

УДК 546.137

**ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ УТОЧНЕНИЕ ПОЗИЦИЙ Н⁺ И D⁺
В СТРУКТУРЕ ОРТОРОМБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ Н₅O₂⁺ClO₄⁻ И D₅O₂⁺ClO₄⁻****А.И. Карелин, З.К. Никитина***Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

E-mail: karelin@icp.ac.ru

*Статья поступила 23 октября 2013 г.**С доработки — 5 сентября 2014 г.*

Методом ИК спектроскопии поглощения исследованы кристаллические образцы орторомбической фазы Н₅O₂⁺ClO₄⁻ (I) и D₅O₂⁺ClO₄⁻ (II). Исправлены неточности, допущенные в литературе при идентификации II. Показано, что типичным признаком кристаллизации I служит дублетное расщепление ν(OH) 3232 и 3340 см⁻¹, а типичным признаком кристаллизации II — аналогичное дублетное расщепление ν(OD) 2391 и 2484 см⁻¹. Чтобы установить происхождение дублета и выяснить характер его зависимости от концентрации изотопов водорода, исследовали специально приготовленные изотопически смешанные кристаллические образцы состава (Н_{1-x}D_x)₅O₂⁺ClO₄⁻ (III, x = 0,17—0,90). Наблюдения концентрационной зависимости дублетного расщепления легли в основу проверки качества существующих различных вариантов кристаллической структуры I. Согласно с экспериментом в опытах с образцами III достигается при выборе структурной модели катиона с позицией Н⁺ и D⁺ в центре сильной водородной связи (ВС) Н₂O...Н⁺...ОН₂ и D₂O...D⁺...OD₂. Не исключается также возможность симметричного статистического распределения Н⁺ и D⁺ между двумя минимумами потенциальной энергии. Результаты спектроскопического исследования согласуются с известными данными РСА, согласно которым кристаллы I имеют пространственную группу симметрии *Pnma*. Вместе с тем они расходятся с недавно опубликованными данными теоретического расчета кристаллической структуры I (*P2₁2₁2₁*), из которых следует, что Н⁺ заметно смещается из центра сильной ВС к атому кислорода одной из двух молекул воды.

Ключевые слова: хлорная кислота, ИК спектроскопия, кристаллические фазы.**ВВЕДЕНИЕ**

Пик интереса к структурным исследованиям кристаллогидратов хлорной кислоты и ряда других сильных кислот относится ко второй половине прошлого века. Тогда методом РСА определили структуру нескольких кристаллогидратов хлорной кислоты и среди них кристаллов Н₅O₂⁺ClO₄⁻ с точкой плавления -20,65 °С [1]. На завершающем этапе уточнения структуры выяснилось, что пространственные группы симметрии *Pnma* и *Pn2₁a* практически равновероятны: *R*-фактор имел значения 0,114 и 0,108 соответственно. Предпочтение было отдано центросимметричной группе, хотя именно у нее *R*-фактор выше. Если реализуется пространственная группа *Pnma*, то протон Н⁺ должен находиться в центре кристаллографической инверсии, а значит, в центре сильной водородной связи (ВС) Н₂O...Н⁺...ОН₂. Впрочем, в заключительной части работы [1] и в посвященном данным РСА разделе сборника [2] была сделана ремарка по поводу известных ограничений метода. Из нее следует, что с помощью дифракционного экспе-

римента нельзя определить, находится ли H^+ на элементе симметрии или по разные от него стороны, занимая две связанные статистически либо динамически позиции.

На основе данных РСА [1] были интерпретированы спектры ИК и КР $H_5O_2^+ClO_4^-$ и $D_5O_2^+ClO_4^-$ в [3—5]; колебания кристаллов анализировались при этом соответственно в рамках фактор-группы D_{2h} .

Спектры неупругого рассеяния нейтронов $H_5O_2^+ClO_4^-$ приводятся в работе [6]. Ее авторы также руководствовались данными [1] при отнесении колебательных частот $H_5O_2^+$.

Расчет кристаллической структуры $H_5O_2^+ClO_4^-$, проведенный методами молекулярной динамики и полного функционала плотности несколько лет назад, представлен в [7]. По расчету пространственная группа $Pnma$ отвечает седловой точке, а $P2_12_12_1$ — минимуму энергии. При переходе от седловой точки к минимальной происходит понижение симметрии $H_5O_2^+$, что сопровождается смещением H^+ из центра сильной ВС. Авторы вышеуказанной работы рассчитали также ИК спектры и спектры неупругого рассеяния $H_5O_2^+ClO_4^-$. Для сравнения они использовали спектры, опубликованные в [2, 6]. Работа [7] претендует на полную интерпретацию колебательных спектров $H_5O_2^+ClO_4^-$. Но, с нашей точки зрения, разница между теоретически рассчитанными и экспериментально найденными спектрами очень велика.

Колебательные спектры — весьма чувствительный метод регистрации понижения симметрии [8]. Учитывая существование разных точек зрения на структуру кристаллов $H_5O_2^+ClO_4^-$, мы проделали ряд опытов, направленных на выяснение симметрии $H_5O_2^+$ методом ИК спектроскопии. Данные, полученные в итоге, представлены ниже.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сведения о приготовлении растворов $HClO_4 \cdot 2H_2O$ и $DClO_4 \cdot 2D_2O$ с целью последующей кристаллизации $H_5O_2^+ClO_4^-$ и $D_5O_2^+ClO_4^-$ содержатся в [9]. Содержание тяжелого изотопа водорода в $DClO_4 \cdot 2D_2O$ отвечает 99 ат.% D. Вследствие гигроскопичности хлорной кислоты все операции с ее концентрированными растворами проводили в сухом боксе. Каплю приготовленного раствора сжимали между окошками из $AgCl$, которые затем обертывали по периметру натянутой полихлорвиниловой лентой. Образец извлекали из бокса и помещали в вакуумный ИК криостат с внешними окошками из KBr . Окошки из $AgCl$ с пленкой жидкой фазы были плотно прижаты с помощью стяжек и винтов к охлаждающему медному блоку. Во избежание реакции между материалом окошек и металлическим блоком вставляли изолирующую тонкую свинцовую прокладку.

Криостат с находящимся внутри образцом заполняли при комнатной температуре сухим азотом. Понизив температуру блока с образцом до $-60 \div -80$ °С, азот откачивали форвакуумным насосом через азотную ловушку, а затем в криостат заливали жидкий азот. Скорость охлаждения раствора и продуктов его кристаллизации варьировали в пределах от 4 до 50 град./мин. В отдельных случаях наблюдали стеклование жидкой фазы вместо выделения кристаллов. Чтобы вызвать кристаллизацию, стеклообразную пленку нагревали или выдерживали при фиксированной более высокой температуре некоторое время, после чего образец вновь охлаждали жидким азотом. Выделившиеся кристаллы $H_5O_2^+ClO_4^-$ и $D_5O_2^+ClO_4^-$ подвергали циклической термической обработке, повышая температуру до начала плавления и понижая до температуры, близкой к температуре кипения жидкого азота.

Рабочий спай термопары медь—константан был закреплен непосредственно на охлаждающем медном блоке. Вследствие градиента температур между охлаждающим блоком и хлоридом серебра, плохой теплопроводности хлорида серебра, а также облучения окошек ИК радиацией в кюветном отделении спектрофотометра минимальная температура исследуемых кристаллических образцов была выше температуры кипения жидкого азота почти на 40°.

Чтобы приготовить кристаллические образцы $(H_{1-x}D_x)_5O_2^+ClO_4^-$, растворы $HClO_4 \cdot 2H_2O$ и $DClO_4 \cdot 2D_2O$ смешивали в рассчитанной пропорции. Все дальнейшие операции с ними (охла-

ждение, кристаллизация, перекристаллизация, термическая обработка) не отличаются от перечисленных выше операций.

ИК спектры поглощения кристаллических пленок, охлажденных жидким азотом до $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$, регистрировали в диапазоне $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ на спектрофотометре UR-20 при спектральной ширине щели $3\text{--}6\text{ см}^{-1}$, скорость сканирования варьировали в пределах от 40 до $160\text{ см}^{-1}/\text{мин}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны ИК спектры поглощения кристаллических образцов $\text{H}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$. Можно заметить, что контуры полос несколько изменяются от образца к образцу. Наиболее очевидны изменения в области основных колебательных частот ν_1 и ν_4 аниона ClO_4^- . Колебание ν_1 запрещено правилами отбора в ИК спектре аниона точечной группы симметрии T_d , но запрет снимается вследствие понижения симметрии. По данным РСА [1], анион занимает частную позицию C_s . Слабый острый пик при 926 см^{-1} , относящийся к ν_1 (см. рис. 1, а) возникает на фоне широкой полосы, которая также отличается небольшой интенсивностью. В [3–5] содержится противоречивая информация о происхождении ее и других слабых широких полос, расположенных поблизости. Достаточно реалистичным представляется отнесение [6] частоты 832 см^{-1} (найденна методом спектроскопии неупругого рассеяния нейтронов) к маятниковому колебанию $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ группы H_2O и отнесение частоты 1080 см^{-1} (найденна методом ИКС) к веерному колебанию $\omega_{\text{H}_2\text{O}}$.

Частота колебания ν_1 ClO_4^- близка к частоте одного из указанных выше двух внутренних колебаний H_5O_2^+ . Кроме того, колебания ν_1 и $\omega_{\text{H}_2\text{O}}$ имеют общие неприводимые представления, вследствие чего создаются благоприятные условия для резонанса колебательных частот в элементарной ячейке. Слабое резонансное взаимодействие узкого колебательного уровня ν_1 с широким уровнем $\omega_{\text{H}_2\text{O}}$ наблюдается в спектре на рис. 1, а. Средней силы резонансное взаимодействие наблюдается в спектре на рис. 1, б. Сильный резонанс наблюдается в спектре на рис. 1, в. В первом случае на фоне широкой полосы (плечо 905 см^{-1}) возникает острый пик ν_1 при

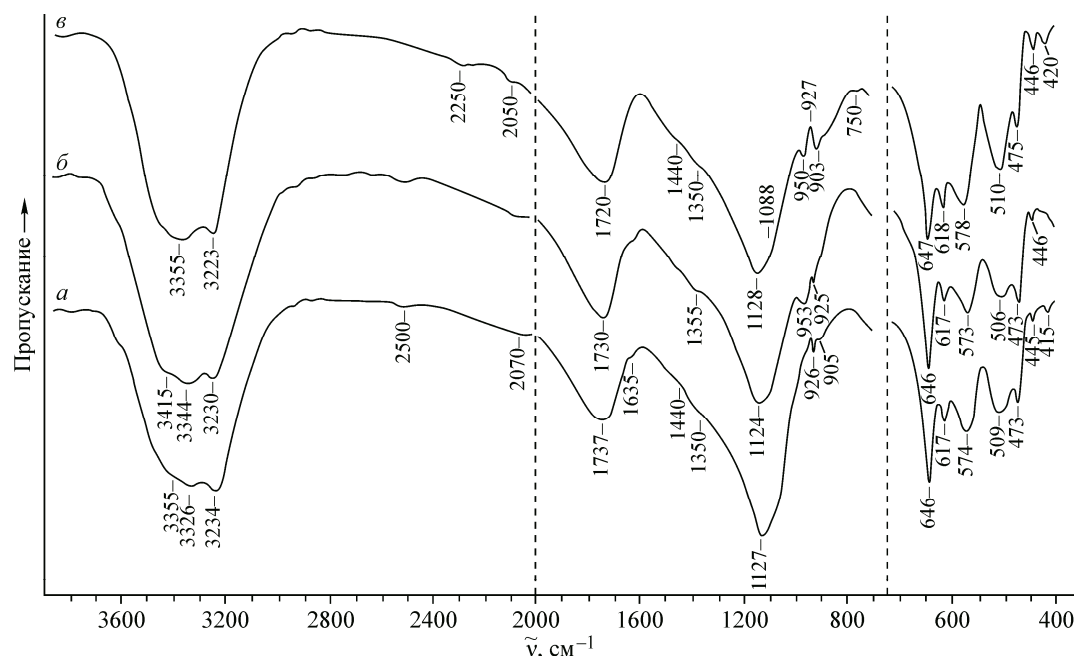


Рис. 1. ИК спектры поглощения кристаллических образцов $\text{H}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$: продукты кристаллизации жидкой фазы состава $\text{HClO}_4 \cdot 2,03\text{H}_2\text{O}$ (скорость охлаждения ≤ 10 град./мин) (а, б), продукт кристаллизации стеклообразной фазы состава $\text{HClO}_4 \cdot 2,03\text{H}_2\text{O}$ (в)

926 см^{-1} , о чем уже было сказано. Во втором случае искажается контур острого пика ν_1 при 925 см^{-1} , а максимум широкой полосы сдвигается в область 953 см^{-1} . В третьем случае острый пик ν_1 исчезает и на его месте возникает так называемое окно Эванса — точно при 927 см^{-1} . Резонансное расщепление широкой полосы приводит, кроме того, к появлению двух нешироких максимумов с частотами 903 и 950 см^{-1} , ни один из которых не может быть отнесен исключительно к ν_1 или же исключительно к $\omega_{\text{H}_2\text{O}}$. Мы объясняем различные проявления резонанса зависимостью колебательной частоты $\omega_{\text{H}_2\text{O}}$ от ориентационных эффектов, а те, в свою очередь, зависят от условий кристаллизации жидкого дигидрата хлорной кислоты на хлориде серебра. По условию резонанса невозмущенная частота колебания $\omega_{\text{H}_2\text{O}}$ равна $\sim 927 \text{ см}^{-1}$. Это значение выше на 95 см^{-1} значения, найденного для $\omega_{\text{H}_2\text{O}}$ в [6] методом спектроскопии неупругого рассеяния нейтронов.

Низкая симметрия аниона проявляется, кроме того, в некотором искажении контура интенсивной полосы трижды вырожденного валентного антисимметричного колебания $\text{ClO}_4^- \nu_3$. Максимум полосы находится при 1126 см^{-1} , плечо — при 1088 см^{-1} . Понижение симметрии, правда, не настолько велико, чтобы вызвать заметное расщепление ν_3 . Между тем полоса трижды вырожденных деформационных антисимметричных колебаний $\text{ClO}_4^- \nu_4$ под влиянием низкой симметрии аниона расщепляется — разрешается дублет 617 и 646 см^{-1} . По аналогичной причине снимается запрет и снимается вырождение дважды вырожденного деформационного колебания $\text{ClO}_4^- \nu_2$. Действительно, в ИК спектре $\text{H}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$ обнаруживаются слабые узкие полосы при 420 и 446 см^{-1} в области, характеристической для колебаний ν_2 . При точечной группе T_d свободного аниона ClO_4^- колебание это было бы запрещено по симметрии. Не исключено, впрочем, что полоса при 420 см^{-1} — всего лишь артефакт, а реальный пик ν_2 за счет понижения симметрии аниона приобретает среднюю интенсивность и находится при 474 см^{-1} (см. рис. 1).

В промежуточной между ν_4 и ν_2 области спектра обнаруживаются вдвое или втрое более широкие полосы при 508 и 576 см^{-1} , исчезающие при замещении изотопа Н на D (рис. 2), что дает основание для отнесения их к крутильным колебаниям молекул воды $\tau_{\text{H}_2\text{O}}$. Резонансные

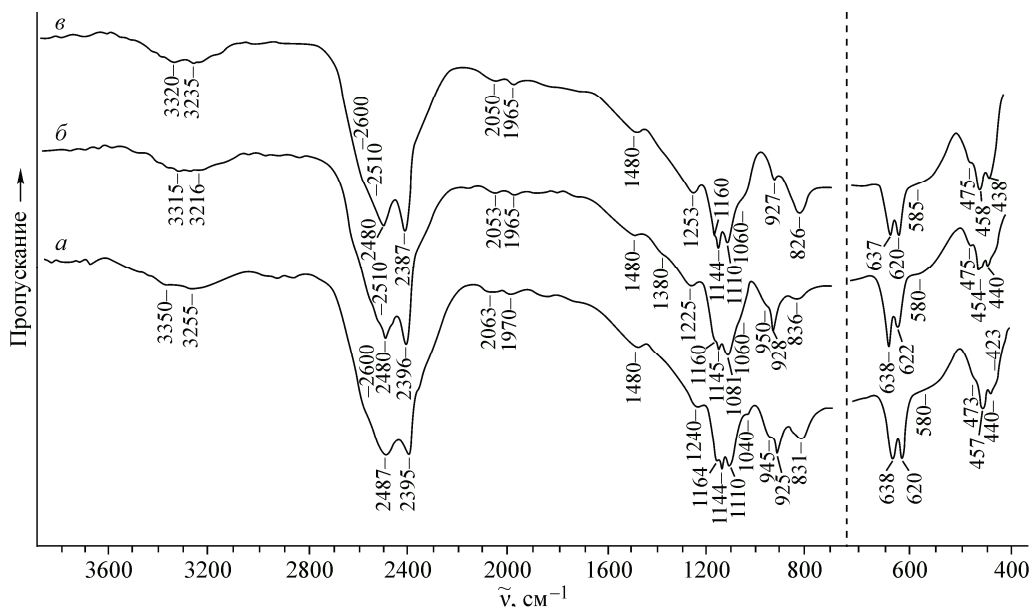


Рис. 2. ИК спектры поглощения кристаллических образцов $\text{D}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$: продукты кристаллизации жидкой фазы состава $\text{DClO}_4 \cdot 1,95\text{D}_2\text{O}$ (а, б и в). Продукт а закристаллизовался в процессе быстрого (50—60 град./мин) охлаждения при неудавшейся попытке стеклования жидкой фазы

взаимодействия $\tau_{\text{H}_2\text{O}}$ с ν_2 и ν_4 вызывают перемешивание форм колебаний. Как следствие, при замене H на D для ν_2 и ν_4 наблюдаются возмущения частоты и интенсивности поглощения.

Валентные и деформационные (ножничные) колебания молекул H_2O в составе катиона H_5O_2^+ приводят к появлению интенсивного дублета $\nu(\text{OH})$ с максимумами при $3232 \pm 2 \text{ см}^{-1}$, $3340 \pm 15 \text{ см}^{-1}$ и полосы $\delta(\text{HOH})$ средней интенсивности при $1729 \pm 9 \text{ см}^{-1}$. Дублет имеет плечо при 3420 см^{-1} , вероятно, принадлежащее обертому $2\delta(\text{HOH})$, усиленному резонансом Ферми с $\nu(\text{OH})$. Можно отметить, что у исследованных кристаллических образцов отсутствуют полосы в области частот $2100\text{—}2900 \text{ см}^{-1}$. Есть только фоновое поглощение, обусловленное крыльями очень широких полос, максимумы которых находятся далеко за указанными пределами, и имеющее рельеф от наложения очень слабых дискретных полос различных типов комбинационных колебаний. У наиболее широкой полосы максимум не разрешается, а только проявляется в виде плеча при 1350 см^{-1} на высокочастотном крыле интенсивной полосы $\text{ClO}_4^- \nu_3$. Неразрешенный максимум формируется, вероятно, вследствие взаимного наложения ряда широких полос. Каждая полоса связана с теми или иными колебательными переходами $\text{O}\dots\text{H}^+\dots\text{O}$: одна относится к валентному антисимметричному колебанию $\nu_{\text{as}}(\text{OH}^+\text{O})$, другая — к внеплоскостному колебанию $\gamma(\text{OH}^+\text{O})$, третья — к плоскостному колебанию $\delta(\text{OH}^+\text{O})$. Как вариант, третья полоса может быть смещена относительно первых двух в область более высоких частот (плечо при 1440 см^{-1} , см. рис. 1), что способствовало бы значительному перемешиванию форм колебаний $\delta(\text{OH}^+\text{O})$ и $\delta(\text{HOH})$. Низкочастотное крыло очень широкой полосы $\nu_{\text{as}}(\text{OH}^+\text{O})$, максимум которой находится, вероятно, около 1200 см^{-1} , искажается вследствие наложения менее широкой полосы с максимумом при $927\text{—}960 \text{ см}^{-1}$. Благодаря корреляции найденной частоты с частотой $\geq 1000 \text{ см}^{-1}$ симметричного деформационного колебания $\delta_s(\text{OH}_3^+)$ катиона в кристаллах $\text{H}_3\text{O}^+ \text{ClO}_4^-$ налагающаяся полоса может быть отнесена к веерному колебанию молекулы воды $\omega(\text{OH}_2)$. Полоса маятникового колебания молекулы воды $\rho(\text{OH}_2)$ не обнаруживается, вероятно, по причине случайного вырождения $\rho(\text{OH}_2)$ с $\omega(\text{OH}_2)$. Не исключено, что колебания $\rho(\text{OH}_2)$, $\nu_{\text{as}}(\text{OH}^+\text{O})$ и $\gamma(\text{OH}^+\text{O})$ перемешаны по форме.

ИК спектры поглощения кристаллических образцов $\text{D}_5\text{O}_2^+ \text{ClO}_4^-$ показаны на рис. 2. В спектре $\text{D}_5\text{O}_2^+ \text{ClO}_4^-$ все полосы сдвигаются в область низких частот, кроме принадлежащих аниону ClO_4^- . В частности, интенсивный дублет $\nu(\text{OD})$ обнаруживается при $2391 \pm 4 \text{ см}^{-1}$ и $2484 \pm 4 \text{ см}^{-1}$. Плечо при 2510 см^{-1} принадлежит обертому $2\delta(\text{DOD})$, усиленному резонансом Ферми. Вероятное происхождение плеча при 2600 см^{-1} — давидовское расщепление. На участке $1700\text{—}2100 \text{ см}^{-1}$ обнаруживается фоновое поглощение от крыльев полос, находящихся за его пределами, но отсутствуют дискретные полосы. Средней интенсивности полоса ножничных колебаний D_2O находится при $1239 \pm 14 \text{ см}^{-1}$. Слабая полоса при 1480 см^{-1} относится, вероятно, к ножничному колебанию изотопной примеси HOD , содержащейся в кристаллах $\text{D}_5\text{O}_2^+ \text{ClO}_4^-$. Дейтерирование способствует разрешению компонентов расщепления ν_3 — узкие максимумы наблюдаются при $1096 \pm 15 \text{ см}^{-1}$, $1144 \pm 1 \text{ см}^{-1}$, $1162 \pm 2 \text{ см}^{-1}$. Вследствие падения частоты $\omega_{\text{D}_2\text{O}}$ до $831 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ резонанс между $\omega_{\text{D}_2\text{O}}$ и ν_1 становится невозможным. Соответственно возникают благоприятные условия для разрешения острого пика, отвечающего фиксированной частоте 926 см^{-1} . Указанный пик разрешается во всех вариантах спектров, изображенных на рис. 2. Полоса с частотой $1000 \pm 50 \text{ см}^{-1}$ предположительно относится к $\delta(\text{OD}^+\text{O})$. В области $800 \pm 100 \text{ см}^{-1}$ находится максимум очень широкой (континуальной) полосы $\nu_{\text{as}}(\text{OD}^+\text{O})$. Полоса, принадлежащая колебаниям $\omega(\text{OD}_2)$ и $\rho(\text{OD}_2)$, обнаруживается при 831 см^{-1} . Найденная частота коррелирует с частотой 760 см^{-1} колебания $\delta_s(\text{OD}_3^+)$ катиона в кристаллах $\text{D}_3\text{O}^+ \text{ClO}_4^-$. Исследованные образцы $\text{D}_5\text{O}_2^+ \text{ClO}_4^-$ отнесены к орторомбической фазе на основании подобия спектральных контуров тем, что найдены у $\text{H}_5\text{O}_2^+ \text{ClO}_4^-$. Сказанное выше о вероятности перемешивания форм внутренних колебаний катиона H_5O_2^+ относится также к внутренним колебаниям D_5O_2^+ .

Типичным признаком кристаллизации орторомбической фазы $\text{H}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$ служит интенсивный дублет $\nu(\text{OH})$ при 3232, 3340 см^{-1} плюс средней интенсивности синглет $\delta(\text{HOH})$ при 1729 см^{-1} . Дублет и синглет разделяются интервалом частот, где отсутствуют или же имеют ничтожно малую интенсивность дискретные полосы поглощения. Типичным признаком кристаллизации орторомбической фазы $\text{D}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$ служит интенсивный дублет $\nu(\text{OD})$ при 2391, 2484 см^{-1} плюс средней интенсивности синглет при 1239 см^{-1} . Дублет и синглет разделяются интервалом частот, где отсутствуют или же имеют ничтожно малую интенсивность дискретные полосы поглощения.

При условии, что дейтерирование не влияет на кристаллическую структуру орторомбической фазы, значительного изменения физических свойств, казалось бы, ожидать не следует. Действительно, кристаллы $\text{H}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$ и $\text{D}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$ имеют близкие температуры плавления, о чем свидетельствуют измерения с помощью термпары. Вместе с тем такие кристаллы имеют разную термическую устойчивость. Можно сколь угодно долго циклически повышать температуру кристаллических образцов орторомбической фазы $\text{H}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$ до начала плавления и затем охлаждать жидким азотом, повторяя цикл нагревание—охлаждение, без риска изменения структуры. Термической обработкой нам ни разу не удалось вызвать фазовый переход у кристаллических пленок $\text{H}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$, несмотря на множество проделанных с этой целью опытов.

В процессе термической обработки орторомбической фазы $\text{D}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$ выделяется более устойчивая кристаллическая фаза, у которой ИК спектр поглощения резко отличается от исходного спектра [9]. Фазовый переход имеет необратимый характер. Следовательно, исходная фаза метастабильна. Указанное свойство (фазовое превращение) выглядит весьма контрастно на фоне кажущейся стабильности орторомбической фазы $\text{H}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$. Возникает противоречие между структурной аналогией, с одной стороны, и неодинаковой термической устойчивостью $\text{H}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$ и $\text{D}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$, с другой.

Противоречие может быть снято заключением о метастабильном состоянии орторомбической фазы $\text{H}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$. Однако если метастабильное состояние $\text{D}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$ подтверждается наблюдениями монотропного фазового перехода, то аналогичное состояние $\text{H}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$ маскируется неожиданно высокой термической устойчивостью. До некоторой степени наши представления согласуются с заключением [7] о том, что структура кристаллов $\text{H}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$ пространственной группы симметрии $Pnma$ не отвечает минимуму потенциальной энергии.

Элементарный способ стабилизации орторомбической фазы $\text{D}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$ сводится к частичному замещению D на H. Для достижения необходимого эффекта достаточно введения примеси легкого изотопа водорода в количестве ≥ 10 ат. % H. Соответствующий образец становится стабильным как $\text{H}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$, несмотря на избыточное содержание изотопа D [9]. Приготовление смешанных по изотопному составу кристаллических образцов орторомбической фазы $(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$ ($x < 0,9$) поэтому не требует соблюдения тех или иных предосторожностей (или же особых условий термического воздействия) с целью предотвращения монотропного перехода. Наличие общей кристаллической фазы подтверждается непрерывным изменением контуров полос с концентрацией H/D.

То, как меняются с концентрацией изотопов контуры полос в случае резонансных взаимодействий $\omega(\text{OH}_2)$ с ν_1 , а также $\tau(\text{OH}_2)$ с ν_2 и ν_4 , показывает рис. 3. Наибольший интерес с точки зрения структурной информации представляют результаты исследования концентрационной зависимости спектральных контуров $\nu(\text{OH})$ и $\nu(\text{OD})$, представленные на рис. 4. Примечательно, что при любом сколь угодно большом изотопном разбавлении H/D дублет не преобразуется у орторомбической фазы в синглет. С увеличением концентрации D уменьшается ширина максимумов дублета $\nu(\text{OH})$, а с увеличением концентрации H соответственно уменьшается ширина максимумов дублета $\nu(\text{OD})$. Минимальное значение полуширины у этих максимумов в первом случае равно $\sim 80 \text{ см}^{-1}$, а во втором — 30 см^{-1} . Сближение максимумов под влиянием изотопного

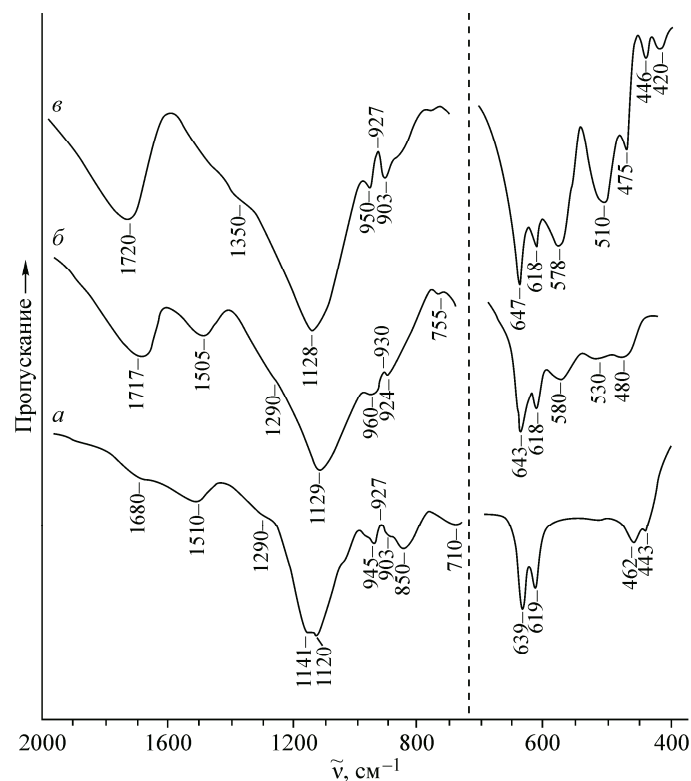


Рис. 3. Зависимость контуров полос $\delta(\text{HOH})$, $\omega(\text{OH}_2)$ и $\tau(\text{OH}_2)$ катиона, а также контуров полос ν_3 , ν_1 и ν_4 аниона от концентрации изотопов водорода, установленная при изучении ИК спектров поглощения кристаллических образцов $(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$: $x = 0,87$ (а), $0,17$ (б), 0 (в)

разбавления незначительно. Минимальные значения $\Delta\nu$ расстояний между ними равны $70\text{--}80\text{ см}^{-1}$ у $\nu(\text{OH})$ при изоляции HD_4O_2^+ в изотопной матрице $\text{D}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$ и 56 см^{-1} у $\nu(\text{OD})$ при изоляции DH_4O_2^+ в изотопной матрице $\text{H}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$. Частичное дейтерирование $\text{H}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$ на форме и ширине контура полосы ножничного колебания $\delta(\text{HOH})$ с максимумом при 1720 см^{-1} , а также на форме и ширине контура полосы аналогичного колебания $\delta(\text{HOD})$ с максимумом при $1480\text{--}1505\text{ см}^{-1}$ отражается сравнительно в небольшой степени. Одновременно контуры полос $\tau(\text{OH}_2)$ не только не становятся более узкими, но, в отличие от контуров $\nu(\text{OH})$, даже расширяются (см. рис. 3, а—в). Определение характера зависимости спектральных контуров от концентрации H/D позволяет оценить качество всевозможных вариантов кристаллической структуры $\text{H}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$.

Число таких вариантов, по литературным данным, равно трем. Первый вариант характеризуется пространственной группой симметрии $Pnma$, второй — $Pn2_1a$, третий — $P2_12_12_1$. В первом варианте катион H_5O_2^+ обладает позиционной симметрией C_i , во втором и третьем вариантах симметрия понижается до C_1 .

Специфика модели C_i состоит в сочетании кристаллографической эквивалентности молекул воды (H^+ находится в центре сильной ВС) с нарушением локальной симметрии каждой молекулы неравноценными ($R_{\text{O}\dots\text{O}} = 2,78$ и $2,79\text{ \AA}$) ВС с анионами [1]. Разница в межатомных расстояниях $\text{O}\dots\text{O}$, на первый взгляд, невелика, но ее достаточно для возмущения локальной симметрии молекулы H_2O . Как следствие, ослабляется кинематическое взаимодействие связей OH . Свидетельством заметного возмущения локальной симметрии молекулы является тот очевидный факт, что при высокой степени изотопного разбавления H—D кристаллов ни дублет $\nu(\text{OH})$, ни дублет $\nu(\text{OD})$ не трансформируется в синглет.

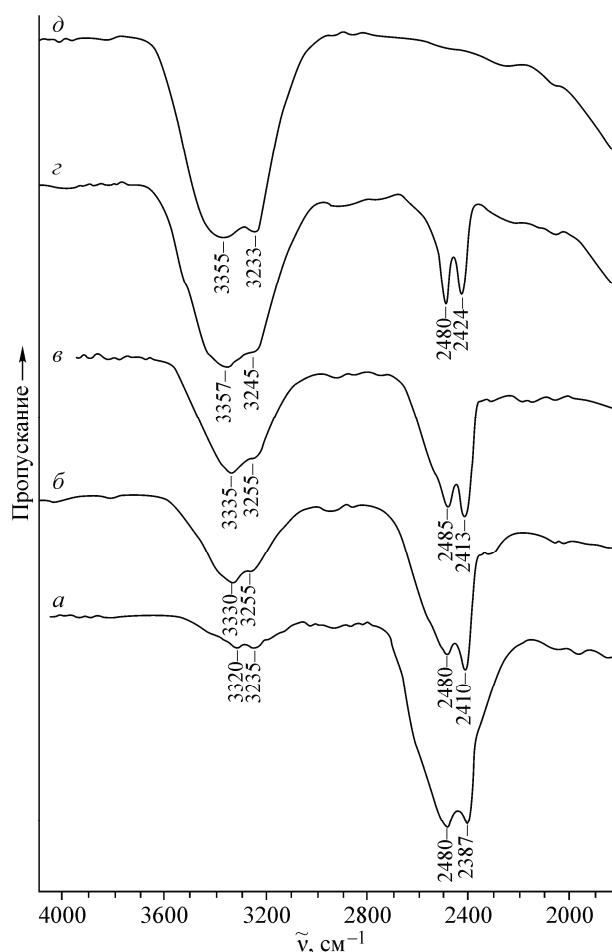


Рис. 4. Зависимость контуров полос $\nu(\text{OH})$ и $\nu(\text{OD})$ катиона от концентрации изотопов водорода, установленная при изучении ИК спектров поглощения кристаллических образцов $(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$: $x = 0,99$ (а), $0,89$ (б), $0,67$ (в), $0,17$ (г), 0 (д)

При C_i локализация H^+ у кислородного атома одной из двух молекул воды сочетается с нарушением локальной симметрии каждой молекулы неэквивалентными ВС с анионами. Для катиона HD_4O_2^+ (или же DH_4O_2^+), если только он изолирован в изотопной матрице, число максимумов валентных колебаний ожидается разным в зависимости от симметрии: два максимума при C_i и четыре при C_1 . Реально обнаруживается дублет для HD_4O_2^+ и для DH_4O_2^+ , что дает основания исключить из рассмотрения второй и третий варианты. Вывод: данным ИК спектроскопии адекватна модель РСА катиона H_5O_2^+ симметрии C_i , но только не C_1 .

Нижеследующий пример, заимствованный из теоретической работы, наглядно показывает, насколько большим может оказаться понижение симметрии катиона в случае C_1 . По расчету [7], H^+ соединяется короткой связью $1,161 \text{ \AA}$ с атомом О одной молекулы воды и более длинной связью $1,265 \text{ \AA}$ с атомом О другой, к тому же обе молекулы образуют с ClO_4^- неравноценные ВС; сближение H^+ с H_2O приводит к сокращению расстояний $R_{\text{O}\dots\text{O}}$ у этих ВС до $2,724$ и $2,755 \text{ \AA}$, а удаление от другой молекулы H_2O — соответственно к их удлинению до $2,776$ и $2,781 \text{ \AA}$.

Исходя из эмпирической кривой $\nu(\text{OH}) \sim f(R_{\text{O}\dots\text{O}})$ [10] находим, что первая пара указанных выше расстояний $R_{\text{O}\dots\text{O}}$ отвечает частотам 3260 и 3350 cm^{-1} , а вторая пара отвечает частотам 3370 и 3375 cm^{-1} . Исходя из эмпирической кривой $\nu(\text{OD}) \sim f(R_{\text{O}\dots\text{O}})$ [11] находим, что первая

пара указанных выше расстояний $R_{O...O}$ отвечает частотам 2370 и 2420 см^{-1} , а вторая пара — частотам 2430 и 2450 см^{-1} . Учитывая весьма приблизительный характер подобных оценок, случайное вырождение очень близких частот 3370 и 3375 см^{-1} , равно как 2420 и 2430 см^{-1} , вполне вероятно. Тогда в итоге получается не теоретически возможный квартет, а только триплет. Так или иначе, ни квартетное, ни триплетное расщепление не подтверждается спектроскопическими опытами с ионами HD_4O_2^+ и DH_4O_2^+ , изолированными в изотопной матрице.

В соответствии с экспериментальными данными спектроскопический тест с применением изотопически смешанных кристаллов подтверждает симметрию C_i и не подтверждает симметрию C_1 . Чисто формально подтверждается, правда, также симметрия C_s . Вариант C_s получается из C_1 , если оставить условие кристаллографической неэквивалентности молекул H_2O в силе, но считать обе ВС с ClO_4^- каждой молекулы эквивалентными. Для C_s должен наблюдаться дублет при матричном изотопном разбавлении кристаллов, хотя уже совсем по другой причине, нежели для C_i . С другой стороны, у чистых по изотопному составу кристаллов $\text{H}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$ имелся бы квартет при симметрии C_s . В зависимости от условий при матричной изоляции может возникнуть триплет, а не дублет, и у чистых кристаллов — квинтет. Неоднозначность объясняется тем, что величина смещения максимума валентного колебания $\text{O—H}^+ \dots \text{O}$ относительно максимума колебания $\text{HO—H} \dots \text{ClO}_4^-$ молекулы H_2O , находящегося в более тесном контакте с H^+ , заранее не известна. Если смещение велико, то для исходных кристаллов ожидается квартет, а для кристаллов с изотопной примесью — дублет. Квартет вероятен потому, что при условии образования каждой молекулой H_2O эквивалентных ВС ее осцилляторы OH перестают быть независимыми, и тогда возникает обычное в таких случаях дублетное расщепление, когда один максимум относится к валентному симметричному $\nu_s(\text{OH}_2)$, а второй — к антисимметричному $\nu_{as}(\text{OH}_2)$ типам валентных колебаний. В условиях матричной изоляции HD_4O_2^+ дублет должен преобразоваться в синглет $\nu(\text{OH})$. Так как молекулы по условию неэквивалентны, случайное вырождение принадлежащих каждой из них синглетных частот $\nu(\text{OH})$ представляется маловероятным, а в итоге получается дублет. Если же смещение максимума мало, то для исходных кристаллов ожидается квинтет, а для кристаллов с изотопной примесью — триплет. При всестороннем анализе спектров смешанных по изотопному составу кристаллов, а также исходных образцов вариант C_s входит в противоречие с экспериментальными данными и поэтому должен быть отвергнут наряду с C_1 . Модель C_i , следовательно, безальтернативна.

Условию матричной изоляции катиона HD_4O_2^+ в изотопной матрице $\text{D}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$ отвечают частоты колебаний $\nu(\text{OH})$ 3235 и 3320 см^{-1} . Условию матричной изоляции катиона DH_4O_2^+ в изотопной матрице $\text{H}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$ отвечают частоты колебаний $\nu(\text{OD})$ 2424 и 2480 см^{-1} . Найденные значения использовались для полуколичественной оценки расстояния $R_{O...O}$. Нижеследующие данные показывают, что структурные параметры довольно плохо воспроизводятся на основе эмпирической кривой $\nu(\text{OH}) \sim f(R_{O...O})$, предложенной в [10]. Степень соответствия в данном случае улучшается на основе эмпирической кривой $\nu(\text{OD}) \sim f(R_{O...O})$ [11]:

$\nu(\text{OH}), \text{см}^{-1}$	$R_{O...O}, \text{Å}$	$\nu(\text{OD}), \text{см}^{-1}$	$R_{O...O}, \text{Å}$	$R_{O...O}, \text{Å}$ [11]
3320	2,75	2480	2,80	2,79
3235	2,68	2424	2,76	2,78

Разумеется, не следует рассчитывать на высокую точность такого рода оценок. И все же, судя по этим результатам, вариант C_i не входит в противоречие с данными РСА.

Тема изоляции HD_4O_2^+ и DH_4O_2^+ в изотопной матрице метастабильной орторомбической фазы $\text{D}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$ представляет интерес с точки зрения спектроскопической оценки позиции, занимаемой H^+ и D^+ . Как было показано выше, изотопное разбавление кристаллических образцов $\text{H}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$ и $\text{D}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$ сопровождается некоторым сужением контуров каждого максимума, относящегося к дублету $\nu(\text{OH})$ и соответственно к дублету $\nu(\text{OD})$, но ни один из максимумов достаточно узким в итоге не становится. Плохое разрешение максимумов при 3235

Колебательные частоты положительных и отрицательных ионов, найденные при изучении ИК спектров поглощения кристаллических образцов $\text{H}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$ и $\text{D}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$ орторомбической фазы (см^{-1})

$\text{H}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$	$\text{D}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$	Отнесение
	~2600 пл.	
3420 пл.	2510 пл.	$2\delta(\text{HOH})$ и $2\delta(\text{DOD})$
3340	2484	$\nu(\text{OH})$ и $\nu(\text{OD})$
3232	2391	$\nu(\text{OH})$ и $\nu(\text{OD})$
	1480сл.	$\delta(\text{HOD})$ HD_4O_2^+
1729	1239	$\delta(\text{HOH})$ и $\delta(\text{DOD})$
1440	1060	$\delta(\text{OH}^+\text{O})$ и $\delta(\text{OD}^+\text{O})$
1350	950	$\gamma(\text{OH}^+\text{O})$ и $\gamma(\text{OD}^+\text{O})$
~1200 ш.п.	~800 ш.п.	$\nu_{\text{as}}(\text{OH}^+\text{O})$ и $\nu_{\text{as}}(\text{OD}^+\text{O})$
1126, 1088пл	1162, 1144, 1096	$\nu_3\text{ClO}_4^-$
927	927	$\nu_1\text{ClO}_4^-$
927—960	831	$\omega, \rho(\text{OH}_2)$ и $\omega, \rho(\text{OD}_2)$
617, 646	621, 638	$\nu_4\text{ClO}_4^-$
	580 пл., ш.п.	$\sigma(\text{OD}^+\text{O})$ (?)
575	456	$\tau(\text{OH}_2)$ и $\tau(\text{OD}_2)$
508	<400	$\tau(\text{OH}_2)$ и $\tau(\text{OD}_2)$
474	474	$\nu_2\text{ClO}_4^-$
445 о.сл.	440	$\nu_2\text{ClO}_4^-$ (?)
420 о.сл	420	$\sigma(\text{OH}^+\text{O})$ и $\sigma(\text{OD}^+\text{O})$ (?)

Примечания. В таблице используются следующие обозначения: пл. — плечо, ш.п. — широкая полоса, сл. — слабая полоса, о.сл. — очень слабая полоса. В спектрах кристаллических образцов $\text{H}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$ наблюдаются очень слабые полосы поглощения при 2060 ($\nu_1 + \nu_3\text{ClO}_4^-$), 2250 ($2\nu_3\text{ClO}_4^-$) и $\geq 2500 \text{ см}^{-1}$ ($\nu_{\text{as}}(\text{OH}^+\text{O}) + \gamma(\text{OH}^+\text{O})$?). В спектрах кристаллических образцов $\text{D}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$ наблюдаются сходные очень слабые полосы поглощения при 1968 ($\nu_3\text{ClO}_4^- + \omega(\text{OD}_2)$?) и 2057 ($\nu_1 + \nu_3\text{ClO}_4^-$) см^{-1} .

и 3320 см^{-1} мешает точному определению их полуширины $\nu_{1/2}$. Оценочно $\nu_{1/2} \geq 80 \text{ см}^{-1}$. Узкими они становятся, только если изотопной матрицей служит стабильная кристаллическая фаза $\text{D}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$: 3363 см^{-1} ($\nu_{1/2} = 21 \text{ см}^{-1}$) и 3404 см^{-1} ($\nu_{1/2} = 17 \text{ см}^{-1}$) [9]. Достаточно очевидный факт отсутствия узких максимумов находится в некотором конфликте с другим не менее очевидным фактом спектральной неразличимости молекул воды. Первый может рассматриваться как указание на возмущения позиции H^+ , второй — как указание кристаллографической эквивалентности молекул H_2O , зафиксированных протоном. Условие случайных возмущений позиции протона, вообще говоря, несовместимо с условием эквивалентности молекул. Причины возмущений могут быть внешними и внутренними. Дефекты кристаллической структуры относятся, например, к внешним факторам. Статистическое распределение H^+ между позициями, расположенными с двух сторон от центра инверсии, относится к внутренним факторам. Обозначенная здесь проблема точного определения позиции H^+ была сформулирована ранее в работе [1], посвященной исследованию $\text{H}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$ методом РСА. Внутренние факторы представляются более вероятными с точки зрения наличия достаточно узких дискретных полос крутильных колебаний молекул воды $\tau(\text{OH}_2)$ при 508 и 575 см^{-1} и $\tau(\text{OD}_2)$ при 456 см^{-1} (см. рис. 1 и 2, и таблицу).

Дискретные полосы свидетельствуют об ориентационной упорядоченности этих молекул в согласии с данными РСА, иначе контуры были бы в значительной степени размыты. Примечательно, что частичное дейтерирование $\text{H}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$ приводит к размыванию контуров и даже к возникновению континуального поглощения в области частот $\tau(\text{OH}_2)$ (см. рис. 3, а, б). Это явление объясняется случайной взаимной ориентацией диполей OH_2 и ОНД в элементарной ячейке кристаллов.

Многие детали, которые обнаруживаются в ИК спектрах поглощения орторомбической фазы $\text{H}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$ (см. рис. 1), известны из литературных данных [3—5]. Наиболее близок к литературным данным наш вариант спектров, показанный на рис. 1, в. Материал подложки, будь то кремний или же хлорид серебра, не отражается на характере спектра. Однако, в [3] и [4] приводятся совершенно разные спектры вещества $\text{D}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$. Подобия спектров $\text{D}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$ и $\text{H}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$ также не прослеживается ни в одном случае: вероятны структурные различия. Все это делает крайне сомнительной принадлежность исследованных нашими предшественниками дейтерированных образцов орторомбической фазе. В [5] ИК спектры $\text{D}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$ не показаны — приводятся только частоты колебаний. По нашим представлениям, причина несовпадений объясняется тем, что образцы $\text{D}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$ со степенью обогащения >95 ат.% D отличаются склонностью к полиморфизму. Кристаллические образцы $\text{H}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$, напротив, не проявляют такой склонности [9]. Так как структуры по отношению к изотопозамещению не инвариантны, то результаты фактор-группового анализа колебаний кристаллов $\text{H}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$ и $\text{D}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$, опубликованные в [3, 4], имеют характер скорее символический, чем доказательный. То, что исследованные в нашей работе кристаллические образцы $\text{H}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$ и $\text{D}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$ являются изоструктурными, подтверждается подобием спектров, представленных на рис. 1 и 2.

Интерпретация [6] ИК спектров поглощения и спектров неупругого рассеяния нейтронов $\text{H}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$ наиболее объективна по сравнению с остальными. Хотя и она не свободна от ошибок — таких, например, как отнесение максимумов дублета $\nu(\text{OH})$ 3220, 3350 (± 10 cm^{-1}) к симметричному $\nu_s(\text{H}_2\text{O})$ и антисимметричному $\nu_{as}(\text{H}_2\text{O})$ валентным колебаниям. В действительности этот дублет имеет иное происхождение, о чем свидетельствуют наши данные.

Интерпретация [7] ИК спектров поглощения и спектров неупругого рассеяния нейтронов $\text{H}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$ на основе теоретически рассчитанного варианта пространственной группы $P2_12_12_1$ представляется нам неверной в принципе. У таких кристаллов должен отсутствовать центр инверсии, и в составе катиона H_5O_2^+ должны находиться кристаллографически неэквивалентные молекулы воды. При этом каждая молекула приобретает низкую локальную симметрию под влиянием ее неравноценных ВС с ClO_4^- . Авторы теоретического исследования пришли к выводу о том, что рассчитанные ими спектры хорошо согласуются с экспериментом, но не учли, что реальные спектры свидетельствуют о гораздо более высокой симметрии катиона H_5O_2^+ , чем та, которую они предсказали. Действительно, построенная на модельном расчете информация о неэквивалентности молекул воды легко опровергается благодаря проделанному спектроскопическому исследованию изотопически смешанных кристаллических образцов.

Если $Pnma$ — пространственная группа симметрии кристаллов в седловой точке, следовательно, по нашим представлениям, орторомбическая фаза $\text{H}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$ метастабильна. Хотя авторы теоретического исследования сами, по-видимому, так не считали. Иначе бы не прибегли к сравнению вычисленных для $P2_12_12_1$ спектров со спектрами фактически метастабильной фазы. По расчету минимальная точка функции потенциальной энергии лежит всего на 20 cm^{-1} ниже седловой точки. В очень малой разности энергий можно видеть причину необычно высокой термической устойчивости метастабильной фазы. Стабильной по расчету является фаза $P2_12_12_1$, где H^+ смещается ближе к одной из двух связанных молекул воды, согласно схеме $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}^+ \text{—} \text{OH}_2$. Отметим, что в чем-то аналогичное смещение D^+ мы наблюдали в [9] по ИК спектру поглощения, инициируя посредством термической обработки переход орторомбической метастабильной фазы $\text{D}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$ в стабильную фазу. На этом аналогия, впрочем, и закан-

чивается, так как характер реального спектра стабильной фазы $D_5O_2^+ClO_4^-$ радикально отличается от характера спектра $H_5O_2^+ClO_4^-$, предсказанного теоретически. У стабильной фазы нет характерной для метастабильной фазы континуальной полосы $\nu_{as}(OD^+O)$ при 800 см^{-1} . Вместо нее появляется широкая, но не континуальная, интенсивная полоса валентных OD колебаний фрагмента $D^+—OD_2$ с максимумом при 1980 см^{-1} , подобная полосе валентных колебаний катиона D_3O^+ . Расчет по правилу произведений дает значение 2860 см^{-1} частоты валентных OH колебаний фрагмента $H^+—OH_2$ для несимметричного катиона $H_2O\dots H^+—OH_2$, который является изоструктурным аналогом реально существующего несимметричного катиона $D_2O\dots D^+—OD_2$. Полоса при 2860 см^{-1} возникает благодаря удлинению расстояния между кислородными атомами молекул воды до $\sim 2,54\text{ \AA}$. Такой результат расходится с предсказанным авторами работы [7]. По их расчету это расстояние равно $2,426\text{ \AA}$, частота валентного "антисимметричного" колебания $BC\ O\dots H^+—O$ уменьшается соответственно до $1200\pm 200\text{ см}^{-1}$.

В таблице уточнено отнесение колебательных частот для $H_5O_2^+ClO_4^-$ и $D_5O_2^+ClO_4^-$. В тексте и в таблице используются обозначения колебаний $H_5O_2^+$, аналогичные тем, которые были ранее приняты в [6].

ВЫВОДЫ

Характерные детали ИК спектров изотопически смешанных кристаллических образцов орторомбической фазы $H_5O_2^+ClO_4^-$ и $D_5O_2^+ClO_4^-$ свидетельствуют о том, что протон находится на равном расстоянии от кислородных атомов двух прочно связанных им кристаллографически эквивалентных молекул воды, каждая из которых имеет с кислородными атомами ClO_4^- слабые неравноценные ВС. Тот факт, что в условиях низких температур существенного сужения контуров полос $\nu(OH)$ и $\nu(OD)$ молекул воды под влиянием изотопного разбавления $H—D$ не происходит, указывает на возможность статистического распределения протона между двумя минимумами потенциальной энергии. Результаты работы находятся в согласии с опубликованными структурными данными для $H_5O_2^+ClO_4^-$.

Теоретически рассчитанная несколько лет назад альтернативная модель кристаллической структуры $H_5O_2^+ClO_4^-$, из которой следует, в частности, что симметрия сильной ВС нарушается вследствие сближения протона с одной из двух молекул воды, данными ИК спектроскопии не подтверждается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Olovsson I.* // J. Chem. Phys. – 1968. – **49**, N 3. – P. 1063 – 1067.
2. *Lundgren J.-O., Olovsson I.* The Hydrated Proton in Solids. In: The Hydrogen Bond. Recent developments in theory and experiments / Eds. P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy. – Amsterdam, New York, Oxford: North Holland Publ. Co, 1976. – **2**. – P. 471 – 522.
3. *Pavia A.C., Giguere P.A.* // J. Chem. Phys. – 1970. – **52**, N 7. – P. 3551 – 3554.
4. *Chemouni E., Fournier M., Roziere J., Potier J.* // J. Chim. Phys. et Phys.-Chim. Biol. – 1970. – **67**, N 3. – P. 517 – 521.
5. *Thi M.P., Herzog-Chance M.-H., Potier A., Potier J.* // J. Raman Spectrosc. – 1982. – **12**, N 3. – P. 238 – 243.
6. *Jones D.J., Roziere J., Penfold J., Tomkinson J.* // J. Mol. Struct. – 1989. – **195**. – P. 283 – 291.
7. *Vener M.V., Sauer J.* // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2005. – **7**. – P. 258 – 263.
8. Пуле А., Матье Ж.-П. Колебательные спектры и симметрия кристаллов. – М.: Мир, 1973.
9. Карелин А.И., Никитина З.К. // Журн. неорган. химии. – 2006. – **51**, № 11. – С. 1916 – 1922.
10. *Novak A.* Hydrogen Bonding in Solids. Correlation of Spectroscopic and Crystallographic Data. In: Structure and Bonding, 1974. – **18**. – P. 177 – 216.
11. *Ефимов Ю.Я.* // Изв. РАН. Сер. хим. – 2003. – № 1. – С. 249 – 252.