

拉曼对光散射的实验研究*

刘战存[†] 李慧鹏

(首都师范大学物理系 北京 100037)

摘要 介绍了拉曼的生平和对物理学的主要贡献,回顾了他从观察海水的蓝色入手,继而发现气体、液体对光的散射规律,一直到发现物质的散射光不仅包含原来的波长,而且还包括与原入射光不同的其他波长的散射的研究过程,并讨论了他的成功对我们的启示。

关键词 拉曼,光的分子散射,拉曼效应,变散射

Raman's experimental research on light scattering

LIU Zhan-Cun[†] LI Hui-Peng

(The Physics Department of the Capital Normal University, Beijing 100037, China)

Abstract Raman's life and his main contributions to the development of physics are reviewed. We describe how he started from observing the blue color of the sea, then discovered the scattering of light by gases and liquids, and finally determined that the scattered light consists of not only the original wavelength but also different wavelengths—a new type of light scattering process. This paper explores the reasons for his success and discusses what inspirations we can draw from him.

Key words Raman, molecular scattering of light, Raman effect, modified scattering

1 拉曼的生平

拉曼(Chandrasekhara Venkata Raman)1888年11月7日出生于印度南部的特里奇诺波利,父亲是一位数学和物理学讲师,受父亲影响他对科学有很浓厚的兴趣,母亲培养了他自强不息的信念^[1]。由于智力超常,他11岁进入AVN学院,后进入马德拉斯省学院,1904年以优异成绩毕业时荣获物理学和英语金质奖章,因身体不宜赴英国留学,只好留在原校深造,1907年获文学硕士学位后进入印度财政部成为总会计师助理,1917年被加尔各答大学聘请为教授,1928年2月28日发现了拉曼效应,1930年获诺贝尔物理学奖。1934年到班加罗尔任印度科学学院院长,1948年退休后任班加罗尔新建的拉曼研究所所长,并被新独立的印度政府任命为国家教授,1970年11月21日在班加罗尔逝世。

他的一生对科学作出了杰出贡献:他对弦振动

和乐器理论进行了深入研究,他还研究了超声波作用下的媒质对光的衍射,创建了Raman-Nath理论,研究了X射线对光照射下的晶体中的红外振荡的影响,金刚石以及许多闪光物质的结构和光学特性;一生共发表论文450多篇,培养了1350多名学生,有力地推动了印度科学的发展。

2 对光散射的研究

2.1 初步研究

1921年他作为代表出席了在牛津举行的英国大学大会,海上的航行使他有幸看到美丽的地中海。拉曼在船上进行了几个小时的实验考察。他用装有尼科耳棱镜的小型望远镜观察沿布儒斯特角从海里反射来的光线,这样可以消去反射的天空的蓝色,看到的应是来自海水的颜色。实验结果表明,他看到

* 2002-08-12收到初稿,2002-09-25修回

[†] 通讯联系人, E-mail: lzhc@public.bta.net.cn

的海水的鲜明的蓝色是从水里发出的,比天空的更蓝.接着他又用光栅分析海水颜色成分,发现海水光谱的最大值比天空光谱的最大值更偏蓝.认为海水的蓝色可能是水分子对阳光的一种分子散射效应^[2].

2.2 进一步的研究

拉曼回到加尔各答后把注意力集中到研究海水颜色上.他根据爱因斯坦-斯莫卢霍夫斯基公式(Einstein-Smoluchowski Formula,以下简称E-S公式),即散射系数

$$\mathfrak{R} = \frac{\pi^2 RT \beta}{18 N_A \lambda^4} (n-1)^2 (n^2+2)^2, \quad (1)$$

式中 R 为普适气体常量, T 为温度, β 为等温压缩率, N_A 为阿伏伽德罗常数, λ 为光波长, n 为媒质的折射率.估计水在30℃时的散射光强是纯净的空气在标准条件下产生的散射光强的160倍^[3].为了检验这一估计,拉曼安排了一个实验,测量在垂直于入射光方向水散射光的强度和偏振情况.开始用的是通常的自来水,发现光束入射时显示了强散射,并显示出数不清的漂浮着的微小尘埃.用一定厚度的瑞典滤纸反复过滤可以得到一些改进……采用了一个偶然的步骤,即向水中加入碱和明矾,可以脱掉凝胶的氢氧化物……实验有了进一步发展.下一步尝试就是用化学实验室储存的不需任何处理的普通蒸馏水……立刻使散射光强度比用经过许多步骤过滤的自来水来得弱.^[4]实验发现水散射光强是标准条件下的纯净空气散射光强的175倍.这个数字比理论估计稍大了一些,最好的解释是由于水中仍有剩余的杂质.拉曼希望用更纯净的水样品做更多的实验.实验结果验证了他根据E-S公式作出的估计.他可以确定“50m深的水层对光的散射与厚度为8000m的空气相当;换句话说,这时水呈现的颜色与天空一致.”^[5]他还通过观察来自天空的光的偏振确定气体的各向异性,但是尘埃和低层的薄雾都会影响这一观察,为此拉曼去了Dodabetta——印度西高止山山脉的Nilgiri山的最高点(海拔约3000m)去观察.

为了弄清光散射的规律,拉曼和助手们研究了各种物质(包括水、乙醚、酒精、苯、三氯甲烷、其他液体以及不同液体的混合物和一些固体)对光的散射情况,从这些研究中得出并验证了一些结论.90°角的散射具有偏振和非偏振的两种分量,前者来自密度的涨落,后者是由分子各向异性引起.液体混合物的浓度涨落比由密度引起的涨落对散射的影响

更大.通过最初几个月的实验观察,弄清了光被分子散射是一种很普遍的现象,这种现象不仅在气体和蒸汽中存在,而且也在液体、晶体和非晶固体中发生.

2.2.1 “弱荧光”的发现

1923年4月,拉玛南辛(Ramanathan K R)在拉曼的指导下对光通过液体时发生的散射现象做了认真的研究.如图1所示,将太阳光会聚到装有液体的容器上,散射光径迹可以在横的方向上观察到.在入射光路中先加上一个紫色滤光片,这时只有紫光照射液体,再将一个与其互补的绿色滤光片放在紫色滤光片与散射物质之间,则可切断所有的光线,将这一绿色滤光片取出,并使散射光通过它,这时除了绿色,其他的光全部被滤掉.但此时仍能看到光的径迹,只是很微弱,拉玛南辛称这种现象为“弱荧光”.他认为这是由液体中的杂质造成的.

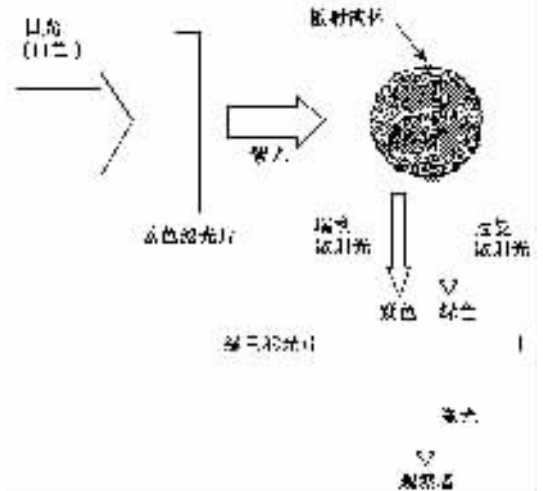


图1 拉曼观察光改变频率散射的互补滤光片系统

由于光的径迹具有偏振性,拉曼不相信这是杂质引起的荧光现象,要求拉玛南辛除去液体中的杂质.随后拉玛南辛将液体在真空中反复缓慢蒸馏、化学提纯后再做实验,发现这种波长改变的散射光成分仍然不减弱,这就证实了拉曼的看法:所谓的“弱荧光”现象是由散射物质的特有性质引起的.但这种现象的本质到底是什么还不能确定.事实上,由于1923年康普顿效应的发现,拉曼已开始考虑康普顿效应在光学中的类比,即散射光有频率变化的情况,是一种新型的光散射过程.拉曼与克利希南(Krishnan K S)一起进行了一系列的观察.拉曼介绍他的装置时说:“为了防止眼睛被外部的光分散注意力,也为了使眼睛对微弱的照明保持最大的灵敏度,观察者进入一个遮光的木制笼子里,其长宽各为1.2m,高2.5m,我们幽默地称

其为“加尔各答黑洞”^[5]。”

1924年的春夏两季,克利希南观察了60多种液体对光的散射情况,系统地研究了这种现象,发现水、乙醚和一羟基醇以及少数其他化合物的现象显著^[6]。这一问题在化学上的重要性使得温克得斯瓦兰(Venkateswaran S)试图在1925年夏对其进行较为完整的研究,但没有取得明显效果。拉曼要求温克得斯瓦兰观察“弱荧光”光谱,从中找出与一般荧光不同之处,拉曼本人用冰和玻璃观察到了更明显的现象,他继续研究粘滞性大的有机液体对光的散射特性。1928年1月,温克得斯瓦兰研究这个问题时,得出了非常有趣的结果:太阳光被高纯度的甘油散射的颜色不是通常的蓝色,而是鲜艳的绿色,且具有很强的偏振性。这种现象与拉玛南辛用水和乙醇发现的现象相同,但强度大得多,因此更有利于研究。拉曼决定将对有机液体的散射研究工作继续下去。由于缺少足够亮的光源,虽然用光谱仪进行了尝试,但光谱未能记录下来。

2.2.2 研究的进展

1928年2月,研究有了明显进展。拉曼在16日发给Nature的论文中指出:“我们的实验证明了这一预言,在光被无尘液体或气体散射的各种情况下,通常的漫射辐射具有与入射光束相同的波长,并伴随着降低频率的变散射(modified scattering)。”他还介绍了所用的实验装置:用一焦距为230cm、口径为18cm的望远镜物镜和一个焦距为5cm的透镜,把阳光聚成很强的光束。在短焦距透镜的焦点处放置散射物质(在真空中反复过滤过的液体或无尘蒸汽),用蓝-紫滤光片配以黄绿滤光片进行观察。实验证明,这种效应中波长改变的散射光比通常的散射光弱得多,具有偏振性,且在很多情况下偏振程度比普通散射光还强,因此这种现象是散射而不是荧光^[7]。克利希南在2月9日的日记中记载了下午发现乙醚蒸汽的波长改变很显著,拉曼下午三点上课回来观察到实验现象非常激动,一边绕着那个地方跑,一边喊着这是第一流的发现^[5]。

2.2.3 换光源后的实验情况

拉曼在获诺贝尔物理学奖的获奖演说中强调:“在研究这种新现象时,至今仍使我们感到棘手的主要困难是它一般很微弱。”^[8]为便于研究,需采用单色强光源。

1928年2月28日,利用助手装好的汞弧灯,拉曼通过直视分光镜观察。克利希南当天的日记写道:“用通常的蓝紫色滤光片与一块铀玻璃相配合,使

入射光的波长范围比只用滤光片时更窄,用直视分光镜观察散射光,我们极为惊奇地发现变散射光与对应入射光波长的散射被一个黑色区域分开了。”这是第一次看到散射光的光谱与原入射光的光谱间分开了一定的间隔,拉曼效应发现了。第二天(2月29日)一家报纸对此作了报道。

拉曼用一个3000烛光的石英汞灯,并用直径为20cm的玻璃聚光透镜使光会聚到装有样品的球形容器上。“为了便于观察,在入射光路上放上紫色玻璃,完全滤掉比4358.3Å波长更长的光,如蓝、绿、黄光。这样在光谱的蓝-绿区域,变散射光谱(线状的,也有时是带状的或连续的)就很明显了。最亮的变线(modified lines)的波长能从Hilger恒偏向光谱仪的鼓轮上读出来。然而,摄谱的方法是最方便、最精密的定量研究方法,而且对于较弱的谱线是唯一可行的方法。”^[9]用当时足够灵敏的底片,要得到相当好的光谱图,对苯和甲苯在单谱线照射时需曝光约40h,而对全部汞弧照射的四氯化碳,则需要曝光25h^[10]。

为了用单色光进行观察,在没有适当滤光片的情况下,他还采用了浓硫酸奎宁溶液和蓝色的玻璃滤去4358Å及其邻近伴线之外的光,用高锰酸钾溶液使4047Å和4358Å及其邻近伴线的强光通过,浓的硫氰酸钴水溶液用来透过4047Å,滤去紫外和可见光部分的其他亮线。

2.2.4 实验结果

拉曼从多次的实验中发现变散射光一般有“红移”现象,而且是强偏振的。在发现X射线的康普顿效应后,海森伯在1925年预言:对于可见光来说,也有类似的效应。因此拉曼称“红移”现象为类康普顿效应,他详细描述了这种现象(如图2)。“图2(a)是石英汞蒸气灯的光谱,所有比深紫蓝色波长长的光全部被滤掉。波长为4358Å的谱线在光谱图中标记为D,光谱图中C为4047Å、4078Å、4109Å的一组谱线。图2(b)是光通过甲苯产生的散射光光谱,图中除了入射光谱线外还有一些其他光谱,标为a、b、c,另外,还可看到一些比入射光波长更长的谱线,只是本图没有取上。当用滤光片滤掉4358Å的谱线时,后一组谱线也消失了。证明这些是入射光波长为4358Å的散射光谱线。同样地,当图2(a)中标为C的谱线用奎宁溶液滤掉时,图2(b)中标为c的谱线也跟着消失,然而由入射光波长为4358Å产生的散射谱线却仍然存在。这样类似康普顿效应的现象就更清晰了,不同的是这里得到的波长移动比在X射

线区域内大得多^[11]。实验中还发现,对于不同的分子,波长的改变一般也不相同。拉曼在压缩的二氧化碳、一氧化二氮气体、冰晶和光学玻璃中,也发现有波长改变的散射。他曾用14种光学玻璃作样品,观察了其散射光强和偏振程度。拉曼还继续研究其他液体的散射,拍摄其光谱,发现了“紫移”现象。

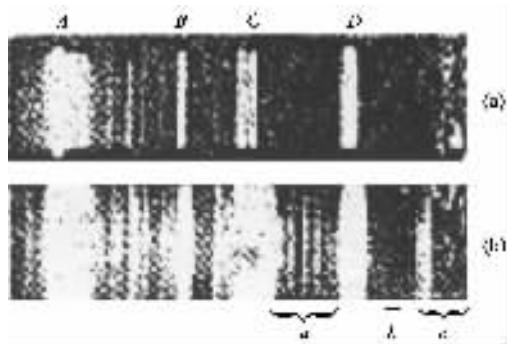


图2 光被甲苯散射后波长改变的情况
(a)入射光光谱 (b)散射光光谱

实验中发现,由波长为 4358\AA 的光产生的变线都比入射光的波长大,惟有一条比较微弱但很清楚地出现在原谱线的另一侧,这条线确实证明了在光散射中频率增大的情况也会发生。这条频率变大的谱线说明散射光有“紫移”现象。他们也因此发现了微弱的二次辐射的真实本性的另一个特征。这样拉曼效应就清晰了:“在散射光中,不仅含有跟原入射光频率相同的成分,而且还含有比原入射光频率更小和更大的成分。这些变更的谱线称为拉曼谱线,他们对称地位于频率不变的瑞利散射线两侧。”^[12]

3 拉曼效应研究成功对我们的启示

拉曼能够在光的散射这一领域取得如此卓越的功绩,有很多重要原因,也给我们带来了许多有益的启示,这里主要讨论四点。

(1)勤奋的工作。应当承认,人与人之间的智力是有一定的差别的。拉曼11岁通过大学入学考试,不到19岁就得到了硕士学位,其间还因成绩优异获得金质奖章,他的智力无疑是超常的,但他丝毫没有因此而稍有懈怠。到加尔各答财政部工作后六七天,在上班的电车上,他看到了“印度科学教育协会”的路牌,下班就找到这里,得知协会欢迎他来,就挤出时间到这里搞研究,每天早上5:30起床去协会,9:45回家洗漱,匆匆忙忙吃完早点,然后赶时间乘出租车去上班。下午5:00下班后直奔协会,晚上9:30或10:00回家,有时甚至干到深夜;星期日则一整天都在协会。任加尔各答大学教授后,他并没有从

协会撤出来,而是把协会当成大学研究的另一场所。他通常早早来到协会做实验,9:30匆匆回家洗漱,一两分钟吃完早饭,抓起讲稿坐上出租车去讲课。他仍然常常工作到深夜,有时累了就在桌子上睡着了,直到第二天早上被人唤醒。经过1921年和1924—1925年的两次出国访问,并且与很多科学家的广泛接触,给他的生活习惯带来了有益的变化,原来习惯于不分昼夜连续长时间工作,忘记吃饭和休息,后来的生活和工作变得更有规律和节奏,按时吃饭休息,晚上抽出短暂时间散散步,这样并不意味着丝毫的放松,而是更注重实效,更有利于持久工作。他曾经说过:“在这个世界上没有什么东西是可以离开我们额上的汗水而能得到的^[5]”拉曼正是靠这种勤奋工作的精神取得了一个又一个的成功。

(2)以科学研究为最大的乐趣。拉曼热爱科学事业,在读硕士期间就对物理学有极为浓厚的兴趣,自学了瑞利和亥姆霍兹的著作,在伦敦的Phil. Mag.上发表过《关于矩孔非对称衍射花样》的论文;到加尔各答财政部担任总会计师助理后,仍千方百计挤出时间到协会从事研究工作,父亲病重期间,他从仰光(当时财政部派他到那里工作)前去探视,趁此机会他还对马德拉斯省学院进行了短暂的访问,并在那里完成了一些实验,以弥补这段时间无法进行实验的缺憾。他结束了在仰光和那格浦尔的工作回到加尔各答后,为便于去协会进行研究,搬到与协会临近的一所房子,尽管这所房子条件差,不适合居住,但协会与他的住所之间有一个门使他随时进入实验室令他非常满意。他应聘担任加尔各答大学的教授,并不是因为他在财政部干不下去了,相反他在那里干得很出色,多次受到上司的表扬,他们不愿意这样一个“最得力的人”离去。拉曼却丝毫没有因为离开政府部门感到沮丧,为了能将全部精力投入到他所热爱的科学事业,每个月的收入从1100卢比减到600卢比又算得了什么?他即使是在国外参观游览中也不忘研究工作,参观圣玻尔教堂,他对那里的回音走廊很感兴趣,当即做了一些实验并发表了两篇论文。他热情地投身于科学研究之中,直到生命的最后一息。在拉曼看来,能随时进行研究就是最大的幸福,正是这种研究的愿望促使他得到了丰硕的成果。

(3)科学的思维方式。创新是人脑的一种非常复杂的思维活动过程,只有按照科学思维方法去创新,才能获得一定的创新成果。拉曼在对散射的实验研究中特别注意用比较和类比的方法,注意到大海

的蔚蓝色,先是与天空的蓝色相比较,由实验确定大海的蓝色来自水分子的散射而不是反射天空蓝色的结果;比较气体和液体散射强度,通过理论上计算两者散射强度上的差别,再由实验确定两者散射强度之比,通过比较多种液体和多种气体的散射规律,从中分析出散射的机制,也得到了变散射产生的条件.拉曼一直不同意拉玛南辛对“弱荧光”的解释.特别是1923年康普顿在研究X射线与物质散射的实验里,发现除了与入射X射线具有波长相同的成分之外还有波长增长的部分出现,即康普顿效应.这对拉曼的影响很大.拉曼曾在访美期间专门会见了康普顿,并应邀与他共进早餐,这使他有会深入了解康普顿效应.他用一种新的方法推导出了康普顿公式,并且认为光学中一定有一种与之对应的效应.正是因为作了这样的类比,确信这一效应的存在,才能够抓住苗头,指导实验,取得了突破性进展.类比是提出科学假设的重要手段,把熟悉的事物和陌生的事物相类比,把已有的认识推广到未知事物的身上,为研究未知事物的规律提供了极具启发性的认识方法.

(4)科学的怀疑精神.在科学活动中,怀疑表现为对传统的概念、学说、理论在新的条件下失去信任,对其重新进行审查、检查、探索的一种理论思维活动.拉曼对瑞利将大海的蓝色解释为“仅仅是因为它反射天空的蓝色”产生了怀疑,用简单的实验装置进行了检验,证明海水鲜明的蓝色并非是由反射天空的蓝色所致,由此开始了对光的散射的一系列研究.尽管瑞利以严谨缜密的工作作风著称于世,但拉曼出于对实际现象的分析,并没有盲目迷信权威,因而发现了这一推断的疑点.当他的助手拉玛南辛发现了散射后光的频率发生改变的现象,当时人们所认识的现象中只有荧光符合这种规律,因而认为这是“弱荧光”.拉曼对此持怀疑态度,主张进一步研究,导致了新效应的发现.正是这种“怀疑”,成为创新的起点,成为新发现的源头.怀疑精神可以说是最重要的科学精神,值得我们大力倡导.

4 结束语

拉曼在信息不畅、条件落后的情况下,成为第一个赢得诺贝尔物理学奖的亚洲人.1954年,甘地总理宣布2月28日为“拉曼日”,以表达对这位伟大科学家的感激之情^[13].

拉曼散射与瑞利散射具有明显的区别.瑞利认为,由于分子质点的热运动破坏了分子间固定的位置关系,使分子所发出的次波不再相干,因而产生了旁向散射光.瑞利散射不改变入射光的频率,只是散射光强和波长的四次方成反比;而拉曼散射是用圆频率为 ω 的强单色光入射到物质中时,除有频率不变的瑞利散射光外,还出现频率减小的散射光($\omega' = \omega - \Delta\omega$),称为斯托克斯线,和频率加大的散射光($\omega'' = \omega + \Delta\omega$),称为反斯托克斯线,频率差 $\Delta\omega/2\pi$ 等于分子中原子振动的频率(一般在红外波段),散射光强度远比瑞利散射小.

现在形成了体系完整的拉曼光谱学.激光器的诞生有力地推动了对拉曼散射的研究.目前激光拉曼光谱已广泛应用于有机、无机、高分子、生物、环保等各个领域,成为重要的分析工具.新的拉曼光谱技术在现代科学研究中发挥着其他技术不可替代的重要作用.拉曼给全世界留下了宝贵的科学方法和创新思路.

参 考 文 献

- [1] Charles Coulston Gillispie. Dictionary of Scientific Biography (Vol. 11). New York : Charles Scribner's Sons , 1981. 264—267
- [2] Raman C V. Nature , 1921 , 108 : 367
- [3] Raman C V. Nature , 1921 , 108 : 402
- [4] Raman C V. Proc. R. Soc. London , 1922 , A101 : 64
- [5] Venkataraman G Journey into Light-Life and Science of C. V. Raman. New Delhi : Indian Academy of Science , 1988. 190 , 54 , 197 , 500
- [6] Raman C V. Indian. J. Phys. , 1928 , 2 : 387
- [7] Raman C V. Nature , 1928 , 122 : 501
- [8] 诺贝尔基金会编.宋玉升等译.诺贝尔奖获得者演讲集(物理学,第2卷).北京:科学出版社,1984.230—237[Nobel Foundation ed. Song Y S *et al* trans. Nobel Lectures (Physics , Vol. 2). Beijing : Science Press , 1984. 230—237(in Chinese)]
- [9] Raman C V , Krishnan K S. Indian. J. Phys. , 1928 , 2 : 399
- [10] Raman C V , Krishnan K S. Proc. R. Soc. London , 1929 , 122A : 23
- [11] Raman C V. Nature , 1928 , 121 : 711
- [12] 郭奕玲等.近代物理发展中的著名实验.长沙:湖南教育出版社,1990.124—134[Guo Y L *et al*. The Well-known Experiments in the Developments of Modern Physics. Changsha : Hunan Education Press , 1990. 124—134 (in Chinese)]
- [13] Aiyasami Jayaraman *et al*. Phys. Today , 1988 , 41(8) : 57