

М. А. КОВНЕР

РАЗВИТИЕ В СССР ТЕОРИИ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ



Ковнер Михаил Аркадьевич (род. 1910) — доктор физико-математических наук, профессор. В начале Великой Отечественной войны работал доцентом Воронежского государственного университета. С первых дней войны состоял в народном ополчении в г. Воронеже. Осенью 1941 г. был переведен в Воронежский авиационный институт, в составе которого эвакуирован в Ташкент, где находился до окончания войны. Награжден медалью «За доблестный труд в Великой Отечественной войне». С 1985 г. работает в ИИЕТ РАН. Область интересов — история теоретической химии и молекулярной спектроскопии.

1950-е гг.

После открытия в 50-е гг. прошлого столетия Г. Кирхгофом и Р. Бунзеном спектрального анализа спектроскопия широко использовалась для изучения строения атомов и ионов и определения химического состава различных объектов. Для изучения строения молекул особенно плодотворным оказалось использование колебательных, вращательных и колебательно-вращательных спектров. Как указывают К. Шефер и Ф. Матосси, «установление того факта, что все вещества, содержащие метиленовую или метильную группу, имеют похожие инфракрасные спектры, послужило началом для последующих исследований о связи инфракрасных спектров со строением молекул» [1, с. 11]. Колебательные спектры позволяют получать информацию о геометрическом и химическом строении, свойствах симметрии молекулы и о силах, действующих между атомами в молекуле. Ценным свойством колебательных спектров является возможность их дистанционного применения (см.: [2]). Колебательные спектры, получаемые от космических объектов, позволяют проводить качественный и количественный анализ химического состава небесных тел. Анализ колебательных спектров веществ, участвующих в химических реакциях, дает возможность судить о промежуточных продуктах химических превращений. Фурье-спектроскопия в близкой инфракрасной области была использована для создания оптического томографа. По спектрам комбинационного рассеяния тканей и клеток возможна диагностика заболеваний мозга, крови и кожи (см.: [3—7]). В лабораторных анализах по колебательным спектрам достигается точность, значительно превосходящая лучшие химические методы. Особенно плодотворным оказалось применение их к анализу нефтей и нефтепродуктов (см.: [8]). Еще Д. И. Менделеев указывал на целесообразность при изучении состава нефти не подвергать ее химическим превращениям, а применять физические и физико-химические методы исследования. Эта идея воплотилась в жизнь, в частности, путем применения колебательной спектроскопии. Во время Великой Отечественной войны (см.: [9]) возникла необходимость быстро и точно расшифровывать состав многочисленных высокооктановых добавок в трофейных авиационных, автомобильных и танковых бензинах, так как по индивидуальному составу бензинов можно было определить их происхождение. Эти работы проводились в Физическом институте Академии Наук, который в годы войны находился в Казани. Руководил ими Г. С. Ландсберг.

В развитии всей, в том числе колебательной, спектроскопии можно выделить два этапа. На первом из них при решении структурных и аналитических задач для получения спектров использовались источники спонтанного излучения, а для численных расчетов — примитивные вычислительные методы. В конце 50-х — начале 60-х гг. начался второй этап, ознаменовавшийся применением лазеров и электронных вычислительных машин. Данный обзор ох-

ватувает первый этап развития спектроскопии. Он посвящен истории развития теории колебательных спектров молекул, а также главным экспериментальным работам, послужившим основой для ее создания.

По сравнению с атомными (линейчатыми) спектрами спектры даже самых простых молекул имеют гораздо более сложное строение. Они образуют системы полос, которые при достаточно высоком разрешении распадаются на отдельные линии. Применение молекулярных спектров для установления строения молекул требует их расшифровки, интерпретации, т.е. отнесения каждой наблюдаемой частоты к колебаниям связей, валентных углов, тех или иных молекулярных фрагментов. Но такая интерпретация может быть достигнута лишь на основе общей теории, устанавливающей корреляции между строением молекул и колебательными спектрами. Согласно М. А. Ельяшевичу (см.: [10]), первые закономерности были установлены еще до появления квантовой теории. В первоначальных квантовых теориях уже были отождествлены частоты испускаемого и поглощаемого инфракрасного света с частотами колебательных движений. Некоторые спектры простейших многоатомных молекул были интерпретированы на основании обобщения квантовой теории Бора на молекулы.

Изучение инфракрасных лучей

Инфракрасные спектры поглощения были известны задолго до открытия эффекта комбинационного рассеяния света. Пионером в этой области в России был П. Н. Лебедев, который занимался изучением инфракрасных лучей в лаборатории Физического института МГУ (см.: [11]). Исходя из понимания общности природы электромагнитных волн и их непрерывности при переходе от радио- к инфракрасным волнам (см.: [12]), он построил спектрограф для инфракрасных лучей с двойным монохроматором, вакуумным микрорадиометром и оригинальной системой автоматической записи спектров. В 20-х гг. А. А. Аркадьева-Глаголева и М. А. Левитская (см.: [13, 14]) продвинулись в инфракрасную область со стороны длинных электромагнитных волн. Е. Ф. Никольс и Дж. Д. Теар отмечали: «Излучение на длине волны менее 1 мм было недавно получено М. А. Левитской, которая изучала эмиссию малых сфер в искровом разряде» [11, с. 17]. В 1926 г. Левитская провела опыты по резонансу между колебаниями в массовом излучателе и в кристалле кальцита, принципиальное значение которых заключалось в непосредственном экспериментальном подтверждении единой природы электромагнитных волн различной длины.

В 1935—41 гг. автор данной статьи являлся сотрудником созданной М. А. Левитской в Воронежском университете кафедры электромагнитных колебаний. Под руководством Левитской он выполнил и опубликовал свои первые исследования по теории молекулярных спектров.

Центром теоретических работ по колебательной спектроскопии в СССР был Государственный оптический институт (ГОИ), организованный в 1918 г. в Петрограде профессором Петроградского университета (впоследствии академиком) Д. С. Рождественским. Характерной особенностью молекулярной спектроскопии в ГОИ являлось стремление к изучению общих закономерностей, управляющих формированием спектров и их связью с молекулярными процессами (см.: [16]). На мартовской сессии Академии Наук 1936 г. по докладу Д. С. Рождественского было принято решение о том, что одной из задач ГОИ является применение оптических методов к исследованию строения атомов и молекул.

В 1936 г. Д. С. Рождественский описывал (см.: [17]) необычайной чувствительности оптико-акустический приемник для инфракрасных лучей, изобретенный сотрудником ГОИ М. Л. Вейнгером (см.: [18, 19]). И послуживший для определения времен релаксации колебательно возбужденных молекул в газах. Такая возможность имела важное значение для последующего развития теории внутримолекулярной и межмолекулярной миграции энергии. Спектрофон использовался также для исследования инфракрасных спектров поглощения газов и для качественного и количественного анализа многокомпонентных смесей.

Подавляющее большинство работ по инфракрасной спектроскопии было выполнено в области длин волн менее 25 мкм, т.к. более длинноволновая область была труднодоступной. Поэтому из работ, относящихся к совершенствованию экспериментальной техники исследования инфракрасных спектров (см.: [12]), выделим построение Н. Г. Ярославским, В. А. Желудовым и А. Е. Станевичем спектрометра для далекой инфракрасной области (40—2500 мкм), использованного для исследования спектров поглощения водяного пара и изучения взаимных колебаний молекул в системах с межмолекулярными водородными связями. Позднее В. М. Чулановский с сотрудниками исследовал инфракрасные спектры углеводородов, а Ю. А. Корсуновский применил инфракрасные спектры для анализа жидкого топлива.

В 1931 г. профессор Я. К. Сыркин создал в Физико-химическом институте им. Л. Я. Кар-

пова в Москве лабораторию строения вещества и молекулярной спектроскопии, в которой проводились исследования по применению инфракрасных спектров к решению ряда физико-химических проблем.

Открытие эффекта комбинационного рассеяния света и его интерпретация

Открытие эффекта комбинационного рассеяния света (1928 г.) справедливо считается одним из наиболее важных событий в истории физики XX в. Интерес к этому явлению объясняется его постоянно возрастающими научными и техническими применениями. Эффекту посвящена обширная литература, в том числе юбилейная (см.: [20, 21]).

Эффект комбинационного рассеяния (КР) света был теоретически предсказан за несколько лет до его экспериментального обнаружения. Так М. Борн и В. Герлах (см.: [22]) подчеркнули, что наряду с релеевским рассеянием света, происходящим на флуктуациях плотности, должно происходить рассеяние, обусловленное анизотропией молекул. 18 сентября 1923 г. сотрудник Физического института Венского университета А. Сmealл послал статью в журнал «Naturwissenschaften», в которой отмечалось: «Следует считать, что под влиянием монохроматического излучения должны возникнуть квантовые переходы нового типа. Каждый атом или молекула, находящиеся в квантовом состоянии E_m и произвольно ориентированные относительно падающего света, имеют вероятность под влиянием света любой частоты ν перейти в состояние E_n и одновременно испустить вторичное излучение частоты ν' » [23, с. 874].

5 января 1924 г. была отправлена в печать статья Х. А. Крамерса и В. Гейзенберга, в которой приведена формула для индуцированного дипольного момента и сделан вывод о неизбежности появления смещенного излучения (см.: [24]). Фактически в работах [23] и [24] содержатся квантовая и классическая теории еще не открытого эффекта. Статья [23], к сожалению, не была прореферирована в «Science Abstracts» и осталась малоизвестной.

Обратимся теперь к истории обнаружения эффекта. Еще в 1913 г. Л. И. Мандельштам в Страсбурге изучал рассеяние света на поверхности жидкости. С 1925 г. он и Г. С. Ландсберг на физическом факультете МГУ выполняли систематические экспериментальные и теоретические работы по рассеянию света в различных средах. Предпочтение было отдано твердым телам, т. к. можно было предполагать, что в жидкостях затухание упругих волн высокой частоты будет слишком большим. В качестве первого объекта был выбран кристалл кварца. Источником первичного излучения служила ртутная кварцевая лампа. Было установлено, что каждая ртутная линия сопровождалась спутниками с вполне закономерным их расположением. Однако частот было значительно больше ожидаемых по теории молекулярного рассеяния, обусловленного тепловым движением среды. Первая регистрация новых линий на фотопластинке была получена 21 февраля 1928 г., а первые сообщения об открытии сделаны в «Журнале русского физико-химического общества» 10 мая 1928 г. (см.: [25]) и в «Naturwissenschaften» 6 мая 1928 г. (см.: [26]) (опубликовано 13 июля 1928 г.). В обеих статьях фактически дано первое правильное теоретическое объяснение открытого эффекта: «При рассеянии света могут возбуждаться собственные инфракрасные колебания кварца за счет энергии рассеиваемого кванта. При этом энергия, а следовательно, и частота рассеиваемого кванта должны уменьшаться на величину инфракрасного кванта, соответствующего собственным колебаниям кристалла» [26, с. 557]. В этой формулировке содержится фундаментальная идея о взаимосвязи между инфракрасными спектрами и спектрами комбинационного рассеяния, предопределившая основы развития колебательной спектроскопии на десятилетия вперед. Она, однако, не объясняет появление коротковолнового спутника. Вскоре Г. С. Ландсберг и Л. И. Мандельштам (см.: [27]) дали модельную квантовую интерпретацию открытого явления, причем отмечалось, что несмотря на аналогию с эффектом Комптона, природа комбинационного рассеяния отличается от его природы.

Большое значение для будущих применений эффекта КР имела работа Г. С. Ландсберга и Ф. С. Барышанской, обнаруживших обращенное КР: «Если первичному световому пучку соответствует сплошной спектр с резко очерченными линиями поглощения, то в спектре рассеянного света, кроме этих линий поглощения частоты ν , должны наблюдаться также линии поглощения измененной частоты $\nu - \nu'$, где ν' — собственная частота рассеивающего вещества» [28, с. 183]. Авторы предложили объяснить эффектом обращенного КР слабые фраунгоферовы линии, наблюдаемые при прохождении солнечного света через атмосферу. Эффект оказался существенным в будущем при изучении вынужденного КР, возбуждаемого лазерным светом.

Наблюдая во время путешествия свечение Средиземного моря, индийский ученый Ч. В. Раман заинтересовался рассеянием света в жидкостях и независимо от Г. С. Ландсберга и Л. И. Мандельштама открыл эффект КР в бензоле, причем первое наблюдение было сде-

лано 28 февраля 1928 г., т. е. на неделю позже наблюдения эффекта советскими учеными. Однако Раман не медлил с опубликованием своих результатов. Статья [29] появилась 31 марта 1928 г., т. е. до появления статей [25, 26]. Однако у Рамана не было ясности в понимании природы открытого явления, о чем свидетельствует хотя бы заголовок статьи [30]: «Оптическая аналогия эффекта Комптона». В 1930 г. Ч. В. Раману была присуждена Нобелевская премия. Заслуги Г. С. Ландсберга и Л. И. Мандельштама были признаны во всем мире, но они не были удостоены Нобелевской премии. В своей речи на похоронах Г. С. Ландсберга академик И. Е. Тамм сказал: «Редко кому из крупнейших ученых выпадает счастье сделать открытие такого значения. И я знаю, что по сравнению с этим счастьем совершенно второстепенной была для Григория Самуиловича вопиющая несправедливость, вследствие которой только из-за дискриминации советских ученых Нобелевская премия не была присуждена Григорию Самуиловичу и Леониду Исааковичу, несправедливость, вызвавшая протесты ряда зарубежных физиков и, в частности, демонстративный выход Макса Борна из состава Нобелевского комитета» [31, с. 7]. Несмотря на всеобщее признание заслуг Г. С. Ландсберга и Л. И. Мандельштама, в мировой литературе за открытым эффектом укоренилось название «Раман-эффект», а в отечественной литературе эффект стали называть комбинационным рассеянием света — термином, который непосредственно отображает физическую природу эффекта и его отличие от ранее известного релеевского рассеяния света.

После открытия эффекта появилось много работ, посвященных спектрам КР отдельных веществ. Но наряду со спектроскопией КР продолжала развиваться и инфракрасная спектроскопия. Возникла насущная необходимость интерпретации колебательных спектров молекул, корреляции этих спектров со строением молекул и с их механическими и электрооптическими свойствами. Общие положения теории рассеяния света атомными и молекулярными системами, основанные на квантовой теории излучения и теории поляризуемости, были сформулированы в фундаментальной монографии чешского ученого Г. Плачека «Релеевское рассеяние и Раман-эффект» (см.: [32]). Плачек теоретически предсказал КР на электронных уровнях атомов и вынужденные КР-эффекты, обнаруженные на опыте лишь в 60-х гг. Однако его работа имела весьма общий вид и не открывала прямой перспективы численных расчетов основных параметров и спектральных характеристик КР. Поэтому отсутствовала возможность сравнения теории с экспериментальными данными. Для интерпретации спектров КР и инфракрасных спектров требовалось создать теорию колебаний молекул и их спектроскопических проявлений, на основе которой можно было бы проводить конкретные расчеты, выработать методику расчетов механических и электрооптических параметров: длин связей и валентных углов, силовых постоянных, дипольных моментов и поляризуемостей, частот, интенсивностей, поляризаций и ширин спектральных линий. В большинстве случаев геометрические параметры молекулы при решении колебательной задачи известны из других источников. Но нередко изучение колебательных спектров позволяет определить или уточнить симметрию или геометрическую модель молекулы.

Создание общей теории колебательных спектров многоатомных молекул

Сложность создания теории молекулярных спектров обусловлена сложностью и многообразием совершаемых молекулой движений, поэтому первым приближением в динамике молекулы было изучение возможности их раздельного рассмотрения.

В 1927 г. М. Борн и Р. Оппенгеймер (см.: [33]) показали, что благодаря большому различию между массами электронов и ядер возможно раздельное рассмотрение их движений, а в 1935 г. Ц. Эккарт (см.: [34]) решил проблему разделения поступательного, вращательного и колебательного движений. Если молекула содержит N атомов, то она характеризуется $3N$ степенями свободы: три координаты поступательного движения в пространстве, три угла Эйлера, описывающих вращение, и $n = 3N - 6$ колебательных координат ($n = 3N - 5$ для линейной молекулы). В 1936 г. Е. Б. Вильсон и Дж. Говард (см.: [35]) предложили модель молекулы, представляющую собой жесткий ротатор, и в предположении достаточной малости колебаний систему связанных гармонических осцилляторов. Однако, как показал М. А. Ельяшевич (см.: [36, 37]), математическая форма этой общей теории еще не открывала путь к проведению конкретных числовых расчетов. Требовалось разработать методику составления и решения уравнений, определяющих частоты и амплитуды колебаний молекул. Эта задача в значительной мере была решена американским ученым Е. Б. Вильсоном (см.: [38, 39]), но для больших молекул все еще оставались значительные трудности.

В 1939 г. в лаборатории молекулярной спектроскопии ГОИ, которой заведовал В. М. Чу-

лановский. М. А. Ельяшевич* и Б. И. Степанов проводили систематические исследования по механике малых колебаний многоатомных молекул. В роли колебательных координат были выбраны так называемые естественные колебательные координаты, т.е. изменения длин связей и валентных углов при колебаниях. Однако число таких координат превышает n , и они оказываются линейно зависимыми. Была разработана в деталях методика исключения лишних координат, а также были получены универсальные формулы для вычисления коэффициентов в уравнениях, определяющих частоты и амплитуды колебаний, представленные в виде рабочих таблиц в статьях [40—42]. Уравнения эти, однако, первоначально получались в виде определителей высоких степеней, равных нулю. В [43] был предложен очень удобный метод последовательной диагонализации этих определителей. В той же работе на сложных примерах показана высокая эффективность предлагаемой методики. (Е. Б. Вильсоном также была предложена методика составления и решения колебательных уравнений. Методы Ельяшевича и Вильсона весьма близки, но работа Ельяшевича выполнена на год раньше.) На основании последующих работ было сделано предположение, что в гомологических рядах связи С-Н должны обладать достаточно близкими частотами колебаний и силовыми упругими постоянными. Возникла плодотворная идея *переносимости* силовых постоянных из одних соединений в другие, родственные. Следует отметить, что при решении обратных спектральных задач возникали серьезные затруднения. Во-первых, число неизвестных силовых постоянных значительно превосходит число частот, которые можно определить из измерений. Во-вторых, вычисленные в приближении малых колебаний частоты могут отличаться от измеренных вследствие эффектов ангармоничности. В-третьих, нелинейные уравнения для определения силовых постоянных имеют много решений, выбор между которыми неоднозначен. Все эти проблемы были успешно решены в целой серии работ М. А. Ельяшевича и Б. И. Степанова в ГОИ. В частности, при определении систем силовых постоянных широко использовались колебательные спектры дейтерозамещенных молекул. Такая возможность существует благодаря тому, что при изотопозамещении изменяются массы атомов и частоты колебаний, тогда как силовые постоянные не меняются. Поэтому получают дополнительные уравнения для их определения. Однако метод изотопозамещения эффективен только для водородосодержащих соединений, ибо в иных случаях, ввиду малых различий между массами изотопов, различия в частотах оказываются слишком малыми. Впервые метод изотопозамещения был применен к воде. В 1935-40 гг. были получены и интерпретированы инфракрасные спектры и спектры КР паров полутяжелой и тяжелой воды и рассчитаны силовые постоянные молекулы воды.

В принципе возможен иной путь определения силовых постоянных: вместо того, чтобы специально синтезировать дейтерозамещенные вещества, снимать их колебательные спектры и затем решать обратную колебательную задачу, можно рассчитать при помощи квантовой механики потенциальную энергию молекулы как функцию ее геометрических параметров и затем путем дифференцирования этой функции найти силовые постоянные. Такие попытки предпринимались различными учеными, в том числе автором. Однако в 50-х гг. развернулась идеологическая борьба против так называемой «теории резонанса», которая, по существу, представляла собой один из расчетных методов квантовой механики. Поэтому, когда автор обратился к директору Вычислительного центра АН СССР с предложением начать систематические квантовомеханические расчеты молекул, то последний обвинил его в намерении превратить ВЦ в очаг идеализма. В дальнейшем такие расчеты начали выполняться, однако из-за математических трудностей их точность значительно отставала от точности измерения частот, и они были мало эффективными. Лишь создание мощных и быстродействующих компьютеров позволило довольно широко использовать расчетные методы квантовой механики в молекулярной спектроскопии. Но еще в начале 50-х гг. по предложению С. И. Вавилова и А. Н. Теренина и при неизменном интересе Б. И. Степанова автор совместно с Ш. Е. Цимрингом рассчитал силовые постоянные молекулы метана (см.: [44]).

Создание общей теории колебаний многоатомных молекул открыло перспективу широкого использования колебательной спектроскопии для технических и аналитических целей. При этом возникла проблема приближенного постоянства (характеристичности) или изменчивости частот и амплитуд колебаний в гомологических рядах и в различных изомерах. Г. С. Ландсберг придавал большое значение теоретическим исследованиям в области применения колебательных спектров как для анализов, так и для изучения строения молекул. По его инициативе и в его лаборатории в Физическом институте АН СССР им. П. Н. Лебедева Л. С. Маянц разработал количественную теорию характеристических частот (см.: [45]), в

* В обзоре использованы воспоминания М. А. Ельяшевича, которыми он любезно поделился с автором.

которой сформулировал критерии характеристичности и предложил методы вычисления соответствующих количественных параметров.

По предложению Г. С. Ландсберга в исследование колебательных спектров включился автор, который в 50-х гг. был доцентом Саратовского гос. университета им. Н. Г. Чернышевского. Г. С. Ландсберг систематически следил за работой и старался ей содействовать. Вот выдержка из его письма от 2. 10. 1952 г.: «Многоуважаемый Михаил Аркадьевич! Письмо Ваше я получил и с удовольствием узнал, что работа Ваша конкретизировалась и продвигается. Я прошу Вас составить полный список содержащих дейтерий соединений, синтез и исследование которых необходимы для развития теории. Мне хотелось бы знать, в какой мере Вы надеетесь путем получения опробованной методики расчета на более простых соединениях открыть возможность расчета более сложных соединений, чтобы в какой-то мере облегчить решение практических задач, для которых важно иметь спектральные характеристики сложных ароматических соединений. ... Я со своей стороны буду выяснять материальные и людские возможности постановки соответствующих исследований. Ваш Гр. Ландсберг».

По предложению Г. С. Ландсберга М. М. Сушинский и Р. И. Подловченко в ФИАНе впервые в СССР разработали программы для решения колебательных задач на электронной вычислительной машине, а все исходные материалы подготавливались в СГУ. Об этих контактах свидетельствует письмо Г. С. Ландсберга автору от 11.06.1956 г. «...Беседу с оценкой результатов машинных вычислений желательно провести 22/VI. Рекомендую Вам взять командировку с таким расчетом, чтобы поработать в Москве и, не возвращаясь в Саратов, поехать на Совещание по спектроскопии во Львов. ... Ваш Гр. Ландсберг».

В отчетной статье о работе оптической лаборатории ФИАН Ландсберг писал: «...Наряду с упрощенным и быстрым методом структурного анализа ведутся исследования по полному расчету колебательных спектров молекул, опирающиеся на определенные представления о характере симметрии молекул и использующие методы машинной математики. Таким путем выполнены расчеты поворотных изомеров изобутана (М. М. Сушинский и Р. И. Подловченко). Теоретические расчеты ряда молекул ведутся с участием ряда теоретиков, работающих в Саратовском университете (М. А. Ковнер, Л. М. Свердлов), причем за последнее время вековые уравнения решаются по разработанным у нас программам на машине Института вычислительной техники (Р. И. Подловченко). Связь с саратовскими теоретиками имеет более глубокий характер. С одной стороны, они ведут некоторые расчеты по нашим заданиям, с другой — систематическая работа по исследованию молекул ароматического ряда поставлена как совместная работа, ибо теоретический расчет возможен лишь при наличии экспериментальных данных по спектрам комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения как обычных, так и дейтерированных молекул. Вся экспериментальная работа по исследованию колебательных спектров дейтерозамещенной ароматики сосредоточена в оптической лаборатории ФИАН» [46, с. 10]. Автор данного обзора совместно с дипломантами и аспирантами интерпретировал колебательные спектры бензола, его дейтеро- и алкилпроизводных и галоидопроизводных, дифенила и его дейтероаналогов, азациклических соединений. Была установлена система силовых постоянных фенильного кольца, отображающая его ароматические свойства. По предложению Г. С. Ландсберга в контакте с лабораторией А. И. Шатенштейна в Физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова была развернута работа по получению дейтеропроизводных дифенила и его колебательных спектров, что позволило автору и Г. В. Перегудову полностью определить силовое поле дифенила как высокотемпературного теплоносителя. Вслед за М. М. Сушинским и Р. И. Подловченко пионерские работы в области создания программ для машинных расчетов по колебательной спектроскопии были выполнены аспирантом автора А. М. Богомоловым. Увлечшись машинной математикой, которая вначале служила лишь вспомогательным средством, он сделал ее своей основной специальностью, защитил докторскую диссертацию по информатике, являлся академиком и ректором СГУ. С 1951 г. к систематическим расчетам по колебательным спектрам приступил аспирант автора Л. М. Свердлов. Были интерпретированы колебательные спектры десятков соединений различных классов. В дальнейшем Л. М. Свердлов стал заведовать кафедрой физики в Саратовском политехническом институте, и в исследовании колебательных спектров принимали участие его сотрудники и аспиранты. Кафедрой физики в Саратовском педагогическом институте заведовал Л. С. Маянц. Его преемник И. Ф. Ковалев интерпретировал колебательные спектры класса кремнийсодержащих соединений. Результаты этих работ суммированы в монографии [47], переизданной в США. Саратов стал и остается поныне одним из крупнейших центров по изучению колебательных спектров сложных молекул.

Перейдем к проблеме интенсивностей в колебательных спектрах. Методика измерения интенсивностей в инфракрасных спектрах была разработана В. М. Чулановским с сотрудниками (см.: [48]), а в спектрах КР — Г. С. Ландсбергом с сотрудниками. Детальный анализ всей проблемы измерения интенсивностей в спектрах КР проведен М. М. Сушинским (см.:

[49]). Развитие теории интенсивностей в колебательных спектрах основывалось на валентно-оптической аддитивной схеме, согласно которой дипольный момент и поляризуемость молекулы, т.е. ее электрооптические свойства, складываются из дипольных моментов и поляризуемостей отдельных связей. Эту концепцию разрабатывал в ФХИ им. Л. Я. Карпова М. В. Волькенштейн, который поддерживал постоянные контакты с М. А. Ельяшевичем и Б. И. Степановым. Великая Отечественная война прервала сотрудничество этих ученых. М. А. Ельяшевич эвакуировался вместе с ГОИ в Йошкар-Олу, М. В. Волькенштейн — на Дальний Восток, а Б. И. Степанов ушел в партизанский отряд. Но в 1942 г. М. В. Волькенштейн приехал в Йошкар-Олу и начал работать в ГОИ, а в начале 1943 г. вернулся в ГОИ Б. И. Степанов. При поддержке И. В. Обреимова и С. И. Вавилова теоретические исследования трех авторов возобновились, причем Б. И. Степанов совершенствовал теоретическую механику колебаний молекул, а М. В. Волькенштейн и М. А. Ельяшевич разработали последовательную валентно-оптическую теорию интенсивностей и поляризаций в колебательных спектрах (см.: [50, 51], получившую широкое признание в мировой науке. В этой теории интенсивность в инфракрасном спектре выражается через дипольные моменты связей и их производные по длинам связей, а интенсивности и поляризации в спектрах КР — через поляризуемости связей и их производные по длинам связей. Две эти величины, носящие название электрооптических параметров, могут определяться по экспериментальным данным путем решения обратной электрооптической задачи для более простых молекул, а затем, исходя из концепции переносимости, могут использоваться для решения прямых электрооптических задач для более сложных, родственных молекул. Решения таких задач не только позволили интерпретировать результаты измерений, но и прогнозировать спектральные характеристики молекул различных классов, делать выводы о свойствах электронных оболочек молекул и коррелировать их с химическими свойствами. М. В. Волькенштейн теоретически исследовал связи между спектрами КР и спектрами поглощения и совместно с С. М. Языковой с помощью квантовой механики показал, что увеличение числа сопряженных связей в ряду полиенов влечет за собой резкое возрастание интенсивностей в спектрах КР молекул этого ряда. С 1948 г. М. В. Волькенштейн начал работать в Институте макромолекулярных соединений в Москве и показал, что при растяжении полимера его колебательный спектр существенно модифицируется.

В 1949 г. вышел двухтомник «Колебания молекул» (см.: [52]), в котором были подведены итоги многолетних исследований авторов, а в 1950 г. этот труд был удостоен Сталинской премии. Как справедливо указывает Л. А. Грибов (см.: [53]) в статье, посвященной юбилею М. А. Ельяшевича, выход в свет этой книги сыграл исключительную роль в развитии колебательной спектроскопии в СССР. Вся методика расчетов частот и амплитуд колебаний молекул и интенсивностей в колебательных спектрах была настолько усовершенствована и конкретизирована, что открылась реальная возможность программирования и проведения машинных расчетов для интерпретации колебательных спектров сложных молекул. Подчеркнем, что двухтомник был подготовлен во время Великой Отечественной войны и в первые послевоенные годы.

В 1930—1935 гг. автор учился в группе теоретиков физфака МГУ вместе с М. В. Волькенштейном. Уже тогда последний проявлял выдающиеся способности, а его дипломная работа, посвященная Раман-эффекту, была опубликована в «Успехах физических наук», что является редким или, может быть, даже уникальным случаем. Наша дружба и постоянные научные контакты продолжались на протяжении всей жизни М. В. Волькенштейна вплоть до его кончины в 1992 г. В своих исследованиях автор встречал также постоянный интерес и поддержку со стороны М. А. Ельяшевича и Б. И. Степанова.

Первоначальная валентно-оптическая теория интенсивностей была обобщена Л. М. Свердловым (см.: [54]). В его теории принимается во внимание, что в многоатомной молекуле направления самой связи и ее дипольного момента могут не совпадать и что дипольный момент связи может зависеть от колебательных координат других связей и от валентных углов. Достаточно общие формулы для интенсивностей в инфракрасных спектрах были получены Л. А. Грибовым (см.: [55]), Б. Н. Снегиревым и М. А. Ковнером (см.: [56]).

Остановимся еще на одном важном открытии. Из валентно-оптической теории следует, что интенсивность КР должна зависеть от частоты возбуждающего света и что по мере приближения этой частоты к частоте поглощения интенсивность КР должна резко возрастать. Это явление было открыто А. Х. Халиловым и П. П. Шорыгиным (см.: [57, 58]) в ФХИ им. Л. Я. Карпова и получило название резонансного комбинационного рассеяния (РКР). Оно послужило дальнейшим подтверждением всей теории КР и позволило установить взаимосвязи между спектрами КР и спектрами поглощения и резонансной флуоресценцией. РКР принимается во внимание при выборе источников возбуждения КР (в будущем — перестраиваемые лазеры). РКР служит также для определения систем электрооптических параметров

молекул. Впоследствии изучение РКР превратилось в самостоятельную отрасль спектроскопии.

В развитии спектроскопии в СССР важную роль сыграли созданная в 1936 г. Комиссия по спектроскопии при АН СССР по главе с Г. С. Ландсбергом и созывавшиеся этой Комиссией начиная с 1936 г. через каждые 2—3 года Всесоюзные конференции по спектроскопии (см.: [59]).

Список литературы

1. Шефер К., Матосси Ф. Инфракрасные спектры. Л., 1935.
2. Fadeev V. V., Glushkov S. M., Panchishin I. M. The remote measurement of the humidity of snow using Raman spectroscopic technique // XIII International Conference of Raman Spectroscopy. Würzburg, 1992. P. 1088.
3. Mantsch H. H. Molecular spectroscopy in biodiagnostics // European Congress on Molecular Spectroscopy. Essen, 1994. P. 70.
4. Coufal H. Optical Tomography // European Congress on Molecular Spectroscopy. Essen, 1994. P. 76.
5. Streffer C., Steinberg F., Jungmann H. Near Infrared Spectroscopy in Tumor Biology // European Congress on Molecular Spectroscopy. Essen, 1994. P. 81.
6. Elhaddaoui A., Pigorsch E., Delacourte A., Turrell S. Spectroscopic Investigations of Synthetic Amyloid β -peptides of Alzheimer's Disease // European Congress on Molecular Spectroscopy. Essen, 1994. P. 87.
7. Edwards H. G. M., Williams A. C., Barry B. W. Dermatological Diagnostics: Potential Applications of Raman Spectroscopy // European Congress on Molecular Spectroscopy. Essen. P. 89.
8. Ландсберг Г. С., Казанский Б. А., Бажулин П. А. Определение индивидуального состава бензинов прямой гонки комбинированным методом. М., 1959.
9. Ландсберг Г. С., Казанский Б. А., Бажулин П. А. Комплексный метод детализированного исследования индивидуального состава бензинов. М., 1949.
10. Ельяшевич М. А. Развитие колебательной спектроскопии / Тезисы докладов Конференции по колебательным спектрам, посвященной 80-летию со дня рождения Б. И. Степанова. Минск, 1993. С. 3.
11. Киселев Б. А. Работы П. Н. Лебедева по инфракрасной спектроскопии // Успехи физических наук. 1950. Т. 40. № 2. С. 313—317.
12. Лебедев П. Н. Скала электромагнитных волн в эфире. Собр. соч. М., 1913. С. 303—326.
13. Levičsky M. A. Ein Versuch von den kurzen elektrischen zu den langen Warmewellen überzugehen // Physikalische Zeitschrift. 1924. Bd. 29. S. 107—109.
14. Левитская М. А. Инфракрасные лучи. М.-Л., 1935.
15. Nichols E. F., Tear J. D. Joining the infrared and electric wave spectra // Astrophysical Journal. 1939. V. 61. P. 17—37.
16. Непорент Б. С. Молекулярная спектроскопия // 50 лет Государственного оптического института, 1918—1968. Л., 1968. С. 102—116.
17. Рождественский Д. С. Анализ спектров и спектральный анализ // Успехи физических наук. 1936. Т. 16. № 7. С. 897—921.
18. Вейнгеро М. Л. Новый метод газового анализа, основанный на оптико-акустическом явлении Тиндаля-Рентгена // ДАН СССР. 1938. Т. 19. С. 687—688.
19. Вейнгеро М. Л. Спектрофон — прибор для исследования инфракрасных спектров поглощения и количественного и качественного анализа многокомпонентных газовых смесей // ДАН СССР. 1945. Т. 46. № 5. С. 200—203.
20. Современные проблемы спектроскопии комбинационного рассеяния света. М., 1978.
21. Фабелинский И. Л. Открытие комбинационного рассеяния света // Успехи физических наук. 1978. Т. 126. № 1. С. 124—152.
22. Born M., Gerlach W. Über die Zerstreuung des Lichtes in Gasen // Zeitschrift für Physik. 1921. Bd. 5. S. 374—375.
23. Smekal A. Zur Quantentheorie der Dispersion // Naturwissenschaften. 1923. H. 43. S. 875.
24. Kramers H. A., Heisenberg W. Über die Streuung der Strahlung bei Atomen // Zeitschrift für Physik. 1925. Bd. 31. S. 681—708.
25. Ландсберг Г. С., Мандельштам Л. И. Новое явление при рассеянии света // Журнал русского физико-химического общества. М., 1928. Т. 60. С. 335—338.
26. Landsberg G. S., Mandelstam L. I. Eine neue Erscheinung bei der Lichtstreuung in Kristallen // Naturwissenschaften. 1928. Jg. 16. H. 27. S. 557—558.
27. Landsberg G. S., Mandelstam L. I. Über die Lichtstreuung in Kristallen // Zeitschrift für Physik. 1928. Bd. 50. № 11—12. S. 769—780.

28. *Baryschanskaja F., Landsberg Gr.* Kombinationsstreuung in Absorption und Fraunhoferische Linien // *Naturwissenschaften*. 1930. H. 8. S. 183.
29. *Raman C. V.* A change of wave-length in light Scattering // *Nature*. 1928. Vol. 121. № 3051. P. 619
30. *Raman C. V., Krishnan K. S.* The optical analogue of the Compton effect // *Nature*. 1928. Vol. 121. № 3053. P. 711.
31. *Тамм И. Е.* Речь, произнесенная на траурном митинге на Новодевичьем кладбище 4 февраля 1957 г. // Труды Физического института им. П. Н. Лебедева АН СССР. М., 1958. Т. 9. С. 7.
32. *Плачек Г.* Релеевское рассеяние и Раман-эффект. Харьков-Киев, 1935.
33. *Born M., Oppenheimer R.* Zur Quantentheorie der Molekeln // *Annalen der Physik*. 1927. Bd. 84. S. 457—484.
34. *Eckart C.* Rotating axes and polyatomic molecules // *Physical Review*. 1935. Vol. 47. P. 552—558.
35. *Wilson E. B., Howard J. B.* The vibration-rotating energy of polyatomic molecules // *Journal of Chemical Physics*. 1936. Vol. 47. P. 260—268.
36. *Elyashevich M.* The vibration-rotation energy of polyatomic molecules // *Acta Physico-Chimico URSS*. 1938. Vol. 8. P. 9—26.
37. *Ельяшевич М. А.* Вращательно-колебательная энергия многоатомных молекул // Труды ГОИ. 1938. Т. 12. Вып. 106.
38. *Wilson E. B.* A method of obtaining the expanded secular equation for the vibration frequencies of a molecule // *Journal of Chemical Physics*. 1939. Vol. 7. P. 1047—1052.
39. *Wilson E. B.* Some mathematical methods for the study of molecular vibrations // *Journal of Chemical Physics*. 1941. Vol. 9. P. 76—84.
40. *Ельяшевич М. А.* Колебательные спектры молекул углеводородов. IV. Общий метод составления уравнений для расчета колебаний сложных молекул // Журнал общей химии. 1940. Т. 14. Вып. 17. С. 1381—1395.
41. *Ельяшевич М. А.* Простой метод расчета частот колебаний многоатомных молекул // ДАН СССР. 1940. Т. 28. № 7. С. 605—609.
42. *Ельяшевич М. А.* Колебательные спектры молекул углеводородов. VII. Упрощенная методика составления уравнений для определения частот колебаний сложных молекул // Журнал физической химии. 1941. Т. 15. Вып. 7—8. С. 847—854.
43. *Ельяшевич М. А., Степанов Б. И.* Колебательные спектры молекул углеводородов. IX. Расчет частот пропана и бутана // Журнал физической химии. 1943. Т. 17. Вып. 3. С. 145—158.
44. *Ковнер М. А., Цимринг Ш. Е.* Квантовая механика и силовые постоянные молекулы метана и дейтерометанов // ДАН СССР. 1951. Т. 79. № 6. С. 949—952.
45. *Маянц Л. С.* Теория и расчет колебаний молекул. М., 1960.
46. *Ландсберг Г. С.* Оптическая лаборатория ФИАН им. П. Н. Лебедева // К столетию со дня рождения основателя оптической лаборатории ФИАН академика Григория Самуиловича Ландсберга. Препринт № 43. 1991. С. 3—15.
47. *Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П.* Колебательные спектры многоатомных молекул. М., 1970.
48. *Чулановский В. М.* Введение в молекулярный спектральный анализ. М., 1950.
49. *Суцинский М. М.* Спектры комбинационного рассеяния и строение углеводородов // Труды Физического института им. П. Н. Лебедева АН СССР. 1960. Т. 12. С. 54—224.
50. *Волькенштейн М. В.* Об интенсивностях в колебательных спектрах многоатомных молекул // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1941. Т. II. С. 642—662.
51. *Волькенштейн М. В., Ельяшевич М. А.* Интенсивность и поляризация Раман-линий и форма колебаний молекул // ДАН СССР. 1943. Т. 41. С. 380—382.
52. *Волькенштейн М. В., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И.* Колебания молекул. В 2 т. М., 1949.
53. *Gribov L. A.* Professor Michail Elyashevitch — a scientist and a man // *Journal of Molecular Structure*. 1992. Vol. 272. P. 9.
54. *Свердлов Л. М.* Теория интенсивностей инфракрасных спектров многоатомных молекул в нулевом и первом приближении обобщенной валентно-оптической схемы // Оптика и спектроскопия. 1961. Т. 10. С. 702—706.
55. *Грибов Л. А.* Измененная схема вычисления интенсивностей в инфракрасных спектрах поглощения многоатомных молекул // ДАН СССР. 1959. Т. 127. С. 788—791.
56. *Снегирев Б. Н., Ковнер М. А.* О расчетных формулах для интенсивностей в инфракрасных спектрах молекул // Оптика и спектроскопия. 1960. Т. 8. С. 880—881.
57. *Халилов А. Х., Шорыгин П. П.* Зависимость интенсивности линий комбинационного рассеяния от частоты возбуждающего света // ДАН СССР. 1951. Т. 81. С. 1031—1033.
58. *Шорыгин П. П.* Резонансное комбинационное рассеяние света // ДАН СССР. 1952. Т. 87. С. 201—204.
59. *Ковнер М. А.* Развитие в СССР теории колебательных спектров многоатомных молекул (краткий исторический очерк). Препринт Института спектроскопии РАН. 1993.

Зарубежные журналы по истории науки и техники и науковедению

Archive for History of Exact Sciences. Berlin, 1993. Vol. 45. № 4. May

Роджер Кук. Уникальность тригонометрических рядов и дескриптивная теория множеств, 1870—1985; Маргарита Бертолоцци и Рафаэлла Франчи. Правило знаков: От изложения у Р. Декарта (1637) до доказательства у К. Ф. Гаусса (1828).

Archive for History of Exact Sciences. Berlin, 1993. Vol. 46. № 1 August

Розана Тацциоли. Эфир и теория упругости в труде Бельтрами; Оскар Шейнин. История принципа наименьших квадратов; Жак Дутка. Новый подход к измерению Земли Эратосфеном; П. Л. Бутнер и Р. Й. Нессель. Аспекты работы Ла Валле Пуассена по аппроксимации и ее значение.

Berichte zur Wissenschaftsgeschichte. Wiesbaden, 1993. B. 16. № 2. Juli

Проблемы взаимодействия науки и техники. (Материалы 29 симпозиума Общества истории науки. Ахен, май 1992)

Вальтер Кайзер. Заметки о постановке вопроса и итогах симпозиума; Фриц Краффт. Наука—Математика—Техника: Их взаимодействие в Античности; Вольфхард Вебер. Среднее техническое образование в кайзеровской Германии; Ханс-Людгер Динел. Профессора как эксперты холодильной промышленности, 1870—1930. Вклад в развитие отношений между высшей школой и промышленностью Германии; Фриц Краффт. XVIII Международный конгресс по истории науки. Гамбург-Мюнхен, август 1989; Краткие сообщения; Рецензии.

Berichte zur Wissenschaftsgeschichte. Wiesbaden, 1993. B. 16. № 3/4. Dezember

Проблемы взаимодействия науки и техники. (Материалы 29 симпозиума Общества истории науки. Ахен, май 1992)

Герхард Цвекброннер. Физические принципы и практическое машиностроение в индустриальную эпоху; Мария Осицки. Внедрение техники в научные исследования в области радиоактивных излучений и физики высоких энергий как целенаправленная стратегия; Бригитта Леф. Организм в зеркале физиологических исследований и методов постановки диагноза; Ян Шредер. Теория и практика юриспруденции; Харальд Винкель. Теоретическое развитие и практический опыт экономической мысли Германии; Максимилиан Кернер. Есть

ли практика у исторической науки?; Документы и информация. Артур Э. Имхоф. Результаты изменения качества жизни; Рюдигер Штольц. Симпозиум по истории биотехнологии (Йена, октябрь 1991); Бригитта Хоппе. Симпозиум, посвященный Герхарду Меркатору (Дуйсбург, март 1992); Герхард Ф. Штрассер. Наследие Яна Амоса Коменского и Сэмюэля Хартлиба (Байройт, осень 1991; Прага, март 1992; Шеффилд, июль 1992); Томас Шлих. Преодоление недуга. Стчет о 2 Конференции по социальной истории медицины (Штутгарт, сентябрь 1992); Роберт Ютте. Европейская система здравоохранения. Сходство и различие в исторической перспективе (Ганновер, сентябрь 1992); Хельмут Хундсбихлер. Связи Востока и Запада. Международный конгресс (Донау, октябрь 1992); Краткие сообщения; Рецензии.

Indian Journal of History of Science. New Delhi, 1993. Vol. 28. № 4. October—December

Пьер-Сильвен Фийоза. Формализация и ориентация на устную речь в труде Панини «Аштадхьяйи»; Л. С. Джайн и Кумари Прабха Джайн. Методика постоянного ряда в астрономической школе Джайна; Арун Кумар Бисвас. Приоритет древней Индии в металлургии меди и цинка; Рецензии; Дополнение. Библиография трудов по физике, астрономии, астрофизике и геофизике в Индии 1800—1950 гг. Часть IV. Предметный указатель.

Technology and Culture. Chicago, 1993. Vol. 34. № 2. April

Роберт Б. Гордон и Дейвид Дж. Киллик. Адаптация технологии с учетом культуры и окружающей среды: Выплавка кричного железа в Америке и Африке; Питер А. Форд. Инженер-строитель Чарльз С. Стоппроу: Подготовка кадров в Европе и обмен техническими знаниями в США первой половины XIX в.; Паоло Палладино. Между ремеслом и наукой: Выведение новых сортов растений, генетика Менделя и Британские университеты, 1900—1920; Дебора Фицджералд. Сокращение числа фермеров: Гибридная кукуруза и фермерский труд; Брюс Сили. Исследовательский поиск, инструкторские разработки и наука в американских технических колледжах: 1900—1960; Д. Дж. Брайден и Д. Л. Симмс. Архимед как рекламный товарный знак; Лоренс Гросс. Проблема представления труда в музейных экспозициях; Теодор Стайнберг. Управление водными ресурсами в Америке XX в.; Рецензии.