

Е. Ф. ГРОСС и А. И. РАСКИН

**ПРИРОДА СПЕКТРА РАМАНА МАЛЫХ ЧАСТОТ И СПЕКТР
КРИСТАЛЛА ГЕКСАМЕТИЛБЕНЗОЛА**

(Представлено академиком Д. С. Рождественским 2 IV 1939)

Гроссом и Вуксом в 1935 г. ⁽¹⁾ был обнаружен особый тип спектра Рамана некоторых органических веществ—спектр Рамана малых частот. Линии Рамана этого спектра обладают двумя характерными особенностями: 1) область линии нового спектра Рамана лежит в непосредственной близости к линии Рэлея, и следовательно те собственные частоты вещества, коим они соответствуют, малы; 2) в спектре кристалла линии выражены совершенно отчетливо. В спектре жидкости того же вещества в той же области вместо резких линий кристалла наблюдается сплошной спектр, который давно известен, как «крылья» линии Рэлея.

На основании своих опытов Гросс и Вукс предложили объяснение новым линиям в кристалле и выдвинули новую гипотезу о происхождении «крыльев» линии Рэлея. Они предположили, что новые линии Рамана вызваны междумолекулярными колебаниями кристаллической решетки, а «крылья» линии Рэлея вызваны такими же колебаниями молекул в «остатках» кристаллической решетки (субтаксических группах), присутствующих хотя и в деформированном виде в жидкости. Гросс и Вукс, предполагая одну и ту же природу новых линий Рамана в кристалле и «крыльев» линии Рэлея в жидкости, рассматривают «крылья» линии Рэлея как еще одно доказательство квазикристаллической структуры жидкости. К аналогичным выводам также приходит Magat ⁽²⁾ в своей работе о Раман-спектре воды. Эту точку зрения разделяет и Venkateswaran ⁽³⁾ в работе о спектре Рамана малых частот серы и фосфора. За последнее время появился ряд работ Sircar'a и его сотрудников ⁽⁴⁾, в которых подтверждаются основные экспериментальные результаты Гросса и Вукса. Эти авторы выдвигают однако несколько иное истолкование результатов Гросса и Вукса и своих опытов. Не отрицая, что линии спектра Рамана малых частот вызваны междумолекулярными колебаниями, авторы на основании своих опытов считают однако, что эти линии не связаны с колебаниями кристаллической решетки, а вызваны междумолекулярными колебаниями внутри гипотетической группы «полимеризованных» молекул, присутствующих якобы в кристаллической решетке.

Не вдаваясь в данной статье в детальное обсуждение экспериментальных результатов Sircar'a и его сотрудников и их интерпретации, которые не свободны от возражений, в настоящей работе мы описываем опыт, который, как нам кажется, подтверждает гипотезу Гросса и Вукса и про-

тиворечит интерпретации Sircar'a. Некоторое подтверждение гипотезы Гросса и Вукса можно видеть в работах Вукса (5) о спектрах Рамана малых частот смешанного кристалла парадихлорбензола и парадибромбензола и двух модификаций кристалла парадихлорбензола, а также в работе Гросса и Комарова (6) с парами сероуглерода. Результаты этих работ явно указывают на междумолекулярный характер спектра Рамана малых частот, однако, как нам кажется, результаты, полученные Вуксом, могут быть объяснены и с точки зрения, выдвигаемой Sircar'ом, если допустить, что переход из одной модификации в другую и образование смешанных кристаллов осуществляются соответствующими изменениями внутри «полимеризованных» групп.

Поэтому для решения вопроса о природе линии Рамана малых частот мы считали необходимым поставить опыт с таким объектом, в кристаллической решетке которого не было бы никаких оснований предполагать существование полимеризованных групп. Иначе говоря, все молекулы, образующие кристалл такого вещества, должны находиться в решетке в совершенно равноценных условиях, и всякие соединения молекул в какие-либо группы были бы лишены оснований. Можно считать, что такому требованию удовлетворяет вещество, в элементе решетки которого находится одна и только одна молекула.

Очень мало органических веществ удовлетворяет этому условию. Среди немногих таких веществ особое место занимает гексаметилбензол $C_6(CH_3)_6$. Структура кристаллической решетки этого вещества была исследована с помощью рентгеновских лучей Lonsdale-Jardley (7). По данным этой работы в элементе решетки гексаметилбензола находится одна молекула. Это заключение находит свое подтверждение в выводах кристаллохимии о структуре гексаметилбензола, основанных на совершенно иных соображениях (8).

Поэтому мы считали важным произвести настоящее исследование именно с гексаметилбензолом, поскольку два различных метода приводят к одинаковым данным о числе молекул в элементе решетки гексаметилбензола. Монокристалл этого вещества был выращен по методу, ранее описанному в работе Гросса и Вукса. Выращивание монокристалла представляло известные затруднения в виду высокой температуры плавления гексаметилбензола (164°). Получение хорошей поверхности кристалла также было нелегкой задачей из-за большой летучести гексаметилбензола. Съемка производилась на спектрографе дисперсией $9 \text{ \AA}/\text{мм}$ в области 4047 \AA . При фотографировании обнаружилась сильная флюоресценция гексаметилбензола*. Тем не менее снимок спектра Рамана малых частот был получен, и в нем обнаружены две полосы, расположенные около частот 53 см^{-1} и 95 см^{-1} . Спектрограммы дают основания предполагать, что вероятно кроме этих полос имеются еще слабые линии, наблюдение которых затруднено сплошным фоном флюоресценции кристалла гексаметилбензола.

Факт существования спектра Рамана малых частот у кристалла гексаметилбензола показывает, как это видно из предыдущего, что в этом случае он несомненно вызывается колебаниями кристаллической решетки. Нет оснований думать, что и в остальных случаях—у других веществ спектр Рамана малых частот в основном имеет иную природу.

Конечно наши опыты не касаются вопроса о том, каким образом «полимеризация» у таких веществ, у которых это явление доказано другими методами, может найти свое отражение в спектре Рамана вообще. Весьма возможно, что в некоторых случаях линии Рамана, соответствующие коле-

* Несмотря на то, что ультрафиолетовая часть ртутной лампы поглощалась фильтром—10% водным раствором $NaNO_2$.

баниям друг относительно друга ассоциированных молекул, попадут и в область спектра Рамана малых частот. Эти колебания также являются междумолекулярными колебаниями, и поэтому естественно их ожидать в области недалеко от линии Рэлея. Но этот вопрос требует специального изучения.

В заключение мы выражаем благодарность Д. В. Тищенко за его помощь и содействие нашей работе.

Физический институт
Ленинградского государственного университета.

Поступило
13 V 1939.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ E. Gross et M. Vuk s, Journ. de Phys. et de Radium, 7, 113 (1936); Nature, 135, 100 (1935). ² M. Magat, Trans. Faraday Soc., 33, 114 (1937). ³ C. S. Venkateswaran, Proc. Ind. Acad. (A), 4, 414 (1936). ⁴ S. C. Sircar a. coll., Indian Journ. of Physics (1936, 1937, 1938). ⁵ M. Vuk s, Acta physico-chimica URSS, 6, 11 (1937). ⁶ E. Gross a. E. Комаров, Acta physico-chimica URSS, 6, 637 (1937). ⁷ K. Lonsdale-Jardley, Proc. Roy. Soc., 123, 494 (1929). ⁸ Например O. Hassel, Kristallchemie (1934) (имеется русский перевод).