

Ш. Ш. РАСКИН и Ф. И. СКРИПОВ

О ТРАНСЛЯЦИОННЫХ ЧАСТОТАХ В СПЕКТРАХ РАССЕЯНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ И СПЕКТР α -ВИННОЙ КИСЛОТЫ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 24 XI 1948)

Для выяснения общих закономерностей, связывающих спектр рассеяния кристалла с его структурой, представляет большой интерес исследование молекулярных решеток. В настоящее время можно считать установленным, что в спектрах малых частот органических кристаллов проявляются вращательные качания молекул. С другой стороны, если мы не ошибаемся, до сих пор ни разу не было получено доказательства присутствия в этих спектрах трансляционных частот*. В связи с этим в литературе были высказаны различные точки зрения, приводящие к заключению, что с трансляционными частотами практически не нужно считаться при анализе спектров**. Так например, в одной из своих работ Руссе (4) высказал мнение, что для трансляционных колебаний не играют никакой роли ориентации молекул и, если отвлечься от ориентаций, то практически всегда, по крайней мере за исключением случаев явной ассоциации, оказывается возможным построение минимальной элементарной ячейки, содержащей только одну молекулу. Если это обстоятельство имеет место, то оптические ветви трансляционных колебаний действительно должны отсутствовать. Однако основное положение, на котором базируется Руссе, остается не доказанным. По нашему мнению, различие в ориентациях молекул может вызвать различие в связывающих их квазиупругих силах, а это, как показывает расчет, должно обуславливать наличие оптических ветвей.

Согласно точке зрения, высказанной Багавантамом (3), трансляционные частоты очень малы по величине и обладают ничтожной интенсивностью в спектре. Против первой части этого утверждения можно указать несколько возражений. Например, в работе Лорда, Альберга и Эндрюса (5), посвященной расчету теплоемкости кристаллического бензола, авторы получили хорошее совпадение с экспериментальной кривой до самых низких температур (4°K), исходя из

* Следует отметить, что в одной из работ Е. Ф. Гросса и А. В. Коршунова (1) имеется указание на то, что одна из частот спектров кристаллов *l*-, *m*- и *o*-дидиодбензолов, имеющая во всех трех спектрах одну и ту же величину, является трансляционной. Однако в своей следующей работе (2) эти авторы отказались от своего вывода. Не касаясь их аргументации, следует признать правильными выводы их последней работы, поскольку в случае *l*-дидиодбензола трансляционные частоты запрещены правилами отбора.

** Между тем, общие методы определения правил отбора, исходя из симметрии кристалла (3), лишь в отдельных частных случаях указывают на неактивность трансляционных частот. Из этих случаев важнейшим является наличие среди элементов симметрии кристалла центров инверсии, локализованных на молекулах.

предположения, что предельные частоты Дебая как для трансляционных колебаний, так и для вращательных качаний имеют один и тот же порядок величины (100 см^{-1}). К аналогичным результатам пришел и Дейтц⁽⁶⁾ при расчете колебаний решетки твердого азота (согласно этим расчетам, предельная частота для трансляционных колебаний приблизительно на 25% выше, чем для вращательных качаний). Эти примеры показывают, что к точке зрения Багавантама нужно относиться с большой осторожностью. К другим аргументам в пользу того, что трансляционные частоты имеют один порядок величины с вращательными, мы еще вернемся при обсуждении результатов настоящей работы. Предположение Багавантама о малых интенсивностях линий трансляционного происхождения, вообще говоря, является естественным. Однако отнюдь не очевидно, что они не могут все же проявиться в спектре. По нашему мнению, только специально поставленные исследования могут ответить на этот вопрос.

С другой стороны, как известно^(7,8), в спектре льда доказано наличие трансляционных частот (53 и 213 см^{-1}). Этот пример подсказывает мысль, что следует учитывать возможность их проявления также и в спектрах органических кристаллов (по крайней мере, таких, в решетках которых, подобно решетке льда, большое значение имеет водородная связь).

Поскольку решение этого вопроса представляет существенный интерес для анализа спектров малых частот, нами было предпринято исследование кристалла, по возможности наиболее пригодного для этой цели. В качестве возможного критерия присутствия в спектре трансляционных частот был выбран самый простой — по числу линий в спектре. Как известно⁽⁹⁾, естественное обобщение теории Борна на случай молекулярных кристаллов приводит к формулам:

$$n_{\text{тр}} \leq 3(z - 1), \quad (1)$$

$$n_{\text{вр}} \leq 3z \quad (2)$$

(здесь $n_{\text{тр}}$ и $n_{\text{вр}}$ — числа линий трансляционных колебаний и вращательных качаний, z — число молекул в элементарной ячейке). Таким образом, если, во-первых, структура кристалла изучена и известно, что его симметрия не обуславливает вырождения или неактивности отдельных форм колебаний, и, во-вторых, спектр исследован достаточно полно*, то при наличии трансляционных частот общее число линий должно превышать то, которое следует из соотношения (2) для одних только вращательных качаний.

В качестве наиболее подходящего объекта для исследования была выбрана *d*-винная кислота, кристаллизующаяся в пространственной группе C_2^2 при $z=2$ (по данным Астбери⁽¹⁰⁾). Кристалл обладает прочной решеткой (т. пл. 170°C). Симметрия кристалла не вызывает вырождения или неактивности каких-либо форм колебаний и (при $z=2$) исключает возможность локальной ассоциации молекул в решетке (это обстоятельство, как показано одним из нас (Ш. Ш. Раскиным), необходимо учитывать при анализе полученных результатов). Спектр рассеяния винной кислоты в водном растворе подробно изучен рядом авторов⁽¹¹⁻¹³⁾. Спектр кристалла винной кислоты ранее был исследован Гупта⁽¹⁴⁾, который нашел в спектре малых частот четыре линии ($36, 80, 103, 124 \text{ см}^{-1}$). Однако автор сам указывает, что ввиду ма-

* Здесь следует отметить, что из выполненных до настоящего времени исследований спектров малых частот, повидимому, затруднительно указать случаи, когда оба эти условия наверняка выполнены. В связи с этим сформулированный здесь критерий и не может быть к ним применен.

лого размера использованного им монокристалла он получил только наиболее яркие линии спектра.

Выращивание кристаллов производилось из водного раствора. Исследование спектров было выполнено при помощи двухпризменного спектрографа с дисперсией $14 \text{ \AA}/\text{мм}$ в фиолетовой области при трех различных ориентациях кристалла, причем наилучшие результаты получены при освещении перпендикулярно плоскости (100) и наблюдении вдоль оси c элементарной ячейки. В результате установлено наличие в спектре 8 линий малых частот, а именно: 36 (5), 59 (1), 78 (3), 87 (2), 102 (3), 121 (4), 151 (1), 169 (1) см^{-1} (в скобках дана оценка относительных интенсивностей при указанной выше ориентации кристалла). Следующая линия имеет уже частоту 370 см^{-1} . Одна из микрофотограмм полученных нами спектров приведена на рис. 1.

Сравнение полученных на наших снимках линий внутримолекулярных колебаний с наиболее полными и достоверными данными о спектре винной кислоты в растворе, содержащейся в работе Эдсалля (13), приводит к выводу, что Эдсалль получал спектры, по интенсивности во всяком случае не уступающие нашим. Между тем, ни он, ни другие авторы не нашли в растворе частот меньше 362 см^{-1} . Поэтому можно думать, что все перечисленные выше 8 частот действительно являются межмолекулярными. Формулы (1) и (2) для $z=2$ дают:

$$n_{\text{вр}} \leq 6, \quad n_{\text{вр}} + n_{\text{тр}} \leq 9.$$

Таким образом, в спектре кристалла винной кислоты нами действительно было обнаружено число линий, большее того, какое теория дает для вращательных качаний, и укладывающееся в суммарный предел, который при этом имеет место для общего числа линий как вращательного, так и трансляционного происхождения. Тем самым, повидимому, впервые получен прямой аргумент в пользу возможности присутствия трансляционных частот в спектрах рассеяния органических кристаллов.

В связи с полученными результатами представляет интерес оценка порядка величины трансляционных частот с целью установить, являются ли оправданными их поиски в той спектральной области, в которой находятся упомянутые выше линии в спектре кристалла винной кислоты. Такая оценка может быть получена, исходя из спектра рассеяния льда, в котором, как уже упоминалось, обнаружены трансляционные частоты 53 и 213^{-1} . Вращательные частоты в кристалле льда лежат в области около 550 см^{-1} , т. е. они значительно выше, чем трансляционные. Однако нужно иметь в виду, что в молекуле воды почти вся масса сосредоточена вблизи центра тяжести, ввиду чего она имеет очень малые моменты инерции. Если предположить, что в кристалле винной кислоты квазиупругие силы имеют ту же величину, что и в кристалле льда (подобное предположение, конечно, должно дать значительно преуменьшенную оценку величины частот) и произвести простой расчет, исходя из соотношения масс и моментов инерции, то получается, что трансляционные частоты в среднем даже несколько выше вращательных.

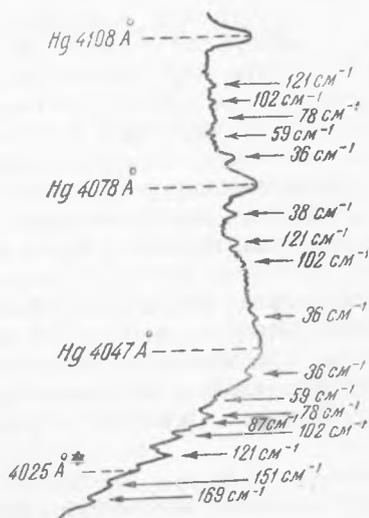


Рис. 1. * — слабая линия в спектре возбуждающего излучения

С другой стороны, оценка величины трансляционных частот может быть получена и из их связи с упругими константами кристалла. Для винной кислоты Бриджмен⁽¹⁵⁾ нашел следующие значения сжимаемости: вдоль оси a $0,819 \cdot 10^{-6}$ см²/мг, вдоль оси b $5,078 \cdot 10^{-6}$ см²/кг и вдоль оси c $1,089 \cdot 10^{-6}$ см²/кг (при 30°C). Если усреднить эти цифры и применить формулу Маделунга, то получим, что трансляционные частоты должны быть порядка 120—130 см⁻¹. Если вместо применения формулы Маделунга произвести расчет для каждого коэффициента сжимаемости по отдельности, используя простейшие модельные представления, учитывающие структуру кристалла, то получаются значения того же порядка величины. Таким образом, есть основание считать, что трансляционные частоты действительно находятся в той спектральной области, в которой нами были обнаружены указанные выше линии спектра кристалла винной кислоты.

Рассмотрение накопленного ранее одним из нас экспериментального материала в свете результатов настоящей работы дает основание думать, что, возможно, еще в нескольких случаях* на спектрограммах уже были получены линии трансляционного происхождения. Некоторые частоты в спектрах этих кристаллов, исчезающие в спектре жидкости, по своей величине превосходят 120 см⁻¹. Этот вопрос будет освещен в одном из ближайших сообщений.

Конечно, ввиду новизны проблемы необходимы дальнейшие исследования, которые нами и ведутся. Если эти исследования подтвердят основные результаты настоящей работы, то можно будет сформулировать следующие выводы: во-первых, при анализе спектров молекулярных кристаллов необходимо учитывать возможность появления трансляционных частот; во-вторых, в органических кристаллах частоты межмолекулярных колебаний не обязательно лежат в области до 120 см⁻¹, как это принято считать, а могут быть и значительно выше.

Ленинградский
государственный университет

Поступило
9 VII 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹Е. Ф. Гросс и А. В. Коршунов, ДАН, **24**, 331 (1939). ²Е. Ф. Гросс и А. В. Коршунов, ЖЭТФ, **16**, 53 (1946). ³S. Bhagavantam, Proc. Ind. Acad., **13 A**, 543 (1941). ⁴A. Rousset, Ann. de phys., sér. II, **20** (1945). ⁵R. C. Lord, J. E. Ahlberg and D. H. Andrews, J. Chem. Phys., **5**, 649 (1937). ⁶V. Deitz, J. Frankl. Inst., **219**, 565 (1935). ⁷J. H. Hibben, The Raman Effect and its Chemical Applications, 1939, p. 324. ⁸P. K. Narayanaswamy, Proc. Ind. Acad., **27 A**, 311 (1948). ⁹Ш. Ш. Раскин, Изв. АН СССР, сер. физ., **11**, № 4, 367 (1947). ¹⁰W. T. Astbury, Proc. Roy. Soc. (London), **102 A**, 506 (1923). ¹¹M. Theodorico, C. R., **202**, 1676 (1936). ¹²I. Peyches, C. R., **199**, 1121 (1934). ¹³J. T. Edsall, J. Chem. Phys., **5**, 508 (1937). ¹⁴J. Gupta, Ind. J. of Phys., **12**, 355 (1938). ¹⁵P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad., **62**, 51 (1929).

* А именно, в кристаллах α -нафтола, резорцина, бензойной кислоты, ацетамида и дифениламина.