф.Франк. В своих статьях, освещающих результаты съезда, Борн [8] и Дарвин [9] сообщили об открытии Ландсберга и Мандельштама, подчеркнув независимость их работы от работ Рамана и Кришнана (см. ниже). Сами же авторы направили краткие сообщения об открытии 6 мая в журнал "Naturwissenschaft" [10], и 10 мая в журнал русского физико-химического общества [11]. Подробная же статья была послана в Zeitschrift für Physik [12]; она поступила в редакцию 12 августа 1928 г. Эта статья содержит подробные данные об использованной установке, результаты исследования комбинационного рассеяния света в кварце и исландском шпате, а также ясное и четкое объяснение природы явления, кратко упомянутое уже в сообщениях [10,11]. Заметим, как отмечается в [12], что "появление сателлитов при рассеянии света в кварце наблюдалось нами до публикации Рамана и Кришнана (здесь дается ссылка на статьи, цитируемые нами ниже; *В.Л.Г.* и *И.Л.Ф.*), которые описали изменение длины волны в свете, рассеянном некоторыми парами и жидкостями".

Казалось бы, все яснее ясного. Но вот странное дело - эта подробная статья не цитируется в детальном историческом исследовании [5] и, главное, в приводимом в [5] Заключении Нобелевского комитета (!). К этому вопросу мы еще вернемся, сейчас же остановимся на работах индийских авторов.

Раман и Кришнан, основываясь, по существу дела, на аналогии с эффектом Комптона, предположили, что при рассеянии света будет возникать также какая-то составляющая с более низкой частотой. Для проверки этой гипотезы они наблюдали рассеяние солнечного света в ряде жидкостей и паров с помощью светофильтров. При этом авторы и пришли к заключению о наличии искомой компоненты света с пониженной частотой. Соответствующее сообщение опубликовано в номере Nature от 31 марта [13]. Именно эта заметка, датированная 16 февраля, ассоциируется обычно в иностранной литературе с открытием комбинационного рассеяния света. Мы не можем с этим согласиться. Во-первых, используя непрерывный спектр солнечного излучения, нельзя, конечно, обнаружить появление комбинационных сателлитов, да авторы на это и не претендуют. Во-вторых, как теперь хорошо известно, в общем потоке рассеянного света в жидкостях свет суммарного комбинационного рассеяния составляет лишь несколько процентов от света рэлеевского рассеяния. Как подробнее анализируется в [4], при визуальных наблюдениях, осуществлявшихся в [13],

обнаружение такого свечения вряд ли возможно. Раман и Кришнан предполагали, что имеется какая-то уменьшенная по частоте радиация, они ее и "увидели". Другое дело, что это "наблюдение" дало повод и толчок произвести необходимые спектроскопические наблюдения. О них и было сообщено в последующих публикациях [14-16]. Не вдаваясь здесь в подробности (см. также [3,4]), достаточно привести слова самого Рамана [17]: "Линии спектра нового излучения были в первый раз наблюдаемы 28 февраля 1928 года. Наблюдение было предано гласности на следующий день". Т.о. линии комбинационного рассеяния света были индусскими физиками впервые наблюдаемы, а это и есть открытие комбинационного рассеяния света, на неделю позже, чем московскими физиками (см. выше). Мы отнюдь не придаем этому факту особого значения и подчеркиваем его лишь в силу бесконечных утверждений о мнимом приоритете индусов. В чем они действительно опередили москвичей, так это в скорости публикации. Здесь сказались и совершенно разное отношение к науке и вопросам приоритета со стороны Мандельштама и Ландсберга, с одной стороны, и Рамана с другой стороны. Сыграло роль и трагическое обстоятельство - был арестован и приговорен к расстрелу родственник Л.И.Мандельштама, и он был поглощен его спасением, причем успешным (это ведь происходило еще только в 1928 г., а не в 1937-38 гг.). Тем не менее, мы отнюдь не оправдываем известную медлительность Ландсберга и Мандельштама в вопросе о публикациях. Вместе с тем, насколько мы можем судить, не даты поступления статей в печать играют решающую роль при вынесении решений Нобелевским комитетом, а "срабатывают", в основном, другие обстоятельства *).

Как уже упоминалось, подробная статья [12] не упоминается в статье [5] и, главное, в цитируемом там Заключении Нобелевского комитета. Мы даже подумали, что эта статья вообще оказалась вне поля зрения комитета. Однако, как любезно сообщил нам А.М.Блох, в переданной ему секретарем комитета подборке копий нобелевского "дела" Ландсберга и Мандельштама статья [12] имеется. Тем удивительнее, что в Заключении комитета, приводимом в [5], упоминается лишь краткая статья [10], причем ее содержание, по сути дела, совершенно искажено

*) Показательной в этом отношении является история создания мазеров и лазеров, подробно описанная в книге Ч.Тоунса [18]. Нобелевская премия по физике за 1964 г. была присуждена Ч.Тоунсу (половина премии) и Н.Г.Басову и А.М.Прохорову (половина

(!). Придется поэтому остановиться на этом вопросе подробнее. Последняя фраза в заметке [10], на которой и сосредоточено внимание в [5,6], в оригинале такова: "Ob und wie weit die von uns beobachtete Erscheinung mit der von Raman ² erst kürzlich beschrieben im Zusammenhang steht, können wir zur Zeit noch nicht beurteilen, weil seine Schilderung zu summarisch ist" (ссылка ²: Raman und Krishnan, Nature, 31, March 1928; 21, April 1928).

В [4], в русском переводе статьи [10], эта фраза звучит так: "Мы не можем сейчас судить, насколько наблюдаемое нами явление связано с явлением, которое описано Раманом ², поскольку его описание слишком суммарно". Нам этот перевод представляется достаточно ясным. Но во избежание недоразумений, приведем здесь также последнюю фразу из заметки [11], написанную почти в то же время самими авторами: "В какой мере открытое нами явление имеет связь с явлениями, наблюдавшимися Раманом и Кришнаном в жидкостях и газах и кратко описанными ими в письмах в Nature ^{*)}, мы в настоящее время еще затрудняемся сказать". Нужно отметить, что в [6] эта фраза переведена неверно. В [5] она в Заключении Нобелевского комитета дана уже в английском переводе, причем на ее основании делается такое утверждение: "However Raman's and Krishnan's letters to Nature of March 31st as well as that April 21st gave a very clear explanation of the nature of phenomenon (both cited by Mandelstam and Landsberg). Under these conditions, Mandelstam and Landsberg cannot argue to have obtained their experimental results independently" (подчеркнуто нами, В.Л.Г., И.Л.Ф.). Статьи Рамана и Кришнана, опубликованные 31 марта и 21 апреля это статьи [13] и [14].

О статье [13] мы уже писали, в ней в лучшем случае имелся лишь намек на существование комбинационного рассеяния, ибо спектральные линии не наблюдались. В заметке [14] уже сообщается о наблюдении линий, но отмечается, что "положение основных измененных линий одно и то же для всех веществ". Между тем, как известно, при комбинационном рассеянии, конечно, положение сателлитов для каждого вещества свое. Вряд ли нужно удивляться, что в таких условиях Ландсберг и Мандельштам проявили осторожность в отношении отождествления своих результатов с теми, которые наблюдали индусы. Но

премии) как раз за пионерские работы в указанной области, но никто не занимался выяснением вопроса о том, чей мазер заработал раньше.

*) Здесь помимо ссылок, приведенных выше к статье [10], имеется еще ссылка на Nature от 5 мая.

главное не это, а полная нелогичность и необоснованность, чтобы не сказать больше, заключения комитета о том, что москвичи "не могут считать, что получили свои экспериментальные результаты независимо" (именно эта фраза подчеркнута выше). Кстати, добавим, что в представлении в Нобелевский комитет, написанном О.Д.Хвольсоном, прямо указывается: Ландсберг и Мандельштам "наблюдали и объяснили то же явление (т.е. комбинационное рассеяние, *В.Л.Г., И.Л.Ф.*) 21 февраля". Т.о. пусть в силу каких-то причин комитет не захотел использовать статью [12], но статью [10] он цитирует, и сообщение Хвольсона было в его распоряжении. В таких условиях утверждать (см. выше и [5]), что открытие сделано Ландсбергом и Мандельштамом "не независимо" эквивалентно объявлению их плагиаторами (!). Мы не желаем даже комментировать подобные инсинуации. Что же касается дат опубликования - это вопрос другой, мы его считаем в данном случае совершенно второстепенным.

В статьях [2,3] мы указывали, как уже упоминалось, на три причины, в силу которых Мандельштам и Ландсберг не получили премию. Это: невнимание их советских коллег, активная поддержка Рамана иностранцами и ошибка Нобелевского комитета. Мы понимали также, что какую-то роль здесь сыграли небрежность самих Мандельштама и Ландсберга, а также деятельность Рамана. Появление статьи [5], один из авторов которой является, вероятно, индусом и, во всяком случае, ее авторы иностранцы и вряд ли русофилы, вскрыло особую важность последнего фактора. Свой доклад от 16 марта [17], посвященный открытию комбинационного рассеяния, Раман напечатал в количестве 2000 репринтов и послал его "всем видным физикам, включая тех, кто работал в области рассеяния света во Франции, Германии, России, Канаде и США, а также в научные учреждения во всем мире, обеспечивая, таким образом, закрепление своего приоритета" (см. [5], где цитируется источник этого утверждения). Мало того, Раман предпринял и ряд других мер для популяризации своей работы и непосредственно добивался присуждения ему Нобелевской премии по физике. В частности, насколько можно считать на основании изложенного в [5], Раман обращался с просьбой номинировать его на премию нобелевских лауреатов Бора, Вильсона и Резерфорда, думаем, что и ряда других. Нужно ли удивляться, что Нобелевский комитет перед лицом такого ареопага знатных номинантов прислушался к ним, а не к Хвольсону и довольно невнятному представлению Папалекси. Мы уже не говорим о том, что Мандельштам и Ландсберг, как это и

принято среди интеллигентных людей, не занимались саморекламой. Как мы убеждены, они никого не просили их номинировать на премию или как-то агитировать за ее присуждение.

Мы вполне согласны с заключением, которые сделали Синг и Рисс [5]: "Пример Рамана показывает, что при номинации на Нобелевскую премию решающую роль играют контакты с известными учеными. Номинация Рамана известными физиками и такими нобелевскими лауреатами, как Резерфорд, Бор и Штарк, увеличили его шансы (*strengthened his case*), в то время как перспективы Ландсберга и Мандельштама (которых номинировали лишь их соотечественники) были невелики". К этому можно добавить, что соотечественники, как мы отмечали, тоже в своем большинстве Ландсберга и Мандельштама не предлагали. Любопытно, что индусские физики занимали аналогичную позицию - не предлагали Рамана [5]. По-видимому, по крайней мере, в данном случае, поговорка "Нет пророков в своем отечестве" сработала не только в России, но и в Индии. Впрочем, в последнем случае, быть может, сыграло роль и то обстоятельство, что у Рамана была "репутация человека, бестактного в обращении с людьми" [19]. Нельзя не отметить и тот факт, что работы, в ходе которых было открыто в Индии комбинационное рассеяние света, проводились Раманом совместно с Кришнаном, который был квалифицированным физиком. Роль Кришнана отражена и в том, что основные публикации [13,15,16] являются совместными. Однако Раман и не подумал выдвигать Кришнана на премию совместно с собой, как это принято в аналогичных случаях.

Недавно была опубликована весьма ценная книга А.М.Блоха [20], являющегося наиболее известным сейчас "нобелеведом" в России. Автору удалось выяснить много интересного, в частности, касающегося отношения советских властей к нобелевским премиям. Со многими его критическими замечаниями мы согласны. Однако изложение им "нобелианы", как он выражается, Г.Ландсберга и Л.Мандельштама в недавно опубликованной статье [6] вызывает с нашей стороны решительные возражения. Их содержание по существу ясно из изложенного выше: в то время как А.М.Блох оправдывает решение Нобелевского комитета, мы его решительно осуждаем. Повторять соответствующие аргументы нецелесообразно, пусть об этом судят читатели.

В заключение мы хотим воспользоваться представившимся поводом и сделать несколько замечаний об эволюции Нобелевских премий по физике, поскольку эти премии вызывают большой интерес. Первая такая премия была присуждена в 1901 г. В.Рентгену за открытие рентгеновских лучей. Насколько известно, у него не было соавторов. В дальнейшем также премию получали непосредственные авторы или, если угодно, исполнители работы. При этом число номинантов и номинируемых увеличивалось [1]. Так, на премию 1930 г., которую получил Раман, свои предложения (номинации) прислали 38 человек, которые выдвинули 21 кандидата. О деятельности Нобелевских комитетов за последние 50 лет мы, в соответствии с их статусом, знаем мало, но вот в заметке [21] сообщается, что Нобелевский комитет по физике разослал более 2000 писем с предложением номинировать кандидатов на премию 2000 года, и получил около 300 ответов, из которых комитет отобрал 10-15 для дальнейшего обсуждения. Другая любопытная информация [22]: некоторых кандидатов в период 1901-1950 гг. номинировали помногу раз: рекордсменами являются О.Штерн - его предлагали 81 раз, и в 1943 г. наградили премией; А.Зоммерфельда также предлагали 81 раз, но премию он так и не получил (в 1951г. он скончался в возрасте 82 лет). Как известно, каждый год премию может получать не больше трех человек. Но за первые 24 года, т.е. вплоть до 1924 г. включительно, лишь дважды премию получал не один лауреат (Беккерель и супруги Кюри в 1903г. и отец с сыном Брегги в 1915 г.). За последние же 24 года (1979-2002 гг.) напротив, одному человеку премия присуждалась лишь 4 раза, в остальных случаях ее получали 2 или 3 лауреата. Более того, во многих случаях речь шла о лидерах больших коллективов. Авторами оригинальных статей были иногда несколько групп физиков и инженеров (десятки людей, а выбрать нужно было не больше трех). Работа Нобелевского комитета и всегда была очень трудна. Теперь же она, по крайней мере, в ряде случаев, стала просто исключительно трудной, и чем-то напоминает судейство соревнований на беговой дорожке или в плавательном бассейне [23]. И это не упрек, это отражение объективных изменений характера научной работы в области физики и астрономии в наше время. Многие и даже большинство актуальнейших задач не могут быть решены одиночками, для этой цели должны работать большие коллективы. И в таких случаях, естественно, награждаются лидеры. В рамках Нобелевских премий нет другого пути. Примером может служить последняя премия - премия 2002 г. Например,

получившего половину этой премии Р.Джаккони, его коллега известный астрофизик Р.А.Сюняев, работающий в России и в Германии, охарактеризовал так: "Это крупный ученый и громадный, настоящий американский менеджер" (газета "Известия", 9 октября 2002 г.). Действительно, в совместной работе Джаккони, Гурского, Паолини и Росси [24], в 1962 г. была открыта первая яркая "рентгеновская звезда" Скорпион X-1, что послужило началом расцвета рентгеновской астрономии. Однако, насколько мы знаем, лидером рентгеновской астрономии вначале был выдающийся физик Бруно Росси, скончавшийся в 1993 г. Конечно, это не умаляет заслуг Джаккони, тем более что он в дальнейшем руководил работой внеземного телескопа "Хаббл". В современной физике (и, конечно, не только в физике) подобные крупнейшие организаторы и ученые одновременно (у нас к их числу мы можем отнести С.И.Вавилова и И.В.Курчатова) играют исключительно важную роль. Кстати, нам известно, что таково же было мнение Л.И.Мандельштама - одного из крупнейших у нас ученых кабинетного типа. Т.о. сделанные замечания ни в какой мере не направлены на умаление значения Нобелевских премий. Мы ратуем лишь против их фетишизации и за понимание изменения в ряде случаев их смысла и роли *). Другие времена - другие песни.

16 октября 2002 г.

*) В этом плане интересна книга [25].

Литература

1. Crawford E., Heilbron J.L., Ullrich R. The Nobel Population, 1901-1987. A Census of the Nomitators and Nominees of the Prizes in Physics and Chemistry. Office of History of Science and Technology, University of California (Berkeley); Office of History of Science, Uppsala University (Uppsala, 1987)
2. Гинзбург В.Л. Почему советские ученые не всегда получали заслуженные ими Нобелевские премии? Вестник РАН 68, 51 (1998). Статья помещена также в книгу: В.Л.Гинзбург. О науке, о себе и о других. М. Физматлит (2001), (2002); в каждом из этих изданий добавлены примечания и ссылки на литературу
3. Фабелинский И.Л. Комбинационному рассеянию света - 70 лет. УФН 168, 1341 (1998)
4. Фабелинский И.Л. К 50-летию открытия комбинационного рассеяния света. УФН 126, 123 (1978)
5. Singh R., Riess F. The 1930 Nobel prize for physics: a close decision? Notes Rec. R. Soc. London 55, 267 (2001)
6. Блох А.М. "Нобелиана" Григория Ландсберга и Леонида Мандельштама. Природа, № 6, 73 (2002)
7. Фабелинский И.Л. Предсказание и обнаружение тонкой структуры линии Рэлея. УФН 170, 93 (2000)
8. Born M. Naturwissenschaften 16, 741 (1928)
9. Darwin C.G. Nature 122, 630 (1928)
10. Lansberg G., Mandelstam L. Naturwissenschaften 16, 557 (1928).
Эта заметка в переводе на русский язык приведена в [4]
11. Ландсберг Г.С., Мандельштам Л.И. ЖРХО 60, 335 (1928)
12. Landsberg G.S., Mandelstam L.I. Zs. Phys. 50, 769 (1928).
Русский перевод этой статьи помещен в приложении к статье [4]
13. Raman C.V., Krishnan K.S. A New Type of Secondary Radiation. Nature 121, 501 (1928). Русский перевод этой заметки приведен в [4]

14. Raman C.V. A Change of Wave-length in Light scattering. *Nature* 121, 619 (1928); см. также [4]
15. Raman C.V., Krishnan K.S. The Optical Analogue of the Compton Effect. *Nature* 121, 711 (1928); см. также [4]
16. Raman C.V., Krishnan K.S. The Negative Absorption of Radiation. *Nature* 122, 12 (1928); см. также [4]
17. Raman C.V. A new radiation. *Ind. J. Phys.* 2, 387 (1928)
18. Townes C.H. *How the Laser Happend*. New York, Oxford. Oxford University Press (1999)
19. Bhagavantam S. The discovery of the Raman effect, reminiscences of Sir C.V.Raman. *Proc. Sixth Intern. Conf. Raman Spectroscopy*. London 1, 3 (1978)
20. Блох А.М. Советский Союз в интерьере Нобелевских премий. Санкт-Петербург. Издательство "Гуманистика" (2001)
21. Rodgers P. *Physics World* 13, № 10, 10 (2000)
22. Crawford E. Nobel population 1901-50: anatomy of a scientific elite. *Physics World* 14, № 11, 31 (2001)
23. Гинзбург В.Л. О некоторых успехах физики и астрономии за последние три года. *УФН* 172, 313 (2002)
24. Giacconni R., Gursky H., Paolini F.R., Rossi B. *Phys. Rev. Lett.* 9, 439 (1962)
25. Friedman R.M. *The Politics of Excellence: Behind the Nobel Prize in Science*. W.N.Freeman. Times Books (2001); см. также рецензии: *Nature* 414, 690 (2001); *Physics World* 15, № 4, 46 (2002)

ИЗ ИСТОРИИ ФИЗИКИ

Открытие комбинационного рассеяния света в России и Индии

И.Л. Фабелинский

Кратко излагается история открытия комбинационного рассеяния света (раман-эффекта) в Москве и Калькутте. Московские физики впервые видели линии нового явления 21 февраля 1928 г., а опубликовали результаты 13 июля 1928 г., а индусские физики видели впервые линии нового явления 28 февраля 1928 г., а опубликовали результаты 21 апреля 1928 г. За это открытие Нобелевская премия была присуждена одному Раману. Кратко излагаются условия исследований в России и Индии.

PACS numbers: 01.65. + g, 42.25. – p, 78.30. – j

Содержание

1. Введение (1137).
 2. Экспериментальные исследования в Москве (1138).
 3. Исследование рассеянного света в Калькутте (1140).
 4. После открытия (1141).
- Список литературы (1144).

1. Введение

Небо над нашей землей есть результат рассеяния солнечного света на молекулах газов, составляющих земную атмосферу. Поэтому вопрос о том, кто первый наблюдал явление светорассеяния, теряет смысл. Но кто первый использовал это явление, сказать не так просто. Во всяком случае Лукреций Кар (I в. до н.э.) обратил внимание на свет, рассеянный пылинками в луче солнечного света, и наблюдал движение пылинок, рассеивающих свет.

К объяснению голубого цвета неба причастны такие великие люди, как Леонардо да Винчи (XV в.), Ньютон (XVII в.), Клаузиус (XIX в.). Они пытались объяснить голубой цвет неба, однако их попытки оказались тщетными.

Только после первых лабораторных опытов Тиндаля (1869 г.) и теории лорда Рэлея (1899 г.) были правильно установлены закономерности, ведущие к светорассеянию, и правильно объяснена голубизна неба.

Еще одной принципиальной трудностью, требующей адекватного преодоления, была критическая опалесценция. Многочисленные попытки объяснить ее успеха не имели, и только Смолуховский (1908 г.) нашел правильное объяснение этому удивительному явлению. Он

установил, что в критической области при фазовых переходах резко возрастают флуктуации плотности, что ведет к сильному росту интенсивности светорассеяния.

Двумя годами позже (1910 г.) Эйнштейн показал, как рассчитывать флуктуации термодинамических величин, и вычислил интенсивность света, рассеянного вследствие флуктуаций не слишком близко к критической точке.

Орнштейн и Цернике внесли поправку в формулу Эйнштейна на случай, когда интенсивность рассеянного света соответствует области, близкой к критической точке.

Таким образом, теория рассеяния света вследствие флуктуаций уже в первой четверти XX в. была развита с достаточной полнотой.

Полученные теоретические результаты с успехом применялись для описания наблюдаемых явлений, определения числа Авогадро при рассеянии света в газах и для других исследований.

Изучением рассеянного света занимались во многих странах мира. Достоверно известно, что изучением света, рассеянного в различных средах, занимались в России, Франции, Индии, Соединенных Штатах Америки (США), Германии.

В конце первой трети XX в. в потоке рассеянного света стали искать свет, частота которого отлична от частоты света, возбуждающего рассеяние. Насколько нам известно, такие работы велись в Индии Ч.В. Раманом и К.С. Кришнаном, в России Г.С. Ландсбергом и Л.И. Мандельштамом и во Франции Ж. Кабанном и П. Дором и И. Рокаром.

Все три группы физиков искали рассеянный свет измененной частоты вследствие различных физических причин. Две из трех групп нашли не то, что искали. Но их исследования были плодотворны, средства исследования достаточны, чтобы открыть комбинационное рассеяние света.

В феврале текущего 2003 г. исполнилось 75 лет со времени открытия комбинационного рассеяния света (раман-эффекта) — одного из самых значительных оптических и спектральных явлений, обогативших многие области наших знаний, поднявших на новый более

И.Л. Фабелинский. Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Ленинский просп. 53, Российская Федерация
Тел. (095) 135-24-11. Факс (095) 938-22-51
E-mail: fabelins@sci.lpi.msk.su

Статья поступила 4 апреля 2003 г.,
после доработки 7 апреля 2003 г.

высокий уровень физическую и химическую науки [1] и не только их.

Экспериментальные и теоретические исследования насчитывают многие тысячи работ. Написаны многочисленные многотомные монографии (см., например, [2–5]), много сказано в печати и об истории открытия комбинационного рассеяния, поэтому повторения неизбежны, что в некоторой степени может быть оправдано не только значительностью открытия, но и неизбежной сменой читателей и появлением новых фактов.

Бывает, что длительное время некоторое явление или свойство, существенное для наших знаний и для нашей жизни, "дремлет" в неизвестности, а в какой-то момент вдруг становится предметом исследования сразу двух или даже нескольких групп исследователей.

Самые крупные открытия в физике были сделаны случайно, некоторые открытия были предсказаны теоретически.

Комбинационное рассеяние света принадлежит к числу редких явлений, как мы теперь понимаем, открытие которого сделано случайно, но в то же время было предсказано. Как это могло случиться, будет ясно из дальнейшего, но этот предмет заслуживает особого анализа и возможно не только физического.

История открытия комбинационного рассеяния света была описана во многих работах. Мы ограничимся здесь только ссылкой на недавние работы на эту тему [6–11].

2. Экспериментальные исследования в Москве

В Москве исследовать рассеянный свет, по-видимому, начали позднее, чем в Индии, Франции и других странах. Только в 1925 г. на физическом факультете МГУ начинается такая работа.

Часть московских физиков обратилась к Л.И. Мандельштаму [12], работавшему тогда в Ленинграде (Санкт-Петербург) и хорошо известному своими радиофизическими и оптическими работами, с предложением переехать в Москву и занять здесь кафедру теоретической физики.

Л.И. Мандельштам занял кафедру в 1925 г. и сформулировал в качестве первой экспериментальной задачи обнаружение тонкой структуры линии Рэлея, обусловленной модуляцией линии рассеянного света тепловыми дебаевскими волнами [13].

Экспериментально этой работой занялись Л.И. Мандельштам и Г.С. Ландсберг. Исследование было решено выполнять на совершенном кристалле твердого тела. Лучшее, что можно было тогда выбрать — это монокристалл кварца. Но и его найти было не так просто. Как Ландсберг вышел из этого положения я уже писал [6, 14]. Укажу здесь только то, что образцы монокристалла кварца отыскивались в комиссионных магазинах. Но дело было не только в трудностях отыскания подходящего образца, гораздо хуже дело обстояло с имеющимися тогда работами по изучению молекулярного рассеяния в твердом теле.

Была единственная работа Стретта (сына лорда Рэлея), который исследовал рассеяние света в кварце [15] и пришел к заключению, что он не наблюдал рассеянный свет молекулярного происхождения, а наблюдал свет, рассеянный на посторонних включениях и несовершенствах кристалла — то, что принято назы-

вать фальшивым светом. Между тем Раман [16] в короткой заметке в *Nature* утверждает, что Стретт наблюдал молекулярное рассеяние света, а не фальшивый свет.

В том, что в кварце должно быть молекулярное рассеяние света, никто не сомневался. Вопрос был в том, можно ли его в реальном кристалле изучать. Не будет ли оно маскировано фальшивым светом. Отысканием подходящего монокристалла кварца и выяснением, можно ли в нем найти место, откуда исходит молекулярно рассеянный свет в количестве, необходимом для исследования, занялся Г.С. Ландсберг.

Все, что делал Ландсберг в этой непростой работе, было чрезвычайно успешным. Он нашел подходящие образцы, обнаружил в них молекулярное рассеяние света и нашел критерий, позволяющий отделить свет молекулярного рассеяния от фальшивого света.

Результаты своих работ Ландсберг публикует в самом популярном физическом журнале [17]. Таким образом, уже в 1927 г. Ландсберг и Мандельштам приступают к решению задачи, сформулированной Мандельштамом. О трудностях решения этой задачи, разумеется, они знали заранее. Трудность, прежде всего, состояла в том, что необходимо было наблюдать малое изменение частоты света. Как это было рассчитано Мандельштамом [18] и Бриллюэном [19], изменение частоты рассеянного света должно определяться из соотношения

$$\Delta\Omega = \pm 2n\omega \frac{V}{c} \sin \frac{\theta}{2}. \quad (1)$$

Здесь n , ω , V , c , θ — показатель преломления света, частота света, скорость звука, скорость света и угол рассеяния, соответственно.

Поскольку при $\theta = 90^\circ$ $2n \sin(\theta/2) \cong 2$, отношение $V/c \sim 10^{-5}$ и, следовательно, сдвиг частоты $\Delta\Omega \sim 10^{-5}\omega$, или, если говорить о возможном изменении длины волны света, то для зеленого света можно ожидать изменения длины волны $\Delta\lambda \cong 0,3 \text{ \AA}$.

Это Мандельштам и Ландсберг прекрасно знали. Знали они и то, что для наблюдения дублета, вызванного модуляцией рассеянного света упругими тепловыми волнами, нужно обладать весьма совершенным интерференционным или дифракционным прибором. В оптической лаборатории физического факультета Московского государственного университета, где осуществлялась работа Ландсберга и Мандельштама, в то время не было достаточно оптической аппаратуры для решения поставленной задачи.

Работа была начата с того, что свет молекулярного рассеяния в кристаллах анализировался спектрографом "Fuss B". То, что было обнаружено, оказалось необычным. Помимо линии несмещенной частоты в спектре они наблюдали дополнительные линии, которые называли "бликами", и искали способ борьбы с этими "бликами".

В этих работах для возбуждения рассеянного света применялась линия ртутного спектра $\lambda = 4358,3 \text{ \AA}$ и $\lambda = 2536,5 \text{ \AA}$.

Работы Г.С. Ландсберга и Л.И. Мандельштама, касались ли они измерений, наблюдений или их истолкования, отличались особенной основательностью. За их работы, выполненные в течение всей жизни, им не приходилось брать обратно или даже уточнять свои

результаты. Если они наблюдали не то, что искали, то это четко осознавалось и находило адекватное объяснение. Примером может служить открытие комбинационного рассеяния света.

В опытах Ландсберга и Манделъштама, о которых здесь идет речь, комбинационное рассеяние света было обнаружено случайно. Вот что написано в первых строчках сообщения в *Naturwissenschaften* [20]. "При исследовании молекулярного рассеяния света в твердых телах, предпринятом 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".

Таким образом, в первом же сообщении, написанном 6 мая и появившемся в журнале 13 июля 1928 г., авторам было ясно, что ("**мы нашли новое явление**") они наблюдают совершенно новое явление, представляющее интерес. Необычно большое внимание было уделено совершенствованию установки, чтобы со всей убедительностью доказать, что они действительно наблюдают новое явление.

В первом сообщении говорилось, что авторы не будут давать полного теоретического описания, но уже было сказано, что появление новых линий (спутников) определяется взаимодействием света с инфракрасными колебаниями молекул, что и есть общее, но совершенно верное указание на природу нового явления. В этой же заметке приведены спектрограмма и таблица наблюдаемых смещений линий комбинационного рассеяния и сравнение этих величин с вычисленными величинами инфракрасных колебаний кварца. Совпадение этих величин было полным. Несомненно, Ландсберг и Манделъштам к моменту публикации своей первой заметки имели больше сведений, чем опубликовано, и совершенно четкий план дальнейших исследований.

Еще в 1928 г. датированная 9 июня в журнале *Zeitschrift für Physik* была опубликована статья Ландсберга и Манделъштама [22] под названием "О рассеянии света в кристаллах". Это уже была основательная и подробная работа с исчерпывающим объяснением и с указанием на теоретические работы, в которых содержалось предсказание того, что наблюдалось в опытах Ландсберга и Манделъштама. Но, к сожалению, приступая к эксперименту, они не знали ни работы А. Смекаля [23], ни работы Крамерса и Гейзенберга [24].

Чтобы подтвердить абсолютную надежность их результатов, лучше всего аргументировать их собственными словами.

Описание установки, на которой велась эта замечательная работа, дано ими в следующих словах [22, 25]. "Уже первые спектрограммы света, рассеянного кристаллом кварца, сделанные при сравнительно коротких экспозициях (примерно до 15 час), обнаружили явление: рядом с ртутными линиями в рассеянном свете появились новые линии, причем каждая интенсивная основная линия сопровождалась спутниками.

То обстоятельство, что это же явление точно повторялось с другим кристаллом кварца, а также не подлежащая сомнению закономерность в распределении новых линий, сделали совершенно невероятным предположе-

ние, что дело сводится к появлению ложных линий, вызванных непредвиденными отражениями. Несмотря на это, мы считали необходимым проверить эту возможность контрольными опытами. Решающим был для нас следующий опыт. Как известно, резонансная линия 2536,5 Å может быть легко поглощена несветящимися ртутными парами. Между рассеивающим кристаллом и щелью спектрографа помещался эвакуированный кварцевый сосуд с ртутными парами, подогревавшийся электрической печкой. Подходящим выбором силы тока в лампе и соответствующей регулировкой температуры пара можно достичь полного поглощения линии 2536,5 Å. Она исчезает из спектрограммы, принадлежащие же ей спутники остаются неизменными. Таким образом, им действительно соответствует другая длина волны.

На первых спектрограммах каждая ртутная линия, если она была достаточно интенсивной, появлялась в сопровождении двух спутников, сдвинутых в красную сторону. Интенсивность дальнего отстоящего более сильного спутника составляла в среднем, по грубой оценке, примерно 30% от интенсивности основной линии".

Далее сказано следующее: "Последние спектрограммы для кварца были получены при времени экспозиции около 100 час с узкой (около 1/20 мм) щелью. На них обнаруживается 72 новые (т.е. не содержащиеся в ртутном спектре) линии, которые без труда могут быть все подразделены на пять систем, так что внутри каждой системы разность частоты спутника и основной линии постоянна по абсолютной величине".

На рисунке 1 представлен спектр комбинационного рассеяния света в исландском шпате и спектр сравнения, а на рис. 2 — спектр комбинационного рассеяния света в кварце и спектр сравнения.

На основании приведенных экспериментальных исследований Ландсберга и Манделъштама на кристал-

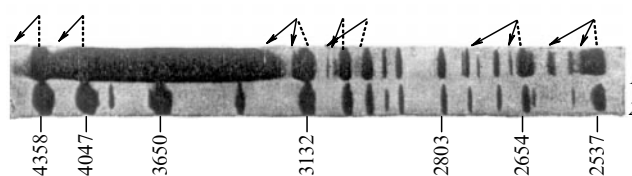


Рис. 1. Спектр света, рассеянного в исландском шпате (двукратное увеличение): 1 — спектр рассеянного света, снятый при 20 °С (экспозиция 40 ч), 2 — спектр сравнения.

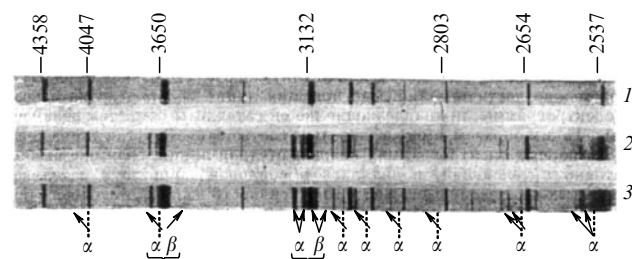


Рис. 2. Спектр света, рассеянного в кварце (двукратное увеличение): 1 — спектр сравнения; 2, 3 — спектры рассеянного света, снятые при 20 °С и 220 °С (экспозиция 105 ч); α — красные спутники; β — фиолетовые спутники.

лах кварца и исландского шпата и их теоретического описания можно сделать вывод: Ландсберг и Мандельштам впервые 21 февраля 1928 г. открыли новое явление — комбинационное рассеяние света, правильно поняли природу нового явления [20–22] и выполнили обширную работу с указанием на теоретические исследования [22] этой принципиально значимой проблемы. Открытие оказалось плодотворным.

Как указывалось выше, первое наблюдение нового явления Ландсбергом и Мандельштамом было сделано 21, а затем сразу 23–24 февраля 1928 г., а опубликовано в *Naturwissenschaften* только 13 июля 1928 г. Между наблюдением и выходом из печати сообщения о наблюдении прошло много времени. Возникает естественный вопрос — почему между первым наблюдением нового явления и датой отправки работы в печать (6 мая 1928 г.) проходит такой долгий срок — два с третью месяца. Ответ на этот вопрос есть, но он, к сожалению, не имеет отношения к науке, хотя и влияет на нее.

Дело в том, что в это время власти не только арестовали родственника Л.И. Мандельштама Л.И. Гуревича, но успели приговорить его к смертной казни. Вся работа была приостановлена и Л.И. Мандельштам занялся судьбой своего родственника. Действуя энергично, удалось смертный приговор Л.И. Гуревичу заменить ссылкой в Вятку. Жизнь была спасена, но время ушло. Подробности об этом эпизоде можно найти в уже упомянутом интересном очерке Е.Л. Фейнберга [12].

Работа и публикации были продолжены и их научная ценность ничуть не уменьшилась от того, что публикация несколько задержалась.

Оценка значимости независимых научных исследований должна быть иной, чем оценка спортивного забега.

3. Исследование рассеянного света в Калькутте

В Москве Г.С. Ландсберг и Л.И. Мандельштам искали в свете, рассеянном в кристаллах кварца и исландского шпата, свет измененной частоты вследствие модуляции рассеянного света тепловыми упругими волнами.

За много тысяч километров от Москвы, совершенно независимо от москвичей, в индийском городе Калькутта Ч.В. Раман и К.С. Кришнан искали в рассеянном в жидкостях свете свет измененной частоты вследствие оптического аналога эффекта Комптона.

Все это происходило в начале 1928 г. Раман [26] говорит: "Размышляя над явлением, описанным Раманатаном и Кришнаном, как "слабая флюоресценция", тогда я подумал, что здесь мы имеем дело с совершенно другим типом вторичного излучения, которое принимается за флюоресценцию". И далее Раман [26] формулирует свою гипотезу изменения частоты света, рассеянного в жидкости, следующим образом: "В начале этого года мощный стимул к дальнейшему исследованию у меня возник, когда у меня зародилась мысль, что этот эффект был некоторым видом оптического аналога рассеяния рентгеновских лучей, открытых профессором Комптоном, за которое он недавно получил Нобелевскую премию по физике. Я немедленно предпринял экспериментальную перепроверку явления в сотрудничестве с мистером Кришнаном". Следовательно, Раман и Кришнан [26] искали рассеянный свет измененной

длины волны вследствие оптического аналога эффекта Комптона¹.

Первая попытка обнаружения света измененной длины волны была предпринята на светосильной установке. Интенсивный пучок солнечного света направлялся в сосуд с жидкостью или газом. Наблюдение рассеянного света выполнялось визуально, а для обнаружения света измененной длины волны применялся метод скрещенных светофильтров.

Раман и Кришнан [27] утверждают, что сквозь скрещенные светофильтры они наблюдают свет, но, разумеется, нет и речи о дополнительных линиях комбинационного рассеяния, поскольку возбуждение рассеяния осуществлялось сплошным солнечным светом.

Однако авторы приписывают то, что они видят сквозь скрещенные светофильтры, "новому типу вторичного излучения". Из-за малой интенсивности и поляризации наблюдаемого света они не считают это светом флюоресценции. Заметка в *Nature* озаглавлена "Новый тип вторичного излучения".

В следующей публикации Рамана и Кришнана [28] для возбуждения рассеянного света применена ртутная дуга — линия ртутного спектра $\lambda = 4358 \text{ \AA}$. На этом спектре рассеянного света можно видеть сателлиты комбинационного рассеяния света. Статья озаглавлена: "Оптический аналог комптон-эффекта". Авторы полагают (хотя и не твердо), что они наблюдали оптический аналог комптон-эффекта. Проведя опыты с 60-ю жидкостями, они пришли к убеждению (не твердо), что положения смещенных линий не зависят от вещества. Имеется в статье и сравнение с инфракрасными частотами молекул.

Третье письмо Рамана и Кришнана [29] в *Nature* озаглавлено "Отрицательное поглощение излучения". В самом начале этого письма, насколько его можно понять, говорится, что антистоксовы сателлиты — линии комбинационного рассеяния света есть результат взаимодействия света с возбужденными молекулами, обусловленный отрицательным поглощением, предсказанным Эйнштейном при выводе формулы Планка, и которое лежит в основе принципа работы лазера.

Удивительным образом Раман и Кришнан воспринимали свои наблюдения линий комбинационного рассеяния. То они полагали, что наблюдают результат оптического аналога эффекта Комптона, то, наблюдая антистоксовы сателлиты, считали, что эти линии своим происхождением обязаны отрицательному поглощению радиации, предсказанному Эйнштейном.

Между тем, оба эти эффекта не имеют никакого отношения к явлению комбинационного рассеяния, которое они наблюдали, начиная с исследований [28]. В предшествующей работе [27] возбуждение рассеяния проводилось сплошным спектром солнечного света, и велось визуальное наблюдение, поэтому вообще трудно сказать, свет какого происхождения они видели.

¹ Отметим, что наблюдать оптический аналог эффекта Комптона вряд ли возможно для видимого света. Энергия рентгеновского кванта много больше энергии связи электрона в легких атомах. Поэтому рентгеновские лучи фактически рассеиваются на свободных электронах. Квантовая теория дает изменение длины волны $\Delta\lambda = 2d \sin(\theta/2)$, $d = h/(m_0c)$, где h — постоянная Планка, m_0 — масса покоя электрона, d — универсальная длина, одинаковая для всех веществ, а $\Delta\lambda$ зависит только от угла рассеяния θ и массы частицы m . Для электрона $\Delta\lambda = 2,4 \times 10^{-10} \text{ см}$, для протона $\Delta\lambda = 1,3 \times 10^{-13} \text{ см}$.

Публикации Рамана и Кришнана производят странное впечатление. То сдвиги линий комбинационного рассеяния сопоставляются с инфракрасными колебаниями молекул, что позволяет думать, что авторы на верном пути, а то в заголовках своих сообщений пишут "Оптический аналог комптон-эффекта" или "Отрицательное поглощение излучения". Эти заголовки указывают на непонимание природы наблюдаемого явления.

4. После открытия

Само наблюдаемое явление в обеих группах физиков производило сильное впечатление, на физиков-спектроскопистов особенно.

Действительно, было чему удивляться. В прозрачную среду — кристалл или жидкость вступает свет определенной частоты ν , в рассеянном свете появляется свет смещенной частоты $\nu \pm \Delta\nu$. Причем $\Delta\nu$ так велико, что в спектре на примитивном спектрографе четко видны дополнительные линии — стоксова частота $\nu - \Delta\nu$ и антистоксова — $\nu + \Delta\nu$.

В 1928 г. появление в физической литературе описания такого явления произвело сильное впечатление, и все, кто занимался спектроскопическими задачами, в особенности в рассеянном свете и флуоресценцией, переключились на изучение нового очень впечатляющего явления — комбинационного рассеяния света.

Если принять точку зрения Ландсберга и Мандельштама, то тонкая структура линии Рэлея [30] возникает в результате модуляции рассеянного света акустической или дебаевской ветвью частот. Комбинационное же рассеяние света возникает в результате модуляции рассеянного света оптической или борновской ветвью частот.

Отношение к предмету исследования у Ландсберга и Мандельштама и у Рамана и Кришнана было совершенно различным. Отчасти об этом уже было сказано раньше [6, 7]. Отметим сейчас только, что для Ландсберга и Мандельштама предмет их исследований был источником новых сведений о природе явления и неторопливых размышлений о ней и публикаций, когда все или почти все было на своем месте.

Манера исследований и публикаций своих результатов у Рамана и Кришнана совершенно иная, чем у Ландсберга и Мандельштама.

Раман [6, 7, 14] сам говорит, а его ученик и сотрудник Бхагавантам [26, 31] подтверждает, что когда Раман работал в Калькутте и в первый раз увидел линии комбинационного рассеяния света 28 февраля 1928 г., сообщение об этом он сумел опубликовать в одной из ежедневных газет уже на следующий день 29 февраля 1928 г.

Раман проявил проворство, завидное для корреспондента — охотника за сенсациями. Затем, как уже было указано, пошли сообщения о результатах эксперимента в журнал *Nature*.

Когда приходилось писать об обстоятельствах работы Рамана и Кришнана и Ландсберга и Мандельштама, то мы знали об этих последних, но почти ничего не знали о Рамане и Кришнана и их личном отношении к работе.

С появлением интересной статьи Р. Сингха и Ф. Рисса [10] наши знания о характере самих исследователей стали богаче. В частности, приводится высказывание сотруд-

ника Рамана, когда этот последний работал в Калькутте: "Раман предпочитал быстро публиковать, но он был очень требовательным к составлению и редактированию научной статьи... Часто оказывалось слишком поздно, чтобы отправить статью к издателю обычным образом. Тогда он брал такси, мчался на главный почтамт, платил штраф и добивался отправки статьи вовремя". Далее в [10] приводится такой эпизод: "Если дело идет об особом случае статьи, относящейся к открытию, то здесь он проявлял особое внимание. Например, 16 марта 1928 года он вручил текст речи в Южную Индийскую научную ассоциацию в Бангалоре и эта лекция, названная "Новое излучение" ... была написана немедленно по его возвращению в Калькутту и была напечатана вечером того же дня благодаря любезности Университетского издательства в Калькутте ... Тысячи препринтов этой уникальной статьи были отправлены в тот же день ученым во всем мире. *Ind. J. of Phys.* был основан в 1927 г. и недостаточно распространен в 1928 году".

"Чтобы максимально рекламировать свое открытие Раман 2000 препринтов своей исторической статьи, после публикации в *Ind. J. of Phys.*, послал всем крупным физикам, включая тех, кто работает в области рассеяния света во Франции, Германии, России, Канаде и США, и в институты во всем мире, чтобы закрепить приоритет Рамана в сделанном открытии". Все это поведение Рамана по наблюдениям его сотрудников относится к периоду, когда он (Раман) еще не знал, что Ландсберг и Мандельштам сделали точно такое же открытие и в одно и то же время. (Как выяснилось потом, даже на неделю раньше они видели само явление комбинационного рассеяния света.)

Далее Сингх и Рисс [10] пишут: "После публикации своих результатов российскими физиками Рамана стали беспокоить вопросы приоритета". Спасение пришло из Германии в виде статьи немецкого ученого П. Прингсхайма, который был специалистом в областях флуоресценции, люминесценции и рассеяния света. Он повторил эксперимент Рамана, подтвердил его результаты и ввел термин "Raman effect". После того, как эта работа была опубликована, Раман был уверен, что вопрос решен в его пользу. Один из сотрудников Рамана сказал: "Он (Раман) сказал нам, что обсуждение вопроса о приоритете открытия улажено, поскольку эффект назван только одним его именем".

Сказанное выше не оставляет сомнения, что Раман верил в быструю публикацию, между тем, как россияне были более медлительные. Закон — "кто первый пришел, тот первый обслуживается" (*first come first served*) был и остается основой исследования. Раман очень хорошо это знал. Но не только это, он знал, как бороться за приоритет.

Здесь уже много сказано о рекламной деятельности Рамана, но это далеко не все. В дальнейшем мы еще приведем некоторые эпизоды поведения Рамана, неприличные для нас.

Выше уже упоминалось о житейских сложностях, сопровождавших экспериментальное исследование спектра рассеянного света в кварце и исландском шпате Г.С. Ландсберга и Л.И. Мандельштама. Когда, наконец, все было позади, тогда все необходимые материалы об открытии комбинационного рассеяния света были получены и результаты опубликованы [20–22].

Никакой рекламной шумихи вокруг сделанного открытия не было и быть не могло, поскольку речь шла о поведении интеллигентных людей, увлеченно работающих физиков.

Л.И. Мандельштам говорит: "Г.С. Ландсберг сделал доклад по нашей совместной работе "О новом явлении диффузии света" на оптическом Colloquium'e при Институте физики наркомздрава 27 апреля 1928 г." Насколько нам известно, это было первое публичное сообщение о открытии Ландсбергом и Мандельштамом комбинационного рассеяния света. Это было обычное сообщение коллегам о своей работе.

Работа Г.С. Ландсберга и Л.И. Мандельштама была представлена более широкому кругу физиков, когда она была доложена на VI съезде ассоциации русских физиков. Съезд был многолюдным — на нем присутствовало около 400 человек, среди них 21 иностранный ученый. Съезд начался в Москве 5 августа 1928 г., а затем участники поехали в Нижний Новгород, и далее на пароходе по Волге до Саратова. Среди иностранных гостей были Борн, Бриллюэн, Дарвин, Дебай, Дирак, Поль, Прингсгейм, Ф. Франк, Шелл и другие. Съезд окончился 15 августа 1928 г.

После возвращения домой иностранные участники VI съезда написали восторженные отзывы о своих путешествиях.

Мы приведем только краткие выдержки из заметок М. Борна и Ч. Дарвина об их впечатлениях от доклада Г.С. Ландсберга и Л.И. Мандельштама. Борн [34] писал: "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, охватившей теперь весь мир".

Свое впечатление о VI съезде ассоциации российских физиков Дарвин [35] касательно комбинационного рассеяния света опубликовал в *Nature*: "По-видимому, наиболее интересные работы — проф. Иоффе об отражении электронов, включая неудачную попытку обнаружить поляризацию, и работа профессоров Мандельштама и Ландсберга. Эти последние рассказали, как они независимо открыли то же, что и Раман — изменение частоты при рассеянии света".

В обеих заметках — Борна [34] и Дарвина [35] дается объективная и совершенно правильная оценка открытия Ландсбергом и Мандельштамом того же самого явления, которое обнаружили Раман и Кришнан.

Судя по тому, как развивались события дальше, можно думать, что утверждения Борна [34] и Дарвина [35] не понравились Раману и он публикует в *Nature* письмо [36] с целью приписать все достижения в изучении рассеянного света и люминесценции себе и своим сотрудникам, а главное убедить Дарвина и других читателей, что российские физики ничего оригинального не сделали. Все это для утверждения своего приоритета.

В письме сообщается, что обнаружение в рассеянном свете света измененной длины волны, было открыто в 1923 г. в Калькутте. Из сказанного там ясно, что речь идет о стоксовой люминесценции.

Сделанное в письме утверждение вызывает недоумение, поскольку люминесценция обнаружена не в 1923 г. в Калькутте, а, как утверждает Вавилов [37], 400 лет тому назад. Этим еще Галилей занимался.

По-видимому, заметка Рамана [36] написана ради ее последнего абзаца, в котором есть утверждение: "Русские физики, на чьи наблюдения эффекта в кварце ссылается проф. Дарвин, сделали свое первое сообщение об этом предмете после публикации заметки в *Nature* от 31 марта и 21 апреля. Их статья появилась в печати после шестнадцати других публикаций об этом эффекте разными авторами в научной периодике".

Работа Рамана и Кришнана [29], в которой наблюдались линии комбинационного рассеяния света, вышла из печати в журнале *Nature* 21 апреля 1928 г.

Ландсберг и Мандельштам [20] совершенно независимо от Рамана и Кришнана наблюдали линии комбинационного рассеяния света, и результаты этой работы опубликованы в журнале *Naturwissenschaften* 13 июля 1928 г. Между этими датами 83 дня (неполных три месяца).

Раман [36] сообщал Дарвину [35], что между публикацией его (Рамана) статьи и выходом из печати работы Ландсберга и Мандельштама [20] "появилось уже шестнадцать публикаций, посвященных этому эффекту и принадлежащих разным авторам". Это означало, по его мнению, что работа [20] не самостоятельна. Проще говоря, Ландсберга и Мандельштама обвинили в плагиате.

В такой же манере написана большая библиографическая статья Ганесана [38], где приведены ссылки на 160 публикаций и иногда их краткая аннотация. По тематике все 160 работ касаются комбинационного рассеяния света и выполнены до августа 1929 г. Первые 16 работ — это те работы, о которых пишет Раман [36].

Если работа возникла в результате использования того, что теперь чаще называют раман-эффектом, то библиография содержит указание "Refer to the Raman effect". Это означает, что кроме работ Рамана ничего оригинального и нет.

В библиографии работ [38] под № 16 и 17 даны публикации Ландсберга и Мандельштама, также помеченные "Refer to the Raman effect". Это означает, что оригинальной работе Ландсберга и Мандельштама можно приписать авторство Рамана и Кришнана. Работы сделаны независимо друг от друга, хотя, как выяснилось позже, они исследовали одно и то же физическое явление.

В упомянутой библиографии [38] под № 30 приведена работа Ландсберга и Мандельштама [22]. В аннотации № 30 уже не говорится, что она связана с Раманом, но и не говорится, что ее авторы видели сателлиты раньше Рамана и Кришнана, а главное нет даже упоминания, что она сделана совершенно независимо от Рамана и Кришнана.

Представляло интерес выяснить, о каких работах "разных авторов" идет речь, ведь у Рамана в [36] библиографии нет. Оказалось, согласно [38], из 16 работ 6 работ принадлежат индусским авторам — Раману и Кришнану, 9 работ — французским физикам² и одна № 16 — Ландсбергу и Мандельштаму.

² Номер слева соответствует номеру, под которым работа значится в [38]:

4. Rocard Y *Comptes Rendus (CR)* **186** 1107 (1928)

Французские физики понимали, что должно существовать комбинационное рассеяние света и именно это явление они искали. Однако они опасались, что большое межмолекулярное взаимодействие мешает им наблюдать дискретную смещенную линию, поэтому они изучали рассеяния в газе.

Ирония судьбы состоит в том, что французские физики искали комбинационное рассеяние света и не нашли ничего. Разумеется, они знали, что интенсивность рассеянного в газах света мала, но они не знали, что она так мала. Им просто не хватило интенсивности рассеянного света, чтобы зарегистрировать эффект.

Их коллеги в Индии и в России нашли комбинационное рассеяние света, хотя искали совсем иное.

Как только Раман и Кришнан [28] опубликовали заметку под заголовком "Оптический аналог комптон-эффекта", французские физики сразу поняли, что на самом деле наблюдали Раман и Кришнан и, не теряя времени, приступили к работе. Работы были подготовлены и психологически, и экспериментально. Таким образом, за короткий срок было выполнено 9 работ, правда, среди них были работы теоретические, разъясняющие природу явления.

Подчеркнем еще раз, что Ландсберг и Мандельштам в Москве увидели явление комбинационного рассеяния света раньше (на несколько дней, но раньше), чем Раман и Кришнан в Калькутте. Это обстоятельство дает основание считать, что открытие комбинационного рассеяния света принадлежит Ландсбергу и Мандельштаму.

Раман и Кришнан наблюдали то же явление, что Ландсберг и Мандельштам, но наблюдали позже, а опубликовали результаты наблюдения раньше на не полных три месяца. Срок публикации научного открытия не имеет существенного значения. Первично открытие, а публикация вторична, а открытие в рассматриваемом случае — это его наблюдение. Было достаточно времени, чтобы оценить достижения Ландсберга и Мандельштама, Рамана и Кришнана, когда шла речь о присуждении Нобелевской премии в декабре 1930 г. По нашему мнению, премии заслуживали Ландсберг и Мандельштам и Раман (вопрос о роли Кришнана в этой работе для меня остается открытым). Тот факт, что Нобелевскую премию по физике получил в 1930 г. один Раман, есть ошибка Нобелевского комитета. Безусловно, это ошибка Нобелевского комитета, но не только его одного. Прежде всего, это вина соотечественников, которые имели право номинации и не сделали это. Есть также вина иностранных коллег. Многие иностранные коллеги знали, что заслуги Ландсберга и Мандельштама

в открытии комбинационного рассеяния света не меньше, чем у Рамана, но не номинировали их.

Для примера приведу оценку открытия Ландсберга и Мандельштама Резерфордом [40], тогда Главой Английского Королевского Общества: "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 интенсивными источниками света, чтобы выявить относительно слабые новые линии. Изучение результатов показало, что изменение частот спектральных линий зависит от характеристик частот молекулы, связанных с ее колебательным состоянием".

Из сказанного следует, что Резерфорду ясна не только физическая сущность открытого явления, но и обстоятельство эксперимента, а также, что Раман, Ландсберг и Мандельштам открыли одно и то же явление независимо друг от друга.

Но когда нужно было номинировать на Нобелевскую премию, Резерфорд выдвинул одного только Рамана. Почему?

Хвольсон, например, поступил иначе, он номинировал Ландсберга и Мандельштама и Рамана.

Сингх и Рисс [10] справедливо отмечают, что личное общение с иностранными коллегами играет большую роль во всех отношениях и особенно в тех случаях, когда необходимо поддержать известного человека, достойного, в частности, высокой награды.

Общение с иностранными коллегами у Ландсберга и Мандельштама было затруднительней, чем у Рамана. Впрочем, уверен, что и характер общения у Рамана и у Ландсберга и Мандельштама с коллегами совершенно различные.

Между тем, Раман очень широко пользовался своими связями. Например, в [10] приводится такой пример: даже до открытия Раман бывал официально или не официально приглашаем нанести визит к хорошо известным ученым, таким как Резерфорд (Англия), Бор (Дания) и Милликен (США). Раман знал, что он может получить поддержку от лауреата Нобелевской премии, имеющего право на номинацию. И действительно, Резерфорд и Вильсон написали восторженное выдвижение Рамана на Нобелевскую премию.

Другой впечатляющий пример, приведенный в [10], связан с именем великого Н. Бора, поздравившего Рамана следующими словами: "Я рад возможности, выразить Вам самые сердечные поздравления по поводу Вашего великого открытия нового излучения, которое значительно расширит наше знание в области оптики и атомной физики". Очень лестно услышать такие слова по поводу такого открытия. Эти же слова можно отнести к Ландсбергу и Мандельштаму, сделавших то же самое открытие независимо от своих индусских коллег и даже несколько раньше их.

Как уже было сказано выше, Нобелевскую премию по физике за 1930 г. получил только один Раман. Его выдвинули десять известных физиков. Вот их имена: Е. Блох, Н. Бор, Л. де Бройль, М. де Бройль, О. Хвольсон, Ж. Перрен, Р. Пфейффер, Э. Резерфорд, Ж. Штарк, Ч.Т.Р. Вильсон.

5. Cabannes J *CR* **186** 1201 (1928)
7. Cabannes J, Daure P *CR* **186** 1533 (1928)
8. Cotton A *CR* **186** 1475 (1928)
10. Bogros A, Rocard Y *CR* **186** 1712 (1928)
11. Cabannes J *CR* **186** 1714 (1928)
12. Daure P *CR* **186** 1833 (1928)
13. Fabry C H *J. de Phys.* **9** 92 (1928)
14. Rocard Y *J. de Phys.* **9** 104 (1928)

Под №№ 4, 5, 7, 8, 10, 11 работы, посвященные обсуждению природы нового явления, № 12 — получены спектры органических жидкостей и растворов, №№ 13 и 14 — сообщения об устных выступлениях (содержание не указано).

В числе "других авторов" отмечена работа № 16 Ландсберга и Мандельштама — единственная оригинальная работа, сделанная независимо от индусских и французских физиков.

Л.И. Мандельштам выдвинули О.Д. Хвольсон и Н.Д. Папалекси, а Г.С. Ландсберга — только О.Д. Хвольсон.

Полагаю, целесообразно воспроизвести рассказ Бхагавантама [31] о том, как Раман встретил весть о присуждении ему Нобелевской премии. Бхагавантам говорит о Рамане: "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, 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 кроватку с другими иностранцами". Такие черты, как излишняя эмоциональность³, 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".

В руках Нобелевского комитета были все необходимые материалы, чтобы сделать вывод о том, что индусские и российские физики сделали одно и то же замечательное открытие. Не было большого количества номинированных [11].

Не хотелось бы думать, что Нобелевский комитет оценивает не открытие, а номинаторов.

Ошибочно присуждать самую престижную премию одному и не присуждать ее за то же открытие другому. Но премия, даже самая престижная, — это еще не наука.

Несомненно, открытие Г.С. Ландсберга и Л.И. Мандельштама и его четкое понимание остаются в науке.

Список литературы

- Борн М, Вольф Э *Оптика* (Харьков–Киев: Гос. науч.-тех. издат. Украина, 1937)
- Кольбрауш К *Спектры комбинационного рассеяния* (М.: ИЛ, 1952)
- В 1957 г. Раман приезжал в Москву за "Ленинской премией за укрепление мира между народами", которой он был удостоен. Заодно он докладывал о своей теории твердого тела на семинаре П.Л. Капицы в Институте физических проблем. Я был на этом семинаре. Через 15–20 минут после начала доклада, сидевший в первом ряду Л.Д. Ландау сделал краткую реплику. Докладчику видно нечего было сказать в ответ и он начал кричать, топая ногами, выкрикивать оскорбления Ландау, размахивать руками и нести вздор. Л.Д. Ландау встал и вышел из зала. Ведущий семинара не проронил ни слова. Такого не приходилось видеть ни до, ни после.
- Герцберг Г *Спектры и строение двухатомных молекул* (М.: ИЛ, 1949)
- Герцберг Г *Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул* (М.: ИЛ, 1949)
- Герцберг Г *Электронные спектры и строение многоатомных молекул* (М.: Мир, 1969)
- Фабелинский И Л "Открытие комбинационного рассеяния света" *УФН* **126** 124 (1978)
- Фабелинский И Л "Комбинационному рассеянию света — 70 лет" *УФН* **168** 1341 (1998)
- Гинзбург В Л "Почему советские ученые не всегда получают заслуженные ими Нобелевские премии" *Вестник РАН* **68** 51 (1998)
- Гинзбург В Л *О науке, о себе и о других* 3-е изд. (М.: Физматлит, 2003)
- Singh R, Riess F "The 1930 Nobel Prize for physics: A close decision?" *Notes Rec. R. Soc. London* **55** (2) 267 (2001)
- Гинзбург В Л, Фабелинский И Л "К истории открытия комбинационного рассеяния света" *Вестник РАН* **73** 215 (2003)
- Фейнберг Е Л "Родоначальник (о Леониде Исааковиче Мандельштаме)" *УФН* **172** 91 (2002)
- Фабелинский И Л *УФН* **170** 93 (2000)
- Фабелинский И Л *К истории открытия комбинационного рассеяния* (М.: Знание, 1982)
- Strutt R J *Proc. R. Soc. London Ser. A* **95** 476 (1919)
- Raman C V *Nature* **109** 42 (1922)
- Landsberg G S *Z. Phys.* **43** 773 (1927)
- Мандельштам Л И *Журн. Русск. физ.-хим. общества Ч. Физ.* **58** 381 (1926)
- Brillouin L *Ann. Phys. (Paris)* **17** 88 (1922)
- Landsberg G S, Mandelstam L I *Naturwissenschaften* **16** 557 (1928)
- Ландсберг Г С, Мандельштам Л И *Журн. Русск. физ.-хим. общества Ч. Физ.* **60** 335 (1928)
- Landsberg G S, Mandelstam L I *Z. Phys.* **50** 769 (1928)
- Smekal A *Naturwissenschaften* **11** 873 (1923)
- Kramers H A, Heisenberg W *Z. Phys.* **31** 681 (1925)
- Ландсберг Г С *Избранные труды* (М.: Изд-во АН СССР, 1958)
- Raman C V "A new radiation" *Ind. J. Phys.* **2** 387 (1928)
- Raman C V, Krishnan K S *Nature* **121** 501 (1928)
- Raman C V, Krishnan K S *Nature* **121** 711 (1928)
- Raman C V, Krishnan K S *Nature* **122** 12 (1928)
- Рытов С М *ЖЭТФ* **58** 2154 (1970)
- Bhagavantam S "The discovery of the Raman effect, reminiscences of sir C.V. Raman", in *Proc. of the Sixth Intern. Conf. on Raman Spectroscopy, Bangalore, India, 4–9 Sept. 1978* Vol. 1 (Eds E D Schmid et al.) (London: Heyden, 1978)
- Ramdas L A, Raman C V *J. Phys. Educ.* **1** 2 (1973)
- Krishnan R S, Shankar R K *J. Raman Spect.* **10** 1 (1981)
- Born M *Naturwissenschaften* **16** 741 (1928)
- Darwin C G *Nature* **122** 630 (1928)
- Raman C V *Nature* **123** 50 (1929)
- Вавилов С И *Несколько слов о книге П. Прингсхейма и М. Фогеля "Люминесценция жидких и твердых тел"* (М.: Госиздат, 1948)
- Ganesan M A *Indian J. Phys.* **4** 281 (1929) (Bibliography of 150 papers on the Raman effect)
- Landsberg G, Mandelstam L *CR Acad. Sci.* **187** 109 (1928)
- Rutherford E *Proc. R. Soc. London Ser. A* **126** 184 (1929)

The discovery of combination scattering of light in Russia and India

I.L. Fabelinskii

P.N. Lebedev Physics Institute, Russian Academy of Sciences,
Leninskiy prosp. 53, 119991 Moscow, Russian Federation
Tel. (7-095) 135-24 11. Fax (7-095) 938-22 51
E-mail: fabelins@sci.lpi.msk.su

The history of the discovery of combination (Raman) scattering of light in Moscow and Calcutta is briefly described. The Moscow physicists observed the lines due to the new effect on February 21, 1928 and published their results on July 13, 1928, whereas for Indian physicists the respective dates are February 28, 1928 and April 21, 1928. Raman was alone to be awarded the Nobel Prize for the discovery. Research conditions in Russia and India are discussed in brief.

PACS numbers: **01.65. + g, 42.25. – p, 78.30. – j**

Bibliography — 40 references

Received 4 April 2003, revised 7 April 2003