

НИЗКОЧАСТОТНЫЕ ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ
МОЛЕКУЛ K_2SO_4 , Rb_2SO_4 И Cs_2SO_4 ,
ИЗОЛИРОВАННЫХ В МАТРИЦАХ ИЗ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ.
ИОННАЯ МОДЕЛЬ В ПРИМЕНЕНИИ К СУЛЬФАТАМ
ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ. II

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

В диапазоне $30-1500\text{ см}^{-1}$ получены инфракрасные спектры молекул M_2SO_4 , изолированных в матрицах из Ar, Kr и Xe. Основные полосы поглощения в низкочастотных спектрах каждого из соединений отнесены к колебаниям M—O молекул симметрии D_{2d} . Экспериментальные результаты согласуются с расчетными данными [1].

В первой части этой работы [1] был приведен расчет по ионной модели возможных конфигураций молекул сульфатов щелочных металлов. Для молекул M_2SO_4 симметрии D_{2d} было рассчитано силовое поле и частоты нормальных колебаний связей M—O.

В данной работе получены в широкой области ($30-1500\text{ см}^{-1}$) инфракрасные спектры молекул M_2SO_4 , изолированных в матрицах из Ar, Kr и Xe.

Экспериментальные результаты.
Интерпретация спектров

Методика получения спектров молекул M_2SO_4 в матрицах из инертных газов была аналогичной приведенной в работе [2]. K_2SO_4 , Rb_2SO_4 и Cs_2SO_4 испарялись из платиновой эффузионной ячейки при температурах ~ 950 , ~ 900 и $\sim 850^\circ\text{C}$ соответственно. Расчетное разбавление во всех случаях ~ 500 , время осаждения 2—3 часа. Регистрация спектров производилась в диапазоне $200-1500\text{ см}^{-1}$ на спектрофотометре «Хитаги-225» (спектральная ширина щели $1-2\text{ см}^{-1}$) и в диапазоне $30-400\text{ см}^{-1}$ на длинноволновом инфракрасном спектрофотометре FIS-3 (спектральная ширина щели $2-4\text{ см}^{-1}$).

Спектры молекул сульфатов калия и рубидия в области колебаний группы SO_4^{2-} имеют сложную структуру, аналогичную спектру Cs_2SO_4 , полученному в работе [2].

Низкочастотные спектры ($30-400\text{ см}^{-1}$) молекул M_2SO_4 в матрицах из Ar, Kr и Xe представлены на рис. 1—3. Частоты полос поглощения, присутствующих в этих спектрах, приводятся в табл. 1—3. Как видно из рис. 1—3, в спектрах каждого из сульфатов щелочных металлов зарегистрировано по одной интенсивной полосе поглощения и ряд более слабых. Частоты интенсивных полос достаточно хорошо согласуются с рассчитанными в [1] значениями валентных M—O колебаний (табл. 1—3) и отнесены нами к колебаниям V_2 в молекулах M_2SO_4 симметрии D_{2d} . Полуширина этих полос превышает полуширину аппаратной функции спектрального прибора. Снятие при более высоком разрешении, они имеют вид дублета, контур которого не меняется при отжиге образца.

Кроме указанных полос, в спектре K_2SO_4 присутствует широкая двойная полоса поглощения в диапазоне $50-80\text{ см}^{-1}$ (рис. 1), интегральная

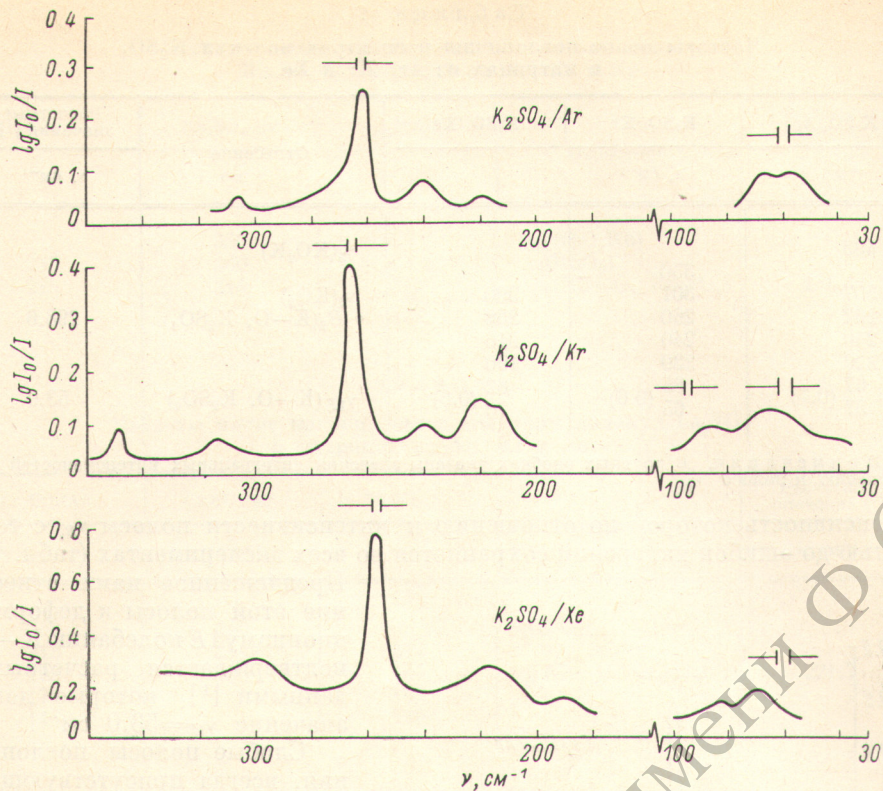


Рис. 1. Низкочастотные спектры молекул K_2SO_4 в матрицах из инертных газов при 4.2°K .

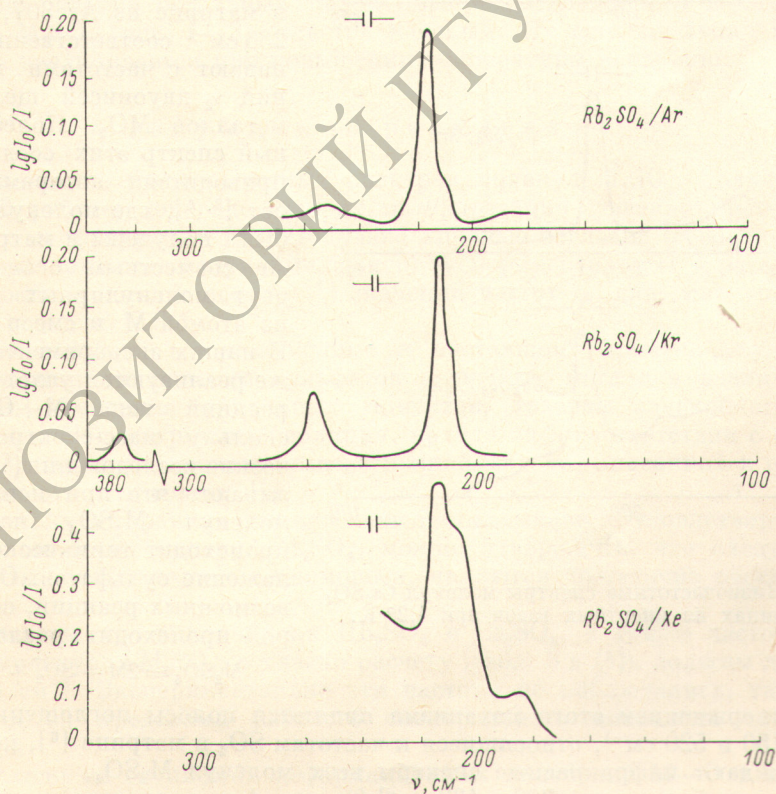


Рис. 2. Низкочастотные спектры молекул Rb_2SO_4 в матрицах из инертных газов при 4.2°K .

Таблица 1

Частоты полос поглощения в спектрах молекул K_2SO_4 в матрицах из Ar, Kr и Xe

K_2SO_4/Ar	K_2SO_4/Kr	K_2SO_4/Xe	Отнесение	Расчетные значения [1]
$\nu, \text{см}^{-1}$				$\nu, \text{см}^{-1}$
433			$\nu_5(KO_2K)$	
307	350		$\nu_2(KO_2)$ $\nu B_2(K-O, K_2SO_4)$	298,6
262	301	300		
240	260	258		
220	240	216		
67	220	190	$\nu_{1E}(K-O, K_2SO_4)$	53.0
57 (0.7)	85 (0.6)	82 (0.6)		
	65 (0.6)	70 (0.6)		

Примечание. В круглых скобках указаны значения интегральных интенсивностей по отношению к полосе ν_{B_2}

интенсивность которой по отношению к интенсивности полосы ν_{B_2} с точностью до ошибок измерений сохраняется во всех экспериментах (табл. 1).

Предложенное нами отнесение этой полосы к деформационному $1E$ колебанию $K-O$ подтверждается расчетными данными [1], которые дают значение $\nu_{1E} = 53.0 \text{ см}^{-1}$.

Слабые полосы поглощения, всегда присутствующие в спектрах K_2SO_4 , Rb_2SO_4 , Cs_2SO_4 и имеющие частоты в матрице из Ar 307, 255 и 236 см^{-1} соответственно, совпадают с частотами колебаний ν_2 двуокисей щелочных металлов MO_2 . Колебательный спектр этих соединений приводится авторами работ [3, 4], где молекулы MO_2 были получены в матрице из Ar совместным осаждением двух молекулярных пучков из атомов M и смеси O_2/Ar . В наших экспериментах также реализуются условия для реакций типа $M+O_2$, поскольку масс-спектрометрические исследования [5] показывают, что при испарении молекул M_2SO_4 частично происходит термическое разложение сульфатов. Одна из возможных реакций, по которой происходит разложение

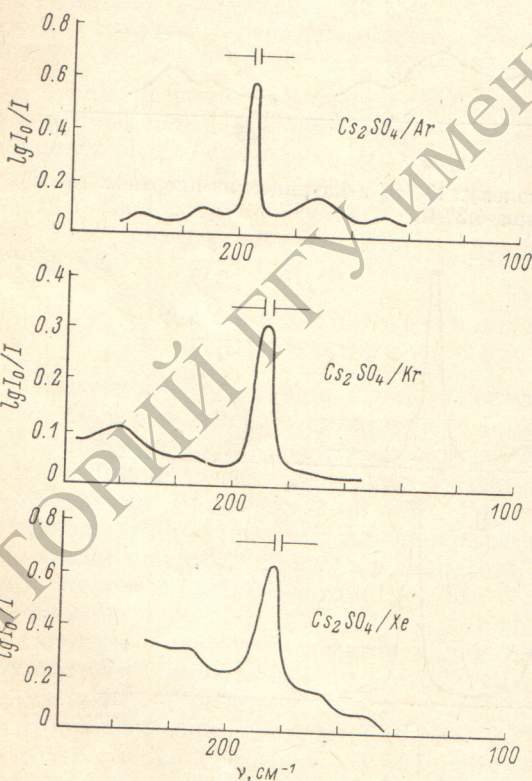
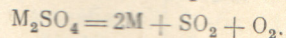


Рис. 3. Низкочастотные спектры молекул Cs_2SO_4 в матрицах из инертных газов при 4.2°K .

Подтверждением этого механизма являются полосы поглощения при $1350, 1150$ и 520 см^{-1} , относящиеся к частотам SO_2 в матрице [6], которые сопровождают инфракрасные спектры всех молекул M_2SO_4 .

Очень слабые полосы 380 и 433 см^{-1} (на рис. 1 не приведена) в спектрах Rb_2SO_4 и K_2SO_4 проявляются в отдельных экспериментах. Частоты этих

Таблица 2

Частоты полос поглощения в спектрах молекул Rb_2SO_4 в матрицах из Ar, Kr и Xe

Rb_2SO_4/Ar	Rb_2SO_4/Kr	Rb_2SO_4/Xe	Отнесение	Расчетные значения [1]
$\nu, \text{см}^{-1}$				$\nu, \text{см}^{-1}$
255	380		$\nu_6(RbO_2Rb)$	246.4
215	260			
	214	210	$\nu_{B_2}(Rb-O, Rb_2SO_4)$	
		195		

Таблица 3

Частоты полос поглощения в спектрах молекул Cs_2SO_4 в матрицах из Ar, Kr и Xe.

Cs_2SO_4/Ar	Cs_2SO_4/Kr	Cs_2SO_4/Xe	Отнесение	Расчетные значения [1]
$\nu, \text{см}^{-1}$				$\nu, \text{см}^{-1}$
236	240		$\nu_2(CsO_2)$	221.7
213	214	214		
196	190	186	$\nu_{B_2}(Cs-O, Cs_2SO_4)$	
170		165		
148		150		

полос совпадают с ν_5 в соединениях типа MO_2M , также полученных авторами работ [3, 4].

Происхождение остальных полос низкой интенсивности в спектрах молекул M_2SO_4 (рис. 1—3) остается неясным. Их относительная интенсивность увеличивается при повышении температуры испарения.

Обсуждение результатов

Рассмотрение низкочастотных спектров молекул M_2SO_4 , полученных в данной работе, показало, что их интерпретация успешно проводится в рамках конфигурации D_{2d} . Получено хорошее согласие (особенно если принять во внимание матричные сдвиги) экспериментальных и рассчитанных на основе ионной модели [1] значений частот ν_{B_2} для всех молекул M_2SO_4 и ν_{1E} для K_2SO_4 .

Таким образом, все полученные к настоящему времени результаты по исследованиям молекул сульфатов щелочных металлов различными методами: измерения дипольных моментов, газовая электронография (см. выводы [1]), матричная изоляция, находятся в соответствии с основными следствиями, вытекающими из ионной модели, описанной в первой части данного сообщения [1].

Поскольку выбранная ионная модель оказывается удовлетворительной для описания молекул M_2SO_4 , можно утверждать, что следующие результаты, полученные с ее помощью, являются достаточно обоснованными.

1. Частоты ν_{1E} в молекулах Rb_2SO_4 и Cs_2SO_4 , а также частоты ν_{2E} во всех молекулах M_2SO_4 , согласно расчету (табл. 3 в [1]), должны лежать ниже 30 см^{-1} . Экспериментально эти частоты не наблюдались, так как находятся за пределами рабочего спектрального диапазона спектрофотометра.

2. Исходя из специфики деформационных колебаний $M-O$ в конфигурации D_{2d} , следует ожидать сильного влияния матрицы на эти колебания, приводящего к сдвигам и расщеплению полос поглощения.

3. Расчет равновесных конфигураций молекул M_2SO_4 [1] показал возможность существования наряду с основным изомером симметрии D_{2d} энергетически менее выгодного изомера симметрии C_{2v} . Из рассчитанной разницы энергий двух изомеров ΔU можно грубо оценить их константу равновесия в газовой фазе. Константа равновесия для изомеров типа X и A определяется соотношением [7]

$$K = \frac{n_X}{n_A} = \frac{\prod_1^i \left(1 - \exp - \frac{h\nu_{i(X)}}{kT}\right)^{-1}}{\prod_1^i \left(1 - \exp - \frac{h\nu_{i(A)}}{kT}\right)^{-1}} \exp - \frac{\Delta U}{kT}.$$

Считая, что при переходе от одной конфигурации к другой, частоты группы SO_4^{2-} не меняются и полагая для низких частот $h\nu_{i(X)}/kT \ll 1$ и $h\nu_{i(A)}/kT \ll 1$, имеем: $K \approx \prod_1^6 \nu_{i(A)} / \prod_1^6 \nu_{i(X)} \exp(-\Delta U/kT)$. Приняв приближенно $\prod_1^6 \nu_{i(A)} / \prod_1^6 \nu_{i(X)} = 1$, оцениваем константу равновесия, как $K = n_{C_{2v}}/n_{D_{2d}} \approx \exp(-\Delta U/kT)$. В частности, для средних значений температур испарения в наших экспериментах можно ожидать

$$K_{K_2SO_4} (950^\circ C) \sim 0.03; K_{Rb_2SO_4} (900^\circ C) \sim 0.40; K_{Cs_2SO_4} (850^\circ C) \sim 0.15.$$

Присутствие в матрице изомеров симметрии C_{2v} из наших данных установить не удалось, поскольку колебательные частоты этих молекул в данной работе не оценивались. Был проведен ряд опытов при различных температурах испарения сульфатов. Однако приемлемый в условиях реального эксперимента диапазон изменений температур испарения оказался недостаточным, чтобы сделать определенные выводы о присутствии молекул симметрии C_{2v} в матрице.

Литература

- [1] А. А. Беляева, М. И. Дворкин, Л. Д. Щерба. Опт. и спектр., 38, 308, 1975.
- [2] А. А. Беляева, М. И. Дворкин, Л. Д. Щерба. Опт. и спектр., 31, 585, 1971.
- [3] L. Andrews. J. Chem. Phys., 54, 4935, 1971.
- [4] L. Andrews, J. T. Hwang, C. Trindle. J. Phys. Chem., 77, 1065, 1973.
- [5] P. J. Ficalora, O. M. Uy, D. W. Muenow, J. L. Margrave. J. Am. Ceram. Soc., 51, 577, 1968.
- [6] M. Allavena, R. Rusnik et al. J. Chem. Phys., 50, 3399, 1969.
- [7] Э. А. Мелвин-Хьюз. Физическая химия, М., кн. 2, 882, 1962.

Поступило в Редакцию 27 июля 1973 г.