

Впервые опубликовано в «УФН»
в феврале 1929 г.

НОВОЕ В ВОПРОСЕ О РАССЕЯНИИ СВЕТА

Г.С. Ландсберг

1. Рассеяние света и флуоресценция. По нашим обычным представлениям нетрудно установить различие между флуоресценцией и рассеянием света. В случае флуоресценции мы имеем дело с возбуждением излучения, характерного для флуоресцирующего вещества. Спектр этого излучения определяется в главных чертах природой флуоресцирующего вещества, и длина волны возбуждающего света играет вторичную роль. Само собою разумеется, возбуждающим может быть лишь такой свет, который поглощается нашим веществом. При этом, полоса абсорбции, как правило, имеет максимум, несколько смещенный в сторону коротких волн по сравнению с максимумом спектра флуоресценции (правило Стокса). Рассеяние же света есть процесс, в результате которого первичный пучок света, падающий на тело, испытывает лишь изменение направления распространения, не претерпевая никакого изменения в частоте колебаний: спектр рассеянного света повторяет спектр возбуждающего. Меняется, правда, распределение интенсивности света по длинам волн, согласно закону Рэлея [1], по которому интенсивность рассеянного света обратно пропорциональна четвертой степени длины волны.

Установленные выше различия нуждаются в пояснениях. С точки зрения механизма возникновения флуоресценции и рассеяния различие между ними можно сформулировать в терминах классической теории следующим образом. Флуоресценция есть возбуждение колебаний, характеризующих молекулы и атомы флуоресцирующего вещества. Колебания эти совершаются с периодами, определяемыми процессами, происходящими в самом веществе, и являются, следовательно, *собственными* колебаниями. Наоборот, рассеяние обуславливается возбуждением колебаний, при которых атом вовлекается в колебательный процесс с периодом внешней волны, т.е. *вынужденными* колебаниями. В соответствии с этим изменение длины волны *не должно* иметь место при рас-

сеянии. Но оно *может* не наблюдаться также и при флуоресценции. Действительно, в газообразном состоянии изолированные атомы характеризуются отчетливо выраженными периодами, так что они способны абсорбировать лишь весьма узкую монохроматическую область спектра, и возбуждаемые в них собственные колебания имеют периоды, совпадающие с периодом абсорбированного света. Флуоресценция должна в этом случае носить резонансный характер, т.е. длина волны света флуоресценции совпадает с длиной волны возбуждающего (поглощенного) света. Именно такой и оказывается открытая Вудом [2] флуоресценция паров Na. То же явление резонансной флуоресценции наблюдалось позднее и в парах других веществ (Hg, I₂) [3]. В жидкостях или растворах мы имеем дело с молекулами, находящимися под сильным воздействием окружающих молекул. Поэтому собственные оптические периоды жидкостей оказываются не столь определенными, как это имеет место для одноатомных паров и газов. В соответствии с этим спектр абсорбции жидкостей характеризуется сравнительно широкими полосами, и о строгом резонансе между светом и атомами говорить не приходится. В силу тех же причин — взаимодействие молекул — и спектр флуоресценции этих объектов представляется полосатым. Несовпадение спектров абсорбции и флуоресценции не поддается простому истолкованию с точки зрения классических представлений. Формально закон Стокса получен, как известно, Эйнштейном [4] из представления о световых квантах.

Итак, мы можем определить флуоресценцию как явление возникновения под действием света *собственных* колебаний (или квантовых процессов, ведущих к испусканию собственных частот); в противоположность этому рассеяние света представляет процесс возникновения *вынужденных* колебаний (или соответствующих квантовых процессов).

В связи с указанным различием стоит и другое

обстоятельство, особенно важное с точки зрения вопроса, составляющего тему настоящей статьи.

При возбуждении флуоресценции — обычной или резонансной — мы имеем дело с собственными частотами вещества. Акт испускания света есть вторичный акт, отделенный от первичного — воздействия света — процессами, ведущими к усвоению подведенной энергии. Мы не знаем точно, в чем заключаются эти процессы, сводящиеся к каким-то внутренним пертурбациям, в результате которых атом оказывается в ином квантовом состоянии. Опыт делает, однако, вероятным предположение, что эти процессы требуют известного времени, порядок которого можно оценить величиной 10^{-9} с [5, 6]. Раздельность двух упомянутых актов проявляется и в том, что испускаемый свет не связан по фазе со светом возбуждающим. Поэтому начальная фаза света, испускаемого каждым центром, обуславливается, главным образом, его внутренними процессами. Таким образом, даже центры, разделенные расстоянием порядка длины волны, т.е. возбуждаемые заведомо когерентной совокупностью световых волн, становятся источниками вторичных волн, не когерентных между собою. Поэтому свет флуоресценции распространяется равномерно во все стороны, как свет независимых источников. Невозможность интерференции волн, испускаемых различными центрами, исключает преимущественное значение каких-либо направлений.

В противоположность свету флуоресценции, свет рассеяния мы трактуем как вторичные волны, обусловленные вынужденными колебаниями электронов, возникающими в атомах или молекулах под действием первичного света, и происходящие с периодом этого света. При весьма большой частоте, которая соответствует обыкновенному свету (порядка 10^{15} с⁻¹), процесс вынужденного раскачивания электрона должен весьма быстро достигать стационарного состояния. По всей вероятности, оно достигается по истечении нескольких десятков колебаний, так что через промежуток времени порядка 10^{-13} с вынужденные колебания уже становятся источником установившихся вторичных волн. Этот промежуток времени в тысячи раз короче интервала, отделяющего акт возбуждения от акта испускания при флуоресценции и других процессах, связанных с возбуждением собственных колебаний^(1*). Вынужденный характер колебаний, обуславливающих рассеяние света, приводит, конечно, к тому, что период вторичных волн, порождаемых этими колебаниями, совпадает с периодом возбуждающего света. Сверх того и начальная фаза вторичных волн определяется фазой первичной волны. Поэтому все центры, распо-

ложенные настолько близко друг к другу, что их возбуждение может быть произведено волнами, принадлежащими еще к одному когерентному пучку, делаются источниками вторичных волн, когерентных между собою и с первичной волной. Таким образом, наблюдаемая волна возникает как результат интерференции этих вторичных волн, накладывающихся на первичную. Другими словами, явление рассеяния света должно осуществляться при помощи того же процесса, как и все другие явления распространения света через материальную среду (прямолинейное распространение; дисперсия, отражение и преломление). Вступая в материальную среду, электромагнитная волна распространяется первое мгновение, как в пустоте, со скоростью c . Но уже очень короткий промежуток времени спустя, она приведет в колебание электроны, входящие в состав среды, которые станут источниками вторичных волн, когерентных с первичной. Складываясь, эти волны дадут в качестве результирующей волну, скорость распространения которой зависит от свойств среды. Как известно, эти рассуждения приводят к дисперсионной формуле обычного типа [7, 8, 38]. Таким образом, показатель преломления среды должен в первое мгновение равняться 1, и только к моменту установления стационарных вторичных волн величина его должна достигать обычного значения. Однако установление стационарного состояния наступает настолько быстро, что нет возможности установить на опыте отступление показателя преломления от нормы.

2. Физическая причина молекулярного рассеяния света. Однако способность вторичных волн интерферировать между собою, лежащая в основании вышеупомянутой теории дисперсии, приводит, как известно из рассуждений Френеля, к прямолинейному распространению света. Другими словами, плоская первичная волна должна оставаться плоской и внутри материальной среды, если последняя *оптически однородна*. Оптическая однородность предполагает, что число центров, приходящихся на малые объемы (т.е. объемы, линейные размеры которых сравнимы с длиной волны), пропорционально выбранным объемам. В таком случае бесконечно тонкий слой, примыкающий к фронту волны, проведенному через какое-либо место среды, будет однородно заполнен центрами, служащими источниками вторичных (гюйгенсовых) волн. Разбивая этот слой по методу Френеля на зоны, мы сможем, повторяя обычные рассуждения, показать, что результирующая волна распространяется прямолинейно, т.е. вторичные волны во всех боковых направлениях уничтожаются взаимной интерференцией.

Еще Рэлей, обсуждая вопрос о рассеянии света, показал, что вынужденные когерентные колебания не могут обусловить рассеяние первичной плоской волны в стороны. Однако Рэлей [1] полагал, что эти рассуждения применимы лишь к случаю неподвижных частиц, составляющих среду. Он считал, что при наличии беспорядочного движения частиц не может быть речи о постоянной разности фаз между возникающими в них колебаниями, которая обуславливалась бы лишь запозданием возбуждающей волны, переходящей с конечной скоростью от одного слоя к другому. В таком случае, по Рэлею, частицы, двигающиеся хаотично (тепловое движение), становятся источниками некогерентных вторичных волн и, следовательно, смогут обусловить рассеяние плоской волны во все стороны. Известно, что, базируясь на этих рассуждениях, Рэлей пришел к формуле, определяющей интенсивность света, рассеиваемого однородной средой (молекулярное рассеяние).

Рассуждения Рэлея, однако, должны быть дополнены. Как было показано Мандельштамом [9], наличие беспорядочного движения частиц само по себе не приводит к образованию некогерентных вторичных волн, если число этих частиц весьма велико. В таком случае мы всегда можем разделить среду на малые объемы, неподвижные в пространстве, и по отношению к этим объемам все наши рассуждения о правильном распределении фаз вторичных волн сохраняют силу. Для того чтобы построение Френеля вновь привело к прямолинейному распространению плоской волны, необходимо только, чтобы в этих малых объемах заключалось число центров, пропорциональное объемам, т.е. среда удовлетворяла бы поставленному выше условию оптической однородности. Таким образом, оптически однородная среда, построенная из беспорядочно движущихся молекул, точно так же не должна вызывать рассеяние плоских волн. Однако среда, построенная из большого числа движущихся молекул, не может быть оптически однородна, даже по отношению к столь длинным волнам, как волны света, Смолуховский [10] первый обратил внимание, что флуктуации плотности, обуславливаемые молекулярным строением среды, должны повести к нарушению оптической однородности. Это явление и связанное с ним рассеяние света становится особенно заметным вблизи критической точки, когда сжимаемость жидкости сильно возрастает.

Действительно «опалесценция» вблизи критической точки становится настолько интенсивной, что она служит одним из хорошо наблюдаемых признаков приближения критического состояния. Таким образом, Смолуховский дал объяснение этой «кри-

тической опалесценции», показав в то же время, где надо искать физическую причину всякого рассеяния света однородными средами.

Так как эти флуктуации плотности суть прямое следствие молекулярной природы вещества, то естественно этот вид флуктуационного рассеяния света назвать «молекулярным рассеянием». Необходимо помнить, однако, что наличие зернистой структуры, обуславливаемой молекулярным строением вещества, само по себе недостаточно для того, чтобы вызвать рассеяние волн, лежащих в оптической области. Эта «зернистость» достаточно груба, чтобы имело место рассеяние коротких (рентгеновских) волн, ибо расстояние между молекулами порядка 10^{-8} см — величина, сравнимая с длиной рентгеновских волн. Для оптической же области эта структура может рассматриваться как однородная. Лишь когда флуктуации плотности нарушат равномерность в распределении центров колебаний, световые волны будут дифрагировать на этих неоднородностях совершенно так же, как нарушение однородности на фронте волны (экран, дифракционная решетка) вызывает дифракцию, уклонение волны от первоначального направления распространения.

Опираясь на идею Смолуховского о роли флуктуационных неоднородностей, Эйнштейн [11] дал полный вывод интенсивности рассеянного света с указанной точки зрения. Вывод его может быть назван термодинамическим, ибо он не делает явного употребления из молекулярных представлений, а пользуется тем обстоятельством, что отступления от средней плотности, связанные с затратой работы, могут происходить за счет использования кинетической энергии молекул. Другими словами, наивероятнейшими отступлениями будут те, для образования которых требуется работа порядка RT на грамм-молекулу. Для получения общей формулы, выражающей зависимость интенсивности рассеянного света от абсолютной температуры, числа Авогадро и констант среды (сжимаемость, зависимость показателя преломления от плотности), этих соображений достаточно. Более детальное изучение вопроса (влияние формы молекул на поляризацию и интенсивность излучения и т.д.) требует, однако, специальных предположений о характере электромагнитных полей, создаваемых внутри среды взаимодействием молекул, т.е. более детального употребления молекулярных представлений. Эти молекулярно-кинетические дополнения термодинамического вывода Эйнштейна составляют содержание ряда более поздних работ (Кабанн, Борн, Ганс, Раман с сотрудниками и т.д.).

Для газов формула, полученная Эйнштейном,

вполне совпадает с первоначальной формулой Рэлея. Это обстоятельство связано с тем, что для газов допущение Рэлея о полной некогерентности вторичных волн *математически* эквивалентно идее дифракции света на тех совершенно случайно распределенных уплотнениях и разрежениях среды, которые представляют собой флуктуации плотности. Математическая эквивалентность эта не должна, однако, заставлять нас закрывать глаза на глубокое *физическое* различие в представлениях Рэлея и Эйнштейна—Смолуховского.

3. Возможные изменения длины волны рассеиваемого света. Итак, молекулярное рассеяние света в отличие от флуоресценции обуславливается вторичными волнами, когерентными между собой и порождаемыми вынужденными колебаниями электронов среды, возникающими под действием первичной световой волны. Вследствие флуктуации плотности оптическая однородность среды оказывается нарушенной, и часть энергии первичной волны разносится этими вторичными волнами по всем направлениям, причем, конечно, длина рассеиваемых волн остается без изменения.

Возникает, однако, вопрос: не может ли при рассеянии света наблюдаться изменение длины волны и каковы могут быть физические причины этого изменения?

С точки зрения тех классических представлений о колебаниях электронов, которыми мы пользовались до сих пор, одну из таких причин естественно видеть в тепловом движении атомов или молекул, могущем обусловить эффект Допплера. Однако в рассматриваемом нами случае эффект Допплера приобретает крайне своеобразный характер, на котором необходимо остановиться.

Действительно, как показано выше, рассеяние в стороны принципиально связано с образованием флуктуационных неоднородностей в среде, так что рассеяние можно рассматривать как отражение световых волн от этих неоднородностей. Поэтому при расчете эффекта Допплера следует иметь в виду *скорость* движения этих *неоднородностей*, а не собственно молекулярные скорости. Как показано Л.И. Мандельштамом [12], ожидаемое изменение длины волны не зависит от формы возмущения, нарушившего однородность, а только от отношения скорости распространения его к скорости света и от угла, образованного направлением наблюдения с направлением световой волны.

Для газообразных сред скорость возмущения, распространяющегося в среде в силу ее упругости (скорость звука), имеет тот же порядок величины,

как и скорость теплового движения молекул. Поэтому для газообразных сред мы не получаем ничего особенного, но для твердых тел дело обстоит иначе. С точки зрения дебаевской теории теплоемкости [13] всякое тепловое движение в твердом теле^(2*) можно рассматривать как совокупность упругих волн, распространяющихся со скоростью звука по всем направлениям. С этой точки зрения молекулярное рассеяние света можно рассматривать как процесс отражения световых волн от неоднородностей, создаваемых в среде указанными упругими волнами. Другими словами, мы разлагаем температурные флуктуации плотности среды, являющиеся физической причиной молекулярного рассеяния света, в совокупность упругих волн, случайно возникающих в различных местах среды с различной интенсивностью и разбегающихся по всем направлениям со скоростью звука. Для твердых тел эта скорость значительно больше молекулярных скоростей, особенно при низких температурах. Совокупность таких упругих волн обращает для каждого момента однородное твердое тело в совокупность пространственных решеток всех возможных периодов. Дифракция на этих решетках и есть молекулярное рассеяние света. При заданной длине волны света и выбранном направлении наблюдения (например под углом θ к первичному пучку) дифракция будет обусловлена какой-нибудь одной системой наших пространственных решеток, двигающихся в двух прямо противоположных направлениях со скоростью звука v . Приложение принципа Допплера поведет в таком случае к заключению, что вместо монохроматической волны частоты ν должны образоваться две волны, частоты которых определяются формулой

$$\nu \left(1 \pm 2 \frac{v}{V} \sin \frac{\theta}{2} \right),$$

где v — скорость звука и V — скорость света в нашей среде, а θ — угол первичной и рассеянной волны. Этот своеобразный эффект Допплера был сформулирован Л.И. Мандельштамом в 1918 г. Л. Бриллюэн [14] в работе, появившейся в 1922 г., также рассматривает вопрос о рассеянии света звуковыми волнами и также приходит, между прочим, к указанному явлению.

К вопросу о возможном изменении длины волны рассеиваемого света можно подойти еще с иной стороны, руководясь представлениями, диктуемыми теорией квантов.

Всякий обмен энергией между квантом света, подвергшимся рассеянию, и средой эквивалентен, по теории квантов, изменению длины волны рассеиваемого света. Со времени открытия эффекта Комптона, обнаруживавшего возможность такого обмена

при рассеянии рентгеновских лучей, неоднократно делались попытки обнаружения аналогичного явления в оптической области, но неизменно с неудачным результатом. Нетрудно указать причину этих неудач, лежащую в принципиальной ошибке, которую делали авторы при постановке этих опытов. Как нередко бывает при выводе заключений, диктуемых теорией квантов, нам не хватает знания деталей процесса. Благодаря этому мы не в состоянии заключить о вероятности того или иного процесса, возможность которого предсказывается теорией квантов. Со времени установления Бором принципа соответствия (и вплоть до эпохи новой квантовой механики) пробел этот восполняют исследованием вопроса с классической точки зрения и переносят затем полученные результаты на соответствующие квантовые явления. И в данном случае будет полезно рассмотреть с классической точки зрения те процессы, при которых предполагалось исследование квантового изменения длины волны. Так, Росс [15] пытался обнаружить изменение длины волны, производимое многократным *отражением* от зеркала или рассеянием в парафине, которое по существу есть также *отражение* от кристалликов парафина, размеры которых еще довольно значительны по сравнению с длиной волны. В лаборатории Франка в Гёттингене были поставлены работы, в которых также дело сводилось к отражению света от зеркала. Авторы исходили из теории эффекта Комптона, но полагали, что численное значение ожидаемого изменения длины волны должно быть значительно меньше, так как обмен энергией должен происходить между квантом и *атомом*, а не электроном (как в эффекте Комптона), ибо процессы усвоения света требуют атомного механизма. Но так как масса атома значительно превосходит массу электрона, то условия обмена энергии (по закону упругого удара) будут гораздо менее благоприятные, чем в случае Комптона. Поэтому внимание направлялось в сторону усиления эффекта (многократное отражение — Росс) или в сторону привлечения более тонких оптических методов (абсорбционный метод наблюдения изменения длины волны — Румп [17] у Франка). Однако принципиальная ошибка заключается в том, что наблюдался свет, подвергшийся *правильному* отражению. Но правильное отражение, как известно, может иметь место лишь при условии сохранения когерентности между отраженными лучами. Лишь при этом условии они остаются способными к интерференции. В результате по одному направлению, определяемому законом отражения, будет наблюдаться яркий свет, соответствующий интерференционному максимуму. Во всех же остальных направлениях в силу интерференции световые

волны взаимно уничтожаются. Как выяснено выше, условие когерентности вторичных волн соблюдено, если центры этих вторичных волн распределены достаточно плотно, т.е. если в объеме, линейные размеры которого сравнимы с длиной волны, содержится еще весьма много молекул. Тогда, несмотря даже на интенсивное тепловое движение наших молекул, условия когерентности не нарушаются, и, следовательно, регулярное отражение будет иметь место. Во всяком твердом зеркале условия эти соблюдены, и отражение возможно. Те же световые волны, которые вследствие обмена энергией с молекулами зеркала претерпели бы изменение длины волны, станут благодаря этому некогерентными между собою и утратят тем самым способность интерферировать. В силу этого они не будут правильно отражаться, а окажутся рассеянными по всем направлениям и ускользнут от наблюдателя, изучающего отраженный свет⁽⁴⁾. Сверх того надо иметь в виду, что при интерференции волн складываются их амплитуды, так что суммарная яркость окажется пропорциональной *квадрату* числа излучающих центров. Если же излучаемые волны не интерферируют, то складываются их интенсивности, так что в этом случае суммарная яркость будет пропорциональна числу центров (N). При сколько-нибудь значительном N яркость отраженного и рассеянного света окажется совершенно несоизмеримой. Не исключена, однако, возможность наблюдения изменения длины волны при отражении от зеркала. Следует только иметь в виду, что такие измененные волны надо искать среди волн, рассеянных по всевозможным направлениям, а не в интенсивном пучке правильно отраженных лучей.

Такое *поверхностное* рассеяние обусловлено опять-таки флуктуационными явлениями, в силу которых гладкая поверхность зеркала непрерывно рябится мелкими волнами молекулярного происхождения. Эта рябь ведет к увеличению поверхности зеркала и, следовательно, будет тем менее интенсивна, чем больше капиллярная постоянная материала поверхности. Поверхностное рассеяние особенно легко наблюдать на поверхности раздела двух жидкостей вблизи критической температуры смешения (Мандельштам [17]). Оно оказывается также доступным наблюдению и на поверхности ртути (Раман и Рамдас [18]).

Итак, волны, длины которых изменяются при взаимодействии с веществом и которые в силу этого становятся некогерентными, могут наблюдаться и изучаться лишь в условиях молекулярного рассеяния (поверхностного или объемного), а не правильного отражения. Молекулярное рассеяние, обуслов-

ленное флуктуациями плотности, посылает, как объяснено выше, волны по всем направлениям, несмотря на то, что отдельные вторичные волны когерентны между собой. Также по всем направлениям будет распространяться и некогерентное излучение, если оно образуется при взаимодействии света и среды. И действительно, возникновение некогерентного рассеяния, сопровождающееся изменением длины волны, было открыто именно при исследовании молекулярного рассеяния и притом одновременно в двух местах: Раманом и Кришнаном [19, 20] в Калькутте, занятыми исследованиями молекулярного рассеяния в жидкостях, и Л.И. Мандельштамом и автором [21, 22] настоящей статьи в Москве, изучавшими молекулярное рассеяние в твердых телах.

4. Изменение длины волны, наблюдаемое при рассеянии света. Изменение длины волны, наблюдавшееся упомянутыми выше авторами, можно рассматривать как оптическую аналогию эффекта Комптона, если под этим последним понимать акт обмена энергией между световыми квантами и материальными системами (атомами, электронами), далекими от резонанса с воздействующим светом. Однако механизм явления в обоих этих случаях существенно иной. В частности, в оптических опытах играет роль только энергия светового кванта. В соответствии с этим результат наблюдения оказывается не зависящим от направления рассеяния, как обнару-

жилось в опытах Мандельштама и автора, показавшими, что картина остается неизменной, если наблюдать свет под углом 60° , 90° или 120° к первичному пучку. Наоборот, при эффекте Комптона, как известно, изменение длины волны существенно зависит от направления рассеяния.

Самое явление было обнаружено при изучении спектра молекулярного рассеяния света. При достаточной интенсивности этого последнего на спектрограммах не только были обнаружены линии первичного источника (ртутная лампа), но каждая из них сопровождалась группой трабантов, соответствующих измененной длине волны.

Схема экспериментального расположения аналогична в опытах Рамана—Кришнана и Мандельштама—Ландсберга. Рис. 1 изображает установку, применявшуюся последними. Здесь Q — источник света (кварцевая лампа), L_1 и L_2 — линзы, концентрирующие свет на исследуемом объекте, D_1 и D_2 — диафрагмы, предохраняющие от случайных боковых лучей, L_3 — линза, проектирующая след пучка в рассеивающем теле на щель спектрографа Sp . Вычерченные изнутри трубы R_1 и R_2 служат соответственно в качестве черного фона и поглотителя прошедших сквозь тело лучей. Перечисленные меры, защищающие спектрограф от случайных лучей, имеют значение для количественных измерений. Для обнаружения самого явления можно и не заботиться о всех этих предосторожностях.

Вуд [23] предложил несколько иную методику

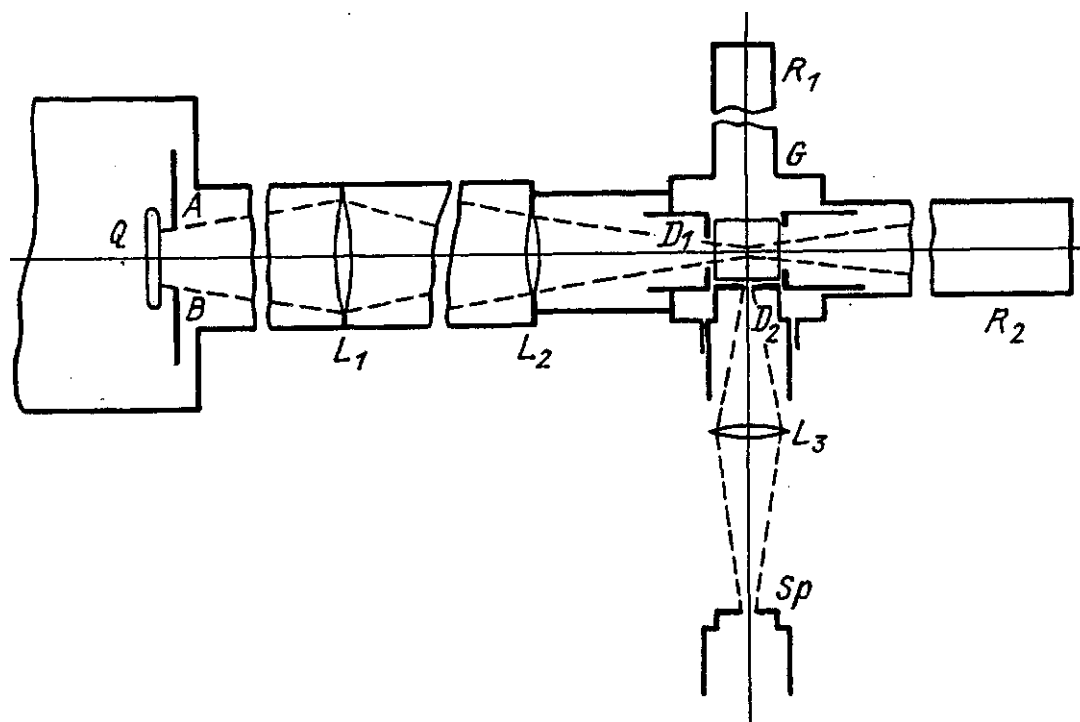


Рис. 1. Схема опыта

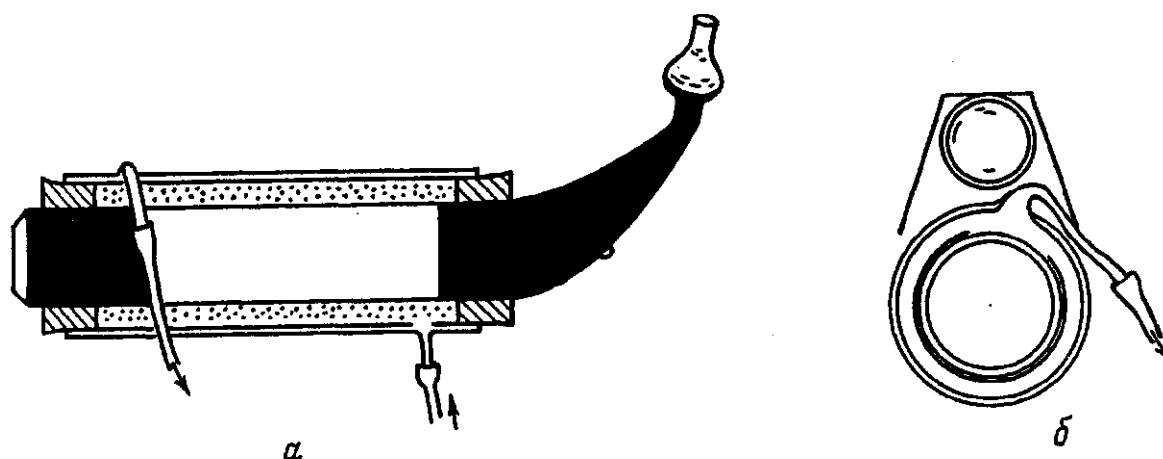


Рис. 2. а — Общий вид сосуда с изучаемым веществом. б — Поперечное сечение расположения приборов

исследования, представляющую значительные преимущества, особенно при исследовании жидкостей и газов. По Вуду (рис. 2, а и б) ртутная лампа приближается возможно теснее к трубке, расположенной параллельно лампе и содержащей исследуемое вещество. Два дополнительных алюминиевые рефлектора усиливают освещение. Для защиты от нагревания служит водяное охлаждение. Плоская стенка слева (рис. 2, а) служит для наблюдения, противоположный зачерненный конец играет роль черного фона. Почернение около плоской стенки предохраняет от прямого действия бокового света. При достаточной ширине исследуемого слоя жидкости и точной юстировке спектрографа, коллиматорная трубка которого направляется параллельно оси трубки с исследуемым объектом, удастся оградить спектрограф от действия случайно отраженных лучей. Преимущество этого метода в значительно большей интенсивности падающего света, а также и в значительной толщине слоя, посылающего рассеянный свет (длина трубки). Это последнее обстоятельство относится особенно к жидкостям и газам и позволило Буде сократить экспозицию до нескольких минут. Картины спектров, исследованных подобными приемами,

получены в настоящее время для кристаллов (Ландсберг и Мандельштам [24], Рамакришна-Рао [25], Вуд [23]), для жидкостей (Раман и Кришнан [26], Кабанн [27], Прингсгейм [28] и др.) и для газов (Рамдас [30]). Несколько типичных спектров приведено на рис. 3—5.

Уже в первых работах было обнаружено, что появляющиеся трабанты могут быть сгруппированы в несколько систем. Все линии каждой системы характеризуются тем, что разность *частот* этой линии (трабанта) и соответствующей основной линии на всем протяжении спектра остается постоянной. Для каждой системы трабантов эта разность Δn имеет свое значение [21, 26, 27]. Сверх того, было обнаружено, что кроме спутников, лежащих со стороны более длинных волн (красные трабанты), имеются значительно более слабые спутники, расположенные симметрично с первыми со стороны коротких волн (фиолетовые трабанты). Таким образом, каждая система состоит из совокупности трабантов, соответствующих постоянному значению разности частот $\pm \Delta \nu$ [26, 30]. Приводимая ниже табл. I, относящаяся к кварцу, может служить для иллюстрации сказанного.

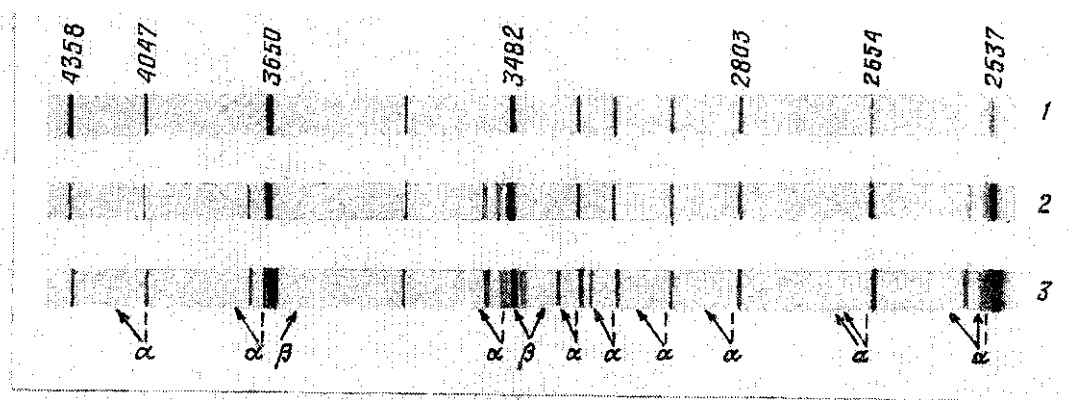


Рис. 3. Спектрограмма света, рассеянного кварцем. 1 — спектр сравнения, 2 — спектр света, рассеянного кварцем при $t = 20^\circ\text{C}$, 3 — спектр света, рассеянного кварцем при $t = 210^\circ\text{C}$. α — красные трабанты, β — фиолетовые трабанты

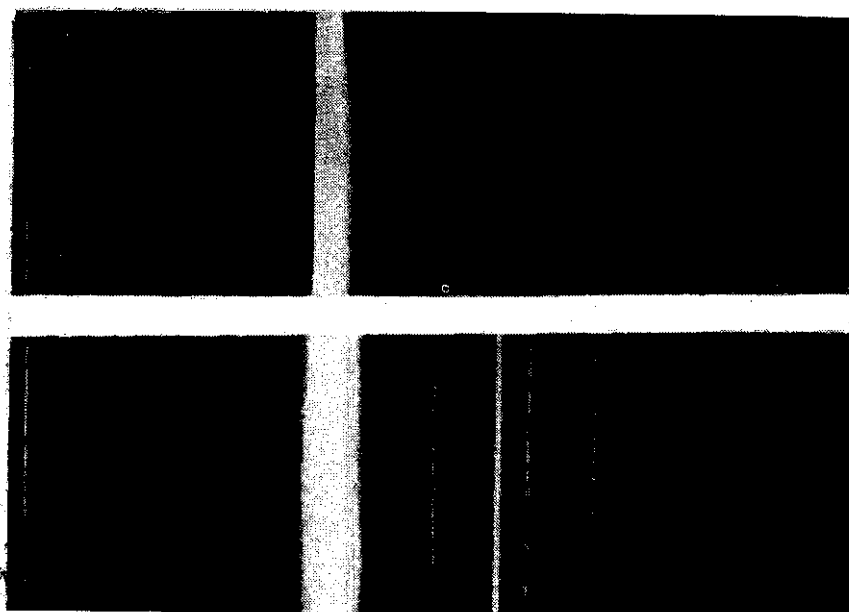


Рис. 4. Спектрограмма света, рассеянного бензолом. Вверху спектр сравнения

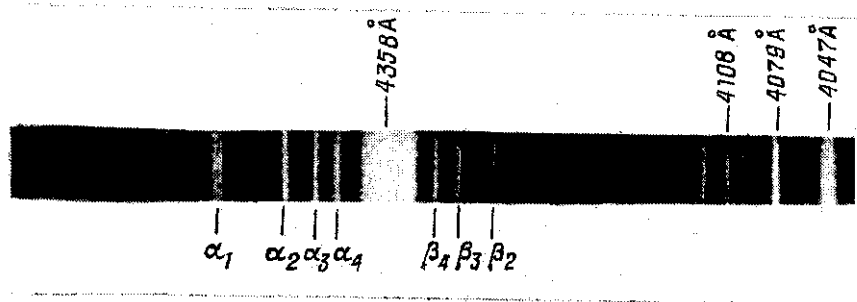
Рис. 5. Спектр рассеяния в CCl_4 (по Вуду). $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$ — красные трабанты при линии 4358 \AA , $\beta_2, \beta_3, \beta_4$ — соответственные фиолетовые трабанты

Таблица I

Красные трабанты		Основные линии	Фиолетовые трабанты	
$\Delta\nu \cdot 10^{-13}$	$\Delta\lambda, \text{ \AA}$	$\lambda, \text{ \AA}$	$\Delta\lambda, \text{ \AA}$	$\Delta\nu \cdot 10^{-13}$
1,37	88,5	4358,3	—	—
1,41	78,5	4046,8	-73,5	1,37
1,38	62,9	3660,3	-61,0	1,39
1,41	63,5	3650,2	-59,2	1,35
1,42	54,1	3341,5	—	—
1,38	45,8	3131,8	-45,3	1,41
1,40	46,3	3125,6	-45,6	1,42
1,38	42,4	3023,5	—	—
1,42	42,2	2967,3	-41,3	1,43
1,41	40,0	2893,6	—	—
1,40	37,0	2803,5	—	—
1,39	35,5	2752,8	—	—
1,41	33,4	2653,7	-32,2	1,39
1,38	29,7	2536,5	—	—
1,38	29,9	2534,8	—	—
1,38	28,5	2482,0	—	—
$\Delta\nu_{\text{ср}} = 1,395 \cdot 10^{13}$				$\Delta\nu_{\text{ср}} = 1,394 \cdot 10^{13}$
Среднее значение $\nu_k = (1,395 \pm 0,005) \cdot 10^{13}$, соответствующая длина волны $\lambda_k = 21,50 \text{ мкм}$				

Постоянство $\Delta\nu$ позволяет дать простую теоретическую интерпретацию явления. На языке световых квантов, который здесь чрезвычайно удобен, мы можем выразить наблюдаемый факт следующим образом. Если энергия падающего кванта есть $h\nu$, а энергия рассеянного $h\nu'$, то $h\nu - h\nu'$ представляет энергию, отданную рассеивающему веществу или заимствованную от него.

Естественно возникает вопрос, не является ли указанная разность $h(\nu - \nu')$ величиной, как-либо связанной с природой рассеивающего вещества?

5. Связь наблюдаемого явления с собственными инфракрасными частотами вещества. Если действительно рассматриваемый процесс надо толковать как обмен энергии между падающим светом и рассеивающим веществом, то $h(\nu - \nu') = h\nu_k$ есть квант отданный (или заимствованный) этим веществом. Следовательно, $\nu_k = \nu - \nu'$ есть частота каких-либо периодических процессов, характерных для нашего

вещества. Численное значение $\nu - \nu'$ лежит в области инфракрасных частот. Поэтому прежде всего была сделана попытка сопоставить значение $\nu - \nu'$ с инфракрасными частотами рассеивающего вещества [21,26,27].

В настоящее время мы имеем обширный материал, не оставляющий места сомнению в правильности сделанной догадки: частоты отданных (воспринятых) квантов, действительно, суть инфракрасные частоты рассеивающих веществ.

Нижеследующая табл. II представляет собрание нескольких примеров из полученных до настоящего времени результатов. В ней, для облегчения сравнения, приведены значения величины $\lambda_k = c/\nu_k$, где c — скорость света, ν_k — изменение частоты рассеянного света, и λ_i — длины волн, соответствующие инфракрасным частотам, наблюдаемым обычным методом. Следует отметить, что λ_i для большинства тел определяется на основании абсорбционных методов, так что λ_i соответствует максимуму абсорбции. Как показывает теория дисперсии, положение максимума абсорбции не совсем точно совпадает с собственной частотой, а несколько сдвинуто в область коротких волн. Для случая кристаллических тел необходимая поправка указана Фёрстерлингом [31]; впоследствии Гавелок [32] показал, что поправка эта должна быть значительно меньше.

Данные, собранные в предыдущей табл. I, ясно показывают, что именно собственные инфракрасные колебания, свойственные рассеивающему веществу, определяют изменение длины волны, наблюдаемое в описанных опытах. Небольшие разногласия между различными авторами лежат в пределах ошибок наблюдений. Расхождение же между величинами λ_k , определенным указанным образом, и λ_i найденным по методу абсорбции инфракрасных лучей, определяется двумя факторами. Во-первых, играют, конечно, роль и ошибки при абсорбционных измерениях, нередко дающих довольно расплывчатый максимум, который не всегда позволяет с необходимой точностью определить λ_i . В случае очень сильной абсорбции возможно слияние двух отдельных близких полос абсорбции в одну. Примером может служить полоса между 12,5 и 13,5 мкм, отмеченная Кобленцем в четыреххлористом углероде, которая по данным Вуда, найденным новым методом, соответствует двум линиям: 12,2 и 13,2 мкм. Кроме того, может иметь некоторое значение и то несовпадение между максимума абсорбции и собственными частотами, которое отмечено выше. Поэтому можно думать, что хорошо произведенные измерения по методу рассеяния могут дать более надежные и непосредственные данные для определения собственных инфракрасных

Таблица II

Наименование вещества	λ_k , мкм	λ_i , мкм	Примечание	Библиография
Кварц	9,0	8,7	Измерений нет	[24—26, 29, 35]
	13,5	12,8		
	21,5	20,7		
	38	—		
	48	—		
	80	—		
	94	—		
	118	—		
Толуол	47,6	—	Сверх того имеется много инфракрасных линий, которым нет соответствующих трабантов	[29]
	19,4	—		
	16,1	—		
	12,8	13,0		
	10,2	10,2		
	9,8	9,7		
	8,3	8,4		
	7,3	7,25		
	6,2	6,2		
	3,43	3,34		
Бензол	3,28	3,34	Есть еще некоторые инфракрасные линии, которым нет соответствующих трабантов	[24, 27—29]
	16,5	—		
	11,8	11,8		
	10,1	9,7—10,2		
	8,5	8,5		
	6,76	6,7		
	6,28	6,2		
	3,21	3,27		
Монохлорбензол	52,3	—	Есть еще много инфракрасных линий, которым нет соответствующих трабантов; некоторые из них, например 6,94 и 6,77, особенно сильные (отмечены и **) приведены в таблице	[29]
	11,7	—		
	23,9	—		
	16,2	—		
	14,1	—		
	10,0	9,86**		
	9,81	9,86**		
	9,18	9,28**		
	8,64	8,7		
	—	6,94**		
	—	6,77**		
	6,33	6,27*		
	3,26	3,26		

частот вещества, чем исследования абсорбционным приемом. К этому следует прибавить также, что методика измерения в этом новом приеме значительно проще и универсальнее. При инфракрасных измерениях крайне затруднительным является вопрос о монохроматизации света, особенно соответствующего большой длине волны. Метод остаточных лучей Рубенса — почти единственный метод, дающий надежные результаты, — крайне затруднителен, ибо он позволяет монохроматизировать не любую длину волны, а лишь те, для которых найдены соответствующие отражатели. К тому же для каждой новой длины волны требуется новая установка. Крайняя незначительность числа измерений, относящихся к области длинных волн (50 мкм и больше), стоит в связи с указанным затруднением. Наоборот, по новому методу все инфракрасные частоты доступны обнаружению и притом в одном опыте. Необходимо только для отыскания длинноволновых собственных частот рас-

полагать спектральным аппаратом с достаточной дисперсией и, следовательно, по возможности интенсивным светом рассеяния. В связи с последним требованием значительный интерес представляет метод Вуда, описанный выше.

Несмотря на крайнюю новизну предлагаемого метода, он уже принес некоторые новые результаты в деле изучения инфракрасных частот. Как видно из табл. II, при его помощи обнаружены многие длинноволновые частоты. Некоторые из этих данных будут подтверждены, конечно, соответствующими абсорбционными измерениями. В одном случае, о котором сообщил профессор П. Прингсгейм^(5*) это уже имело место. А именно, специальные измерения абсорбции инфракрасных лучей в кварце, произведенные по указаниям Прингсгейма в Рубенсовской лаборатории в Берлине, привели к открытию новой весьма интенсивной полосы около 38 мкм, на которую указывали данные, полученные по методу рассеяния. Эта полоса ускользала до сих пор от наблюдения, ибо в измерительном приборе применялось кварцевое окошечко, нацело поглощавшее эту область спектра и потому делавшее невозможным ее исследование. Когда окошечко это было заменено пластинкой парафина, сделалось возможным измерение абсорбции, обнаружившее в кварце новую длинноволновую полосу. Надо отметить, правда, что линия в 38 мкм, найденная Прингсгеймом в кварце, значительно слабее, чем другая линия в 48 мкм, также неизвестная до сих пор исследователям инфракрасной области. Однако все попытки обнаружить полосу поглощения, соответствующую 48 мкм, не привели к положительным результатам. Такой полосы нет или, по крайней мере, она крайне слаба.

Несоответствие между интенсивностью наблюдаемых трабантов и соответствующих полос поглощения, отмеченное в предыдущих строках, не является исключительным. Как показывает сопоставление экспериментальных данных, весьма многие из инфракрасных частот, определенные абсорбционным методом, не получаются в спектрах рассеяния. При этом зачастую не могут быть обнаружены наиболее интенсивные полосы абсорбции (например, 7,0 мкм в исландском шпате). В других случаях наиболее интенсивным максимумам абсорбции соответствуют весьма слабо выраженные трабанты в спектрах (например, 8,5 мкм в кварце). С другой стороны, найдены немногочисленные трабанты иногда весьма интенсивные, приведение которых в связь с инфракрасными линиями абсорбции встречает некоторые затруднения (например, 9,1 мкм в исландском шпате). Мне кажется затруднительным в настоящее время дать полное истолкование этих явлений. Непоявление

или слабая интенсивность некоторых трабантов указывает на трудность их возбуждения, хотя к соответствующим собственным колебаниям наша система оказывается способной. В некоторых случаях, однако, абсорбционные максимумы могут соответствовать обертонам или комбинационным тонам, обусловленным наличием определенных основных колебаний. В таком случае соответствующие трабанты и не должны появиться или, точнее, вероятность их появления крайне мала, ибо это означало бы, что один и тот же падающий квант уступил два или несколько инфракрасных квантов, событие, вероятность которого исчезающе мала. Возможно, что изменение условий возбуждения может изменить положение дел (например, изменение длины волны возбуждающего света; см. ниже). Возможно также, особенно по отношению к кристаллическим телам, что возбуждение колебаний, свойственных молекулам, происходит легче, чем возбуждение колебаний решетки, как это и можно было бы ожидать на основании некоторых теоретических соображений. За это говорит, между прочим, неполучение трабантов в спектре рассеяния каменной соли и флюорита [24]. Будучи построены из ионов, эти кристаллы не обладают молекулярными инфракрасными частотами. Известные для них полосы абсорбции (60 мкм для каменной соли и 35 мкм для флюорита) характеризуют колебания решетки в целом. Эти заключения нельзя еще считать окончательными. Против них говорят, пожалуй, также длинноволновые трабанты, полученные в кварце и исландском шпате, которые вряд ли характеризуют колебания молекул этих кристаллов. С указанной точки зрения представляет значительный интерес изучение кристаллов с одними и теми же молекулярными частотами (например, группы кальцитов), а также параллельное изучение кристаллов и соответствующих растворов.

Появление трабантов, не соответствующих непосредственно инфракрасным частотам, также не может быть в настоящий момент однозначно объяснено. Сюда относится в первую очередь трабант, соответствующий $\lambda = 9,1$ мкм, найденный в исландском шпате. Правда, он может быть приведен в соответствие с одной из довольно многочисленных инфракрасных частот, отмечаемых в исландском шпате, хотя и не с очень интенсивной (например, $\lambda = 8,8$ мкм) [36], особенно если принять во внимание поправку Фёрстерлинга. С другой стороны, $\lambda = 9,1$ мкм хорошо согласуется с одной из основных частот группы CO_3 , которая может быть вычислена из теории Борна как *оптически неактивная* частота.

На это указал Корнфельд [37], производивший такие вычисления для группы кальцитов [39]. Су-

ществование таких оптически неактивных частот подкрепляется и экспериментальными соображениями. Многочисленные измерения инфракрасных полос поглощения в различных кальцитах, выполненные Кл. Шефером [40] и его сотрудниками, привели его к заключению, что вся совокупность этих полос может быть представлена как система комбинационных колебаний, построенных из четырех основных колебаний, характерных для группы CO_3 и могущих быть предвычисленными на основании теории Борна. Три из этих основных колебаний соответствуют трем действительно наблюдающимся максимумам абсорбции, четвертое же приходится подобрать так, чтобы с его помощью удалось передать все результаты опыта. Для всех исследованных кальцитов (доломит, церузит, витерит, магнезит, железный шпат и исландский шпат) это предполагаемое основное колебание должно соответствовать длине волны 9,2 мкм, т.е. величине, весьма близкой к вычисляемой Корнфельдом (около 8 мкм) и почти *точно* совпадающей с измерениями по новому методу.

Оптическая неактивность одной из частот объясняется тем, что колебания, ей соответствующие, не связаны с изменением электрического момента молекулы. Поэтому такая частота не дает себя знать при абсорбционных измерениях, ибо соответствующее колебание не возбуждается переменным полем света. Можно, однако, допустить, что если молекула пришла под действием света в колебание с иной, активной частотой, то уже механическим путем может быть возбуждено и непрерывное колебание, в результате чего образуются комбинационные колебания, отмеченные абсорбционными методами. Нечто подобное происходит, может быть, и при рассеянии света. Воздействие, производимое квантами, энергия которых значительно больше, чем необходимо для возбуждения собственных колебаний, может вызвать значительные пертурбации в молекуле. Как вторичный эффект при этом возможно возникновение оптически неактивных, но свойственных молекуле основных колебаний. Нельзя, конечно, считать указанное объяснение вполне удовлетворительным, тем более, что в случае исландского шпата трабант, соответствующий этой оптически недействительной частоте, оказывается особенно интенсивным. Тем не менее, опираясь на эти результаты, полученные для исландского шпата, Прингсгейм делает попытку объяснить появление трабантов соответствующих $\lambda = 9,6$ мкм, обнаруженных в азотнокислых соединениях. Прингсгейм [33] предполагает, что группе NO_3 , кроме трех известных из абсорбционных опытов собственных частот, свойственна еще четвертая, оптически неактивная, значение ко-

торой может быть интерполировано по аналогии с CO_3 . Табл. III показывает, что значение $\lambda = 9,6$ мкм, приписываемое этой неактивной частоте, недурно согласуется с данными для CO_3 , обоснованными, как мы видели, довольно хорошо.

Таблица III. «Основные частоты», соответствующие инфракрасным полосам λ в мкм)

Исландский шпат	Азотнокислый натрий
6,7	7,1
(9,1)	(9,6)
11,4	12,0
14,2	14,4

На основании имеющегося пока еще небольшого материала касательно инфракрасных частот молекул, собранного новым методом, трудно было бы делать какие-либо обобщения. Изучение группы органических жидкостей привело, правда, к заключению, что определенная частота, соответствующая $\lambda = 3,27$ мкм, характеризует собою связь C—H [28], как это следует, впрочем, и из абсорбционных данных. Но можно надеяться, что новый метод позволит значительно расширить объем нужного фактического материала, ибо он представляет ряд преимуществ перед прежними приемами. К числу их относятся значительная простота и универсальность, возможность получения более точных данных и притом более непосредственным способом; наконец можно думать, что полученные таким образом частоты действительно характеризуют собственные частоты вещества, а не соответствуют каким-либо обертонам или комбинационным тонам основных собственных колебаний.

6. Фиолетовые (антистоксовы) трабанты и их значение для теории явления. Как показывает закон, иллюстрированный табл. I, частота рассеиваемого света ν' получается из частоты падающего при помощи соотношения

$$\nu' = \nu \pm \nu_k,$$

где ν_k — собственная частота, характеризующая рассеивающую систему. Таким образом, наблюдаемая частота получается как частота комбинационного тона, возникающего при взаимодействии собственного колебания системы и колебания, приходящего извне.

С указанной точки зрения этот новый тип рассеяния естественно, в отличие от классического, называть *комбинационным рассеянием* (Kombinationsstreuung) — термин, который мы и будем употреблять в дальнейшем.

Опыт (см. рис. 3 и 5) показывает, однако, что при

полной симметрии фиолетовых и красных трабантов, в смысле их положения относительно основной линии, интенсивности их значительно разнятся между собой и притом тем больше, чем дальше отстоят они от основной линии, т.е. чем большему ν_k они соответствуют. Это различие в интенсивности не может быть объяснено с точки зрения классических представлений и потребует привлечения квантовой точки зрения. Действительно, появление красных и фиолетовых трабантов может быть классически истолковано двояко.

Вообразим себе нашу молекулу в виде электрического диполя, вращающегося с постоянной угловой скоростью $\omega_k = 2\pi\nu_k$ около оси y , перпендикулярной к направлению его момента. Пусть на наш диполь падает плоская поляризованная волна частоты ν , распространяющаяся вдоль оси x , так что электрический вектор направлен по оси z . Эта волна $z = A \cos 2\pi\nu t$ индуцирует в нашем диполе электрический момент, пропорциональный $A \cos 2\pi\nu t \cos \varphi$, где $\varphi = \omega_k t = 2\pi\nu_k t$ — угол диполя с электрическим полем волны (предполагая, что в начальный момент диполь направлен по z). В таком случае диполь наш станет источником излучения, определяемого формулой

$$I = kA \cos 2\pi\nu t \cdot \cos 2\pi\nu_k t = \frac{kA}{2} \cos 2\pi(\nu + \nu_k)t + \frac{kA}{2} \cos 2\pi(\nu - \nu_k)t.$$

Другими словами, излучающаяся волна будет действительно содержать волны с частотами $\nu \pm \nu_k$, но интенсивности амплитуды обеих измененных волн должны оказаться одинаковыми.

Другое классическое толкование изменения длины волны рассеиваемого света может быть получено из следующего рассмотрения.

Пусть синусоидальная волна $A \sin 2\pi\nu t$ падает на систему, совершающую собственные колебания с частотой ν_k . В случае больших амплитуд колебания перестают подчиняться простому синусоидальному закону, ибо уравнение колебаний не будет более линейным. При суперпозиции таких колебаний получаются, как известно, комбинационные тоны, частоты которых есть $\nu + \nu_k$ и $\nu - \nu_k$. Эти тоны аналогичны до известной степени тонам, известным в акустике под именем суммовых и разностных тонов и получающимся при воздействии на один и тот же резонатор двух волн с частотами ν и ν_k . Как и в акустике, необходимое условие их образования — нелинейность уравнений. Оно может иметь место в описываемых опытах, ибо уже при обычной температуре интенсивность инфракрасных колебаний может иметь весьма большие амплитуды. Таким образом, комби-

национные тоны могли бы объяснить существование красных и фиолетовых трабантов, симметричных по отношению к основной линии. Однако и в этом толковании вопрос об интенсивности не решается удовлетворительно. Относительная интенсивность обоих трабантов должна быть одинакова. Опыт же показывает, что фиолетовые трабанты значительно менее интенсивны, чем красные, и могут быть наблюдаемы лишь при наиболее ярких линиях.

Таким образом, классическое толкование красных и фиолетовых трабантов не приводит к удовлетворительному результату.

Естественно обратиться поэтому к квантовому толкованию наблюдаемого явления. В терминах гипотезы световых квантов появление рассеянного света меньшей частоты означает, что часть энергии падающего кванта ($h\nu - h\nu'$) отдается при рассеянии веществу в виде кванта $h\nu_k$, характерного для него. С другой стороны, возможен и обратный процесс, когда квант присоединяется к падающему кванту $h\nu$, приводя к образованию фиолетового трабанта с частотой $\nu + \nu_k$. Эти простые рассуждения приводились в свое время Смекалом [41], который выводил отсюда заключение о возможности появления в рассеянном свете измененных компонент. Рассуждения Смекала относились к изолированным атомам, но их, очевидно, можно сохранить и для наших систем. В случае кристаллических решеток частота ν_k может представлять частоту собственных колебаний атомных комплексов, а может быть, характеризует и колебания самих решеток.

Нетрудно показать, что с квантовой точки зрения вопрос об относительной интенсивности красных и фиолетовых трабантов не приводит к противоречию с опытом. Мы рассмотрим его, придерживаясь гипотезы световых квантов. К тем же результатам можно прийти, не прибегая к такой крайней модификации квантовых представлений, как гипотеза световых квантов. Гейзенберг и Крамерс [42] дали квантовую теорию рассеяния излучения атомами, примыкающую к квантовой теории дисперсии Крамерса, т.е. целиком базирующуюся на принципе соответствия. Они приходят, так же как и Смекал, к заключению, что рассеянное излучение, наряду с первоначальной частотой, будет содержать волны, соответствующие частотам $\nu + \nu_a$ или $\nu - \nu_e$, если ν_a и ν_e — частоты, соответствующие испусканию и поглощению рассматриваемого атома. Их метод есть в сущности перевод на язык квантов вывод и формул, получающихся из классических представлений. Другими словами, в основе лежит допущение нелинейности уравнений колебательных процессов, приводящее к образованию комбинационных тонов. Однако в воп-

росе об относительной интенсивности суммовых и разностных тонов квантовые соображения дают иной результат, чем классическая теория. Интенсивности классического излучения определяются в квантовой теории как вероятности переходов из одного стационарного состояния в другое и, следовательно, зависят от возбужденных стационарных состояний. С точки зрения волновой механики Шрёдингера объяснение различия интенсивности красных и фиолетовых трабантов опять встречает некоторые трудности. По Шрёдингеру появление той или иной линии типа $\nu \mp \nu_k$ возможно лишь при наличии молекул, как в первом, так и во втором состоянии A и B , переход между которыми и определяет частоту ν_k . Интенсивность соответствующей линии должна определяться произведением концентраций молекул в том и другом состоянии, т.е. одним и тем же произведением $N_A N_B$, имеем ли мы в виду переход из A в B или обратно, т.е. получаем ли мы комбинационную линию $\nu + \nu_k$, или $\nu - \nu_k$ [49]. Борн [59] отметил, однако, что указанное первоначальное представление Шрёдингера не является единственно возможным. Более того, по ряду других соображений Борн отстаивает статистическое толкование новой квантовой механики. С точки зрения этого толкования вопрос об относительной интенсивности красных и фиолетовых трабантов разрешается так же удовлетворительно, как и с точки зрения световых квантов.

Нижеследующее элементарное рассуждение может дать, хотя и неточное, представление об ожидаемой интенсивности красных и фиолетовых трабантов. Измененные частоты типа $\nu \mp \nu_k$ получаются при рассеянии квантов света, сопровождающемся обменом энергией с рассеивающими центрами. Поэтому интенсивность красных и фиолетовых трабантов можно считать, при прочих равных условиях, пропорциональной числу центров, способных принять или отдать квант $h\nu_k$. К первым относятся все невозбужденные центры. Кроме того, часть возбужденных центров окажется способной принять дополнительно порцию энергии $h\nu_k$, т.е. тоже дать начало красным трабантам. Другая же часть возбужденных центров будет отдавать излучению свою энергию в виде порции $h\nu_k$, переходя на низшую степень возбуждения и порождая таким образом фиолетовые трабанты.

Из двух периодических процессов, которые могут происходить в молекулах, — вращение и колебание, — первый не имеет значения, ибо частоты вращения слишком малы для того, чтобы объяснить наблюдаемые эффекты: они могли бы дать лишь уширение линий, сравнимое, впрочем, с тепловым расширением линий. Колебания же молекулярных групп могут

считаться в первом приближении гармоническими, так что возможны ступени возбуждения, соответствующие разности энергии $h\nu_k^{(6*)}$. По формуле Больцмана числа центров, находящихся в указанных состояниях, будут

$$N_1 = N_0 e^{-h\nu/kT}, \quad N_2 = N_0 e^{-2h\nu/kT},$$

$$N_3 = N_0 e^{-3h\nu/kT}.$$

Процессы, ведущие к образованию красных и фиолетовых трабантов, есть не что иное как положительное и отрицательное излучение (positive und negative Einstrahlung) известного вывода Эйнштейна [42]. Мы не сделаем большой ошибки, если допустим, что вероятности того или иного перехода равны между собой (равенство коэффициентов B_m^n и B_n^m в формулах Эйнштейна). Таким образом, интенсивность красных трабантов окажется пропорциональной числу всех невозбужденных центров + половина всех возбужденных, а интенсивность фиолетовых пропорциональна половине возбужденных, т.е.

$$J_r = K \left(N_0 + \frac{1}{2} N_1 + \frac{1}{2} N_2 + \dots \right) =$$

$$= K N_0 \left(1 + \frac{1}{2} e^{-h\nu/kT} + \frac{1}{2} e^{-2h\nu/kT} + \dots \right) =$$

$$= K N_0 \left(1 + \frac{1}{2} \frac{e^{-h\nu/kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}} \right),$$

$$J_v = K \left(\frac{1}{2} N_1 + \frac{1}{2} N_2 + \dots \right) =$$

$$= K N_0 \left(\frac{1}{2} e^{-h\nu/kT} + \frac{1}{2} e^{-2h\nu/kT} + \dots \right) =$$

$$= K N_0 \left(\frac{1}{2} \frac{e^{-h\nu/kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}} \right).$$

Отсюда искомое отношение интенсивностей

$$\frac{J_v}{J_r} = \frac{1/2 e^{-h\nu/kT}}{1 - 1/2 e^{-h\nu/kT}} = \frac{1}{2e^{-h\nu/kT} - 1}.$$

Полученная формула показывает, что интенсивность фиолетовых и красных трабантов может значительно отличаться друг от друга. Само собою разумеется, что наша формула, как и всякая формула, основанная на теории квантов, приводит в пределе к выводам, совпадающим с классическими. Действительно, при малых ν или больших T имеем $J_v = J_r$, как и можно было ожидать согласно классической теории. Интерес изучаемого явления лежит в том, что для ν , с которыми мы имеем дело на опыте, уже при обычной температуре T $h\nu$ близко к kT , т.е. интенсивность фиолетовых трабантов становится вполне заметной. По мере уменьшения ν интенсивность фиолетовых трабантов должна быстро возрастать. Действительно, опыт подтверждает это заключение.

Прекрасная фотография, заимствованная из работы Вуда [23] и воспроизведенная на рис. 5, может служить наглядной иллюстрацией сказанного.

Из нашей формулы следует далее, что интенсивность фиолетовых трабантов сильно зависит от температуры. Так, для трабантов, соответствующих $\lambda_k = 21,5$ мкм (кварц), интенсивность фиолетовых трабантов составляет при обычной температуре ($T = 300^\circ$) около 5 % интенсивности красных. При повышении же температуры до $T = 500^\circ$ интенсивность фиолетового трабанта должна увеличиться в три раза, доходя до 15 % интенсивности красного. Строго говоря, интенсивность красных трабантов должна бы несколько уменьшаться с повышением температуры, ибо уменьшается число невозбужденных центров и за их счет появляются центры возбужденные. Однако это уменьшение ничтожно мало по сравнению с имеющимися налицо невозбужденными центрами. Таким образом, можно ждать, что при повышении температуры интенсивность красных трабантов останется неизменной, тогда как интенсивность фиолетовых значительно возрастет.

При производстве соответствующего опыта надо иметь, однако, в виду следующее. Измерение столь слабых интенсивностей возможно лишь методом фотографического фотометрирования. Чтобы исключить при этом возможное влияние колебания интенсивности источника света, лучше всего измерять отношение интенсивностей обоих трабантов между собой и по отношению к основной линии. Однако интенсивность основной линии не остается неизменной при повышении температуры. Действительно, интенсивность неизменных линий зависит от интенсивности флуктуации среды, которая быстро возрастает с температурой. Как показывает формула Эйнштейна—Рэлея, интенсивность классического рассеяния пропорциональна абсолютной температуре. Эта зависимость была действительно обнаружена на опыте в измерениях с кварцем, произведенных автором [44]. Интенсивность же трабантов не должна зависеть от флуктуации, ибо изменение длины волны, которое их характеризует, приводит к некогерентности этого комбинационного рассеяния. Поэтому оно может распространяться во все стороны, даже если среда оптически однородна, и интенсивность его не связана со степенью нарушения однородности среды, с интенсивностью флуктуации.

Таким образом, полная картина зависимости спектра рассеянного света от температуры должна состоять в следующем. Интенсивность основных линий возрастает пропорционально абсолютной температуре, интенсивность красных трабантов остается неизменной и интенсивность фиолетовых трабантов

растет значительно быстрее, чем интенсивность основных линий.

Все эти заключения, предугаданные теорией, оказалось возможным проверить и подтвердить на опыте. В опытах Л.И. Мандельштама, М.А. Леонтовича и автора [24, 45] свет, рассеянный кристаллом кварца при температуре 20 и 210°C , фотографировался на одну и ту же пластинку, куда наносились также спектральные марки интенсивности. Таким образом, условия проявления для всех снимков были абсолютно одинаковы. Время экспозиции горячего и холодного кварца выбиралось одинаковым (105 ч). Режим лампы контролировался. Неминуемые колебания яркости на протяжении 5 суток более или менее равномерно распределялись для обеих экспозиций. Фотометрируя снимки при помощи микрофотометра, можно сравнить между собой интенсивности соответствующих линий. Для определения влияния температуры на относительную интенсивность фиолетовых и красных трабантов нет надобности, конечно, заботиться о тождестве условий снимков горячего и холодного кварца. Но в описанных условиях оказывается возможным проверить все вышеприведенные заключения. Результаты измерений вполне удовлетворительны. Интенсивность красных трабантов остается неизменной. Отношение интенсивности основных линий лежит в пределах от 1,40 до 1,87 (для разных длин волн), со средним значением 1,61, в то время, как отношение абсолютных температур равняется 1,65. Интенсивность фиолетовых трабантов возрастает настолько резко, что это увеличение можно заметить даже на репродукции (см. рис. 3, в середине и справа).

Количественное измерение этого увеличения затруднительно, ибо при слабости фиолетовых трабантов почернение пластинки, им соответствующее, даже при 100-часовой экспозиции, далеко ниже области нормального почернения пластинки, так что связь между почернением и интенсивностью света не может быть надежно установлена. Несомненно, однако, что интенсивность их возрастает по гораздо более быстрому закону, чем линейный, в согласии с выведенной выше формулой.

Недавно Кришнан [46] произвел определение влияния температуры на интенсивность фиолетовых трабантов в четыреххлористом углероде, где они очень хорошо выражены (ср. рис. 5). Увеличение температуры четыреххлористого углерода не может быть сделано значительным (опыт Кришнана произведен при температурах 34 и 81°C). В соответствии с этим увеличение интенсивности фиолетовых трабантов не может быть значительным. Кришнан промерил полученные им спектрограммы при помощи

самопишущего микрофотометра и полагает на основании этих кривых доказанным некоторое увеличение интенсивности фиолетовых трабантов.

7. Различные вопросы, связанные с комбинационным рассеянием. Опыты с влиянием температуры на интенсивность комбинационного рассеяния позволяют дать некоторое экспериментальное подтверждение неоднократно высказывавшейся мысли о некогерентности вторичных волн, обуславливающих комбинационное рассеяние. Действительно, независимость интенсивности красных трабантов от температуры показывает, что соответствующий им свет распространяется по всем направлениям с неизменной интенсивностью, независимо от того, велики или малы флуктуационные нарушения однородности среды. На основании изложенного в начале статьи это означает, однако, что излучение, соответствующее нашим трабантам, представляет совокупность некогерентных между собой волн, в согласии с нашим представлением о природе их возникновения. Известным подтверждением некогерентности комбинационного рассеяния может считаться также опыт Богро и Рокара [47] и Мартина [48], показавших, что в смеси воды и фенола при критической температуре растворения, когда классическое (когерентное) рассеяние сильно возрастает (опалесценция), нельзя заметить увеличения интенсивности комбинационных линий. В описанных опытах основные линии получались на спектрограмме в несколько минут, тогда как трабанты не могли быть обнаружены и при трехчасовой экспозиции. Заключение о некогерентности комбинационного рассеяния противоречит наблюдению, описанное Раманом в одном из первых его сообщений [20]. По Раману интенсивность комбинационного рассеяния возрастает параллельно интенсивности классического рассеяния, наблюдаемого в CO_2 , когда внезапным расширением в ней вызывают образование облака. Это наблюдение кажется, однако, ошибочным [49] и не получило пока подтверждения в других работах. Впрочем, может быть, заключение о некогерентном характере комбинационного рассеяния еще несколько преждевременно. Наблюдаемые факты говорят только, что флуктуации плотности и концентрации, определяющие интенсивность классического рассеяния, не стоят в прямой связи с комбинационным рассеянием.

Наоборот, есть ряд указаний на то, что интенсивность комбинационного рассеяния определяется для данного вещества его плотностью, т.е. числом молекул в единице объема, а не случайным распределением их. Так Рамдас [29] изучал рассеяние в жидком паровом эфире и пришел к заключению, что

интенсивность наблюдаемого трабанта примерно в 300 раз слабее для паровообразной фазы, чем для жидкой, тогда как отношение плотностей жидкости и пара есть 250. Оценка интенсивности произведена, примерно, по длительности экспозиций, могущих дать сходное почернение, и поэтому достигнутое согласие можно считать вполне удовлетворительным. К тому же заключению — о пропорциональности интенсивности комбинационного рассеяния и плотности пришел Дор [50] на основании, правда, весьма грубой, оценки интенсивностей.

Вопрос об интенсивности линий комбинационного рассеяния представляет немалый интерес сам по себе, и исследование его можно пролить свет на механизм образования комбинационных линий. Как уже упоминалось выше, в настоящей момент мы не в состоянии ответить, почему интенсивности одних трабантов оказываются значительно большими, чем интенсивности других, в то время как в интенсивности абсорбции соответствующих инфракрасных колебаний могут наблюдаться обратные соотношения.

По приблизительной оценке большинства авторов, работавших с жидкостями, интенсивность наиболее ярких трабантов составляет 1—2 % интенсивности основной линии [23, 27, 36, 50]. Для кристалла кварца измерения, произведенные М.А. Леонтовичем и автором [45], дают значительно большую величину. Измерения эти, выполненные методом фотографического фотометрирования, дали для наиболее яркого трабанта в кварце значение около 40 %. Полученный результат не противоречит вышеприведенным наблюдениям над жидкостями. Действительно, поскольку интенсивность комбинационного рассеяния зависит от плотности, она должна быть одного порядка для жидкостей и кристаллов. Интенсивность же основных линий, обуславливаемых флуктуациями, для жидкостей в сотни раз больше, чем для кристаллических тел. Полученное для интенсивности красного трабанта в кварце значение проливает свет на одно обстоятельство, отмеченное автором при изучении зависимости интенсивности света, рассеянного кварцем, от температуры [44]. Было замечено, что лишь около $3/4$ рассеиваемого света возрастает линейно с температурой, а $1/4$ остается постоянной, и предполагалось, что эта доля обусловлена случайными неоднородностями кристалла, а не молекулярными флуктуациями. Настоящие исследования показывают, однако, что неизвестный тогда; эффект комбинационного рассеяния составляет заметную долю общего эффекта. Если принять во внимание и другие трабанты, а также учесть понижение их относительной интенсивности к видимой части света, то не зависящая от температуры

часть должна составить около 40% изменяющейся, или около 28% суммарной, интенсивности, что весьма хорошо согласуется с вышеприведенным наблюдением. Отмеченное выше некоторое уменьшение относительной интенсивности трабантов по мере увеличения длины волны основной линии дает повод к исследованию этого явления на более широком спектральном интервале. Возможно, что такого рода исследования прольют некоторый свет на механизм самого явления. Пользуясь прекрасной аналогией, приводимой Прингсгеймом [49], явление комбинационного рассеяния можно уподобить неупругому столкновению 1-го и 2-го рода электронов с атомами, столкновению, сопровождаемому обменом энергией между сталкивающимися системами. Классическое же рассеяние соответствует (в первом приближении) упругому столкновению, в результате которого меняется лишь направление полета бомбардирующих электронов без изменения энергии. При этом известно, что столкновения неупругого характера возможны лишь при условии, что энергия электронов достигает известного критического значения, характерного для исследуемых атомов, а вероятность этого процесса есть некоторая функция энергии электрона. Эта функция возбуждения еще недостаточно исследована. Вопрос о подобной функции применительно к интересующим нас явлениям также стоит на очереди.

Другой путь к изучению механизма возбуждения тех или иных колебаний представляет изучение поляризации измененных и неизмененных линий рассеянного света. Как известно, простая теория Рэлея предвидит, что рассеянный свет должен быть нацело поляризован в плоскости, проходящей через первичный и вторичный лучи. Предположим для определенности эту плоскость горизонтальной. Вынужденные колебания в рассеивающей среде должны быть направлены так же, как и колебания в возбуждающем свете. Если даже этот свет естественный, то все же все колебания его расположены в вертикальной плоскости, перпендикулярной к первичному лучу. Если первичный пучок параллелен и направление наблюдения составляет с ним прямой угол, то в силу поперечности световых лучей в направлении наблюдения будут распространяться только волны, соответствующие вертикальным колебаниям электрического вектора, т.е. поляризованные к горизонтальной плоскости. Это заключение было хорошо подтверждено в опытах по классическому рассеянию. Правда, в дальнейшем выяснилось, что для некоторых веществ поляризация не достигает 100 %. Причину этого надо искать в анизотропии молекул, составляющих рассеивающую среду. В предыдущих

рассуждениях молчаливо предполагалось, что рассеивающая молекула изотропна, и в ней с одинаковой интенсивностью возбуждается электрический момент любого направления, совпадающий с электрическим вектором возбуждающего поля. Так как все электрические векторы возбуждающего поля лежат в плоскости, перпендикулярной к первичному пучку, то и индуцированные электрические моменты будут расположены в той же плоскости, т.е. в направлении, перпендикулярном к первичному пучку, будет распространяться свет, прямолинейно поляризованный. В случае же анизотропных молекул наведенные электрические моменты будут различными для разных направлений в молекуле, и, следовательно, их направление должно зависеть от ориентации молекулы. Таким образом, наведенные электрические моменты будут расположены *не только* в плоскости, перпендикулярной к первичному пучку. В соответствии с этим вторичный рассеянный свет окажется лишь частично поляризованным. Такое объяснение было дано Рэлеем [51] факту неполной поляризации света, рассеянного газами, впервые наблюденному Стреттом [52]. Явление частичной деполаризации было наблюденно далее и в жидкостях, где оно может достигать весьма значительных размеров. В многочисленных работах Кабанна, Рамана, Ганса и др. был выработан метод оценки анизотропии молекул на основании значения фактора деполаризации.

Тем не менее рассеянный свет всегда является в более или менее значительной степени поляризованным. Возникает естественный вопрос, в какой мере это заключение относится к новому типу рассеяния. Раман и Кришнан в своих первых публикациях [19, 20, 26] отмечали сильную поляризацию нового излучения и видели в этом доказательство, что наблюдаемое явление отлично от флуоресценции. Это доказательство не является убедительным, ибо, как отмечено выше, рассеянный свет может быть поляризован лишь частично (до 50 % и ниже); с другой стороны, явление поляризации флуоресценции не только в газах, но и в жидкостях было обнаружено и измерено в многочисленных работах последнего времени [53—55]. С точки зрения того механизма образования комбинационного рассеяния, который мы излагали, полная поляризация этого рассеяния совсем не представляется неизбежной. Процесс обмена энергией между светом и молекулами естественно уподобить новому акту испускания, так что степень поляризации этого света должна значительно зависеть от свойств возбуждаемой (испускающей) молекулы. Не было бы ничего неожиданного, если бы различные линии комбинационного рассеяния обладали раз-

личной степени поляризации. Это означало бы, что для анизотропных молекул вынужденные колебания одного направления легче возбуждают одни собственные инфракрасные колебания, а при другом направлении вынужденных колебаний склонны возбуждаться другие инфракрасные частоты. Действительно, дальнейшие наблюдения показали, что степень поляризации различных комбинационных линий различна и может быть больше и меньше степени поляризации основных рассеянных линий. Но комбинационные линии, соответствующие одному и тому же инфракрасному колебанию (т.е. одному и тому же изменению падающей частоты), оказываются одинаково поляризованными, для какой бы основной линии падающего света ни производить наблюдения. Так, Кабанн [56] нашел для бензола, что, в то время как основные линии поляризованы на 40 %, трабанты, соответствующие $\Delta\nu = 2,98 \cdot 10^{13}$, поляризованы почти нацело (90 %), тогда как трабанты, соответствующие $\Delta\nu = 9,2 \cdot 10^{13}$, оказываются поляризованными всего лишь на 25 %. Такие же наблюдения были сделаны в дальнейших работах Рамана и Кришнына [57] для бензола и амилового спирта и Прингсгейма с сотрудниками [33] для бензола, толуола, четыреххлористого углерода и раствора азотной кислоты. Здесь также выяснилось, что различные степени поляризации (от 0 до 90 %) соответствуют различным трабантам (различным $\Delta\nu$). Но степень поляризации какого-нибудь определенного трабанта (данное $\Delta\nu$) — одна и та же, какую бы из основных линий ни брать в качестве объекта изучения. Более того, для CCl_4 , отличающегося чрезвычайно яркими красными и фиолетовыми трабантами, была оценена поляризация тех и других и оказалась одинаковой, как можно видеть из табл. IV.

Таблица IV

$\Delta\nu \cdot 10^{13}$	Процент поляризации		
	Основная линия $\lambda = 1016 \text{ \AA}$	Основная линия $\lambda = 1359 \text{ \AA}$	
	Красные трабанты	Красные трабанты	Фиолетовые трабанты
6,05	—	5	15
9,45	6	6	11
13,70	90	90	90
22,70	17	17	—

При рассмотрении этой таблицы, составленной на основании данных Прингсгейма и сотрудников [33], надо иметь в виду, что ошибка в оценке поляризации, особенно сравнительно слабых фиолетовых трабантов, может быть весьма значительна, так что на приведенные цифры надо смотреть как на ориентировочные.

Измерение поляризации основных линий и трабантов в кристаллах представляло бы особый интерес ввиду правильности в расположении и ориентировке молекул.

Полученный до сих пор материал недостаточно обширен, чтобы позволить делать какие-либо выводы. Не исключена, однако, возможность, что различие в степени поляризации различных трабантов поможет детальнее разобраться в механизме их возникновения. Так, Прингсгейм отмечает, что трабант, соответствующий тому $\Delta\nu$, которое отвечает в ряде органических соединений связей C—H, обнаруживает также одинаковый характер поляризации в разных соединениях.

Вообще, вряд ли будет ошибочным утверждать, что в этой новой области гораздо больше поставленных, чем разрешенных вопросов. Правда, основное явление, его физический смысл и толкование не возбуждают сомнений. Но чрезвычайно многочисленны еще разнообразные спорные и неясные пункты, разрешение которых возможно лишь по мере дальнейшего накопления фактического материала. Как я пытался показать на предыдущих страницах, кроме изучения разнообразных материалов, могущих обогатить наши сведения о собственных инфракрасных частотах молекул и, может быть, кристаллических решеток, стоит ряд вопросов об условиях возбуждения этих инфракрасных колебаний, о выяснении факторов, определяющих их интенсивность, исследование поляризации комбинационных линий и т.д.

8. Заключение. Мне кажется уместным закончить настоящую статью обсуждением того же самого вопроса, с которого я ее начал.

С точки зрения описанного здесь нового типа комбинационного рассеяния различие между флуоресценцией и рассеянием перестает быть столь резко очерченным. Мы видим, что возможно рассеяние света, при котором вынужденные колебания системы комбинируются с собственными колебаниями ее, и, следовательно, противополжение собственных колебаний вынужденным теряет смысл. Явление комбинационного рассеяния может рассматриваться как *дополнительная* флуоресценция. В обычной флуоресценции легко поддается наблюдению то собственное излучение, к которому возбуждается молекула. Остаток же энергии («стоксово смещение») непосредственно не изучается, и можно делать *лишь* более или менее правдоподобные предположения о его судьбе. В явлении комбинационного рассеяния, наоборот, объектом наблюдения является именно этот остаток. Энергия же собственных колебаний непосредственно наблюдению не подлежит, и лишь по

числовым данным можно не сомневаться, что возбуждаемое собственное излучение есть инфракрасное излучение. Не исключена, конечно, возможность подбора таких объектов, при которых и возбужденное собственное свечение, и «остаток» окажутся в области, удобной для наблюдения. Существенно новым является, однако, факт возбуждения интенсивных инфракрасных колебаний при помощи света, частота которого лежит в далекой области спектра (ультрафиолетовой). Наблюдающийся обмен энергии между светом и веществом совершенно не укладывается в рамки обычных классических представлений о резонансе. Мы имеем здесь процессы весьма близкие, если не идентичные с теми явлениями положительной и отрицательной абсорбции, которые постулировал Эйнштейн [60] при своем известном выводе формулы черного излучения. С указанной точки зрения описываемое явление есть лишний и немаловажный довод в пользу квантового характера света^(7*).

ПРИМЕЧАНИЯ

⁽¹⁾ Указанное различие имеет место, когда период вынуждающего колебания отличается заметно от собственного периода резонаторов, как это имеет место обычно при рассеянии света. При совпадении же этих периодов скорость установления стационарного состояния зависит от затухания собственных колебаний и происходит, вероятно, также за время порядка 10^{-9} с. Таким образом, явление резонансной флуоресценции и в указанном отношении является сходным с явлением рассеяния.

⁽²⁾ Перенесение этих представлений на жидкие и газообразные тела не приводит как известно, к согласию с опытом; это обстоятельство заставляет вопрос о твердых телах рассмотреть особо.

⁽³⁾ В силу этого соображения волны, правильно отразившиеся от зеркала, не могут быть изменены тепловым движением молекул, входящих в состав зеркала (по принципу Допплера). В этом принципиальная ошибка одного из опытов Румпа; см.: Zs. Phys. 1924. Bd.29.S. 196.

⁽⁴⁾ В связи с этим нелишне будет отметить, что явление Комптона не должно препятствовать точным рентгеноскопическим измерениям длины волны, как это может показаться с первого взгляда. Действительно, при рентгено-спектроскопии наблюдаются рентгеновские волны, правильно отраженные от плоскостей кристалла, т.е. заведомо не претерпевшие изменения длины волны.

⁽⁵⁾ Сообщение на VI съезде Ассоциации русских физиков 6—10 августа 1928 г.

⁽⁶⁾ Индекс k в дальнейшем опускаем для простоты письма.

⁽⁷⁾ За срок, протекавший со времени написания статьи (декабрь 1928 г.), появилось около двух десятков новых работ, посвященных комбинационному рассеянию. Они уже не могли найти себе отражение в тексте и не включены в список приведенной литературы. Некоторые из этих работ весьма интересны, но ничего особенно существенного, что потребовало бы изменения текста, они не прибавляют.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lord Rayleigh. Phil. Mag. **12**, 81 (1881).
2. R. W. Wood, Okano. Phil. Mag. **23**, 689 (1912).
3. L. Dunoyer. CR. **156**, 1067 (1913).
4. A. Einstein. Ann. d. Phys. **17**, 132 (1905).
5. W.L. Lewschin. Zs. Phys. **32**, 307 (1925).
6. E. Gawiola. Zs. Phys. **42**, 853 (1927).
7. E. Esmerch. Ann. d. Phys. **42**, 1257 (1913).
8. A. Sommerfeld. Phys. Zs. **8**, 811 (1905); см. также: Festschrift fur H. Weber, 1912.
9. L. Mandelstam. Ann. d. Phys. **23**, 626 (1907).
10. M. Y. Smoluchomki. Ann.d. Phys. **25**, 205 (1908).
11. A Einstein. Ann. d. Phys. **33**, 1275 (1910).
12. Л.И. Мандельштам. ЖРФХ Об-ва. **58**, 831 (1926).
13. P. Debye. Ann. d. Phys. **39**, 789 (1912).
14. L. Brillouin. Ann. de Phys. **17**, 88 (1922).
15. P.A. Ross. Proc. Nat. Acad. **9**, 246 (1923).
16. W. Rump. Zs. Phys. **29**, 196 (1921).
17. L. Mandelstam. Ann. de Phys. **41**, 609 (1913).
18. C. V. Raman, L.A. Ramdas. Proc.of Roy. Soc. **A.108**, 561 (1925) **109**, 150, 272(1925).
19. C.V. Raman, ICS. Krishnan. Nature. **121**, 501 (1928).
20. C.V. Raman. The Ind. J. of Phys. **11**, 1 (1928).
21. Gr. Landsberg, L. Mandelstam. Naturwiss. **16**, 551 (1928).
22. Гр. Ландсберг, Л. Мандельштам. ЖРФХ Об-ва. **60**. 535 (1928).
23. R. W. Wood. Phil. Mag. **6**, 729 (1928).
24. Gr. Landsberg, L. Mandelstam. Zs. Phys. **50**, 789 (1928).
25. I. Ramakrishna-Rao. The Ind. J. of Phys. **111**, 123 (1928).
26. C.V. Ramana, K. S. Krishnan. The Ind. J. of Phys. **11**, 399 (1928).
27. J. Cabannes, P. Daure. C.R. **186**, 1533 (1928).
28. P.Pringsheim, B. Rosen. Zs. Phys. **50**, 741 (1928).
29. L.A Ramdas. Theind. J. of Phys. **111**, 131 (1928).
30. Gr. Landsberg, L. Mandelstam. C.R. **187**, 109 (1928).
31. K. Forsterling. Ann. d. Phys. **61**, 577 (1920).
32. T.H. Havelock. Proc. Roy. Soc. A. **105**, 488 (1924).
33. A. Carelli, P. Pringsheim, B. Rosen. Zs. Phys. **51**, 511 (1928).
34. K.S. Krishnan. Nature. **122**, 650 (1928).
35. C.E. Bleeker. Zs. Phys. **50**, 781 (1928).
36. F. Matossi. Zs. Phys. **48**, 616 (1928).
37. H. Kornfeld. Naturwiss. **16**, 653 (1928).
38. P.P. Ewald. Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie. Bd XVIII. S. 8.
39. H. Kornfeld. Zs. Phys. **26**, 205 (1924).
40. Cl. Schafer, C. Bormuth, F. Matossi. Zs. Phys. **39**, 648 (1926).
41. A. Smekal. Naturwiss. **11**, 873 (1923).
42. H.A. Kramers, W. Heisenberg. Zs. Phys. **31**, 681 (1925).
43. A Einstein. Phys. Zs. **18**, 121 (1917).
44. Gr. Landsberg. Zs. Phys. **45**, 442 (1927).
45. Gr. Landsberg, M. Leontowitsch. Zs. Phys. **53**, 439 (1929).
46. K. S. Krishnan. Nature. **122**, 650 (1928).
47. A. Bogros, J. Rocard. C.R. **186**, 1712 (1928).
48. W.N. Martin. Nature. **122**, 6 oct. 1928.
49. P.Pringsheim. Naturwiss. **16**, 605 (1928).
50. P. Daure. C.R. **186**, 1833 (1928).
51. Lord Rayleigh. Phil. Mag. **35**, 373 (1918).
52. R.J. Strutt. Proc. Roy. Soc. A. **94**, 453 (1918).
53. F. Weigert. Verh. d. D. Phys. Ges. **23**, 100 (1920).
54. G. Schmidt. Phys. Zs. **23**, 233 (1922).
55. S. J. Vavilov, W.L. Lewschin, Zs. Phys. **16**, 135 (1923) (и след.).
56. J. Cabannes. C.R. **187**, 651 (1928).
57. C.V. Raman, K.S. Krishnan. Nature. **122**, 169 (1928).
58. Gr. Landsberg. Zs. Phys. **43**, 772 (1927).
59. M. Born. Naturwiss. **16**, 673 (1928).
60. A. Einstein. Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. (1917).