



“拉曼效应”的发现之路

——纪念拉曼逝世50周年

贾良慧

(南京师范大学教师教育学院 江苏 南京 210000)

周海忠

(南京师范大学物理科学与技术学院 江苏 南京 210000)

(收稿日期:2020-08-31)

摘要:印度物理学家拉曼使用约7美元的“小设备”发现了以他名字命名的“拉曼效应”,荣获1930年诺贝尔物理学奖,是亚洲首位诺贝尔科学奖获得者.回顾了拉曼的生平,通过文献研究还原了他与海水的颜色真实故事,重温了拉曼效应的发现历程,介绍了拉曼效应的内容及意义.

关键词:拉曼效应 海水的颜色 发现历程

2020年是亚洲首位诺贝尔科学奖获得者拉曼逝世50周年.1930年,他因研究光的散射和发现以他的姓名命名的“拉曼效应”获诺贝尔物理学奖.这一伟大发现要追溯到一次旅行,海水的颜色激起了拉曼的好奇心,使这位声学领域的专家将研究重心转移到光学上,经过7年探索发现了“拉曼效应”.通过查阅国内相关图书、论文等资料,发现拉曼与海水的颜色故事在我国众说纷纭,且书籍间记载的拉曼效应的发现历程与事实存在较大出入.因此,真实了解这一伟大发现背后的探索历程,感受拉曼对自然的强烈兴趣和好奇,对科学研究和培养优秀科研人员具有一定借鉴意义.

1 拉曼的生平

1888年11月7日,钱德拉塞哈拉·凡卡塔·拉曼(Chandrasekhara Venkata Raman,1888—1970)(图1)出生于英国殖民统治下印度南部的一个婆罗门教家庭.父亲是一位大学数学和物理讲师,还是一名小提琴手和书籍收藏家,自幼对他进行科学启蒙教育.14岁,拉曼考入马德拉斯的总统学院,开启大学生涯,毕业后因身体原因未能出国深造,留校攻读硕士学位.1907年,拉曼由于各种原因未能进入学术界,而是在政府部门工作.同年,加入印度科学培育协会,利用业余时间在校的实验室里进行科学研究.直到1917年,拉曼辞去政府工作,任加尔各答

大学物理学副教授.1921年,拉曼受邀参加英帝国大学会议,途中他看到美丽的地中海,对海水颜色的成因产生了兴趣和好奇心,回国后开始光散射研究.1928年,拉曼发现了以他名字命名的“拉曼效应”.1930年,因研究光的散射和发现“拉曼效应”获诺贝尔物理学奖.1933年,任班加罗尔印度科学研究所主任,兼任物理学教授.1948年,拉曼退休后,为了继续从事自己感兴趣的研究,创建了拉曼研究所,在这里工作了22年.1970年11月21日,拉曼在印度的班加罗尔逝世,享年82岁.



图1 拉曼

拉曼不仅在学术上取得了巨大成就,还对国家的科学复兴和科学教育事业做出了巨大贡献.他组织和建立了印度科学院、拉曼研究所等科研机构,通过创办《印度物理学杂志》《当代科学》等学术期刊,提高民众的科学意识,并且一直从事研究生的培养工作,培育出玻色、萨哈等一大批有成就的青年学者.

2 海水的颜色之谜

1921年拉曼参加在牛津举行的英帝国大学会议,返程途中被地中海美丽的蓝色乳光所吸引.海水为什么是深蓝色?这个问题萦绕在拉曼脑海中.此前,诺贝尔物理学奖得主瑞利勋爵(Lord Rayleigh, 1842—1919)曾解释过蓝色天空的形成原因,认为这是大气分子对太阳光中的蓝光散射造成的,并猜测大海呈现蓝色是由于海面对天空颜色的反射.拉曼的直觉使他对瑞利提出的海水蓝色成因产生怀疑,他用随身携带的尼科尔棱镜观察海水的颜色,惊讶地发现在消去大海表面反射的天空蓝光后,大海的颜色竟比天空的颜色蓝得多^[1]!

这种现象并非是由于海面对天空颜色的反射引起的,而可能是由于水分子对阳光的散射.为了检验这一猜测,拉曼于9月返回加尔各答后,立即开始了对这个课题的研究,试图寻找出光在液体中漫射所遵循的规律.很快,拉曼认识到这个课题的意义远远超出了他最初的设想,为他的研究打开了广阔的领域.

3 小设备 大发现

受海水颜色的吸引,拉曼开始对光的散射进行研究.1922至1928年拉曼团队在各种压力和温度范围内进行了光在蒸气、液体、混合液体、晶体以及非晶固体中的散射研究.

在早期阶段,拉曼和他的助手们发现了一个新的、完全出乎意料的现象:光散射中颜色会发生改变.1923年拉曼手下的研究学者之一拉玛南辛首次观察到阳光经紫色滤光片穿过某些液体或固体(例如水或冰)时,散射光中包含了某些不存在于入射光线中的成分,出现一种微弱的绿光.拉玛南辛起初认为这是样品中的一些杂质引起的,由于这种微弱的绿光与荧光相似,故被称为“弱荧光”^[2].然而,将液体化学提纯并反复缓慢蒸馏以后,这种成分的程度仍不减弱.这说明“弱荧光”的产生并非由杂质导致,而是与散射物质的特有性质有关.

1925年拉曼手下的另一位研究学者克里希南在研究经过净化的60种液体光的散射时,也观察到了相同的现象:光通过水、乙醚、所有一元醇和其他一些化合物后都出现了“弱荧光”.

这种令人费解的现象引起了拉曼极大的兴趣,

他让助手们继续深入研究.1925年夏天,拉曼团队的兼职研究员温克德斯瓦兰拍摄了阳光经过滤光片在液体中散射的光谱,用以研究这种新现象,但没有任何明确的结果.1926至1927年间,克里希南在研究散射的消偏振时曾在气体和蒸气中仔细寻找过这类现象的存在,但没有成功.

1927年诺贝尔物理学奖花落康普顿效应的发现,极大地推动了拉曼寻求光的类似效应,在推导出康普顿散射公式后,拉曼意识到“弱荧光”可能是波长变化的非相干散射,与康普顿效应类似.带着新的见解,拉曼立即让克里希南停止在理论方面的探索,开始对液体中的异常散射展开更深入的实验研究.他让温克德斯瓦兰和克里希南对液体进行净化,重复观察实验现象.

令人兴奋的好消息终于传来,1928年1月,温克德斯瓦兰发现高度纯化的甘油散射的阳光颜色不是通常的蓝色,而是明亮的绿色^[2].这种现象与拉马南辛1923年在水和酒精中发现的现象相似,但是强度更高,因此更容易研究,这给了他们解决问题的新动力.

拉曼和他的团队经过多次的实验,发现纯甘油散射的颜色每次都与入射光不同,辐射还是强偏振的.这些事实表明,这种现象的实验特性和康普顿效应之间有明显的相似性,康普顿的研究使人们知道了散射过程中X射线的波长可能会变长,而用甘油所做的实验使拉曼了解到,从1923年以来一直使他迷惑不解的现象实际上是与康普顿效应相类似的现象,这个认识促使他们开始用纯甘油以外的物质进行实验.

在研究这种新现象时,让拉曼团队感到棘手的主要困难是“弱荧光”非常微弱.为了克服困难,他们让一束阳光先后经过望远镜物镜(孔径18 cm,焦距230 cm)和透镜(焦距5 cm),连续会聚形成强光源^[3].实验中在入射光的路径上放置蓝紫色滤光片,在透镜的焦点处放置散射样品.为检测“弱荧光”的存在,采用了互补滤光片.将黄绿色滤光片(颜色与蓝紫色滤光片互补)放置在蓝紫色滤光片和样品之间,散射光被完全消除,再将黄绿色滤光片转移到样品与观察者的眼睛之间时,“弱荧光”又重新出现^[3].尽管“荧光”非常微弱,但这是光从紫光真正转换为绿光的明显证据.通过这种方式对近80种不同的芳香族、脂肪族和无机液体进行检测,都能观察

到波长改变了的散射光,而且在很多情况下,它们都是强偏振的.事实证明:这是一种新的辐射,并不是荧光,拉曼团队将这种效应命名为“修正散射”(即 modified scattering).

紧接着,拉曼和他的研究人员开始对蒸气中是否存在该现象进行研究.不久,克里希南在乙醚和戊烯的蒸气中也观察到这种现象,甚至可以用眼睛来确定辐射的偏振状态.在 CO_2 和 N_2O 气体、冰晶和光学玻璃中,同样发现有波长改变了的辐射,证实了这种现象是与康普顿效应类似的散射光.

1928年2月28日,拉曼和克里希南着手研究入射光波长对这一现象的影响.他们将蓝紫色滤光片和一块铀玻璃组合,形成波长范围较窄的入射光,用各种有机液体作为散射物质,结果发现散射光光谱中波长改变了的新辐射和普通辐射被一道暗区隔开,这鼓励他们改用单色光源进行观测.拉曼团队用一个配有大孔径聚光器和钴玻璃滤色片的汞灯作为光源,借助光谱仪观察各种液体和固体散射光的光谱(图2),发现所有样品的光谱都有不存在于入射光谱中的若干条锐线或光带,至此,“拉曼效应”的发现就完成了^[1].用于这一发现的实验设备总成本不超过500卢比(约7美元)!



图2 拉曼和发现“拉曼效应”的实验仪器

4 拉曼效应

“拉曼效应”也称拉曼散射,是指一束单色光入射到物质上,入射光的光子与物质的分子发生碰撞产生能量交换,导致入射光频率发生改变的现象.它的具体机理是:当入射光照射到某种物质上时,一部分光被吸收,其余的光因物质分布不均匀偏离原来的传播方向,成为散射光.散射光分为两部分,一部分保持入射光原有的频率不变,这种散射称为瑞利散射,另一部分散射光的频率与入射光频率相差一

个恒定的数量,这就是拉曼散射.拉曼散射的形成原因是:散射物中物质分子在入射光子的碰撞下,发生能级跃迁,其满足

$$h\nu_0 + E_1 \rightarrow h\nu' + E_2$$

$h\nu_0$ 和 $h\nu'$ 分别是入射光子与散射光子的能量, E_1 和 E_2 是物质分子初态和终态的能量.当物质分子从低能级跃迁到高能级时,辐射出的散射光子由于能量损失而频率减小($\nu = \nu_0 - \nu_i$),反之当物质分子从高能级跃迁到低能级时,辐射出的散射光子频率增加($\nu = \nu_0 + \nu_i$),其中 ν_i 是物质分子振动的频率.1930年,美国光谱学家伍德(R. W. Wood)对频率变低的散射光取名为斯托克斯光,频率变高的散射光为反斯托克斯光.

拉曼效应的发现有着极大的意义与价值.根据拉曼效应原理制造的拉曼光谱仪等实验仪器,可用于纯度分析、高度定量分析和测定分子结构.它开辟了分子结构研究的一个全新领域,是人类探秘分子内部世界的重要突破.拉曼效应还为光量子理论提供了重要支持.1923年康普顿效应的发现有力地证实了光量子假说,随后拉曼效应的发现为这一假说提供了新的证据.因此,这一发现被英国皇家学会称赞为“20年代实验物理学中最卓越的三四个发现之一”.

5 结束语

让拉曼从海水的颜色之谜踏上诺贝尔奖之路的是他在自然面前始终保持着一颗好奇心,他曾说:“科学只有在有内在冲动时才能开花结果,它无法在外部压力下蓬勃发展.”怎样唤起孩子的好奇心并能长久保持对事物的兴趣、主动乐于探究,是家庭教育、学校教育和社会教育都应重视和思考的问题.

参考文献

- 1 Jayaraman A, Chandrasekhara Venkata Raman - A Memoir[M]. Bengaluru: Indian Academy of Sciences, 2017. 14 ~ 32
- 2 Mukherji P, Mukhopadhyay A. Sir Chandrasekhara Venkata Raman (1888—1970)[M]// Mukherji P, Mukhopadhyay A. History of the Calcutta School of Physical Sciences. Singapore: Springer, 2018. 21 ~ 76
- 3 Raman C. V.. A new radiation[J]. Indian Journal of Physics, 1928(2): 387 ~ 398