

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ КОН и (КОН)₂
СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ В МАТРИЦЕ ИЗ АРГОНА ПРИ 4.2° К

А. А. Беляева, М. И. Дворкин и Л. Д. Щерба

Получены инфракрасные спектры поглощения молекул КОН и (КОН)₂, стабилизированных в матрице из аргона при 4.2° К. Рассчитано силовое поле молекулы КОН. Обнаружено, что частоты ОН-колебаний молекулы (КОН)₂ имеют необычно низкие значения: 350, 375, 520 см⁻¹. Рассмотрены две возможные конфигурации (КОН)₂ симметрии D_{2h} (плоская структура I и структура мостикового типа II). Показано, что структура II более вероятна.

Введение

Строение и колебательный спектр молекул гидроокисей щелочных металлов мало изучены. Низкое давление пара, сложный состав газовой фазы и высокая реакционная способность гидроокисей затрудняют их исследование.

Состав пара над твердыми и жидкими гидроокисями щелочных металлов изучался масс-спектрометрически в работах Скунмекера и Портера [1]. Найдено, что гидроокиси всех щелочных металлов при испарении частично разлагаются на окислы и воду, и этот эффект увеличивается при повышении температуры и уменьшается при переходе от NaOH к CsOH. При температурах 350 ÷ 550° С пары над NaOH, КОН, RbOH и CsOH состоят в основном из молекул MeOH и (MeOH)₂.¹

В последнее время появились работы, посвященные исследованию микроволновых [2-4] и инфракрасных [5, 6] спектров молекул мономеров MeOH. Были определены [2-4] геометрические параметры молекул КОН, RbOH, CsOH и установлено, что эти молекулы линейные. В работе [5] изучались инфракрасные спектры гидроокиси натрия, калия и рубидия в газообразном состоянии. В области 350 ÷ 450 см⁻¹ обнаружены слабые полосы, приписанные валентным колебаниям Me—O в молекулах (MeOH)_n.

В работах [6] исследовались инфракрасные спектры поглощения молекул NaOH, RbOH, CsOH, стабилизированных в матрице из аргона при 20° К. Из наблюдавшегося сложного спектра в области 200 ÷ 400 см⁻¹ были выделены полосы валентного ν_1 и деформационного ν_2 колебаний молекулы MeOH. Остальной спектр, видимо, относящийся к димерам и окислам, не анализировался.

Структура и колебательный спектр димеров гидроокисей щелочных металлов неизвестны. Высказывались только некоторые соображения о их конфигурации. В работе [7] по отклонению молекулярного пучка в неоднородном электрическом поле установлено отсутствие дипольного момента у молекул (NaOH)₂ и (CsOH)₂ и сделано предположение о том, что димеры гидроокисей всех щелочных металлов имеют плоскую ромбическую конфигурацию с симметрией D_{2h} аналогично димерам щелочногалогидных соединений [8] и окислам щелочных металлов Me₂O₂ [9, 10]. В работе [11] предложена структура молекул (MeOH)₂ с симметрией D_{2h},

¹ Здесь и далее Me = Na, K, Rb, Cs.

в которой связи Me—O и OH образуют два плоских кольца в двух взаимно перпендикулярных плоскостях.

Настоящая работа посвящена изучению инфракрасных спектров молекул гидроокиси калия KOH и (KOH)₂, стабилизированных в матрице из аргона.

Техника эксперимента и результаты

Техника получения спектров молекул труднолетучих соединений, стабилизированных в матрице из инертных газов при 4.2° К, подробно описана в работах [12, 13]. Пары гидроокиси калия и матрица осаждались на пластину из CsJ, охлаждаемую жидким гелием. В качестве матрицы использовался аргон особой чистоты (99.9%). Скорость осаждения аргона составляла 25 ÷ 50 мкмоль/мин. Гидроокись калия испарялась из серебряной эффузионной ячейки в интервале температур 420 ÷ 520° С. Концентрация молекул гидроокиси в матрице не превышала 0.05%. Осаждение длилось от 4 до 8 час. Перед началом осаждения гидроокись прокаливалась в вакууме при температуре 350 ÷ 400° С в течение 10 ÷ 20 час. для удаления кристаллизационной воды и примесей. Степень осушки контролировалась по спектру. С этой целью на подложку криостата при 77° К осаждались продукты испарения из ячейки, и снимался спектр в области наиболее интенсивного поглощения кристаллической воды (3000 ÷ 3500 см⁻¹).

В области 400 ÷ 4000 см⁻¹ спектр регистрировался на спектрометре UR-10 и в области 200 ÷ 400 см⁻¹ — на спектрометре с дифракционной решеткой. Спектральная ширина канала по всей области менялась от 5 до 10 см⁻¹. Исследовались спектры как легкой, так и тяжелой гидроокисей калия с обогащением по дейтерию на 70%.

Независимо от условий формирования образца в области 600 ÷ 4000 см⁻¹ наблюдается ряд слабых полос, совпадающих с полосами поглощения молекул воды в матрице из Ar [14] и не обнаружено ни одной полосы, которую можно было бы отнести к молекулам гидроокиси калия.

В области 200 ÷ 600 см⁻¹ получен сложный спектр. На рис. 1 изображен спектр молекул легкой и тяжелой гидроокисей, стабилизированных в матрице из аргона при 4.2° К. Согласно данным работ Аквиста и Абрамовица [6], в области 200 ÷ 600 см⁻¹ должны лежать полосы валентного ν_1 (KO) и деформационного ν_2 колебаний молекул KOH, KOD, а также полосы колебаний димеров и окислов. Для выделения полос, принадлежащих мономерам, снимались спектры образцов, полученных при различных температурах испарения гидроокиси калия из ячейки. В работах [1] установлено, что относительная концентрация мономеров и димеров в насыщенных парах гидроокиси зависит от температуры вещества. На основании сравнения этих спектров, а также сдвигов полос при дейтерировании можно заключить, что полосы 408 и 399 см⁻¹ относятся к валентному ν_1 -колебанию молекул KOH и KOD соответственно; полосы при 300 и 220 см⁻¹ — к деформационному ν_2 -колебанию KOH и KOD. Остальные полосы, показанные на рис. 1, отнесены к молекулам (KOH)₂, (KOD)₂ (KOH·KOD) и значения их частот помещены в табл. 1. Полосы 520, 375, 350 см⁻¹, малоинтенсивные и сильно смещаются при дейтерировании, отнесены к колебаниям OH молекулы (KOH)₂; полосы 294, 272 см⁻¹, интенсивные и при дейтерировании

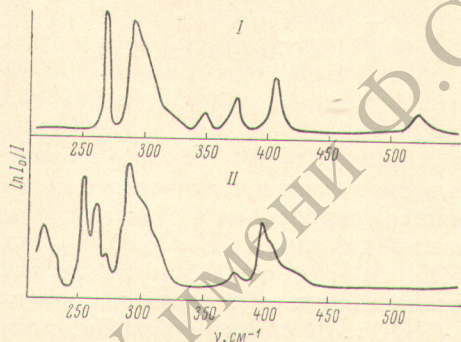


Рис. 1. Спектры молекул KOH (кривая I) и KOD (кривая II) в матрице из Ar при 4.2° К.

Температура гидроокиси при испарении 430° С.
Разбавление Ar/KOH ≈ Ar/KOD ≈ 500.

Частоты полос поглощения в спектре молекул легкой и тяжелой гидроокиси калия, стабилизированных в аргоне при 4.2° К

КОН		КОД	
ν , см ⁻¹	отнесение	ν , см ⁻¹	отнесение
520	ОН-Колебание (КОН) ₂	420	OD-Колебание (КОД) ₂
408	КО-Колебания (ν_1) КОН	399	КО-Колебание (ν_1) КОД
375	} О—Н-Колебания (КОН) ₂	290	} OD-Колебания (КОД) ₂
350		(плечо)	
300	Деформационное колебание (ν_2) КОН	264	КО-Колебание (КОН · КОД)
294	} КО-Колебания (КОН) ₂	255	КО-Колебание (КОД) ₂
272			223
365	} КО-Колебания K _n O _m	365	} КО-Колебания K _n O _m
240			

мало смещающиеся, отнесены к колебаниям КО молекулы (КОН)₂. В парах тяжелой гидроокиси всегда присутствовали в значительном количестве смешанные димеры (КОН · КОД). В спектре наблюдается только одна полоса $\nu = 264$ см⁻¹, относящаяся к колебанию связи КО в смешанных молекулах; остальные полосы, видимо, совпадают с полосами поглощения (КОН)₂ и (КОД)₂. В спектре образца, полученного при температуре испарения гидроокиси 520° С, появляются полосы 365 и 245 см⁻¹, не наблюдающиеся при более низких температурах паров и не смещающиеся при дейтерировании. По-видимому, они относятся к молекулам окислов калия. Появление полос молекул окислов, а также молекул воды свидетельствует о частичном разложении гидроокиси калия в условиях эксперимента.

Мономеры КОН

В табл. 2 приведены частоты колебаний ν_1 и ν_2 молекул КОН и КОД. Для сравнения даны частоты колебаний молекул RbOH, RbOD, CsOH, CsOD, полученных в работах Аввиста и Абрамовича [6], и частоты колебаний соответствующих изоэлектронных молекул MeF [15]. Частоты колебаний ν_1 (Me—O) достаточно хорошо совпадают с частотами колеба-

Таблица 2

Частоты колебаний и силовые постоянные молекул MeOH и MeOD

Молекула	ν_1 , см ⁻¹	ν_2 , см ⁻¹	f_{11} , Å	f_{22} , мдин · Å	ν , см ⁻¹ MeF **
КОН	408	300	1.07	0.049	426
КОД	399	223	—	—	—
	400 *	220 *			
***RbOH	354.5	309	1.05	0.046	373
***RbOD	345	229	—	—	—
***CsOH	335.6	309.8	1.00	0.047	352
		302.4			
***CsOD	330.6	226	—	—	—

* Расчетные значения частот.

** Значения частот, согласно данным [15].

*** Значения частот, согласно данным [6].

ний MeF , что позволяет предположить в молекулах MeOH ионную связь типа $\text{Me}^+-(\text{OH})^-$. Полоса валентного колебания ν_3 (OH) KOH не наблюдалась. Длина связи OH в молекулах MeOH [3, 4] примерно такая же, как в молекулах воды, поэтому естественно предположить, что полоса ν_3 KOH лежит в области $3500 \div 3700 \text{ см}^{-1}$ и накладывается на одну из полос поглощения воды, всегда присутствующих в спектре. Как видно из рис. 1, полоса ν_2 KOD и KOH имеет сложную структуру. В спектре KOD эта полоса состоит по крайней мере из двух компонент, в спектре KOH она попадает в область поглощения димеров и поэтому не исследована. По данным работ [6], в спектрах поглощения молекул RbOH , RbOD , CsOH , CsOD полоса ν_2 состоит из нескольких компонент, полоса ν_3 не обнаружена. Возможно, что расщепление полосы ν_2 вызвано нарушением линейности молекулы и появлением заторможенного вращения связи OH в кристаллическом аргоне.

Было рассчитано силовое поле молекулы KOH . Расчет проводился в диагональном приближении и в предположении линейности молекулы. Геометрические параметры KOH ($r_{\text{K-O}}=2.18 \text{ \AA}$; $r_{\text{O-H}}=0.97 \text{ \AA}$) взяты из работы [3]. Частота $\nu_3=3600 \text{ см}^{-1}$ выбрана произвольно. Найденные значения валентной силовой постоянной f_{11} (KO) и деформационной силовой постоянной f_{22} были использованы для вычисления частот колебаний KOD . Силовые постоянные и вычисленные частоты включены в табл. 2. Экспериментальные частоты KOD совпадают с расчетными, а силовые постоянные монотонно убывают при переходе от KOH к CsOH . Эти результаты могут служить подтверждением правильности отнесения полос молекулы KOH .

Димеры

На основе анализа полученных спектров молекул $(\text{KOH})_2$, $(\text{KOD})_2$ была предпринята попытка выбрать геометрическую модель и сделать отнесение частот димера. Рассматривались две модели симметрии D_{2h} , о которых говорилось во введении. Модели изображены на рис. 2.

Модель I. Молекула $(\text{KOH})_2$ структуры I имеет 12 нормальных колебаний типа $\Gamma=3A_g+2B_{1g}+B_{2g}+2B_{1u}+2B_{2u}+2B_{3u}$. Колебания симметрии B_{1u} , B_{2u} , B_{3u} разрешены в ИК спектре; из них колебаниями кольца KOKO соответствуют два плоских колебания симметрии $B_{2u}+B_{3u}$ и одно неплоское симметрии B_{1u} . Разрешенные в ИК спектре колебания OH представляют собой валентное и деформационное колебания симметрии B_{3u} и B_{2u} соответственно и неплоское колебание симметрии B_{1u} . Две частоты 294 , 272 см^{-1} (табл. 1) следует отнести к плоским колебаниям кольца KOKO типа $B_{2u}+B_{3u}$. Частоты близки между собой и близки к частотам плоских колебаний изоэлектронной молекулы K_2F_2 ν_5 (B_{2u})= 255 см^{-1} , ν_6 (B_{3u})= 258 см^{-1} , рассчитанными Берковицем [16] по ионной модели. Это дает возможность предположить, что молекула $(\text{KOH})_2$ аналогична K_2F_2 построена из ионов K^+ и $(\text{OH})^-$, образующих квадрат. Однако такому представлению противоречат очень низкие значения частот колебаний OH , полученные в данной работе. Самая высокая из наблюдаемых частот — 520 см^{-1} , в то время как частота колебания иона $(\text{OH})^-$ в ионных кристаллах составляет 3600 см^{-1} .

Модель II. Была решена задача о нормальных колебаниях молекулы $(\text{KOH})_2$ структуры II. Расчет проводился по методу Ельяшевича [17] в диагональном приближении. Ангармоничность учитывалась по методу спектроскопических масс. При оценке геометрических параметров предполагалось, что молекула состоит из ионов H^+ , O^{2-} , K^+ , и что связи KO образуют квадрат. Длина связи KO выбрана такой же, как в молекуле

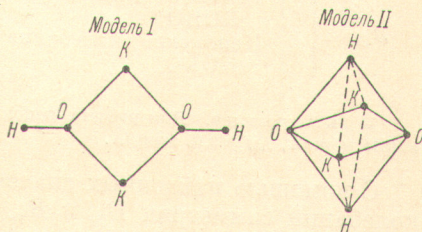


Рис. 2. Модели димера $(\text{KOH})_2$.

КОН $r_{\text{КО}}=2.2 \text{ \AA}$; длина связи ОН оценивалась из условия равновесия кулоновских сил, действующих на ионы H^+ со стороны ионов K^+ , O^{2-} .

Получены значения: $l(\text{OH})=1.8 \text{ \AA}$, $\widehat{\text{НОК}}=52^\circ$.

Молекула $(\text{KOH})_2$ структуры II имеет 12 нормальных колебаний типа $\Gamma=3A_g+B_{1g}+B_{2g}+B_{3g}+2B_{1u}+2B_{2u}+2B_{3u}$. Колебания симметрии B_{1i} , B_{2u} , B_{3u} разрешены в инфракрасном спектре. В качестве естественных координат выбраны изменения длин связей КО, ОН, КН— Δr_i , Δl_i , Δd_i соответственно. Потенциальная энергия молекулы определяется силовыми постоянными f_{rr} , f_{ll} , f_{dd} . Экспериментальные значения частот и их отнесение к нормальным колебаниям даны в табл. 3. На основании предложенного отнесения из уравнений симметрии B_{3u} и B_{2u} рассчитано силовое поле. Из уравнения симметрии B_{2u} получены: $f_{rr}=0.49 \text{ мдин/\AA}$, $f_{dd}=0.05 \text{ мдин/\AA}$; из уравнения симметрии $B_{3u}-f_{rr}=0.58 \text{ мдин/\AA}$, $f_{ll}=-0.11 \text{ мдин/\AA}$. Значения силовой постоянной f_{rr} , определенные из уравнений B_{2u} и B_{3u} , приблизительно совпадают и близки к значениям силовой постоянной связи MeO молекул Na_2O_2 и Li_2O_2 [9].

Таблица 3

Частоты ν (см^{-1}) колебаний молекул $(\text{KOH})_2$ и $(\text{KOD})_2$ и их отнесение для структуры II

Симметрия	Отнесение	$(\text{KOH})_2$		$(\text{KOD})_2$	
		эксперимент	расчет	эксперимент	расчет
B_{3u}	Плоское колебание кольца НОНО	520	520	420	402
	Плоское колебание кольца КОКО	294	274	290	266
	Неплоское колебание кольца НОНО	350	347	—	292
B_{2u}	Плоское колебание кольца КОКО	272	281	255	249
	Плоское колебание кольца НОНО	375	—	282	—
B_{1u}	Неплоское колебание кольца КОКО	—	—	—	—

Примечание. Для расчета использовались силовые постоянные: $f_{rr}=0.55 \text{ мдин/\AA}$, $f_{ll}=-0.11 \text{ мдин/\AA}$, $f_{dd}=0.05 \text{ мдин/\AA}$.

С помощью найденных значений f_{rr} , f_{dd} и f_{ll} были вычислены частоты колебаний симметрии B_{2u} и B_{3u} молекулы $(\text{KOD})_2$. Значения всех частот помещены в табл. 3. Как видно из этой таблицы, расхождение между вычисленными и экспериментальными значениями не превышает 25 см^{-1} . Такое совпадение следует считать вполне удовлетворительным, если принять во внимание приближения, сделанные при расчете: произвол в выборе геометрических параметров, неучет недиагональных членов матрицы силовых постоянных.

Таким образом, анализ спектров димеров $(\text{KOH})_2$ и $(\text{KOD})_2$ подтверждает предположение о том, что связи КО образуют ромб. Однако на основе имеющихся данных трудно сделать выбор между структурами I и II. Структура II представляется более вероятной по следующим соображениям. Низкие значения частот колебаний ОН указывают на необычно большую длину связи ОН. Длинные связи ОН можно ожидать скорее в мостиковой структуре (II), чем в плоской (I). Кроме того, близкие значения частот валентного и деформационного колебаний ОН также говорят в пользу мостиковой структуры. Для окончательного решения вопроса необходимо исследовать низкочастотную область спектра ($\nu < 200 \text{ см}^{-1}$), где должны располагаться неплоские колебания кольца КОКО.

В заключение авторы считают своим приятным долгом поблагодарить Л. В. Гурвича за постоянное внимание к работе и полезные обсуждения.

Литература

- [1] R. C. Schoonmaker, R. F. Porter. *J. Chem. Phys.*, *31*, 830, 1959; *28*, 168, 1958; *J. Phys. Chem.*, *62*, 234, 1958; *62*, 486, 1958.
- [2] R. L. Kuczowski, D. R. Lide, L. C. Krisher. *J. Chem. Phys.*, *44*, 313, 1966.
- [3] D. R. Lide, R. L. Kuczowski. *J. Chem. Phys.*, *46*, 4768, 1967.
- [4] D. R. Lide, C. Matsumura. *J. Chem. Phys.*, *50*, 71, 1969.
- [5] L. H. Spinar, J. L. Margrave. *Spectrochim. Acta*, *12*, 244, 1958.
- [6] N. Acquista, S. Abramowitz. *J. Chem. Phys.*, *49*, 780, 1968; *51*, 2911, 1969.
- [7] A. Buchler, J. L. Stauffer. *J. Chem. Phys.*, *46*, 605, 1967.
- [8] M. Freiberg, A. Ron, O. Schnepf. *J. Phys. Chem.*, *72*, 3526, 1968.
- [9] L. Andrews. *J. Chem. Phys.*, *50*, 4288, 1969; *J. Phys. Chem.*, *73*, 3922, 1969.
- [10] K. S. Sechadri, D. White. *J. Chem. Phys.*, *45*, 4697, 1966.
- [11] S. H. Bauer, R. M. Diner, R. F. Porter. *J. Chem. Phys.*, *29*, 991, 1958.
- [12] D. E. Mann, G. V. Calder, D. White, K. S. Sechadri, M. J. Linevsky. *J. Chem. Phys.*, *46*, 1138, 1967.
- [13] А. А. Беляева, Ю. Б. Предтеченский, Л. Д. Щерба. *Изв. АН СССР, сер. физ.*, *33*, 895, 1969.
- [14] R. L. Redington, D. Milligan. *J. Chem.*, *37*, 2169, 1962; *39*, 1272, 1963.
- [15] К. С. Краснов, В. С. Тимошинин, Т. Г. Данилова, С. В. Хандожко. Молекулярные постоянные неорганических соединений. 1968.
- [16] J. Berkowitz. *J. Chem. Phys.*, *32*, 1519, 1960.
- [17] М. В. Волькенштейн, М. А. Едьяшевич, Б. И. Степанов. Колебания молекул, т. I. Гостехиздат, М.—Л., 1949.

Поступило в Редакцию 24 ноября 1970 г.