# КОММЕНТАРИЙ К СТАТЬЕ А. СМЕКАЛЯ «К КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ РАССЕЯНИЯ»

Виноградов А.П. \*  $^{1}$ , Лисянский А.А. $^{2}$ 

<sup>1</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теоретической и прикладной электродинамики Российской академии наук, Москва, Россия <sup>2</sup> Куинс-колледж, Городской университет Нью-Йорка, Нью-Йорк, США

Статья поступила в редакцию 20.09.2023 Одобрена после рецензирования 29.09.2023 Принята к публикации 02.10.2023

#### Аннотация

Работа Смекаля часто рассматривается как предпосылка к открытию комбинационного рассеяния. В данной заметке показано, что, хотя Смекаль одним из первых рассмотрел неупругое рассеяние фотонов, рассмотренный им механизм неупругости никак не связан с внутримолекулярной динамикой ядер молекулы и явлением комбинационного рассеяния. Механизм, рассмотренный Смекалем, связан с возможностью изменения состояния электронной подсистемы. Более того, исследованное им явление, в отличие от комбинационного рассеяния, можно наблюдать и при рассеянии света на атомах. Основное внимание в Статье Смекаля уделено вопросу об отдаче при испускании фотона. Учет изменения кинетической энергии молекулы приводит к дополнительной неупругости рассеяния и позволяет получить поправки к известной формуле рассеяния Крамерса и Гейзенберга. В качестве приложения предлагается перевод статьи Смекаля на русский и английский языки.

**Ключевые слова:** неупругое рассеяние, отдача при излучении фотона, закон сохранения энергии и импульса

#### **EDN** BRFAUF

 $\mathbf{doi:} 10.24412/2949\text{-}0553\text{-}2023\text{-}46\text{-}50\text{-}57$ 

Прежде всего, читая статью Смекаля (Adolf Smekal, Zur Quantentheorie der Dispersion, Naturwissenschaften II (1923), 873–875, doi: $10.1007/\mathrm{BF}01576902$ ), нужно помнить, что она написана на заре квантовой механики, и в ней отражены многие моменты квантовой механики, дискутируемые в то время.

В своей статье Смекаль [1] обобщил работу Комптона [2] на задачу о рассеянии фотона на молекуле при учете изменения не только ее кинетической, но и внутренней энергии. Изменения внутренней энергии Смекаль предполагал квантованными, связывая их с переходами между собственными состояниями электронной подсистемы молекулы. Смекаль ввел понятие о «поступательных квантовых переходах», при которых происходит неупругое рассеяние света. Эти переходы возникают при освещении атома или молекулы монохроматическим электромагнитным полем любой частоты  $\nu$ . Предполагается, что изначально атом или молекула находятся в своем m-ом электронном квантовом состоянии с энергией  $E_m$  и обладают начальной поступательной скоростью  $v_i$ . По Смекалю, при «поступательном квантовом переходе» существует определенная вероятность в единицу времени  $C_{m,v}^{n,v'}$  перейти молекуле под действием падающего излучения из m-го в n-е электронное квантовое состояние, изменив свою скорость поступательного движения как по величине, так и по направлению, на окончательную скорость  $v_f$ . При этом испускается излучение частоты  $\nu'$ . Начальное и конечное состояния должны быть связаны законом сохранения энергии и импульса.

В предположении о бесконечной массе молекулы следует ожидать, что скорость молекулы не меняется, а точнее, с точностью до Доплеровского смещения, что молекула покоится, и предсказываемое неупругое рассеяние Смекаля должно описываться формулой Крамерса и Гейзенберга [3] (см. также [4]), квантовомеханический вывод этой формулы был предложен в работах [5–7]. Применение формулы Крамерса и Гейзенберга к системе, обладающей как дискретным, так и непрерывным спектром, предпо-

 $<sup>^*</sup>$  Автор, ответственный за переписку: Алексей Петрович Виноградов, a-vinogr@yandex.ru

лагает суммирование по дискретному диапазону и интегрирование по непрерывному диапазону. Эффект Смекаля сводится, таким образом, к переходу молекулы при рассеянии на ней фотона с некоторой вероятностью в иное возбужденное электронное состояние<sup>1</sup>. Однако в таком приближении не учитывается закон сохранения импульса. Точное описание акта рассеяния, когда в результате получается фотон с измененной частотой и атом в измененном состоянии, должно учитывать отдачу, испытываемую атомом (молекулой) при излучении фотона. Попытке это учесть и посвящена работа Смекаля.

В случае же комбинационного (несмекаловского) рассеяния молекулы предполагаются раманактивными: у них отсутствуют соответствующие ИК переходы на частотах, наблюдаемых при комбинационном рассеянии. Неупругость связывается с возбуждением вибронов, квазичастиц колебаний одной из связей атомов в молекуле. Природа этих колебаний чисто квантовая, так как стабильное состояние атомов в молекуле связано с взаимодействием подсистемы электронов с подсистемой ядер. Так что виброны в некотором смысле описывают коллективные колебания всех ядер в молекуле, взаимодействующих между собой через электронную подсистему. Центральную роль при этом играет квантовомеханический характер этого взаимодействия. В классическом случае равновесное состояние этих двух подсистем невозможно.

Заметим, что при смекаловском неупругом рассеянии, во-первых, предлагаемый эффект должен наблюдаться не только при рассеянии на молекуле, но и на атоме [10], во-вторых, смекаловский сдвиг при рассеянии на невозбужденном атоме имеет только красное смещение, в отличие от комбинационного рассеяния, когда наблюдаются и красное (стоксовский сигнал), и синее (анти-стоксовский сигнал) смещения, причем величины этих сдвигов по модулю совпадают.

При комбинационном рассеянии вопрос об отдаче, конечно, существует, но он не описывается столь простым подходом, как развиваемый в работе Смекаля. Так как импульс отдачи излученного фотона может привести не только к изменению скорости всей молекулы, но и к возбуждению колебаний других связей между атомами. Обычно при рассмотрении комбинационного рассеяния этими эффектами полностью пренебрегают.

 ${\bf C}$  этой точки зрения работа Смекаля имеет независимую ценность, так как она поставила очень интересный вопрос о роли отдачи при излучении. Ясного ответа на этот вопрос нет и на сегодняшний день.

Цитирование статьи Смекаля как якобы предсказывающей комбинационное рассеяние [10–16], по всей видимости, связано с недооценкой важности результатов работы Рамана. Ссылки, связывающие статью Смекаля с эффектом Рамана, концентрировали внимание на открытии Раманом неупругого рассеяния света. Однако природа этого неупругого рассеяния по Смекалю определялась квантовыми переходами электронной подсистемы и отдачей при излучении, в то время как при комбинационном рассеянии она связывается с модуляцией этих состояний вибрациями связи атомов в молекуле. Отмеченные Смекалем явления относятся, скорее, к доплеровскому смещению и флюоресценции.

### Список литературы

- [1] Smekal A., Zur Quantentheorie der Dispersion // Naturwissenschaften. 1923. T. II, S. 873–875 doi:10.1007/BF01576902
- [2] Compton A. H., A Quantum Theory of the Scattering of X-rays by Light Elements// The Physical Review. 1923. V. 21, P. 483- 502; Debye P., Zerstreuung von Röntgenstrahlen und Quantentheorie // Physikalische Zeitschrift. 1923. B. 24. S. 161-166.
- [3] Kramers H. A. and Heisenberg W., Uber die Streuing von Strahlung durch atome Zeitschrift für Physik. 1925. B. 31, S. 681-708.
- [4] Фабелинский И.Л., Комбинационному рассеянию света 70 лет // Успехи Физических Наук. 1998. Т. 168, С. 1342- 1359.
- [5] Dirac P. A. M., The quantum theory of dispersion // Proc. Roy. Soc. 1927. V. 114A, P. 710 728.
- [6] Schrödinger E., Quantisirubg als Eigenwertpoblem // Annalen der Physik. 1926. B. 81, S. 109-139.
- [7] Klein O., Elektrodynamik und Wellenmechanik vom Standpunkt des Korrespondenzprinzips // Zeitschrift für Physik, 1927. B. 41, S.–407 422.
- [8] G. Placzek, Zur Theorie des Ramaneffekts // Zeitschrift für Physik. 1929. B.– 35, S. 585-594.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Из этих рассуждений Смекаля можно допустить, что процесс рассеяния можно рассматривать как следующие друг за другом независимые процессы поглощения и испускания. Однако Плачек [8] и Вейскопф [9] на основании рассмотрения статистического равновесия и на основании теории Дирака показали, что это не так.

- [9] Weisskopf V., Zur Theorie der Resonanzfluoreszenz // Annalen der Physik. 1931. B. 9. S. 23-66.
- [10] Podolsky B. and Rojansky V., On the theory of the Smekal-Raman, effect in hydrogen-like atoms // Physical Review. 1929. V 34, P. 1367 1372.
- [11] Rajinder Singh and Falk Riess, The 1930 Nobel prize for physics: a close decision? // Notes & Records of the Royal Society Lond. 2002. V.–55, P.–267-283 (doi:10.1098/rsnr.2001.0143)
- [12] Фабелинский И.Л., Открытие комбинационного рассеяния света в России и Индии // Успехи физических наук. 2003. Т. 173. С. 1137- 1143.
- [13] K. W. F. Kohlrausch. Der Smekal-Raman Effect. Berlin Springer, 1931. 392 p.
- [14] Кольрауш К. Спектры комбинационного рассеяния, Москва ИЛ 1952, 466 стр.
- [15] Long D. A., Early history of the Raman effect // International Reviews in Physical Chemistry, 1988. V. 7:4, P. 317-349, doi:10.1080/01442358809353216
- [16] Infrared and Raman Spectroscopy ed. Bernhard. Weinheim Schrader VHH Verlagsgeselschaft, 1995, 786 p.

### Приложение 1

# А. Смекаль. К квантовой теории рассеяния света (перев. на русский язык А.П. Виноградов)

К. Г. Дарвин недавно опубликовал исследование по квантовой теории рассеяния света (Nature 110, 841, 1922; Proc. Nat. Acad. Amer. 9, 26, 1923; Nature 111, 771,1923), которая, на первый взгляд оставляет весьма положительное впечатление, несмотря на некоторые нерешенные проблемы.

Для его рассуждений является существенным предположение о справедливости волновой теории в свободном вакууме. Он считает молекулы газа (атомы), находящиеся под воздействием излучения, покоящимися и допускает, что они, с некоторой вероятностью, способны испускать вторичные сферические волны, частоты которых соответствуют квантовым спектральным частотам молекул (атомов). Независимо от точности определения некоторых деталей описанной картины, можно прийти к соотношениям, описывающим рассеяние, в которые, и это является существенным продвижением вперед, входят квантовые частоты молекулярных частиц вместо классических электромагнитно-механических собственных частот частицы.

Независимо от Дарвина, автор этих строк уже давно делал похожие попытки построить соотношения указанного типа (Wien. Anz. 1922, s. 79; Naturwissenschaften 11, 411, 1923); но результаты этих попыток показались ему бесполезными по причинам, которые Дарвин не считает очень серьезными, а именно, указанным Дарвином способом невозможно обеспечить стационарный баланс энергии между излучением и веществом. Впрочем то, что стационарный баланс энергии между излучением и веществом нельзя обеспечить указанным выше подходом, понимал и сам Дарвин. Цель настоящей статьи состоит в том, чтобы пролить свет на этот вопрос, а также рассмотреть более подробно вопросы волновой теории и предложить разумные перспективы для решения возникших трудностей.

1. Что касается волновой теории, то широко распространено мнение, что так как она справедлива для вакуума между квантовыми атомами, то в связи с этим элементарные процессы излучения можно считать периодическими. Проблематичность утверждения о периодичности поля состоит в том, что, по сути, оно относится только к вакууму и поэтому остается экспериментально неконтролируемым (мы не можем экспериментально определить, что происходит внутри атома), принцип соответствия Бора, похоже, также ничего не говорит в пользу этого утверждения. Для того, чтобы это понять, нужно только представить, что в Максвелл-Лорентцевской электродинамике периодичность излучаемой волны обусловлена периодичностью колебательного движения электронов, которые специально предполагаются квазиупруго связанными с атомом так, чтобы частота колебаний стала энергозависимой. Именно частота этих колебаний является основным параметром волны, а не длина волны, с которой связана периодичность, наблюдаемая в вакууме, и которая становится важной только благодаря скорости распространения света. Элементарный процесс излучения в квантовой теории Бора может быть первоначально охарактеризован только величиной, имеющей размерность Гц и именуемой «частотой», а не «длиной волны». Однако, поскольку это число принципиально отличается от механических частот, характеризующих периодическое или квазипериодическое внутреннее движение электронов в атоме, из периодичности этого движения уже нельзя сделать вывод, что испускаемое излучение тоже периодическое. Если теперь осуществить переход к пределу «длинных» волн, то из принципа соответствия следует, что «частотное» число, входящее в условие Бора, должно асимптотически сходиться к

частоте механических колебаний внутреннего движения рассматриваемой атомной системы. Однако вывод о периодичности последнего с периодичностью радиационного процесса остается в принципе недоказанным.

- 2. Известный вывод Эйнштейном закона излучения Планка справедлив только для атомной системы, находящейся в энергетическом равновесии с излучением, и только для покоящихся молекул или атомов, и, если на них воздействует исключительно монохроматическое излучение, на их собственных спектральных частотах. Легко видеть, что допущения, введенные Эйнштейном, являются единственно возможными, если мы ограничимся рамками вывода Эйнштейна, в которых аппроксимация действующих, но до сих пор неизвестных причинных законов с помощью вероятностных предположений считается достаточной. Но тогда из вывода Эйнштейна также следует, что любое влияние излучения любой частоты, вызывающее рассеяние, в случае покоящихся молекул обязательно должно приводить к противоречию со вторым законом термодинамики макроскопического излучения. С учетом этого результата нам кажется, что, даже независимо от каких-либо возражений об использовании волновой теории, вышеупомянутым дарвиновским и всем подобным им соотношениям для рассеяния вынесен приговор. Приведенное выше утверждение о том, что в прежних попытках Дарвина и автора не удавалось обеспечить нерушимость энергетического баланса между излучением и веществом, теперь следует распространить и на то, что такой баланс в принципе невозможен при покоящихся атомах и молекулах.
- 3. Кажется, что вопрос квантовой теории о рассеяния света продвигается в очень конкретном направлении: без учета поступательного движения не существует радиационного равновесия! Важность этого утверждения применительно к чисто тепловым воздействиям на облучаемое вещество (сама тема теплового излучения в последнее время вышла из моды!), вероятно, не требует дополнительных пояснений. Такой же вывод можно было бы сделать, хотя и менее кратко, следуя хорошо известному соображению Эйнштейна о сохранении импульса; так как хорошо понятно, что необходимо учитывать влияние поступательного движения даже при расчете частот спектральных линий. Т.о. сделанное выше утверждение сохраняется и здесь, но в менее прозрачном виде.
- 4. Строго говоря, вывод Эйнштейном закона излучения Планка относится только к полю излучения, в котором представлены только спектральные частоты того типа атомов и молекул, которые используются в настоящее время; все другие частоты, на которых должно также происходить рассеяние, исключаются сами собой, что, например, обеспечивается частотными условиями Бора. Из эйнштейновского закона рассеяния, который можно считать эмпирически заданным на любой частоте, следует, что при каждом элементарном процессе излучения или поглощения количество энергии  $h\nu$  и направленного импульса  $h\nu/c$  должны играть ту же роль, что и при излучении спектральных частот линии. Поскольку из описания Эйнштейна это сразу не следует, необходимо подчеркнуть, что существование такого направленного импульса, возникающего при взаимодействии излучения с веществом, можно вывести, кроме его абсолютной величины, уже из закона смещения Вина, т.е. это не требует квантово-теоретического рассмотрения. Из закона излучения, который для этой цели можно считать эмпирически заданным для любых частот дисперсии, следует, что абсолютные величины  $h\nu$  и  $h\nu/c$  должны играть такую же роль при взаимодействии излучения любой частоты с веществом, как и при излучении спектральных линий.
- 5. Это открытие позволяет сделать вывод о возникновении под действием монохроматического излучения квантовых переходов нового типа, которые для простоты в дальнейшем могут называться «поступательными квантовыми переходами». Для каждого атома или молекулы, находящихся в своем m-м квантовом состоянии с энергией  $E_m$  и обладающих поступательной скоростью v, произвольно ориентированной относительно направления падения света частоты  $\nu$ , существует определенная вероятность в единицу времени  $C_{m,v}^{n,v'}$  перейти атому под действием излучения любой частоты из m-го в n-е квантовое состояние и изменить свою скорость поступательного движения на v' как по направлению, так и по величине, и испустить при этом вторичное излучение частоты  $\nu'$ .

Считая, что законы сохранения энергии и импульса для такого процесса в точности выполняются, легко увидеть, что отдача  $h\nu'/c$ , связанная с испусканием вторичного излучения частоты  $\nu'$ , будет иметь иное направление, чем отдача  $h\nu/c$ , возникающая при «поглощении» первичного излучения частоты  $\nu$ . Если пренебречь релятивистскими поправками и считать массу молекулы постоянной и равной M, то закон сохранения энергии означает, что

$$\frac{M\nu^2}{2} + E_m + h\nu = \frac{M{\nu'}^2}{2} + E_n + h\nu'$$

Частота  $\nu'$  может быть как больше, так и меньше  $\nu$ . Нетрудно убедиться, что такие «поступательные квантовые переходы» не могут нарушить радиационное равновесие, если для каждого такого процесса предполагать еще и существование обратного. Учитывая возможное изменение направления

излучения, вызванного этими процессами, в случае m=n нужно предполагать упругое рассеяние, а в случае  $m \neq n$  можно говорить о неупругом. Последние процессы, очевидно, превращаются в реальное поглощение или испускание  $h\nu$  при облучении (Эйнштейн), если  $\nu'=0$  или  $\nu=0$ :

$$\frac{Mv^2}{2} + E_m + hv = \frac{Mv'^2}{2} + E_n$$
  $(E_n > E_m)$ 

$$\frac{Mv^2}{2} + E_m + hv = \frac{Mv'^2}{2} + E_n + hv'$$
  $(E_n < E_m)$ .

Если пренебречь трансляционными членами, которые, как показал Шредингер, приводят к эффекту Доплера, то эти отношения становятся просто идентичными частотному условию Бора. Как видно из тесной связи между рассеянием и дисперсией, можно ожидать, что можно будет прийти к новому выводу закона излучения Планка и к квантово-теоретической интерпретации рассеяния путем соответствующей интерпретации величин  $C_{m,\nu}^{n,\nu}$ .

Без дальнейших вычислений можно также увидеть, что равновесные значения отдельных величин, помимо некоторых средних значений величин  $C_{m,\nu}^{n,\nu'}$ , могут зависеть лишь от разностей энергий, характеризуемых критическими спектральными частотами молекул; тогда включение в описание рассеяния последних, а не каких-то механических частот колебаний, представляется с самого начала в какой-то степени ясным, как того требует экспериментальный опыт.

Автор хотел бы оставить за собой право вернуться к этим и некоторым другим вопросам в связи с самыми последними соображениями Ладернбурга и Райхе (von Ladernburg und Reiche Natiurwissenschaften 11, 584, 1923) а затем надеется, что сможет дать в другом месте некоторые дополнительные подробности о выводе самой теории рассеяния.

6. Выше принято положение о том, что явления рассеяния могут быть, по существу, поняты только на основе балансов энергии и импульса, не считая, конечно, обязательного использования классической теории в приближении «длинных» волн. Если это окажется осуществимо в указанном смысле, то будет показано, что, в отличие от экспериментов, упомянутых в начале, понятия волновой теории и, в частности, вопрос о распространении света здесь не играют никакой роли. Серьезной поддержкой таких надежд являются результаты по рассеянию достаточно коротковолновых рентгеновских лучей, в частности обнаруженное здесь снижение частоты вторичного излучения, рассеянного вбок; и весьма успешные теории этого явления А. Х. Комптона (Phys. Rev. 21, 483, 1923) и П. Дебая (Phys. ZS. 24, 161, 1923) вытекают непосредственно из изложенных выше подходов для очень больших значений  $\nu$  и  $\nu'$ . Несомненно и то, что предполагаемым использованием законов сохранения энергии и импульса в дальнейшем нельзя будет ограничиться. Представляется, что всякое изменение направления светового луча будет связано с процессами, весьма сходными по своей природе с описанными выше «поступательными квантовыми переходами».

Формальное применение рассуждений Эйнштейна об импульсах приводит, в принципе, к изменению частоты или к ослаблению света при каждом процессе отражения, преломлении и дифракции, следствием чего стало более конкретное, независимое от рассмотренных выше вопросов, высказывание У. Дуэйн (Proc. Nat. Acad. Amer. 9, 158, 1923). Более внимательное рассмотрение показывает, что полученные в результате отклонения от классической волновой теории могут быть легко интерферометрически измерены. Однако, возможно, еще далеко до того, как осуществятся такие надежды на будущее, которые во многом были бы пригодны для разрушения догмы о незаменимости волновых соображений в оптике отражения и интерференции.

### Приложение 2

# Smekal A. On the quantum theory ща light scattering (translation into English A. A. Lisyansky)

C. G. Darwin has recently (Nature 110, 841, 1922; Proc. Nat. Acad. Amer. 9, 26, 1923; Nature 111, 771, 1923) published a study on quantum theory of dispersion, which leaves a very good impression at first glance, despite some difficulties.

For his reasoning, it is essential to assume the validity of the wave theory in free space. He considers the gas molecules (atoms) under the influence of radiation to be at rest and supposes that they can emit secondary spherical waves with a certain probability, the frequencies of which correspond to the quantum spectral frequencies of molecules (atoms). Regardless of the accuracy of some details of the described picture, one can obtain relationships describing scattering, in which, and this is a significant progress, instead of classical electromagnetic-mechanical eigenfrequencies, quantum frequencies of molecular particles are included.

Independently of Darwin, the author of this note has long been making similar attempts to construct

relationships of the specified type; but the results of these attempts seemed useless to him for reasons that Darwin does not consider as very serious, namely, it is impossible to ensure a stationary energy balance between radiation and matter using the method used by Darwin. However, the fact that the above approach cannot ensure a stationary energy balance between radiation and matter was understood by Darwin himself. The purpose of this article is to shed light on this issue, as well as to consider the wave theory in more detail and to offer reasonable prospects for solving the difficulties that have arisen.

- 1. As far as the wave theory is concerned, there is a widespread opinion that one can safely regard the wave theory as valid for the vacuum, outside of the quantum atoms and, in connection with this, can regard the elementary radiation processes as periodic. The problematic nature of the assertion about the periodicity of the field is that, in essence, it refers only to the vacuum and, therefore, remains experimentally uncontrolled (we cannot experimentally determine what happens inside the atom); Bohr's Correspondence Principle also seems to say nothing in favor of this assertion. In order to see this, one only needs to imagine that in Maxwell-Lorentzian electrodynamics the periodicity of the emitted wave is caused by the periodicity of the oscillatory motion of electrons, which are specifically assumed to be quasi-elastically coupled to the atom, so that the oscillation frequency becomes energy-dependent. It is the frequency of these oscillations that is the fundamental parameter of the wave, but the wavelength, which only becomes important through the speed of the light propagation. In Bohr's quantum theory, the elementary radiation process can initially be characterized only by a quantity with the dimension of Hz and called "frequency," not "wavelength." However, since this quantity fundamentally differs from the mechanical frequencies that characterize the periodic or quasi-periodic internal motion of electrons in an atom, the periodicity of this motion cannot be used to conclude that the emitted radiation is also periodic. If we now make the transition to the "long" wave limit, then from the correspondence principle, it follows that the "frequency" quantity entering into the Bohr condition must asymptotically converge to the frequency of the mechanical oscillations of the internal motion of the considered atomic system. The inference from the periodicity of the latter to that of the radiation process remains, in principle, unfeasible.
- 2. The well-known derivation of Planck's radiation law by Einstein is valid only for a molecular system in thermal equilibrium with radiation; moreover, the molecules or atoms must be in rest and exposed to exclusively monochromatic radiation at their own eigenfrequencies. One can see that the assumptions used by Einstein are the only possible ones if we limit ourselves to the framework of Einstein's derivation, in which the approximation of the acting, but still unknown causal laws, by means of probabilistic assumptions is considered sufficient. But then Einstein's derivation also states that any influencing of radiation of any frequency, causing scattering on molecules at rest, must necessarily lead to a contradiction with the second law of macroscopic radiation thermodynamics. In view of this result, it seems to us that even despite any objections based on the use of the wave theory, the above-mentioned Darwinian and all similar dispersion theories of scattering are doomed. The statement that in previous attempts by Darwin and the author, one cannot ensure that the energy balance between radiation and matter should now be extended to the fact that such a balance is, in principle, impossible if atoms and molecules are at rest. stationary.
- 3. Based on this fact, the question of the quantum theory of light scattering seems to be moving in a very specific direction: radiation equilibrium does not exist unless the translational motion is taken into account! The importance of this statement with regard to the purely thermal effects on irradiated substance (the actual subject of heat radiation has recently gone out of fashion!) probably requires no additional explanation. The same conclusion could be drawn, albeit less briefly, following the well-known Einstein's consideration of momentum conservation; it is well-understood that the influence of translational motion must be considered even in calculating spectral line frequencies. Thus, the above statement is also valid here, but in a less transparent form.
- 4. Strictly speaking, Einstein's derivation of Planck's radiation law refers only to a radiation field in which no other than the spectral frequencies of the type of atoms or molecules used are represented; all other frequencies, which must give rise to scattering processes, are excluded by themselves by the derivation, which e.g. provides by Bohr's frequency conditions. For the frequencies mentioned first, Einstein shows that with every elementary emission or absorption process in which the amount of energy  $h\nu$  is converted according to the frequency, the conversion of directed momentum  $h\nu/c$  is also linked. Since the following is not immediately apparent from Einstein's description, it should be emphasized that the existence of such a directed momentum occurring in the interaction between radiation and matter can already be deduced from Wien's displacement law, apart from its absolute size, i.e. not as quantum theoretical conclusion needs to be considered.
- 5. This discovery allows us to conclude about the occurrence of a new type of quantum transitions under the action of monochromatic radiation, which, for simplicity, can be further called "translational quantum transitions."

For each atom or molecule, in its m-th quantum state with energy  $E_m$  and having a translation velocity v, arbitrarily oriented against the direction of incidence of the light, there exists a certain probability per unit of time  $C_{m,v}^{n,v'}$  to transition from the m-th to the n-th quantum state under the action of radiation of any frequency, changing its translational velocity to v', both in direction and in magnitude, and at the same time emitting secondary radiation of frequency v'. Assuming that the laws of energy and momentum conservation are exactly fulfilled for such a process, it is easy to see that the recoil hv'/c associated with the emission of secondary radiation of frequency v' has a different direction than the recoil hv/c arising from the "absorption" of primary radiation of frequency v. If we neglect relativistic corrections and assume the mass of the molecule to be constant and equal to M, then the law of conservation of energy means that

$$\frac{M\nu^2}{2} + E_m + h\nu = \frac{M{\nu'}^2}{2} + E_n + h\nu.'$$

The frequency  $\nu'$  can be either greater or smaller than  $\nu$ . It is not difficult to see that such "translational quantum transitions" cannot violate the radiative equilibrium if the existence of the reverse process is assumed for each such process. Taking into account the possible change in the direction of radiation caused by these processes, in the case of m=n, one has to assume that scattering is elastic, and in the case of  $m\neq n$ , it is inelastic. The latter processes, obviously, turn into real absorption or emission  $h\nu$  under irradiation (Einstein) if  $\nu'=0$  or  $\nu=0$ :

$$\frac{Mv^2}{2} + E_m + hv = \frac{Mv'^2}{2} + E_n$$
  $(E_n > E_m)$ 

$$\frac{Mv^2}{2} + E_m + hv = \frac{Mv'^2}{2} + E_n + hv'$$
  $(E_n < E_m)$ .

namely, if one neglects the translation terms, which, as Schrödinger has shown, result in the Doppler effect, then these relations become simply identical to Bohr's frequency condition. As can be seen from the close connection between scattering and dispersion, one can expect to be able to arrive at a new derivation of Planck's radiation law and a quantum-theoretical interpretation of the scattering by the corresponding interpretation of the quantities  $C_{n,\nu'}^{n,\nu'}$ . Without further calculations, one can also see that the equilibrium values of individual quantities, in addition to some averaged quantity values, can only depend on the differences in energies characterized by the critical spectral frequencies of molecules; then the inclusion of the latter, rather than some mechanical oscillation frequencies, in the description of scattering seems to some extent to be clear from the outset, as required by experimental experience. The author would like to reserve the right to come back to these and some other questions in connection with the most recent considerations by Ladernburg and Reiche and then hopes to be able to give elsewhere some more details about the derivation of the scattering theory itself in another place.

6. In the above, it is assumed that scattering phenomena can essentially be understood only based on energy and momentum balances, not counting, of course, the obligatory use of classical theory in the "long" wave approximation. If this proves feasible in the sense indicated, it can be shown that, in contrast to the experiments mentioned at the beginning, the concepts of wave theory and, particularly, the question of the propagation of light play no role here. Serious support for such hopes is provided by the results of scattering of sufficiently short-wavelength X-rays, in particular the decrease in frequency of the secondary radiation scattered sideways that was discovered here, and the very successful theories of this phenomenon by A. H. Compton (Phys. Rev. 21, 483, 1923) and P. Debye (Phys. ZS. 24, 161, 1923) follow directly from the above approaches for very large values of  $\nu$  and  $\nu'$ . It is also undoubtedly the case that the proposed use of energy and momentum conservation laws cannot be limited in the future. It seems that any change in the direction of a light beam is associated with processes that are very similar in nature to the "translational quantum transitions" described above.

The formal application of Einstein's reasoning about momenta leads, in principle, to a change in frequency or to a weakening of light in each process of reflection, refraction, and diffraction, as a result of which a more specific statement, independent of the issues discussed above, was made by W. Duane (Proc. Nat. Acad. Amer. 9, 158, 1923). A more careful consideration shows that the resulting deviations from classical wave theory can be easily interferometrically measured. However, it may still be far from the time when such hopes for the future will be realized, which would be largely useful for destroying the dogma of the indispensability of wave considerations in the optics of reflection and interference.

# $\begin{array}{c} \text{COMMENT ON THE PAPER} \\ \text{*ZUR QUANTENTHEORIE DER DISPERSION*} \text{ BY A. SMECAL} \end{array}$

Vinogradov A.P.\*1, Lisyansky A.A.2

<sup>1</sup> Institute for Theoretical and Applied Electromagnetics of RAS, Moscow, Russia
<sup>2</sup> 3Department of Physics, Queens College of the City University of New York, Flushing, New York
11367, USA and The Graduate Center of the City University of New York, New York, New York
10016, USA

\* a-vinogr@yandex.ru

#### Abstract

The Smekal's work is often seen as a background for the discovery of Raman scattering. The present note shows that although Smekal was one of the first to consider inelastic scattering of photons but the mechanism of inelasticity considered by Smecal is in no way related to either the intramolecular dynamics of the molecular nuclei nor the phenomenon of Raman scattering. The mechanism considered by Smekal is associated with the possibility of changing the state of the electronic subsystem during scattering. Moreover, the phenomenon studied by Smecal, in contrast to Raman scattering, can also be observed when light is scattered by usual atoms. The main focus of Smekal's article is on the issue of recoil during photon emission. Taking into account the change in the kinetic energy of the molecule leads to additional inelasticity of scattering and makes it possible to obtain corrections to the well-known scattering formula by Kramers and Heisenberg. The translation of Smekal's article into Russian and English is offered as an appendix.

Key words: Raman scattering, inelasting scayyering, recoil during photon emission