

А. В. КОРШУНОВ

**СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ МАЛЫХ ЧАСТОТ
КРИСТАЛЛОВ ПАРАХЛОРФЕНОЛА, ПАРАБРОМФЕНОЛА
И ИХ СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ**

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 16 VII 1952)

Исследование спектров комбинационного рассеяния малых частот изоморфных кристаллов парадихлорбензола, парабромхлорбензола и парадибромбензола показало ^(1, 2) большое подобие этих спектров по числу линий, их расположению в спектре, а также по интенсивности и состоянию поляризации соответственных линий. Под соответственными линиями спектров комбинационного рассеяния малых частот изоморфных кристаллов надо понимать линии, вызываемые однопипными колебаниями в подобно построенных решетках этих кристаллов.

Действительно, изоморфные кристаллы имеют одинаковую пространственную группу симметрии и одинаковое число молекул в элементарной ячейке. Размеры решеток изоморфных кристаллов достаточно близки по величине. В первом приближении молекулы в них расположены по отношению к кристаллографическим осям достаточно подобно и имеют подобное строение. Замещающие атомы в различных молекулах очень похожи в химическом отношении. Поэтому и силы, действующие в решетках ряда изоморфных кристаллов, для соответствующих движений молекул достаточно близки как по величине, так и по характеру междумолекулярной связи. Одинаковой структурой и динамикой решеток изоморфных кристаллов и объясняется подобие их спектров комбинационного рассеяния малых частот.

И наоборот, на основании сопоставления спектров малых частот, как нам представляется, можно судить об изоморфности кристаллов.

В настоящей работе нами были исследованы спектры комбинационного рассеяния малых частот кристаллов парахлорфенола, парабромфенола и их смешанных кристаллов. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Парахлорфенол и парабромфенол имеют одинаково построенные молекулы. Как показали наши опыты, эти вещества могут образовывать смешанные кристаллы при любом процентном содержании компонентов. Поэтому можно было предполагать, что парахлорфенол и парабромфенол образуют изоморфные кристаллы.

Однако, как видно из результатов, помещенных в табл. 1, подобия спектров комбинационного рассеяния малых частот в кристаллах этих веществ мы не наблюдаем. К тому же линии спектра малых частот парахлорфенола значительно шире, чем в кристалле парабромфенола. Поэтому, как нам представляется, нельзя говорить об изоморфизме парахлорфенола и парабромфенола. К сожалению, кристаллографическая структура этих веществ детально не исследована.

Как показывают рентгеноструктурные исследования, смешанные кристаллы различного процентного состава могут иметь структуру, подобную структуре обоих компонентов, если компоненты изоморфны друг с другом.

Таблица 1

Спектры комбинационного рассеяния малых частот кристаллов парахлорфенола, парабромфенола и их смешанных кристаллов
(Частоты в см⁻¹. В скобках — относительные интенсивности. Для смешанных кристаллов приведен молекулярный %-состав)

| Вещество | ν_1 | ν_2 | ν_3 | ν_4 | ν_5 | ν_6 | ν_7 | ν_8 | ν_9 | ν_{10} | ν_{11} |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|-----------|-----------|---------------------|----------|------------------|-------------|---------|---------|------------|------------|
| Парахлорфенол $n\text{-Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ 80% парахлорфенола, 20% парабромфенола 50% парахлорфенола, 50% парабромфенола 20% парахлорфенола, 80% парабромфенола | 21 (9) | 29,3 (8) | 36 (10) | 57 (10) | 73 (6) | 78 (6) | 96 (7) | 118 (7) | 155 (5) | 176 (1) | 196 (0) |
| | 19,7 (9) | 28,5 (8) | 35,5 (10) | 55,6 (10) | 72 (6) | 76 (6) | 96 (7) | 147 (7) | 155 (5) | ? | ? |
| | 15 (10) | 23 (2) | 37 (8) | Полоса 34—54 (6) | 74 (5) | Полоса | 102—127 (6) | | 158 (3) | | |
| | 23,4 (7) | 34 (10) | 43 (2) | 53 (0) | 63,8 (0) | 73 (9) 79 (9) | 96 (5) | 121 (6) | 157 (4) | ? | ? |
| | 22,2 (7) | 32,4 (10) | 41,9 (2) | 52 (0) | 63 (0) | 75 (9) | 96 (5) | 120 (6) | 157 (3) | 170 (0) | 185 (0) |
| Парабромфенол $n\text{-Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ | | | | | | | | | | | |

парабромфенола + 20% парахлорфенола являются квазиизоморфными.

В других случаях, когда компоненты не изоморфны друг с другом, может наблюдаться подобие структур смешанных кристаллов структуре только того из компонентов, процентное содержание которого в твердом растворе больше. Однако о полном изоморфизме структуры смешанного кристалла и структур компонентов говорить нельзя, так как в смешанном кристалле мы будем иметь флуктуации концентрации. Поэтому мы можем говорить только о «квазиизоморфности» структуры смешанного кристалла, при данном процентном составе, структуре обоих компонентов или одного из компонентов, составляющих смешанный кристалл.

Как нам представляется, некоторые заключения о квазиизоморфности данного смешанного кристалла с кристаллом компонента мы можем сделать из сопоставления спектров комбинационного рассеяния малых частот.

Как видно из табл. 1, спектр 80% парахлорфенола + 20% парабромфенола весьма напоминает спектр малых частот кристалла парахлорфенола. Только частоты линий этого спектра несколько смещаются в сторону более низких частот. Поэтому естественно предположить, что решетки парахлорфенола и смешанного кристалла 80% парахлорфенола + 20% парабромфенола являются квазиизоморфными.

Аналогичное явление наблюдается и в случае сопоставления спектров малого смещения кристалла парабромфенола и смешанного кристалла 80% парабромфенола + 20% парахлорфенола. В последнем наблюдается смещение линий спектра в сторону больших частот, по сравнению с частотами спектра парабромфенола. Естественно опять предположить, что решетки парабромфенола и смешанного кристалла 80%

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

Поступило
18 VI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. В. Коршунов, ДАН, 74, № 4, 691 (1950). ² A. Rousset, R. Lochet, J. de Phys. et le Radium, 3, 146 (1942).