

А. В. КОРШУНОВ

**СПЕКТРЫ РАССЕЯНИЯ И СИММЕТРИЯ РЕШЕТКИ НЕКОТОРЫХ
КРИСТАЛЛОВ С ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ГРУППОЙ C_{2h}^5**

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 20 VII 1950)

В 1935 г. Е. Ф. Гроссом и М. Ф. Вуксом ⁽¹⁾ были открыты в спектрах органических кристаллов линии комбинационного рассеяния малых частот. Происхождение этих линий было приписано авторами колебаниям кристаллической решетки.

В дальнейшем перед исследователями встал вопрос о том ⁽²⁾, какими колебаниями в кристаллической решетке вызвано появление спектра комбинационного рассеяния малых частот. Теоретические исследования А. И. Ансельма и Н. Н. Порфириевой ⁽³⁾, а затем и других исследователей ⁽⁴⁾ показывают, что в молекулярной решетке могут иметь место трансляционные, вращательные и смешанные ветви колебаний. В спектре комбинационного рассеяния малых частот мы можем наблюдать только предельные частоты оптических ветвей.

Как нам представляется ⁽⁵⁾, экспериментальное выяснение вопроса о том, какие колебания имеют место в кристалле, может быть лучше всего изучено путем исследования спектров изоморфных кристаллов.

В этой статье мы коснемся только одного вопроса, а именно, числа частот в спектрах изоморфных кристаллов.

Впервые М. Ф. Вуксом ⁽⁶⁾ было показано, что спектры комбинационного рассеяния малого смещения изоморфных кристаллов *n*-дихлорбензола, *n*-бромхлорбензола и *n*-дибромбензола имеют по три интенсивных линии, расположение которых в спектрах различных кристаллов было подобно и интенсивности соответственных линий пропорциональны.

В целях исследования закономерностей, имеющих место в спектрах комбинационного рассеяния малых частот кристаллов, мы предприняли дальнейшее изучение спектров кристаллов *n*-дихлорбензола, *n*-бромхлорбензола и *n*-дибромбензола. Такого рода исследование было целесообразно потому, что в последнее время ⁽⁷⁾ в спектрах некоторых из этих кристаллов обнаружено большее число частот, чем было известно раньше. Наше изучение производилось как с естественным, так и с поляризованным светом при различной ориентации кристалла к направлению падающего пучка и направлению наблюдения. Из расплава выращивались очень однородные, достаточно большие ($6 \times 1 \times 1$ см) монокристаллы, которые давали очень незначительное количество паразитного рассеянного света. При обнаружении слабых линий нам приходилось зачастую подбирать определенные экспозиции и определенный проявитель для выявления отдельных линий.

Все вышепоименованные кристаллы принадлежат, согласно рентгеновским исследованиям ⁽⁸⁾, к пространственной группе C_{2h}^5 и имеют две молекулы в элементарной ячейке.

Согласно теории Борна ^(9,13), мы должны иметь в данном случае 9 оптических ветвей колебаний и 3 акустических. Последние не должны проявляться в спектре комбинационного рассеяния малых частот и в инфракрасном поглощении.

Согласно правилам отбора, выведенным Багавантамом ⁽¹⁰⁾ для этой пространственной группы, в спектре комбинационного рассеяния малого смещения могут быть активны только 6 частот, обусловленных вращательными качаниями молекул в решетке. Трансляционные частоты запрещены. К тем же результатам, исходя из других соображений, приходит Руссе ⁽¹¹⁾. А. И. Ансельмом и Н. Н. Порфириевой было показано, что при определенной симметрии кристаллической решетки колебания могут разделяться на чисто вращательные и чисто трансляционные. Это имеет место в случае пространственной группы симметрии C_{2h}^5 , как это было отмечено в работе Ф. И. Скрипова ⁽¹²⁾.

Ш. Ш. Раскин ⁽¹³⁾, сопоставляя число частот, обнаруженных экспериментально различными исследователями в спектре кристаллов с пространственной группой симметрии C_{2h}^5 , с теоретически возможным по Борну, отмечает, что на опыте наблюдается не больше 6 частот. По его мнению, и для кристаллов других пространственных групп симметрии на опыте также наблюдается число линий значительно меньшее, чем это следует из теории Борна.

В табл. 1 приведены экспериментальные результаты различных авторов.

Таблица 1

Спектры комбинационного рассеяния малых частот кристаллов, принадлежащих к пространственной группе C_{2h}^5 (2 молекулы в элементарной ячейке, моноклинная система)

| Вещество | Частоты в см^{-1} | Источник |
|--|----------------------------|------------------|
| <i>n</i> -дихлорбензол $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ | 27,5; 46,5; 54; 93 | ⁽⁶⁾ |
| | 27,5; 47,5; 48,7; 56; 93 | ⁽⁷⁾ |
| <i>n</i> -дибромбензол $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ | 20,4; 37,8; 93 | ⁽¹⁾ |
| | 20,4; 40,0; 37,4; 39,4; 93 | ⁽⁷⁾ |
| <i>n</i> -бромхлорбензол $\text{C}_6\text{H}_4\text{BrCl}$ | 22,4; 42,5; 94 | ⁽⁶⁾ |
| Нафталин $(\text{C}_5\text{H}_4)_2$ | 42; 73; 109; 124 | ⁽¹⁾ |
| | 38; 47; 72; 78; 107; 121 | ⁽¹⁷⁾ |
| | 46; 54; 74; 76; 109; 127 | ⁽¹⁶⁾ |
| | 45; 69; 78; 106; 123 | ⁽¹³⁾ |
| Дифенил $(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ | 42; 56; 92 | ⁽¹⁸⁾ |
| Дурол 1,2,4,5- $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_4$ | 71; 101 | Раскин и Вальков |

Данные этой таблицы не противоречат правилам отбора, так как ни в одном случае предыдущие исследователи не получили в спектре комбинационного рассеяния кристаллов больше 6 частот.

Результаты исследований спектра малых частот кристаллов *n*-дихлорбензола, *n*-бромхлорбензола и *n*-дибромбензола, произведенных нами, приведены в табл. 2.

Как видно из этой таблицы, в спектрах комбинационного рассеяния малых частот кристаллов вышеприведенных веществ, кристаллизую-

Таблица 2

Спектры комбинационного рассеяния малых частот кристаллов веществ, исследованных в настоящей работе
(в скобках — относительные интенсивности)

| Вещество | Частоты в см^{-1} | | | | | | | | |
|---|----------------------------|---------|----------|---------|----------|----------|----------|---------|---------|
| | ν_1 | ν_2 | ν_3 | ν_4 | ν_5 | ν_6 | ν_7 | ν_8 | ν_9 |
| <i>n</i> -дихлорбензол, α -модификация | 8(2) | 17(2) | 27,5(10) | 35(2) | 47,5(10) | 48,7(10) | 56(10) | 72(1) | 93(6) |
| <i>n</i> -бромхлорбензол | 7(2) | 13(2) | 22,4(10) | 29(2) | 42,3(10) | 41(10) | 44,7(10) | 70(1) | 94(6) |
| <i>n</i> -дигромбензол | 6(2) | 12(2) | 20,1(10) | 25(2) | 40(10) | 37,4(10) | 39,4(10) | 68(1) | 93(6) |
| Нафталин | 10(2) | 19(2) | 29(3) | 40(7) | 47(5) | 72(10) | 78(10) | 107(7) | 122(6) |

шихся в пространственной группе C_{2h}^5 (2 молекулы в элементарной ячейке), нами обнаружено 9 частот в каждом из изоморфных кристаллов этой группы. Таким образом, наши исследования подтверждают результаты М. Ф. Вукса: число линий в спектрах изоморфных кристаллов одно и то же. Наблюдается параллелизм в величине интенсивности соответственных линий.

Необходимо отметить также, что наши исследования представляют единственные пока экспериментальные данные, где обнаруженное на опыте число линий для молекулярных кристаллов равно числу вообще теоретически возможного числа линий по Борну. В то же время наши результаты находятся в противоречии с правилами отбора, выведенными Багавантам для этой пространственной группы симметрии.

Не останавливаясь в этой статье на объяснении происхождения интенсивных линий, интерпретированных различными исследователями как частоты вращательных колебаний, сделаем несколько замечаний о линии с частотой около 70 см^{-1} . К ней можно отнести наши соображения ⁽¹⁴⁾, касающиеся линии с частотой 93 см^{-1} . Линия 70 см^{-1} слабее, чем линия 93 см^{-1} , но ширина этих линий примерно одинакова; в то же время частота линии 70 см^{-1} приблизительно постоянна в спектрах различных изоморфных кристаллов. Поэтому мы ее также приписываем вращательному качанию молекул вокруг оси, проходящей через атомы галоидов. Обе эти широкие линии вызваны вращательными качаниями молекул вокруг одной и той же оси инерции, проходящей через атомы галоидов. Одна из них вызвана качаниями молекул, происходящими в одной фазе, другая — в противоположных фазах. Таким образом, 6 частот из 9, как можно предполагать, обусловлены вращательными качаниями молекул в решетке.

Для подтверждения общности результатов относительно числа линий, полученных нами в кристаллах с пространственной группой симметрии C_{2h}^5 (2 молекулы в элементарной ячейке), нами был исследован спектр нафталина, кристаллизующегося в той же группе ⁽¹⁵⁾. Другими исследователями ^(16, 17) в спектре кристалла этого вещества было обнаружено 6 интенсивных линий. Мы обнаружили 9 линий, из которых 3 слабых лежат также в низкочастотной области.

Какова же природа этих частот, более слабых по интенсивности и низких по величине? Багавантам указывает, что линии, вызванные трансляционными колебаниями в кристаллах, должны обладать более

низкими частотами и их интенсивность должна быть значительно слабее интенсивности линий, вызванных вращательными качаниями. Это, как будто, подтверждается нашими опытами. Но, с другой стороны, тот же автор, применяя правила отбора, считает, что в спектре комбинационного рассеяния малых частот этих кристаллов могут быть активными только линии, вызванные вращательными качаниями молекул в решетке.

Прежде всего естественно возникает мысль, что симметрия кристаллической решетки этих веществ, которая определяет правила отбора, установлена из рентгеновских данных неправильно. Однако это предположение мало вероятно по отношению к вышеупомянутым веществам. Молекулы дигалоидопроизводных бензола имеют тяжелые атомы галоидов, что позволяет достаточную точную расшифровку рентгенограмм и определение симметрии.

Мы считаем мало вероятным толкование слабых линий как комбинационного тона и обертона. Нам представляется более вероятным сделать предположение, что здесь имеет место нарушение правил отбора. На опыте мы имеем дело с реальным кристаллом, а не с идеальной кристаллической решеткой. Искажения в реальном кристалле могут вызвать нарушение правил отбора для линий комбинационного спектра, вызванных трансляционными колебаниями, и они со слабой интенсивностью проявляются в спектрах рассеяния кристаллов.

В заключение автор считает своим приятным долгом выразить искреннюю благодарность чл.-корр. АН СССР Е. Ф. Гроссу за неизменный интерес, а В. А. Селькину — за помощь в экспериментальной работе.

Физический институт
Ленинградского государственного университета
им. А. А. Жданова

Поступило
15 VII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Е. Ф. Гросс и М. Ф. Вукс, *Journ. de Phys. et le Radium*, **7**, 113 (1936).
² Е. Ф. Гросс и А. В. Коршунов, ДАН, **24**, № 4 (1939). ³ А. И. Ансельм и Н. Н. Порфириева, ЖЭТФ, **19**, № 5, 438 (1949); Н. Н. Порфириева, ЖЭТФ, **19**, № 8, 692 (1949); **20**, № 2, 97 (1950). ⁴ Ш. Ш. Раскин, А. В. Сечкарев и Ф. И. Скрипов, ДАН, **66**, № 5 (1949). ⁵ Е. Ф. Гросс, А. В. Коршунов и В. А. Селькин, ЖЭТФ, **20**, № 4, 292 (1950). ⁶ М. Ф. Вукс, ЖЭТФ, **7**, № 2, 270 (1937). ⁷ A. Roussel et R. Lochet, *Journ. de Phys. et le Radium*, **3**, 146 (1942).
⁸ B. Nendrincs, *Zs. Krist.*, **84**, 85 (1933). ⁹ М. Борни М. Гёпперт-Мейер, Теория твердого тела, 1938. ¹⁰ S. Bhagavantam, Proc. Ind. Acad. Sci., A **13**, No. 4 (1941). ¹¹ A. Roussel, *Journ. de Phys. et le Radium*, **20**, 53 (1945). ¹² Ф. Скрипов, ДАН, **66**, № 6 (1949). ¹³ Ш. Ш. Раскин, Изв. АН СССР, сер. физ., **11**, № 4, 387 (1947). ¹⁴ Е. Гросс и А. Коршунов, *Acta Physicochim. URSS*, **20**, No. 3, 353 (1945). ¹⁵ J. M. Robertson, Proc. Roy. Soc. London, A **142**, 674 (1933).
¹⁶ A. Kastler et A. Roussel, *Journ. de Phys. et le Radium*, **2**, 49 (1941).
¹⁷ T. M. K. Nedungadi, Proc. Ind. Acad. Sci., **15**, 376 (1942).