

Е. Ф. ГРОСС и А. В. КОРШУНОВ

**СПЕКТРЫ РАССЕЯНИЯ МАЛЫХ ЧАСТОТ КРИСТАЛЛОВ ПАРА-,
МЕТА- И ОРТО-ДИОД-БЕНЗОЛОВ**

(Представлено академиком Д. А. Рождественским 27 IV 1939)

Гроссом и Вуксом⁽¹⁾ был обнаружен в кристаллах органических веществ спектр комбинационного рассеяния, который был назван спектром рассеяния малых частот, так как он расположен в области около линии Релея. Вышеуказанными авторами было предложено объяснение происхождения этого спектра. Согласно толкованию Гросса и Вукса, спектр рассеяния малых частот вызывается междумолекулярными колебаниями—колебаниями кристаллической решетки исследованных веществ. После исследований Вукса⁽²⁾ и Гросса и Комарова⁽³⁾ вряд ли можно сомневаться в том, что спектр Рамана малых частот связан с междумолекулярными колебаниями в веществе. Опыты Гросса и Раскина с гексаметил-бензолом с несомненностью доказали участие колебаний кристаллической решетки в появлении спектра рассеяния малых частот.

В настоящее время еще очень мало можно сказать о характере колебаний кристаллической решетки, вызывающих спектр рассеяния малых частот. Как известно, большинство органических веществ, в том числе те, у которых до сих пор был исследован спектр малых частот, имеют кристаллическую решетку, относящуюся к типу так называемых молекулярных решеток. Силы, действующие между атомами отдельной молекулы, значительно превосходят междумолекулярные силы (силы ван-дер-Ваальса), соединяющие отдельные молекулы в решетку. Кажется естественным поэтому представить отдельные молекулы в молекулярной решетке до известной степени как жесткие, твердые образования, могущие совершать, как целое, движения в кристаллической решетке. Можно поэтому думать, что в молекулярной решетке молекулы кроме трансляционных колебаний около центров тяжести могут совершать вращательные качания около положения равновесия. Нам представляется вероятным, что именно такими колебаниями целых молекул, трансляционными и вращательными, и вызывается спектр рассеяния малого смещения.

Интересно было бы попытаться каким-либо образом установить принадлежность тех или иных линий спектра рассеяния малых частот к вращательным качаниям или трансляционным колебаниям. Прежде всего напрашивается мысль сопоставить частоту линий спектра рассеяния малых частот с массой и моментами инерции молекул. Частота трансляционных колебаний в кристаллической решетке будет определяться упругими

силами, действующими в решетке, и массой колеблющихся молекул ($\nu_T \approx \sqrt{\frac{f}{M}}$). Частота же вращательных качаний зависит от упругих сил и от момента инерции молекул ($\nu_B \approx \sqrt{\frac{K}{I}}$). Проведение такого сравнения частот весьма затруднительно, ибо упругие силы, определяющие наравне с массой и моментом инерции частоты колебаний, в различных случаях различны. Поэтому сопоставление линий, вызванных трансляционными колебаниями, с одной стороны, и вращательными качаниями, с другой, можно осуществить в тех случаях, где возможно исключить действие упругих сил. Пожалуй, единственным случаем, где это возможно в той или иной степени, является сопоставление спектров веществ, у которых молекулы имеют одну и ту же структуру, но составлены из различных изотопов.

С этой точки зрения весьма интересны опыты Bauer'a и Magat'a⁽⁴⁾, производивших сравнение спектров Рамана тяжелой и легкой воды. Из сравнения спектров Рамана этих двух веществ, молекулы которых имеют приближенно одну и ту же массу, но различные моменты инерции, Bauer и Magat делают заключение о существовании трансляционных и вращательных междумолекулярных колебаний молекул воды. Допуская существование таких же колебаний, Бернал и Тамм⁽⁵⁾ считают возможным объяснить различия в некоторых физических свойствах легкой и тяжелой воды.

К сожалению, до настоящего времени мы не имели еще возможности провести аналогичные опыты с органическими веществами, дающими спектр Рамана малых частот.

В свете вышеизложенного нам казалось представляющим интерес подойти к вопросу о выяснении характера колебаний в кристаллической решетке, вызывающих спектр рассеяния малых частот, исследовав спектр малых частот таких веществ, молекулы которых имеют одинаковую массу, но обладают различной структурой, а следовательно и моментами инерции. Таким условиям удовлетворяют например дигалоидопроизводные бензола, в которых атомы галоида занимают пара-, мета- и орто-положения. В опытах с такого рода веществами мы, конечно, не имеем возможности исключить упругие силы в кристаллах этих веществ, и поэтому они лишены той убедительности, которой обладают например опыты с тяжелой и легкой водой. Мы рассматриваем их поэтому только как некоторую попытку подойти к разрешению вопроса о характере колебаний в кристаллической решетке органических веществ, дающих спектр Рамана малых частот.

При проведении сопоставления спектров рассеяния малых частот, которое мы поставили целью нашей работы, следует стремиться если не уничтожить совсем, то по крайней мере ослабить влияние сил, действующих в кристалле, на результаты сопоставления. К этому можно приблизиться в той или иной степени выбором таких объектов исследования, у которых кристаллические решетки наиболее близки друг к другу.

При выборе объекта опыта мы остановились в первую очередь на пара- и мета-диод-бензолах. Кристаллическая решетка обоих этих веществ обстоятельно исследована с помощью рентгеновских лучей Hendricks'ом и др.⁽⁶⁾ Как показывают эти исследования, оба вещества кристаллизуются в одной и той же кристаллографической системе и имеют одно и то же число молекул в элементарной ячейке, причем размеры элементарной ячейки у того и другого вещества почти одни и те же. Даже расстояния между некоторыми отдельными соответственными атомами соседних молекул сохраняют в пара- и мета-положениях очень близкие значения. Следует однако заметить, что молекула мета-диод-бензола имеет дипольный момент, а молекула пара-диод-бензола его не имеет. В решетке мета-диод-бензола следует поэтому ожидать добавочного дипольного взаимодействия.

Нами был исследован также и орто-диод-бензол, который с точки зрения вышеизложенных соображений представляет такой же интерес, как пара- и мета-диод-бензолы (та же масса молекулы). К сожалению однако, данные о структуре кристаллической решетки орто-диод-бензола менее полны, чем для пара- и мета. Из работы Hendricks'a, Maxwell'a, Mosley'я, Jefferson'a⁽⁶⁾ известно только, что элементарная ячейка содержит, так же как и у пара- и мета-, 4 молекулы, но имеет иные размеры.

При проведении опытов пара-, мета- и орто-диод-бензолы также представляют большие преимущества по своим точкам кристаллизации (пара- $t_{пл} = 130^\circ$, мета- $t_{пл} = 34^\circ$, орто- $t_{пл} = 23^\circ$). Эти не слишком высокие и не слишком низкие температуры кристаллизации значительно облегчают технику выращивания монокристаллов. Выращивание монокристаллов пара-, мета- и орто-диод-бензолов производилось методом, описанным ранее⁽¹⁾. Этим методом были получены достаточно хорошие монокристаллы вышеприведенных веществ, вполне пригодные для получения спектра рассеяния малых частот. Исследования велись на спектрографе с дисперсией 15Å на миллиметр в области 4046Å. Ультрафиолетовый спектр дуги был поглощен 10%-м водным раствором азотистокислого натрия (NaNO₂). При фотографировании спектров кристаллы находились при комнатной температуре.

Все три вещества обладают интенсивным спектром рассеяния малых частот. В табл. 1 сопоставлены наблюдаемые линии Рамана малых частот всех трех диод-бензолов.

Как видно из табл. 1, спектр орто-диод-бензола более богат линиями, чем мета- и пара-. Вероятно, это обстоятельство связано с большей асимметрией молекулы орто-диод-бензола по сравнению с мета и пара-. Далее в спектрах диод-бензолов наблюдаются общие частоты. Так, мета- и орто- имеют почти одинаковые частоты около 75 см⁻¹ и 100 см⁻¹. Наиболее любопытным, пожалуй, является существование у пара-, мета- и орто-диод-бензолов линии Рамана около 24 см⁻¹, которая в пределах погрешности опыта для всех трех веществ имеет одну и ту же частоту.

Есть ли это совпадение частот простая случайность? Известно, что в обычных спектрах Рамана пара-, мета- и орто-соединений некоторые линии Рамана совпадают. Это совпадение частот, очевидно, вызывается постоянством соответствующих связей между атомами в отдельной молекуле, которое сохраняется при переходе от орто- к мета- и пара-положениям. Чем же может быть обусловлено постоянство частоты (если оно не случайно), когда спектр Рамана вызывается, как в нашем случае, междумолекулярными колебаниями — колебаниями кристаллической решетки? Сомнительно, чтобы это совпадение частот вызывалось колебаниями между отдельными атомами соседних молекул, остающимися постоянными во всех трех диод-бензолах. В молекулярной решетке различие в величине внутримолекулярных сил, с одной стороны, и междумолекулярных, с другой, обычно очень значительно.

Нам представляется более естественным объяснение совпадению частот искать в одинаковости масс молекул всех трех диод-бензолов. Иными словами, в факте постоянства частот мы хотели бы видеть подтверждение тех соображений о характере колебаний в молекулярной кристаллической решетке, которые, как указано выше, мы положили в основу наших

Таблица 1

Диод-бензолы (частота в см⁻¹)

Пара-	Мета-	Орто-
15	—	—
25	24	23
—	—	46
—	79	74
—	—	89
—	101	100
115	—	—
—	—	127

опытов. Несовпадающие линии Рамана в спектрах дииод-бензолов, быть может, следует отнести тогда к вращательным качаниям целых молекул. Различие в моментах инерции пара-, мета- и орто-молекул влечет за собой и различие в частотах таких линий Рамана.

Дальнейшие опыты, которые нами в настоящее время производятся, должны показать, насколько правильна предложенная здесь интерпретация полученных результатов.

Мы очень признательны Д. В. Тищенко, который любезно согласился принять на себя руководство по изготовлению исследованных нами веществ в Химическом институте Ленинградского государственного университета.

Физический институт
Ленинградского государственного университета

Поступило
7 VI 1939

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Grosset M. V u k s, Journ. de Phys. et le Radium (7), 7, 113—117 (1936).
² M. V u k s, Acta Physicochim. URSS, 6, 11—24 (1937); M. V u k s, Acta Physicochim. URSS, 6, 337—338 (1937). ³ E. G r o s s a. E. K o m a r o v, Acta Physicochim. URSS, 6, 637 (1937). ⁴ E. B a u e r et M. M a g a t, C. R., 201, 667—669 (1935).
⁵ J. D. B e r n a l a. J. T a m m, Nature, 135, 229—230 (1935). ⁶ S. B. H e n d r i c k s, L. R. M a x w e l l, V. L. M o s l e y, M. J e f f e r s o n, Journ. Chem. Phys., 1, 549 (1933).