

ИЗ ИСТОРИИ ФИЗИКИ

535.375.5(09

**К 50-ЛЕТИЮ ОТКРЫТИЯ КОМБИНАЦИОННОГО
РАССЕЯНИЯ СВЕТА***От редакции*

В этом году исполняется 50 лет со времени открытия явления комбинационного рассеяния света (эффект Рамана). Тысячи работ, посвященных исследованию всех сторон этого фундаментального оптического явления, и огромное количество новых данных о строении и свойствах молекул, кристаллов и жидкостей, полученных с помощью комбинационного рассеяния света, являются лучшим доказательством научного и практического значения открытия этого явления, достойнейшим памятником совершившим его ученым.

Крупные открытия в физике нашего времени редко бывают случайными или внезапными. История поисков и открытия комбинационного рассеяния света дает яркий пример сложных путей, которыми разные ученые шли к достижению конечного результата и к правильному его истолкованию.

В этом номере журнала редакция публикует первые оригинальные научные сообщения Ландсберга, Манделъштама, Рамана, Кришныана об открытом ими в 1928 г. изменении спектрального состава света при его молекулярном рассеянии. В этом выпуске публикуется также статья И. Л. Фабелинского, освещающая не только исторический ход и логику развития спектральных исследований рассеянного света, приведших к открытию комбинационного рассеяния, но содержащая также краткую характеристику сложившейся на их основе важной отрасли современной молекулярной оптики. Часть первых оригинальных научных сообщений помещена непосредственно в тексте статьи И. Л. Фабелинского, другие — публикуются вслед за этой статьей (см. далее, с. 152—164).

Естественно, что ход развития исследований наших отечественных ученых известен нам полнее, чем путь, пройденный их индийскими коллегами, о котором мы можем составить себе представление только по их публикациям. Поэтому работы советских ученых освещены в журнале подробнее, чем труды Рамана и Кришныана. Надо надеяться, что сотрудники последних в своих юбилейных статьях осветят работы индийских физиков полнее, чем это возможно было сделать по одним только их публикациям. Желательно также, чтобы в литературе был детальнее описан путь, которым шли французские исследователи Рокар, Кабани и Дор, работы которых также цитируются в статье И. Л. Фабелинского.

ОТКРЫТИЕ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

И. Л. Фабелинский

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	124
2. Начало теоретических исследований молекулярного рассеяния света . . .	126
3. Первые экспериментальные исследования молекулярного рассеяния света . . .	129
4. Первые наблюдения и первые истолкования нового явления	132
5. Первые отклики на открытие нового явления	142
6. Несколько слов о дальнейшем развитии исследований по комбинационному рассеянию света	146
Цитированная литература	149

1. ВВЕДЕНИЕ

В 1928 г., приблизительно в одно и то же время, комбинационное рассеяние света было открыто отечественными физиками Г. С. Ландсбергом и Л. И. Мандельштамом¹⁻⁵ в Москве и индусскими физиками Ч. В. Раманом и К. С. Кришнаном⁶⁻⁹ в Калькутте. Это было одно из крупных открытий в физике нашего столетия.

Г. С. Ландсберг и Л. И. Мандельштам искали в спектре света, рассеянного кристаллами, новые дискретные спектральные линии, вызванные модуляцией рассеянного света упругими тепловыми волнами, частоты которых лежат на акустической ветви дисперсионной кривой. Нашли они, однако, новые линии, возникшие в результате модуляции рассеянного света более высокими частотами, лежащими на оптической ветви дисперсионной кривой,— 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 физики Рокар, Кабани и Дор¹⁰⁻¹³ еще раньше искали именно комбинационное рассеяние света в газах, но не нашли его. Им тогда не удалось зарегистрировать свет малой интенсивности.

Цель настоящей статьи — рассказать, как развивались исследования в нашей стране, в конечном итоге приведшие к открытию комбинационного рассеяния света.

Работ индусских физиков мы коснемся кратко по данным их публикаций и только в той мере, в какой это необходимо для объективного изложения хода развития исследований на самой ранней стадии в 1928 г.

Следует подчеркнуть, что все три группы, работавшие над исследованием молекулярного рассеяния света в нашей стране, в Индии и во Франции, вели свою работу совершенно независимо друг от друга.

Сущность явления комбинационного рассеяния света состоит в том, что в спектре рассеянного света помимо рэлеевского рассеяния на частоте линий возбуждающего света присутствуют дополнительные линии, расположенные с длинноволновой (стоксовы сателлиты) и коротковолновой (антистоксовы сателлиты) стороны от каждой спектральной линии возбуждающего рассеяния света. Эти сателлиты характеризуют собственные внутримолекулярные, межмолекулярные или решеточные колебания, проявляющиеся, в некоторых случаях, также в инфракрасных спектрах поглощения.

Когда Г. С. Ландсберг и Л. И. Мандельштам в своих тонких и трудоемких экспериментах доказали с полной определенностью наличие нового оптического явления и зарегистрировали в спектре линии комби-

национного рассеяния света 21 февраля 1928 г., они правильно поняли природу явления, произвели расчет собственных частот изучаемых веществ и показали полное согласие расчета с их опытом *). Только после этого Г. С. Ландсберг сделал доклад о совместной работе с Л. И. Мандельштамом на оптическом семинаре в Москве в апреле 1928 г. Ниже мы также расскажем о последовательности публикаций исследований нового явления.

Возвращаясь к докладу Г. С. Ландсберга на московском оптическом семинаре, нужно отметить, что сообщение о новом явлении произвело очень сильное впечатление на слушателей. Впечатление было столь сильным, 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 приводит к появлению в спектре 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 это явление очень немногим 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 ²² 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 оказалось 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 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 и 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 непреносимо. Все эти качества, достойные подражания, в полной мере проявились и в исследовании, которому посвящена наша статья.

Но было бы неискренно, 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

*) Возникающие дополнительные линии являются комбинацией частот возбуждающего света с частотой собственных колебаний вещества, поэтому Г. С. Ландсберг и Л. И. Мандельштам называли это новое явление комбинационным рассеянием света. По-видимому, впервые во Франции ¹¹⁻¹³ это явление было названо эффектом Рамана; вслед за этим его так же называли в Индии, и именно это название укрепились за рубежом и часто употребляется теперь и у нас. Раман сообщил¹⁴, что впервые он увидел линию комбинационного рассеяния 28 февраля 1928 г.

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. Только одно перечисление уже сделанных применений к изучению строения молекул, межмолекулярных взаимодействий, критических явлений, поляритонов и целого ряда других явлений, а также аналитических приложений превысило бы допустимый объем статьи. 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 выходят журналы «*Journal of Raman Spectroscopy*» и «*Raman News Letters*». 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.

В этой статье, как сказано, мы коснемся только самого начального периода работы и ограничимся исследованиями, главным образом выполненными в 1928 г., и только в конце статьи кратко укажем на те области применения нового явления, которых не предвидели открывшие его.

Теперь же вернемся к тому уже далекому времени, когда новая область физической оптики — изучение молекулярного рассеяния света — начинало набирать силу и из развития которой родилось комбинационное рассеяние света.

2. НАЧАЛО ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ МОЛЕКУЛЯРНОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Обычно считается, что направление, которое теперь именуется молекулярным рассеянием света, берет свое начало в работе Рэля¹⁵, рассчитавшего рассеяние света на молекулах атмосферных разреженных газов. В этом случае каждая молекула есть независимый от других излучатель вторичных волн и для расчета интенсивности рассеянного света достаточно просуммировать вторичное излучение отдельных молекул.

В случае конденсированных сред, для которых длина свободного пробега молекулы или среднее межчастичное расстояние много меньше длины волны света, дело обстоит совсем иначе.

Как именно обстоит дело в этих наиболее важных случаях, долгое время оставалось не ясным. Только после того, как Смолуховский¹⁶, изучая критическую опалесценцию, пришел к выводу, что это сильное рассеяние света обязано возникновению вблизи критической точки больших флуктуаций плотности, причина оптической неоднородности оптически чистой среды стала ясна. Идея Смолуховского о возникновении оптической неоднородности вследствие флуктуаций оказалась чрезвычайно плодотворной. Поскольку к флуктуациям приводит статистический характер движения частиц среды, выяснилось, что можно говорить о рассеянии света вследствие флуктуаций плотности и ориентаций, а в растворах еще и о флуктуациях концентрации; кроме того, существуют также флуктуации, приводящие к искажению зеркальной поверхности вещества или поверхности раздела двух сред, находящихся в равновесии.

Рассеяние света вследствие флуктуаций различного происхождения в современном представлении и составляет содержание раздела науки, именуемого «молекулярным рассеянием света». Первая статистическая

теория, позволившая рассчитать интенсивность света, рассеянного вследствие флуктуаций плотности и концентрации в изотропной среде, принадлежит Эйнштейну¹⁷. Рассматривая флуктуации как причину, ведущую к оптической неоднородности, Эйнштейн для расчетных целей разлагал возмущение плотности или концентрации в трехмерный ряд Фурье. В этой его работе гармонические составляющие ряда еще не были названы волнами или даже «решетками», но фактически каждый член ряда Фурье был трехмерной дифракционной решеткой. Спустя три года Л. И. Мандельштам¹⁸ решает задачу о рассеянии света на поверхности раздела двух сред, идеальная плоскость которой в равновесии искажается вследствие тепловых флуктуаций.

Для расчета интенсивности света, рассеянного от такой молекулярно «шероховатой» поверхности, Мандельштам разлагает шероховатость в двумерный ряд Фурье. Он уже пользуется некоторыми существенными результатами работы Эйнштейна¹⁷, но, разумеется, здесь решается самостоятельная и трудная задача. В этой работе каждый член двумерного 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 статические решетки и члены ряда Фурье все еще не волны. Впрочем, для расчета интегральной (по частоте) интенсивности движения решетки не имеют значения. Но следует еще раз подчеркнуть, что рассмотрение процесса светорассеяния как процесса дифракции света 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 и беспроволочной телеграфии и другим радиофизическим вопросам.

Разносторонний научный интерес привел Леонида Исааковича к изучению оптических проблем. Как указывает Н. Д. Папалекси¹⁹, «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. Папалекси¹⁹ 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)».

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 статическими решетками; пока о периодическом временном процессе, модулирующем рассеянный свет, речи не было. Еще до расчета интенсивности света, рассеянного вследствие флуктуаций плотности и концентрации, Эйнштейн²⁰ 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.

Дебай ²¹, 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, но 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 ¹⁷ и Мандельштам ¹⁸, разлагая флуктуации плотности и неровности поверхности в трехмерный и двумерный ряды Фурье, ничего не сказали о теплоемкости. По-видимому, в то время не так легко было усмотреть в членах рядов Фурье и дебаевских упругих волнах 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 вследствие временного изменения плотности в стоячей волне ведет к периодическому изменению показателя преломления, а следовательно, ведет и к модуляции рассеянного света с частотой упругой тепловой волны.

В этом случае рассеянный свет будет содержать компоненты, смещенные на величину $\Delta\nu$ от основной частоты возбуждающего света ν , а именно, частоты

$$\nu' = \nu \pm \Delta\nu, \quad (1)$$

где $\Delta\nu = f$, а f — частота дебаевской тепловой волны, которая, как легко показать, равна (см., например, ²⁵)

$$f = \frac{v}{\Lambda} = \frac{v \cdot 2n \sin(\theta/2)}{\lambda}. \quad (2)$$

Здесь v , Λ , λ и θ — скорость звука, длины волн звука и света и угол рассеяния соответственно.

Из выражений (1) и (2) следует, что

$$f = \Delta\nu = \pm 2nv \frac{v}{c} \sin \frac{\theta}{2}, \quad (3)$$

где c — скорость света в пустоте.

Тот же результат следует и для бегущей волны, от которой свет отражается как от зеркала, движущегося со скоростью v ²⁵. Теперь уже трудно точно сказать, когда именно вся картина спектра молекулярного рассеяния света стала настолько ясна Л. И. Мандельштаму, что он мог написать формулы, необходимые для оценок величин смещения компонент спектральной линии. Он в совершенстве владел теорией колебаний и физической и технической стороной радиотехники, был одним из создателей этих областей, и, разумеется, как только было выяснено, что модуляция должна существовать, все соотношения были получены сразу.

Г. С. Ландсберг ²² написал о работе Л. И. Мандельштама: «Такого рода рассмотрение было выполнено Л. М. Мандельштамом еще в 1918 г.,

хотя соответствующая заметка («О рассеянии света в неоднородной среде») ²³ появилась значительно позже, в 1926 г., когда часть найденных Л. И. Мандельштамом результатов была уже опубликована Л. Бриллюэном (1922)» ²⁴. Формула (3) носит название формулы Мандельштама — Бриллюэна.

Таким образом, физическая картина явления и необходимые соотношения были написаны, все необходимые оценки сделаны, и дело было за экспериментом, который и должен был проверить сделанные предсказания.

Остается неясным, почему Л. И. Мандельштам до конца понявший эффект модуляции рассеянного света частотами акустической ветви дисперсионной кривой, здесь ничего не говорит о модуляции более высокими частотами оптической ветви, проявление которой и было обнаружено прежде всего. Тот же вопрос в полной мере относится и к Бриллюэну

3. ПЕРВЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Беглый взгляд на истоки развития исследований молекулярного рассеяния света, отчасти сделанный в предыдущем разделе статьи, показывает, что главное достижение этого этапа состояло в том, что была установлена физическая природа оптических неоднородностей, ведущих к светорассеянию. Эти неоднородности показателя преломлений 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 в различных средах. Первые количественные экспериментальные исследования рассеянного света относятся к чистой атмосфере Земли. Эти опыты выполнены Кабанном (1915 г.), Дембером (1916), Страттом (1918) и 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, Страттом в Англии, Мартином в Америке, Раманом в Индии, Гансом в Германии. В Германии же в лаборатории Ф. Брауна была выполнена экспериментальная работа Л. И. Мандельштама ¹⁸ по изучению рассеяния света на поверхности раздела двух сред и вблизи критической точки смешения растворов.

Подробное описание результатов названных исследователей не входит в нашу задачу. Здесь нам существенно 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 дает свет, рассеянный вследствие флуктуаций анизотропии. Рассчитать интенсивность такого света было не просто. Это впервые сделал М. А. Леонтович ²⁸ в 1941 г. Развитие этих работ принадлежит С. М. Рытову ²⁹. Спектр деполяризованного рассеяния был получен одновременно Кабанном и Дором ¹¹ и Раманом и Кришнаном ³⁰ в 1928 г., уже после открытия комбинационного рассеяния света. Нам существенно здесь подчеркнуть два обстоятельства: если спектр поляризованного рассеяния в жидкостях укладывается в спектральную область $\sim 1 \text{ см}^{-1}$ (30 Гц), то ширина депо-

ляризованного спектра может превосходить 300 см^{-1} (9000 Гц). Интенсивность деполяризованного света, рассеянного многими обычными органическими жидкостями, больше интенсивности поляризованного рассеяния; в таких жидкостях, как нитробензол, она больше в пять раз, в бензоле — в два 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 работает 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. В качестве цели 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 (2)). 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 (3)) пропорциональна отношению скорости звука и скорости света, т. е. порядка $10^{-5}\nu$. Обнаружить изменение частоты на тысячную долю процента очень трудно, но все-таки можно. Вторая трудность заключалась в том, что 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 в кристалле или различными другими дефектами. В качестве первого объекта исследования был выбран кристалл кварца — кристалл, 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 Стрэтт²⁶. Он пришел к заключению, что наблюдаемый им рассеянный свет обязан своим происхождением посторонним примесям. Между тем в краткой заметке в «Nature» Раман²⁷ 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

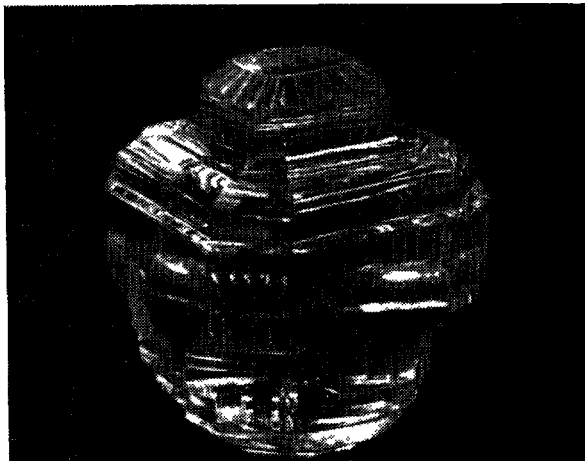


Рис. 1. Фотография одной из многочисленных кварцевых печатей, приобретенных Г. С. Ландсбергом.

Из таких печатей изготовлялся образец для изучения молекулярного рассеяния света. Фото Л. В. Сухова.)

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 и рассматривал и приобретал Г. С. Ландсберг, вызывая немалое удивление продавцов и тех, кто мог видеть делаемые им покупки. 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. Одна из таких печатей, не пошедшая в дело, представлена на рис. 1. 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 печаток было отобрано, из них вырезались образцы, подходящие 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*»³¹. 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 приступать 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 кварца³² и каменной соли³³. Ими была измерена абсолютная интенсивность молекулярного рассеяния в этих веществах, а в дальнейшем также были выполнены опыты по исследованию рассеяния света в неравномерно нагретом твердом теле³⁴.

4 ПЕРВЫЕ НАБЛЮДЕНИЯ И ПЕРВЫЕ ИСТОЛКНОВЕНИЯ 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 во введении, 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, — явление, предсказанное 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 (Heapeus, 110 в). Рассеянный свет анализировался кварцевым спектрографом (Fuess, модель В).

При длительных экспозициях они наблюдали в окрестности разных линий дополнительные линии — сателлиты, не наблюдавшиеся в спектре возбуждающего света. Особенно отчетливо они выступали в окрестности наиболее интенсивной резонансной линии ртутного спектра $\lambda = 2536 \text{ \AA}$. Величина смещения этих сателлитов 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 часов наблюдались только «красные», или стоксовы, сильные сателлиты.

Производились различные многочисленные опыты, которые позволили бы 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 приходят 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 плотность, чтобы свет резонансной линии, прошедший всю длину светофильтра, поглотился полностью. Тогда, если поставить такой резонансный светофильтр на пути рассеянного света, 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 дополнительными спектральными линиями и, следовательно, с новым оптическим явлением. Времени было затрачено много, но они для доказательства подлинности явления времени не жалели. Как только новое явление было твердо установлено, оно было правильно понято Г. С. Ландсбергом и Л. И. Мандельштамом, и их простое квантовое объяснение нового явления остается справедливым и в настоящее время, равно как остается в силе и их первоначальное классическое объяснение, данное ими уже несколько позже.

На рис. 2, а (см. вклейку) приводится диапозитив с оригинальной спектрограммы, сохранившейся до сих пор. Негатив получен 23—24 февраля 1928 г. Все надписи на негативе сделаны рукой Г. С. Ландсберга. Не будучи уверенны, что подлинный снимок будет при публикации этой статьи достаточно хорошо воспроизведен (с длинноволновой стороны основной резонансной линии $\lambda = 2536 \text{ \AA}$ на спектрограмме рассеянного света при экспозиции 15 часов отчетливо виден сателлит), приводим изготовленную теперь микрофотограмму участка спектра, включающего $\lambda = 2536 \text{ \AA}$ для рассеянного света (экспозиция 15 часов) и спектра сравнения (свет ртутной лампы рассеянный черным бархатом, при экспозиции 3 сек). (рис. 2, б, в).

Г. С. Ландсберг и Л. И. Мандельштам поняли и сформулировали причину наблюдавшегося ими явления. Явление возникает в результате модуляции рассеянного света не упругими тепловыми волнами, как ожидалось, а более высокочастотными собственными инфракрасными колебаниями вещества. В такт инфракрасным 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 падающей волны света частоты ν представлена выражением $E = E_0 \cos \nu t$, то наведенный момент в самом простом случае для единственной частоты колебания системы будет равен

$$P = \alpha(q) E_0 \cos \nu t, \quad (4)$$

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, например, возможным вращением молекулы, будем считать, что в результате синусоидальных инфракрасных колебаний системы при малых отклонениях от $q = 0$ $\alpha(q)$ можно представить в виде

$$\alpha(q) = \alpha(0) + \frac{\partial \alpha}{\partial q} q_0 \cos(\nu' t + \varphi), \quad (5)$$

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

Подставим (5) в (4) и после элементарных тригонометрических преобразований получим

$$P = \alpha(0) E_0 \cos vt + \frac{1}{2} \frac{\partial \alpha}{\partial q} q_0 E_0 \{ \cos[(v + v')t + \varphi] + \cos[(v - v')t - \varphi] \}. \quad (6)$$

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

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 некогерентными.

Из первых работ Ч. В. Рамана и К. С. Кришнана⁶⁻⁸ и из инаугурационной речи Рамана¹⁴ следует, что они искали в рассеянном свете свет измененной частоты, предполагая, что должен существовать оптический аналог эффекта Комптона*). В своей уже упомянутой речи Раман рассказывает, как д-р 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 недавно получил Нобелевскую премию по физике. Я немедленно предпринял экспериментальную перепроверку явления в сотрудничестве с мистером Кришнаном».

Именно с такой концепцией индусские физики приступили к поиску нового вида излучения с измененной частотой.

Чтобы читателю самому предоставить возможность судить о самых первых шагах, первых результатах и первых объяснениях наблюдаемого явления, мы считаем целесообразным привести здесь полностью первые краткие сообщения наших и индусских физиков в переводе автора статьи. Эти краткие сообщения никогда не появлялись в русском переводе. Сообщение Г. С. Ландсберга и Л. И. Мандельштама¹, датированное 6 мая 1928 г., появилось в немецком журнале «Naturwissenschaften» от 13 июля 1928 г. Вот его текст:

«Новое явление при рассеянии света в кристаллах»

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.

*) Эффект Комптона состоит как известно, в том, что при рассеянии рентгеновских лучей в рассеянном потоке можно обнаружить как кванты первоначальной энергии, так и кванты меньшей энергии. При рассеянии на легких элементах (алюминий, бор, уголь, парафин и т. п.), т. е. практически при рассеянии на свободных электронах, увеличение длины волны не зависит от вещества, но зависит от угла рассеяния θ и равно

$$\Delta\lambda = 2\Delta\lambda_0 \sin^2 \frac{\theta}{2},$$

где $\Delta\lambda_0 = 0,021 \text{ \AA} = h/m_0c$. Поэтому в «оптическом аналоге» эффекта Комптона следовало бы ожидать изменения длины волны в тысячи раз меньше.

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

Интенсивный пучок света от кварцевой ртутной лампы пропусклся через кристалл кварца. Свет, рассеянный под углом 90° к падающему пучку, исследовался с помощью кварцевого спектрографа. Для борьбы с фальшивым светом использовались обычные методы ¹. Спектр сравнения получался путем отражения света от черного бархата. Экспозиция была 2—14 часов. Исследования проводились на двух различных образцах кварца. Было установлено, что на всех спектрограммах все линии ртути сопровождаются совершенно ясно выраженными сателлитами с несколько большей длиной волны, и, кроме того, около каждой линии виден намек на две или три менее отчетливо выраженные линии.

В спектре сравнения никаких следов сателлитов не было видно.

На рисунке представлена одна из спектрограмм *). Приближенные измерения спектрограммы показывают для наиболее ярких сателлитов следующую зависимость изменения длины волны (см. таблицу). Мы ставили различные контрольные опыты, чтобы твердо установить, что наблюдаемые линии не связаны с попаданием фальшивого света.

λ , Å	$\Delta\lambda$, Å	
	Наблюдения	Вычисления ²
2536	Около 30	30,8
3126	» 47	47,0
3650	» 63	64

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.

Это достоверно доказывает, что сателлиты действительно имеют иную длину волны, чем основная линия.

Сейчас мы считаем преждевременным давать определенное толкование наблюдавшемуся явлению.

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 соответствующего инфракрасного кванта. Если исходить из частоты, которая соответствует длине волны $\lambda = 20,7 \text{ мкм}$ ³, то получается хорошее согласие между вычисленными и измеренными величинами (см. таблицу).

*) Мы не воспроизводим этой спектрограммы, опасаясь, что при воспроизведении существенные детали не будут видны. Вместо этой спектрограммы см. рис. 2 (на вклейке). (Прим. И. Ф.)

Мы не можем сейчас судить, насколько наблюдаемое нами явление связано с явлением, которое описано Раманом³, поскольку его описание слишком суммарно.

Г. Ландсберг, Л. Мандельштам

Москва, Институт теоретической физики
1-го Университета, 6 мая 1928 г.

Замечания при корректуре. За истекшее время мы изучили рассеяние света в исландском шпате и наблюдали то же самое явление. Изменение длины волны в этом случае больше, чем в кварце. Оно соответствует инфракрасной частоте, для которой $\lambda = 9,1$ мкм.

1. Landsberg G.—Zs. Phys., 1927 Bd., 43, S. 773; Bd. 45, S. 442.

2. Rubens, Nichols. — Ann. d. Phys., 1927, Bd. 60, S. 418.— Величина $\lambda = 20,7$ мкм используется неисправленной, поскольку это относится к нашим предварительным измерениям.

3. Raman C. V., Krishnan K. C. — Nature, 31 March 1928, v. 121, p. 504; 21 April 1928, ibid., p. 619.»

Вслед за этой заметкой последовала краткая заметка в «Журнале РФХО», датированная 10 мая 1928 г., т. е. на четыре дня позже, чем приведенная выше. В этой заметке уже есть четкое утверждение: «Аналогия 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 и не нуждаются в серьезных поправках и теперь.

Приведем теперь текст первого краткого сообщения Ч. В. Рамана и К. С. Кришнана⁶, датированного 16 февраля 1928 г. и опубликованного в «Nature» от 31 марта 1928 г.:

«Новый тип вторичного излучения»

Если мы предположим, что рассеяние X-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. Опыты, выполненные нами, подтвердили наши ожидания и показали, что во всех случаях, когда свет рассеивается молекулами в обеспыленных жидкостях или газах, рассеянное излучение обычного типа, имеющее ту же длину волны, что и падающий пучок света, сопровождается измененным рассеянным излучением с более низкой частотой.

Открытый нами новый тип рассеянного света для своего наблюдения, естественно, требует очень мощного освещения. В нашем эксперименте пучок солнечного света собирается поставленным одним за другим телескопическим объективом диаметром 18 см с фокусным расстоянием 230 см и второй линзой с фокусным расстоянием 5 см. В фокусе второй линзы помещалось рассеивающее вещество, в качестве которого были как жидкости (тщательно очищенные повторной дистилляцией в вакууме), так и обеспыленные пары.

Чтобы обнаружить наличие измененного рассеянного излучения, использовался метод скрещенных (дополнительных) светофильтров. Когда сине-фиолетовый и желто-зеленый светофильтры соединялись и помещались на пути падающего света, след луча в жидкости или паре полностью гасился. Когда желтый фильтр переносился и помещался между рассеивающим веществом и глазом наблюдателя, след луча снова возникал, что доказывало существование измененного рассеянного излучения. Спектроскопическое подтверждение также пригодно. Таким путем было изучено шестьдесят обычных жидкостей, и каждая из них в большей или меньшей степени выявила эффект. На то, что этот эффект является истинным рассеянием, а не флуоресценцией, указывает прежде всего его малая интенсивность по сравнению с интенсивностью обычного рассеяния и, во-вторых, его поляризация, которая во многих случаях очень сильна и сравнима с поляризацией обычного рассеяния. В случае газов и паров исследование, естественно, становится гораздо труднее из-за чрезвычайной малости эффекта. Однако если пары, например, эфира или пентана, имеют подходящую плотность, то в этих случаях измененное рассеяние легко обнаруживается.

Ч. В. Раман, К. С. Кришнан

Калькутта, Индия,
Боубазар Стрит, 210,
16 февраля»

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 дополнительных спектральных линий не обнаружено и не могло быть обнаружено. Кроме того, как теперь хорошо известно, в общем потоке рассеянного света в жидкостях свет суммарного комбинационного рассеяния составляет несколько процентов рэлеевского рассеяния. Оценки ³⁶ показали, что для пентана и гексана она $\approx 3\%$, для гентана и октана $\approx 2\%$. Примерно того же нужно ждать и для других жидкостей. Учитывая, что коэффициент рэлеевского рассеяния в жидкостях лежит в пределах порядка 10^{-5} — 10^{-6} см⁻¹, этот коэффициент для комбинационного рассеяния должен составлять величину порядка 10^{-7} — 10^{-8} см⁻¹. Или, другими словами, только 10^{-8} часть возбуждающего света создает поток света комбинационного рассеяния. Для того чтобы на основании первого опыта Рамана и Кришнана ⁶, в котором велись только визуальные наблюдения с использованием стеклянных светофильтров, сказать, что наблюдаемый свет принадлежит излучению измененной частоты (новому типу вторичного излучения), а не люминесценции, или упомянутому выше крылу линии Рэля, или, наконец, несовершенству и флуоресценции самих светофильтров, нужна большая смелость.

Отметим, между прочим, что интенсивность комбинационного рассеяния в кварце составляет более 30% интенсивности рэлеевского рассеяния.

Во второй заметке Рамана ⁷ 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 вещества могла бы служить подтверждением представления авторов о существовании оптического аналога эффекта Комптона. Между тем в первой работе Ландсберга и Мандельштама ¹ доказано измерениями, что для разных веществ положение измененных или смещенных линий, наблюдаемых в их опыте, существенно зависит от вещества (кварц и исландский шпат). В этой же второй заметке ⁷ Раман приходит к заключению, что «измененные 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 ¹ 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 ², опубликованной в ЖРФХО, где есть уже ссылка и на третью заметку Рамана и Кришнана ⁸ в «Nature» от 5 мая, датированную 22 марта 1928 г., которая называется «Оптический аналог комpton-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 ¹⁻⁵ считают, что объяснение должно быть иным, и дают его.

Следующая уже обширная работа Ландсберга и Мандельштама ⁴, 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 и исландского шпата, и в ней приведено очень наглядное объяснение явления с использованием элементарных квантовых представлений, кратко изложенных в заметке ¹. В опытах, описанных в этой работе, щель спектрографа сильно сужалась и экспозиции доводились до 100 часов. В результате было наблюдеено 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 $\Delta\nu = \text{const.}$ В тексте работы делается следующее интересное замечание, касающееся общей картины явления.

«При этом 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 $\nu' = \nu \pm \nu_i$. Это совпадает, между прочим, с соображениями, высказанными много лет тому назад Смекалем³⁷ по отношению к рассеянию света отдельными молекулами.

Теория Крамерса и Гейзенберга³⁸ 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 экспериментальное исследование, правильно понятое, а количественные результаты этого исследования нашли вполне современные количественные объяснения. Что касается частот линий и их положения, то здесь вопрос был решен полностью. В этой же работе⁴ обсуждается вопрос об интенсивности красных и фиолетовых сателлитов и дается правильное качественное объяснение, которое нашло затем количественное теоретическое развитие в работах Мандельштама, Ландсберга и Леонтовича³⁹ и в квантовой теории Тамма⁴⁰.

Упомянутые первые теории привели к следующим выражениям для интенсивности красных (стоксовых) и фиолетовых (антистоксовых) сателлитов:

$$I_{\text{красн}} = A(1 - e^{-h\nu'/kT})^{-1},$$

$$I_{\text{фиол}} = A'(1 - e^{-h\nu'/kT})^{-1} e^{-h\nu'/kT},$$

где $A/A' \sim [(\nu - \nu')/(\nu + \nu')]^4$. Из приведенных выражений следует, что при приближении температуры к абсолютному нулю интенсивность красного сателлита стремится к некоторому постоянному пределу, между тем как интенсивность фиолетового сателлита стремится к нулю, а отношение интенсивностей этих сателлитов следующее:

$$\frac{I_{\text{красн}}}{I_{\text{фиол}}} = \frac{A}{A'} e^{h\nu'/kT}.$$

Такая закономерность и была подтверждена в экспериментах Г. С. Ландсберга и Л. И. Мандельштама, но эти работы уже относятся к следующему, 1929 г., а нам, пожалуй, пока следует ограничиться экспериментальными работами только начального периода, опубликованными в 1928 г.

К этому последнему периоду относится еще несколько публикаций Рамана и Кришнана. Одна из них под заголовком «Отрицательное поглощение излучения», опубликовано в «Nature» от 7 июля 1928 г.⁹. 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^{42,43} 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, тем более, что на неправильность этого утверждения Рамана уже было указано⁴¹.

Нам трудно проследить, в какой период времени Раман отказывается от утверждений, что им найден оптический аналог эффекта Комптона, и пришел ли он к этому заключению самостоятельно или под влиянием публикаций французских авторов или других публикаций, или причин, 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 «Comptes Rendus», о которых мы еще скажем ниже. В поздней публикации в «Indian Journal of Physics» речи Рамана *) 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 таблицы⁴⁴. Отметим, что в речи Рамана¹⁴ в том разделе, где он говорит о своих с Кришнаном экспериментах по поиску нового типа излучения, сказано: «Новый тип вторичного излучения был также наблюден в таких кристаллах, как лед, и в твердых аморфных веществах».

Мы уже упоминали, что исследования велись в Индии и у нас совершенно независимо, без обмена информацией.

Но когда появились в печати первые статьи Ландсберга и Мандельштама, Ч. В. Раман прислал письмо Л. И. Мандельштаму. Поскольку это письмо единственное и составляет всю их переписку, целесообразно привести здесь его текст.

Письмо напечатано на пишущей машинке на личном бланке Рамана, датировано 7 августа 1928 г. После стандартного обращения в нем говорится:

«Мое внимание было привлечено к двум недавним статьям о рассеянии света в кристаллах, опубликованным Вами совместно с д-р Ландсбергом в «Naturwissenschaften» от 13 июля 1928 г. и в «Comptes Rendus» от 8 июля 1928 г., полученных в Калькутте с последней почтой. В «Naturwissenschaften» я обнаружил ссылку на два письма в редакцию «Nature», в которых сообщалось из Калькутты об открытии нового типа вторичного излучения и его спектральном составе. Однако ни в одном из Ваших сообщений я не обнаружил никакого упоминания о моей речи 15 марта 1928 г. «О новом излучении», опубликованной в «Indian Journal of Physics». В этой речи, которая была опубликована 31 марта 1928 г., явление изменения длины волны при рассеянии в кристаллах ясно описано и объяснено. Ваша Университетская библиотека регулярно получает по обмену «Indian Journal of Physics», и в течение последних трех месяцев на эту статью неоднократно ссылались Кабанн и Дор и другие авторы «Comptes Rendus», со статьями которых Вы, очевидно, знакомы. Поэтому отсутствие какой-либо ссылки на предшествующую публикацию об открытии этого эффекта

*) В¹⁴ есть примечание, в котором говорится, что эта же речь была опубликована в виде отдельной брошюры 31 марта 1928 г. С этой брошюрой автор настоящей статьи не мог ознакомиться.

в кристаллах, сделанном в Калькутте, несколько неожиданно. Я надеюсь, что это упущение будет исправлено в Ваших будущих публикациях по этому вопросу.

Заранее благодарный

с совершенным почтением

Ч. В. Раман.»

Те работы французских авторов, на которые ссылается Раман в своем письме к Мандельштаму и на которые мы указывали во введении к этой статье, имеют немалый исторический интерес. Действительно, из работы Рокара¹², доложенной 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 $A [1 + \epsilon \sin(\alpha t + \phi)]$, а световая волна описывается выражением $\sin \omega t$, то в рассеянном свете помимо частоты ω будет также присутствовать частота $\omega + \alpha$ и $\omega - \alpha$. Рокар указывает также, что должно существовать изменение частоты в рассеянном свете вследствие вращательного движения молекул. Через неделю, 30 апреля в «Comptes Rendus» помещена работа Кабанна¹⁰, 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 Рокар¹².

Причину своих неудач Кабанн 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^{7,8}, где наблюдались новые линии и они истолковывались как оптический аналог эффекта Комптона, Рокар и Кабанн сразу поняли, что наблюдалось то явление, которое они предвидели и один из них безуспешно искал.

В дальнейшем Кабанн и Дор¹¹ в своей публикации в «Comptes Rendus» от 4 июня 1928 г. исследуют комбинационное рассеяние света и, применяя интерферометр Фабри — Перо, обнаруживают крыло линии Рэлея. Это исследование дало основания Ландсбергу и Мандельштаму сказать, что их наблюдения и наблюдения Рамана и Кришнана, в принципе, одно и то же явление. Они напишут⁴: «Весьма вероятно, особенно согласно наблюдениям, которые в последнее время сообщены Кабанном и Дором¹¹, 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. Чаше 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 зеeman-эффект или открытие волновых свойств электрона.

Комбинационное рассеяние света не относится ни к одному из этих случаев. Так уж сложились обстоятельства открытия, 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 Смекалем³⁷ (1923 г.). Полное квантовомеханическое рассмотрение принадлежит Крамерсу и Гейзенбергу³⁸ 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 Рокар 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 (см., например,⁴).

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. Сведения о развитии этой области или только некоторых ее сторон можно найти в обстоятельных монографиях 35, 45–50, 55, 69–70.

Возникает естественный вопрос: как же обстоит дело с эффектом модуляции рассеянного света упру Г. С. Ландсберг и Л. И. Мандельштам?

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 к 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 (подробней см.⁵¹). Работа продолжалась в Москве и Ленинграде и закончилась полным успехом. Г. С. Ландсберг²² пишет по этому поводу: «Главная трудность опыта состоит в чрезмерной 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. Гросса⁵², поставленных по нашему предложению». Развитие этой области, главным образом благодаря трудам Л. И. Мандельштама и М. А. Леонтовича, создало целое направление молекулярной акустики (см., например,²⁵).

5. ПЕРВЫЕ ОТКЛИКИ НА ОТКРЫТИЕ НОВОГО ЯВЛЕНИЯ

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 работавших в то время в лаборатории вместе с Г. С. Ландсбергом и Л. И. Мандельштамом, что первые линии нового явления наблюдались еще осенью 1927 года, 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. О. Д. Хвольсон пишет Л. И. 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 О. Д. Хвольсон поздравляет Л. И. Мандельштама «с заслуженной честью выбора в Академию». Не дождавись ответа, но получив от Л. И. Мандельштама оттиски интересующих его работ, О. Д. 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 мало светосильна, и поэтому мы решили для дальнейшего исследования вопроса перейти 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 ¹⁴ 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».

Поэтому совершенно оправдано утверждение Г. С. Ландсберга и Л. И. Мандельштама ⁴, что «появление сателлитов при рассеянии света

*) По-видимому, под статьей О. Д. Хвольсон подразумевал параграф, который он писал для второго издания своей книги «Физика наших дней» ⁵³. В предисловии ко второму изданию книги сказано: «В этом издании я добавил две статьи: «Разгадка вопроса о небулии и явлении Рамана, Мандельштама и Ландсберга». А может быть, он имел в виду свою статью ⁵⁴.

**) Текст цитируется по черновику, сохранившемуся в архиве Л. И. Мандельштама. Несмотря на большую работу, выполненную по моей просьбе В. Я. Френкелем, найти ответ Л. И. Мандельштама О. Д. Хвольсону в архиве последнего не удалось. Судя по тому, что написал О. Д. Хвольсон в своей книге, он получил такой ответ, который здесь приведен. Пользуюсь возможностью поблагодарить В. Я. Френкеля за оказанную помощь.

в кварце наблюдалось нами до публикации Рамана и Кришнана ^{6-8, 59}, которые описали изменения длины волны в свете, рассеянном некоторыми парами и жидкостями).

О. Д. Хвольсон ⁵³ 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. Мандельштам 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 сообщать 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 О. Д. 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, Прингсгейм, Ф. Франк, Шелль и многие другие (см. ^{5, 56}). 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 предприняли 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. Борном ^{57 *} в «Naturwissenschaften», Дарвином ⁵⁸ в «Nature». Особое внимание в обоих этих отчетах уделено докладу 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 опытным доказательстве существования отрицательной дисперсии, Г. Ландсберга и Л. Мандельштама (Москва) об одном новом явлении при рассеянии света в кристаллах кварца и полевого шпата и Р. Прингсгейма (Берлин) об эффекте

*) 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.

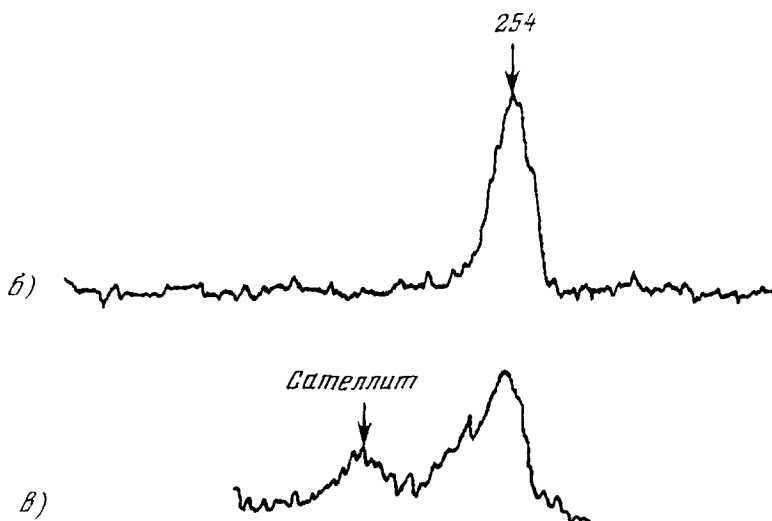
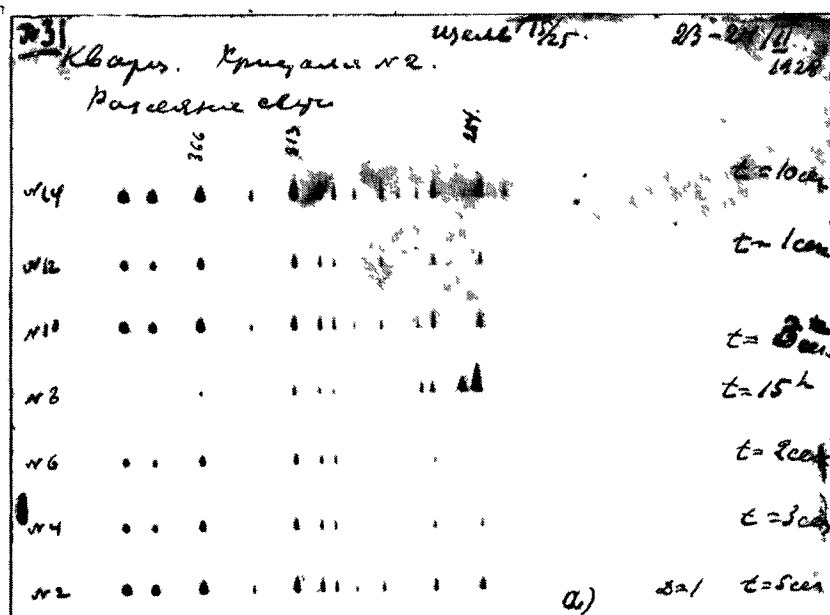


Рис. 2. а) Спектрограмма рассеянного и возбуждающего света, полученная Г. С. Ландсбергом и Л. И. Мандельштамом 23—24 февраля 1928 г. (на спектрограмме рассеянного света (№ 8) с экспозицией 15 часов виден стоксов сателлит слева от линии рэлеевского рассеяния, обозначенной сверху — 254, над ним — спектр света ртутной дуги, отраженного от бархата; отпечаток с оригинальной спектрограммы сделан Л. В. Суховым); б) микрофотограмма спектральной линии возбуждающего света $\lambda = 2536 \text{ \AA}$; в) микрофотограмма спектра рассеянного света, выполненная А. А. Сычевым (отпечатки и микрофотограмма изготовлены для иллюстрации к настоящей статье).

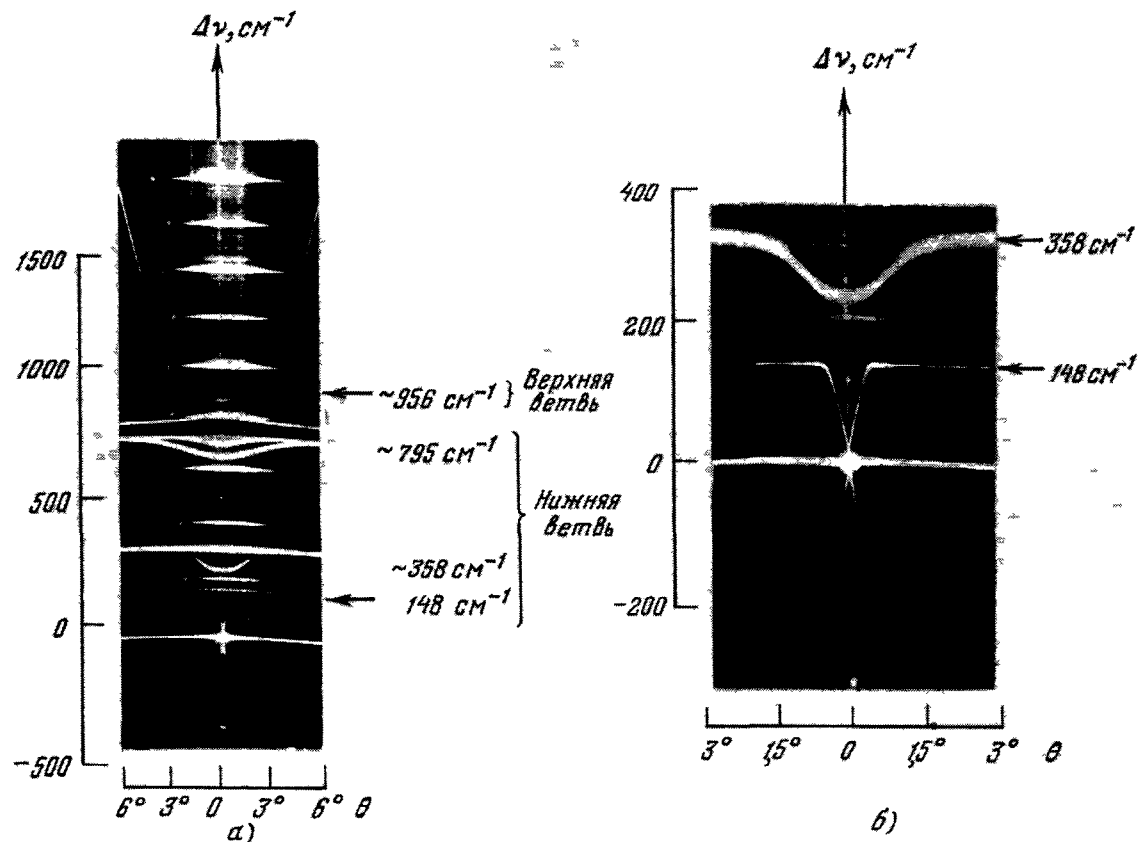


Рис. 3. Поляритонный спектр кристалла LiIO_3 (зависимость частоты линии комбинационного рассеяния $\Delta\nu$ от угла рассеяния θ внутри кристалла).

Частоты поперечных оптических фононов указаны стрелками. Точками слева отмечены паразитные линии флуоресценции паров йода, применявшегося для ослабления возбуждающего излучения $\lambda = 5145 \text{ \AA}$. а) и б) соответствуют двум различным взаимным положениям кристаллографических осей и волновых векторов рассеянного света (по ⁷³)

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 гордится 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 Дарвина⁵⁸ 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, Борн⁵⁷ и Дарвин⁵⁸, обращают внимание на то, что задолго до открытия это явление было предсказано на основании теории квант Смекалем³⁷ и Крамерсом и Гейзенбергом³⁸. 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 и в следующем 1929 г. слава этого открытия продолжает увеличиваться вместе с увеличением числа 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 явления⁶⁰. 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 Мандельштамом⁴, и ссылается также на теорию Крамерса — Гейзенберга³⁸. 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 выражает 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 физиками, 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.

Крупнейшее достижение отечественной физики — открытие комбинационного рассеяния света Ландсбергом и Мандельштамом — никогда не было отмечено ни интернациональной, ни национальной премией.

Но судьба самого открытия сложилась счастливо, и вряд ли самому крупному открытию можно пожелать лучшей судьбы. Мы уже говорили о разнообразном применении, которое нашло это новое явление в разных областях науки, как 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. На протяжении многих лет вместе со своими учениками и сотрудниками Г. С. Ландсберг исследует различные стороны межмолекулярных взаимодействий и, в особенности, водородную связь. Цикл работ по этому направлению стал классическим. Основные работы этого цикла помещены в томе его избранных трудов.

Обширное направление, развивавшееся Г. С. Ландсбергом и его учениками в содружестве с его коллегами-химиками посвящено аналитическому применению комбинационного рассеяния света. Результаты, полученные в этом направлении, изложены в книгах ^{61, 62}, вышедших при жизни Г. С. Ландсберга и после его кончины, а также в продолжающихся работах его учеников (см. ⁶³).

6. НЕСКОЛЬКО СЛОВ О ДАЛЬНЕЙШЕМ РАЗВИТИИ ---СЛЕДОВАНИЙ ПО КОМБИНАЦИОННОМУ РАССЕЯНИЮ СВЕТА

Появление в 60-х годах лазерных источников света не только позволило существенно развить прежние традиционные исследования комбинационного рассеяния света (КР), но, что самое главное, позволило найти и изучить новые явления, создать новые методы экспериментального исследования ^{79, 84}.

Многое сделано с применением газовых лазеров, а использование мощных лазеров на рубине привело к открытию вынужденного комбинационного рассеяния света (ВКР).

Удивительным образом это новое явление тоже было обнаружено Вудбери и Нг неожиданно ⁷¹. Модулируя добротность своего лазера на рубине при помощи ячейки Керра, наполненной нитробензолом, они обнаружили, что, кроме света лазера с $\lambda = 6943 \text{ \AA}$, в излучении присутствует еще интенсивный направленный свет с длиной волны около 7500 \AA . Вскоре было выяснено, что в нитробензоле возникает ВКР и дополнительное излучение соответствует линии теплового *) комбинационного рассеяния света (ТКР) с $\nu = 1345 \text{ см}^{-1}$. В отличие от теплового рассеяния, вынужденное рассеяние является рассеянием когерентным.

Обзору применения лазерных источников света для изучения КР теплового и вынужденного рассеяния света посвящено много книг и обзор-

*) Часто, в отличие от ВКР, обычное КРС называют спонтанным по аналогии со спонтанным излучением атомов и молекул. Эта аналогия неудачна, поскольку любое рассеяние есть процесс, вынужденный внешним полем. Поэтому обычное рассеяние обусловленное тепловыми колебаниями молекулы, мы будем называть «тепловым»,

ров, и нет никакой возможности даже кратко изложить здесь их содержание. Однако указать хотя бы на два-три произвольно выбранных примера мы считаем необходимым. Некоторые другие новые области (но далеко не все) мы лишь упомянем. Мы хотим, чтобы из этого краткого упоминания читателю стало ясно, что исследование теплового и вынужденного комбинационного рассеяния действительно продолжает бурно развиваться и впереди еще много интересных и важных открытий.

Применение интенсивных, спектрально узких с малой расходимостью спектральных линий, излучаемых газовыми лазерами, позволило обнаружить КР на поляритонах и изучить их. Поляритонами в последние годы называют электромагнитные волны в кристаллах в условиях, когда на распространение этих волн оказывают сильное влияние механические колебания, например, в ионных кристаллах. Для изучения поляритонов существен учет как частот, так и волнового числа (пространственной дисперсии)⁷²⁻⁷⁵.

Для наблюдения КР на поляритонах свет, рассеянный под малыми углами, отображают на щель спектрографа так, чтобы на середину высоты ее попадал свет, соответствующий углу рассеяния $\theta=0$, а по обе стороны — свет, рассеянный под большими углами. Поскольку дисперсия спектрографа направлена перпендикулярно к спектральному изображению щели, на спектре должна быть «выписана» поляритонная ветвь. Прекрасный пример наблюдения такого явления приведен на рис. 3, взятом из работы⁷³. Изучением поляритонов занято много исследователей в разных странах мира (см. ^{64-66, 73, 75, 77}). Теоретическим исследованиям этого явления уже посвящаются значительные части книг (см., например, ⁷⁴⁻⁷⁷). Прогресс в технике создания перестраиваемых лазеров привел к большому потоку интересных исследований резонансного комбинационного рассеяния света (см., например, ^{65, 67}).

Первая основополагающая работа по резонансному рэлеевскому рассеянию или, как его называли тогда, селективному рассеянию света, принадлежит Г. С. Ландсбергу и Л. И. Мандельштаму⁷⁸, которые наблюдали резонансное рассеяние света цинковой дуги в парах ртути. В основе всех работ по резонансному рассеянию лежит тот же принцип, который был использован 42 года назад в работе⁷⁸. Лазерные источники света и прекрасно усовершенствованные двойные и тройные спектрометры, использующие голографические решетки и многопроходные интерферометры Фабри — Перо⁷⁹, позволили получить спектры, отличающиеся огромным контрастом I_{\max}/I_{\min} от 10^7 до 10^{13} , что открыло возможность исследовать ТКР света в металлах, изучить взаимодействие фотонов с целым рядом других возбуждений⁸⁰, таких, как магны, плазмоны, поверхностные поляритоны, КР на дефектах и примесях в кристаллах, spin-flip и электронные спектры комбинационного рассеяния света^{64-68, 77, 80}.

Комбинационное рассеяние света оказывается весьма эффективным инструментом изучения фазовых переходов.

Особенно существенные результаты изучения фазовых переходов были получены с новыми техническими средствами исследования, после того как Гинзбург⁸¹ (см. также ⁸²) впервые указал, что при фазовом переходе должно существовать колебание, частота которого по мере приближения к температуре перехода уменьшается, и, наконец, соответствующая линия КРС сливается с рэлеевской линией той же частоты, что и возбуждающий свет. Такие частоты колебаний в кристалле и соответствующие им линии КР называют «мягкими модами» (см. ^{64, 68, 77, 82}).

Интересно отметить, что первое экспериментальное наблюдение мягкой моды было фактически сделано в 1929 г. Ландсбергом и Мандельшта-

мом ⁸³, когда эти авторы обнаружили в кварце сильное изменение сателлита, соответствующего длине волны $\lambda = 48$ мкм, причем выше температуры перехода (900 °K) этот сателлит исчезал совсем. Разумеется, в этой работе не могли быть изучены все тонкости, доступные современной экспериментальной технике, но сделанные наблюдения Ландсберг и Мандельштам считали настолько существенными, что посвятили ему специальную краткую предварительную публикацию, а это уже означает, что они придавали этому весьма серьезное значение. В этой области современные теоретические и экспериментальные данные весьма многочисленны (см., например, ⁶⁴⁻⁶⁸).

Вынужденное комбинационное рассеяние света, о котором мы уже упоминали раньше, возникает в результате воздействия на вещества мощного импульса света. Длительность этого импульса очень мала. Если

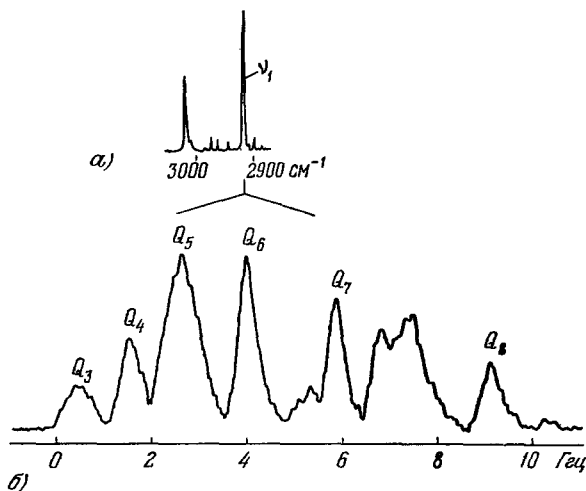


Рис. 4. Спектр теплового комбинационного рассеяния света в метане.

а) Спектр комбинационного рассеяния в метане при обычном разрешении; б) область спектра, соответствующая Q-ветви ν_1 на рис. а), полученная методом когерентного антистоксова рассеяния света. Разрешение 40 МГц ($\sim 10^{-3}$ см⁻¹); давление газа 20 тор (по ⁸⁶).

ТКР в пору его открытия требовало экспозиций, достигавших 100 часов, то линия ВКР получается за $10^{-7} - 10^{-11}$ сек. Благодаря особенностям ВКР для исследования контура и других характеристик линий прежние методы, используемые для изучения ТКР, здесь непригодны. Поэтому разработаны специальные приемы, описанные в большом количестве книг и обзоров ^{49, 84-91}.

В особенности эффективным и позволяющим получить не одну-две линии рассеяния, как при ВКР, а всю группу комбинационных линий, характерных для изучаемого вещества, является метод керр-эффекта, индуцированного линиями КР, предложенный Хеллварсом ⁹² и уже осуществленный Хеллварсом и др. ⁹³.

Использование лазеров, генерирующих пикосекундные импульсы, позволило развить прямые методы измерения быстротекающих процессов и, в частности, времен жизни молекулы в возбужденном колебательном состоянии в конденсированных средах. Стало возможным производить прямые измерения времен порядка $10^{-12} - 10^{-13}$ сек. В ряде случаев изучена временная динамика интенсивности линии ТКР и ВКР и определены времена затухания их интенсивности. Эти методы открывают широкие возможности исследований разнообразных тонких процессов, протекающих

в молекулах и кристаллах, и изучения кинетики межмолекулярных взаимодействий.

Развитие техники перестраиваемых лазеров позволило создать новую методику, которую для краткости можно назвать когерентным антистоксовым рассеянием света. Идея метода и его первое осуществление принадлежит Терхьюну⁹⁵ и занимает, в некотором смысле, промежуточное положение между ТКР и ВКР. Оно состоит в следующем.

Пусть линия ТКР, соответствующая переходу в молекуле из состояния 1 в состояние 2, или в обратном направлении, характеризуется частотой ν' . Направим в среду, состоящую из таких молекул, два лазерных луча света с частотами ν_L и ν_S , таких, что $\nu_L - \nu_S = \nu'$. В результате нелинейного взаимодействия падающих волн света в области нелинейного взаимодействия возникнет «волна» производных поляризуемости. Возникающее в этом случае антистоксово рассеяние будет когерентным, в отличие от ТКР.

В этом методе измеряется интенсивность антистоксовой линии при перестройке частоты света лазера, дающего первоначально свет ν_S . Частота ν_S меняется так, чтобы $\nu_L - \nu_S$ слегка варьировало около частоты ν' . Такой метод дает возможность без спектрального прибора прецизионно исследовать контур линии антистоксова комбинационного рассеяния. Разрешающая сила в этом случае будет зависеть от ширины спектральных линий обоих лазеров. На рис. 4 представлен превосходный пример такого исследования Q-ветви метана, взятый из работы⁹⁶. В этом случае разрешение составляло 40 Мгц, или около 10^{-3} см⁻¹.

Разумеется, таким кратким перечнем не охвачено все, что делается учениками, сотрудниками и продолжателями исследований Г. С. Ландсберга и Л. И. Мандельштама в нашей стране. Тем более мы не охватили всего, что делается в этой области во всем мире. Явление, открытое 50 лет назад, продолжает изучаться и находить новые области применения.

Выражаю благодарность В. Л. Гинзбургу, М. А. Леонтовичу, И. А. Яковлеву, прочитавшим рукопись и сделавшим много ценных замечаний. Благодарю С. М. Райского за ценные замечания и предоставление всех архивных материалов, цитированных в этой статье. Автор в меру своих сил старался учесть сделанные ему замечания.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
АН СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА *)

1. Landsberg G. S., Mandelstam L. I. Eine neue Erscheinungen bei der Lichtzerstreuung in Kristallen.— *Naturwissenschaften*, 1928, Bd. 16, S. 557.
2. Ландсберг Г. С., Мандельштам Л. И. Новое явление при рассеянии света.— *ЖРФХО. Ч. физ.*, 1928, т. 60, с. 335—338.— См. Мандельштам Л. И., т. I, с. 293.
3. Landsberg G. S., Mandelstam L. I. Sur des faits nouveaux relatifs à la diffusion de la lumière dans les cristaux.— *C.R. Ac. Sci.*, 1928, t. 187, p. 109.
4. Landsberg G. S., Mandelstam L. I. Über die Lichtzerstreuung in Kristallen.— *Zs. Phys.*, 1928, Bd. 50, S. 769.— См. Мандельштам, т. I, с. 305; в этом номере УФН — на с. 155.

*) Первые исследования Г. С. Ландсберга, Л. И. Мандельштама, Ч. В. Рамана, К. С. Кришныана, Ж. Кабанна, П. Дора и И. Рокара даны для удобства читателя с полным названием статей. Работы 1-4, 18, 23, 33, 39, 78 помещены также в русском переводе в «Полном собрании трудов» Л. И. Мандельштама (М.-Л., Изд-во АН СССР, т. I, 1948; т. II, 1957). Работы 4, 22, 31, 32, 34 помещены в русском переводе в «Избранных трудах» Г. С. Ландсберга (М., Изд-во АН СССР, 1958). (Далее в ссылке на труды приводится фамилия автора, том и стр.)

5. Ландсберг Г. С., Мандельштам Л. И. Новое явление, сопровождающее рассеяние света. В кн. VI съезд русских физиков.— М.: Госиздат, 1928.
6. Raman C. V., Krishnan K. S. A New Type of Secondary Radiation.— *Nature*, 1928, v. 121, p. 501.
7. Raman C. V. A Change of Wave-length in Light Scattering.— *Ibid.*, p. 619.— Перевод в этом номере УФН, с. 152.
8. Raman C. V., Krishnan K. S. The Optical Analogue of the Compton Effect.— *Ibid.*, p. 711.— Перевод в этом номере УФН, с. 153.
9. Raman C. V., Krishnan K. S. The Negative Absorption of Radiation.— *Nature*, 1928, v. 122, p. 12.— Перевод в этом номере УФН, с. 154.
10. Cabannes J. Un nouveau phenomene d'optique: les battements que se produisent lorsque des molecules anisotropes en rotation et vibration diffusent de la lumiere visible ou ultraviolette.— *C. R. Ac. Sci.*, 1928, t. 186, p. 1201.
11. Cabannes J., Dauré P. Analyse spectroscopique de la lumiere obtenue par diffusion moleculaire d'une radiation monochromatique au sein d'un fluide.— *Ibid.*, p. 1533.
12. Rocard Y. Les nouvelles radiations diffuses.— *Ibid.*, p. 1107.
13. Cabannes J. Les lois experimentales de l'effect Raman et les theories de la lumiere.— *Ibid.*, p. 1714.
14. Raman C. V. A New Radiation.— *Ind. J. Phys.*, 1928, v. 2, p. 287.
15. Lord Rayleigh.— *Phil. Mag.*, 1899, v. 47, p. 375.
16. Smoluchowsky M.— *Ann. d. Phys.*, 1908, Bd. 25, S. 205.
17. Einstein A.— *Ibid.*, 1910, Bd. 33, S. 1275.— Перевод: Эйнштейн А. Собр. науч. трудов.— М.: Наука, 1966.— Т. III, с. 216.
18. Mandelstam L. I.— *Ann. d. Phys.*, 1913, Bd. 41, S. 609.
19. Папалекси Н. Д. Леонид Исаакович Мандельштам: (Краткий очерк жизни и научной деятельности).— В кн. Мандельштам Л. И. Полное собрание трудов.— М.: Изд-во АН СССР, 1948.— Т. I, с. 7.
20. Einstein A.— *Ann. d. Phys.*, 1907, Bd. 22, S. 180.— Перевод: Эйнштейн А. Собр. науч. трудов.— М.: Наука, 1966.— Т. III, с. 134.
21. Debye P.— *Ann. d. Phys.*, 1912, Bd. 39, S. 789.
22. Ландсберг Г. С. Вступительная статья в кн.: Кольрауш К. Спектры комбинационного рассеяния света.— М.: ИЛ, 1952.
23. Мандельштам Л. И.— ЖРФХО. Ч. физ., 1926, т. 58, с. 381.
24. Brillouin L.— *Ann. de Phys.*, 1922, t. 17, p. 88.
25. Фабелинский И. Л. Молекулярное рассеяние света.— М.: Наука, 1965.
26. Strutt R. J.— *Proc. Roy. Soc. Ser. A*, 1922, v. 95, p. 476.
27. Raman C. V.— *Nature*, 1922, v. 109, p. 42.
28. Leontovich M. A.— *J. Phys. USSR*, 1941, v. 4, p. 499.
29. Рытов С. М.— ЖЭТФ, 1957, т. 33, с. 514, 669; 1970, т. 58, с. 2154; т. 59, с. 2130.
30. Raman C. V., Krishnan K. S.— *Nature*, 1928, v. 122, p. 278, 882.
31. Landsberg G. S.— *Zs. Phys.*, 1927, Bd. 43, S. 773; Bd. 45, S. 442.
32. Landsberg G. S., Wulfsohn K. S.— *Ibid.*, 1929, Bd. 58, S. 95.
33. Landsberg G. S., Mandelstam L. I.— *Ibid.*, 1931, Bd. 73, S. 502.
34. Ландсберг Г. С., Шубин А. А.— ЖЭТФ, 1939, т. 9, с. 1309.
35. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул.— М.: Наука, 1970.
36. Фабелинский И. Л.— ЖЭТФ, 1946, т. 16, с. 728.
37. Smekal A.— *Naturwissenschaften*, 1923, Bd. 11, S. 873.
38. Kamers H. A., Heisenberg W.— *Zs. Phys.*, 1925, Bd. 31, S. 681.
39. Mandelstam L. I., Landsberg G. S., Leontovitch M. A.— *Ibid.*, 1930, Bd. 60, S. 354.
40. Тамм И.— *Ibid.*, S. 305.— Перевод: Сборник научных трудов.— М.: Наука, 1975.— Т. I, с. 68.
41. Дунская И. М. Возникновение квантовой электроники.— М.: Наука, 1974.
42. Einstein A.— *Mitt. Phys. Ges. Zürich*, 1916, Nr. 18, S. 47—62.
43. Einstein A.— *Phys. Zs.*, 1917, Bd. 18, S. 121.— Перевод: Собрание научных трудов.— М.: Наука, 1966.— Т. III, с. 386, 406.
44. Raman C. V., Krishnan K. S.— *Ind. J. Phys.*, 1928, v. 2, p. 399.
45. Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул.— М.: ИЛ, 1949; Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул.— М.: ИЛ, 1949.
46. Кольрауш А. Спектры комбинационного рассеяния света.— М.: ИЛ, 1952.
47. Сушинский М. М. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов.— М.: Наука, 1969.
48. Волыкенштейн М. В., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И. Колебания молекул.— М.: Гостехиздат, 1949.— Т. I, II.

49. Маянц Л. С. Теория и расчет колебаний молекул.— М.: Изд-во АН СССР, 1960.
50. Ельяшевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия.— М.: 1962.
51. Фабелинский И. Л.— УФН, 1962, т. 77, с. 649; 1965, т. 87, с. 9.
52. Gross E. F.— Zs. Phys., 1930, Bd. 63, S. 685.
53. Хвольсон О. Д. Физика наших дней.— М.: ГНТИ, 1930.
54. Schwolsohn O. D.— Scientia, 1929, v. 40, p. 361.
55. Кониингстайн И. А. Введение в теорию комбинационного рассеяния света.— М.: Мир, 1975.
56. Френкель В. Я. Яков Ильич Френкель.— М.: Наука, 1966.
57. Born M.— Naturwissenschaft, 1928, Bd. 16, S. 741.
58. Darwin C. G.— Nature, 1928, v. 122, p. 630.
59. Raman C. V.— Ind. J. Phys., 1928, v. 3, p. 2.
60. Rutherford E.— Proc. Roy. Soc. Ser. A, 1929, v. 126, p. 184.
61. Ландсберг Г. С., Бажулин П. А., Сущинский М. М. Основные параметры спектров комбинационного рассеяния света углеводородов.— М.: Изд-во АН СССР, 1956.
62. Ландсберг Г. С., Казанский Б. А., Бажулин П. А., Буланова Т. Ф., Либерман А. Л., Михайлова Е. А., Платэ А. Ф., Стерин Х. Е., Сущинский М. М., Тарасова Г. А., Ухолин С. А., Определение индивидуального состава бензинов прямойгонки.— М.: Изд-во АН СССР, 1959.
63. Стерин Х. Е., Алексанян В. Т., Жижин Г. Н. Каталог спектров комбинационного рассеяния углеводородов.— М.: Наука, 1976.
64. Light Scattering Spectra of Solids/Ed. G. B. Wright.— Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1969.
65. Light Scattering in Solids/Ed. M. Balkanski — P.: Flammarion, 1971.
66. Light Scattering in Solids/Ed. M. Balkanski, R.C.C. Leite, S.P.S. Porto.— N.Y.: J. Wiley and Sons, 1975.
67. Light Scattering in Solids/Ed. M. Cardona.— Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1975.
68. Optical Methods in Scientific and Industrial Measurements/Ed. Shunichi Tanaka.— Tokyo: Komiyama Printing Co. 1975.
69. Брандмюлер М., Морз Г. Введение в спектроскопию комбинационного рассеяния света.— М.: Мир, 1964.
70. Применение спектров комбинационного рассеяния света: Сб. статей/Под ред. А. Андерсона.— М.: Мир, 1977.
71. Woodbury E. J., Ng W. K.— Proc. IRE, 1972, v. 50, p. 2367.
72. Henry C. H., Hopfield J. J.— Phys. Rev. Lett., 1969, v. 20, p. 334.
73. Kulevsky L. A., Polivanov Yu. N., Poluektov S. N.— J. Raman Spectroscopy, 1976, v. 5, p. 269.
74. Агранович В. М., Гинзбург В. Л. Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теории экситонов.— М.: Наука, 1965.
75. Агранович В. М. Теория экситонов.— М.: Наука, 1968.
76. Плачек Г. Релеевское рассеяние и раман-эффект.— Харьков: ГНТИУ, 1935.
77. The Theory of Light Scattering in Solids: Proceedings of the First Soviet-American Symposium.— М.: Nauka, 1976.
78. Landsberg G. S., Mandelstam L. I.— Sov. Phys., 1935, v. 8, p. 378.
79. Фабелинский И. Л., Чистый И. Л.— УФН, 1976, т. 119, с. 487.
80. Флери П. Рассеяние света как метод исследования фононов и других возбуждений.— В кн. Физическая акустика./Под ред. У. Мэсона, Р. Терстона.— М.: Мир, 1973.— Т. 6.
81. Гинзбург В. Л.— ЖЭТФ, 1949, т. 19, с. 36.
82. Гинзбург В. Л.— УФН, 1949, т. 38, с. 490.
83. Landsberg G. S., Mandelstam L. I.— Zs. Phys., 1929, Bd. 58, S. 250.
84. Бломберг Н. Нелинейная оптика.— М.: Мир, 1966; УФН, 1969, т. 97, с. 307.
85. Луговой В. Н. Введение в теорию вынужденного комбинационного рассеяния света.— М.: Наука, 1968.
86. Пантел Р., Пухоф Г. Основы квантовой электроники.— М.: Мир, 1972.
87. Яриу А. Квантовая электроника и нелинейная оптика.— М.: Сов. радио, 1973.
88. Шуберт М., Вильгельми Б. О рассеянии лазерного излучения на молекулах и твердых телах.— В кн. Квантовая электроника.— М.: Сов. радио, 1974.— Вып. 5, с. 1056; Введение в нелинейную оптику.— М.: Мир, 1973.

89. Chen Show Wang. The Stimulated Raman Process.— In: Quantum Electronics. Vol. 1, pt. A. Nonlinear Optics.— N.Y.: Academic Press, 1975.
90. Песин М. С., Фабелинский И. Л.— УФН, 1976, т. 120, с. 273.
91. Ахманов С. А., Коротеев Н. И.— УФН, 1977, т. 123, с. 405.
92. Hellwarth R. W. Preprint.— 1975.
93. Heiman D., Hellwarth R. W., Levenson M. D., Martin G.— Phys. Rev. Lett., 1976, v. 36, p. 189.
94. Фабелинский И. Л.— УФН, 1971, т. 104, с. 77.
95. Terchune R. W.— Bull. Amer. Phys. Soc., 1963, v. 8, p. 359.
Maker P., Terchune R. W.— Phys. Rev., 1967, v. 137, p. 301.
96. Алиев М. Р., Козлов Д. Н., Смирнов В. В.— Письма ЖЭТФ, 1977, т. 26, с. 31.