

СИММЕТРИЯ АНИОНОВ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ И СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

В.И. Снежков, Н.В. Кривошеев, И.Н. Мощенко, Л.А. Солдатов

Обладая рядом свойств, присущим всем жидкостям, расплавленные соли имеют специфические особенности, обусловленные кулоновской природой связи между их структурными составляющими [1]. Колебательные спектры молекул расположены в ближней ИК- области. Однако частоты, соответствующие собственным колебаниям молекул, можно изучать и в видимой части спектра благодаря явлению комбинационного рассеяния света. Применение спектроскопических методов к исследованию расплавленных солей дает существенные дополнительные сведения о структуре ионных жидкостей и характере межчастичных взаимодействий в них [2]. Применение колебательной спектроскопии может ответить на такие вопросы, как связь точечной симметрии молекулярного иона и катионного окружения, т.е. влияния природы ближайших соседей на симметрию молекулярного иона и нахождения коррелятивных соотношений между спектроскопическими характеристиками соли с молекулярным ионом и ее физическими и химическими свойствами. Число внутренних степеней свободы определяют колебания молекулы, так как при движениях, им соответствующих, не смещается центр тяжести молекулы и не происходит ее вращения как целого. Многоатомные молекулы имеют не одно, а несколько нормальных колебаний и соответственно этому в их спектре наблюдается целый набор частот. При этом характер колебания молекул и число частот, наблюдаемых в спектре, существенно зависят не только от числа атомов (а следовательно, и числа степеней свободы), но и от симметрии равновесной конфигурации молекул [3]. Нормальные колебания многоатомных молекул различаются не только по частоте, но и по типу симметрии (симметричные и антисимметричные), а также на неполносимметричные и полносимметричные. Полносимметричные колебания (табл. 1) симметричны

относительно всех элементов симметрии молекулы и не бывают вырожденными. Кристаллографические представления дают четкое представление о сложных физических процессах [4]. С повышением симметрии равновесной конфигурации молекул возрастает степень вырождения колебаний. Это приводит к уменьшению наблюдаемых в спектре частот по сравнению с числом колебательных степеней свободы. Направленное изменение симметрии таких ионов, как нитрит - ион, нитрат - ион и перхлорат - ион под влиянием среды дает возможность управлять их окислительной способностью. В таблице 1 собраны данные по валентным колебаниям и симметрии анионов расплавленных солей.

Таблица 1. Валентные колебания и типы симметрии анионов

катион анион	Li ⁺ см ⁻¹	Na ⁺ см ⁻¹	K ⁺ см ⁻¹	Rb ⁺ см ⁻¹	Cs ⁺ см ⁻¹	связь	сим- метрия аниона
SCN ⁻	764	2076 745	2064 742	2058	2053 741	C – N C - S	D _{∞h}
NO ₂ ⁻	1346	1346	1324	1319	1315	N – O	C _{2h}
NO ₃ ⁻	1064	1055	1049			N – O	C _{3h}
ClO ₄ ⁻	956	941	934	934	933	Cl - O	T _d

Тиоцианат – ион (SCN⁻) относится к точечной группе низшей симметрии D_{∞h}, имеющей ось симметрии бесконечного порядка и плоскость симметрии, перпендикулярную к оси. Характеризуется тремя внутренними колебаниями: 2076 см⁻¹ – валентное колебание связи C- N; 745 см⁻¹ – валентное колебание связи C- S и дважды вырожденное деформационное колебание линейного аниона. Эти колебания активны в спектре комбинационного рассеяния света [5]. Взаимодействие аниона SCN⁻ с катионом металла в расплаве может произойти через атом серы или через атом азота, что приводит к отличию частот колебаний связей C- N и C- S, как более слабой.

В колебательной спектроскопии трехатомные молекулы типа NO_2^- имеют три нормальных колебания. Симметричное валентное колебание активно в инфракрасном спектре и спектре комбинационного рассеяния света. Ион NO_2^- сохраняется в растворах и расплавах, что подтверждается спектральными и рентгеноструктурными исследованиями, и относится к низшей категории симметрии, точечной группе C_{2v} , которая предполагает наличие оси симметрии второго порядка и плоскости отражения, содержащей главную ось [6]. Рентгеновские исследования нитрита натрия указывают на увеличение расстояния N – O нитрит – иона в высокотемпературной фазе и уменьшение угла O – N – O. Можно допустить, что в расплавленных нитритах анион NO_2^- деформирован сильнее, чем в кристаллах, и длины связей в нем больше. Расстояние N – O составляет 1,236 ангстрем и расстояние O – O 2,10 ангстрем / Анализ температурно-фазовых зависимостей колебательных спектров солей, содержащих молекулярные ионы, показал, что причины, обуславливающие изменение частот колебаний, могут быть разными. Джанз и Джеймс, рассматривая влияние катион – анионных взаимодействий на колебательный спектр, предположили, что возмущающее поле в расплаве обусловлено только катионным окружением и что распределение катионов вокруг любого аниона одинаково и напряженность поля у аниона можно считать пропорциональной ионному потенциалу катиона [7]. Всестороннее изучение нитрит – иона позволяет создавать нанокompозитные материалы для сенсоров диоксида азота [8].

Нитраты одновалентных металлов имеют низкую температуру плавления и сохраняют стабильное состояние в широком интервале температур. Точечная группа симметрии нитрат-иона зависит от симметрии окружающих его полей. При нарушении плоской структуры NO_3^- в результате межмолекулярного взаимодействия в расплаве можно ожидать понижение симметрии по схеме: $D_{3h} - C_{3v} - C_{2v} - C_s$. Для максимально симметричного свободного нитрат-иона характерны четыре колебания активных в спектрах

комбинационного рассеяния: полносимметричное валентное, неплюское деформационное, несимметричное валентное и плоское деформационное. Попытка связать значения частот полносимметричного валентного колебания нитрат-иона с физическими параметрами одновалентных нитратов делались неоднократно [1]. Температурно-фазовую зависимость частот колебаний можно объяснить в рамках модели, согласно которой причина частотного сдвига связана с изменением равновесных длин связей и ангармоничности соответствующих колебаний сложного иона в результате нарушения теплового баланса [9].

Перхлораты щелочных металлов существуют в ромбической и кубической модификациях, т.е. являются диморфными. В расплаве, благодаря сферической симметрии, перхлорат-ион находится в свободном вращении. Отношение к тетраэдрической системе предполагает следующие элементы симметрии: три взаимно перпендикулярные оси второго порядка, четыре оси симметрии третьего порядка и шесть плоскостей симметрии, проходящие через каждые две из четырех осей третьего порядка. В спектрах комбинационного рассеяния активны одно полно симметричное валентное колебание, одно дважды вырожденное колебание и два трижды вырожденных колебания [10]. Из таблицы 1 видно, что с увеличением симметрии иона уменьшаются значения частот валентных колебаний.

Литература

1. Укше В.А. Строение расплавленных солей [Текст]: Монография/ В.А.Укше. – М.: 1966. – 431 с.
2. Кольрауш К. Спектры комбинационного рассеяния [Текст]: Монография/К.Кольрауш. – М.:ИЛ. 1952. – 463 с.
3. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений [Текст]: Монография/К.Накамото. – М.:ИЛ. 1966. – 411 с.

4. Евсюкова М.А., Положенцев Д.Е., Солдатов А.В. Формирование икосаэдрической фазы в квазикристалле системы $Al - Cu - Fe$ [Электронный ресурс] // «Инженерный вестник Дона», 2010, № 4. – Режим доступа: <http://ivdon.ru/magazine/archive/n4y2010/25-30> (доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз. Рус.
5. Ахтырский В.Г., Присяжный В.Д., Баранов С.П. Спектры комбинационного рассеяния диагональных солевых пар систем $Na, K/NO_2, NO_3; Na, K/NO_3, SCN$ [Текст]// Укр. хим. ж., 1974. – № 40. – С.1208.
6. Rao C.N., Prakash B., Natarajan M. Crystal structure transformations in inorganic nitrites, nitrates and carbonates [text]// U.S. Dep. Commer. Nat. Bur. Stand. Ref., 1975. – V. 53.– No 1. – P. 150.
7. Jans G.J., James D.W. Vibrational Spectra of the Molten halides of Mercury. I. Mercury chloride, Mercury bromide, and Mercury chlorbromide [text]// J. Chem. Phys., 1963. – V. 38. No 4. – P. 902 – 904.
8. Надда М.З., Петров В.В., Шихабудинов А.М. Исследование свойств нанокompозитного материала для высокочувствительных сенсоров диоксида азота [Электронный ресурс]// «Инженерный вестник Дона», 2012, № 4+2. – Режим доступа: <http://ivdon.ru/magazine/archive/n4y2012/>(доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз. Рус.
9. Присяжный В.Д., Снежков В.И. Исследование обменных реакций в расплавах нитратов и перхлоратов щелочных металлов методом комбинационного рассеяния света [Текст]// Укр. хим. ж., 1981. – Т. 47. № 3. – С. 230 – 234.
10. Снежков В.И., Мощенко И.Н., Можаяев А.М. Спектры комбинационного рассеяния расплавленных нитритов и перхлоратов щелочных металлов и их смесей [Электронный ресурс] // «Наукoведение», 2012, № 4. – Режим доступа: <http://publ.naukovedenie.ru/magazine/archive/n4y2012/> (доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз. Рус.

