

КВАНТОВОХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОСТОРОВОЇ БУДОВИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОЧАСТИНОК ГІДРОКСИДУ КАЛІЮ

А.Г. Гребенюк

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,
вул. Олега Мудрака, 17, Київ, 03164, Україна,
e-пошта: grebenyuk_ag@ukr.net

Гідроксиди лужних металів утворюють шаруваті кристали, будова яких поступово ускладнюється із зростанням радіуса катіонів металів. У роботі виконано систематичний квантовохімічний аналіз просторової будови та енергетичних характеристик, а також коливальних спектрів та термодинамічних параметрів молекулярних моделей гідроксиду калію, які складаються з 2 – 20 формульних одиниць. Будова і властивості розглянутих молекулярних моделей гідроксиду калію вивчалися методом теорії збурень Меллера – Плессета другого порядку з валентно-розщепленим базисним набором 6-31G(d,p) із використанням програмного комплексу PC GAMESS. У молекулі гідроксиду калію теоретичні міжатомні відстані становлять відповідно K–O 2.2212 Å, O–H 0.9626 Å. При утворенні димера та тетрамера відповідні величини поступово збільшуються. Міжатомні відстані K–O в межах одного двошарового блоку молекулярних моделей варіюють від 2.62 до 2.96 Å, а між блоками – 3.15 Å. В кристалах гідроксиду калію двошарові блоки об'єднуються між собою зигзагоподібними водневими зв'язками завдовжки 3.35 Å. Молекулярні моделі відтворюють такі зв'язки. В ІЧ-спектрі молекули КОН є 3 смуги, які відповідають валентним коливанням O–H (3610), K–O (408 cm^{-1}) та деформаційному коливанню K–O–H (300 cm^{-1}). Розрахунок дає відповідно 3806, 494 та 372 cm^{-1} . Розраховані ІЧ-спектри молекулярних моделей з міжблоковими водневими зв'язками свідчать про наявність смуг поглинання у різних діапазонах: близько 3800 – 3900 (валентні коливання OH-груп), у діапазоні 400 – 800 cm^{-1} (деформаційні коливання OH-груп). Енергія когезії гідроксиду калію становить 194.4 кДж/моль. Розрахунки цієї величини для кластерів дають її значення в межах 178.5 – 217.2 кДж/моль. Аналіз розрахованих геометричних та енергетичних характеристик розглянутих моделей вказує на їхню стабільність та близькість до експериментальних. Ці моделі можуть бути використані при вивченні різноманітних процесів, які відбуваються за участю гідроксиду калію.

Ключові слова: гідроксид калію, кластер, коливальні спектри, квантовохімічне моделювання, теорія збурень Меллера – Плессета другого порядку.

ВСТУП

При дослідженні фізико-хімічних властивостей об'єму та поверхні твердих тіл квантовохімічними методами широко використовуються молекулярні моделі [1]. При вивченні структур з високими координаційними числами виникають певні труднощі, пов'язані з необхідністю врахування граничних умов, тому розгляд таких систем є особливо цікавим. Зокрема, нетривіальними є підходи до побудови молекулярних моделей наночастинок таких сполук [2].

Гідроксиди лужних металів мають велике практичне значення [3]. Вони утворюють шаруваті кристали, будова яких поступово ускладнюється із зростанням радіуса катіонів

металів. Так, гідроксид літію утворює моношарові структури [4], гідроксиди важких металів [5, 6] – двошарові, гідроксиди калію, рубідію та цезію вирізняються наявністю водневих зв'язків між двошаровими пакетами [7 – 9].

У роботі виконано побудову і систематичний квантовохімічний аналіз просторової будови та енергетичних характеристик, а також коливальних спектрів молекулярних моделей та термодинамічних параметрів молекулярних моделей гідроксиду калію.

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Розглянуті молекулярні моделі гідроксиду калію було побудовано з урахуванням особливостей будови кристалів цієї речовини. Для врахування міжшарової взаємодії розглянуто також двошарові моделі. Їхня будова і властивості вивчались методом теорії збурень Меллера – Плессета другого порядку з валентно-розщепленим базисним набором 6-31G(d,p) з використанням програмного комплексу PC GAMESS (FireFly версія 8.2.0, створена А. Грановським) [10]. Аналогічний підхід було застосовано у роботі [11] до розрахунку просторової та електронної будови, а також коливальних спектрів димерної молекули гідроксиду калію. Коливальні спектри розраховано у гармонічному наближенні. Термодинамічні характеристики досліджуваних систем були оцінені з використанням наближень ідеального газу і жорсткого ротатора при тиску 101325 Па як суми електронної енергії, енергії нульових коливань та енергетичних внесків коливального, обертового та поступального рухів. Для цього були розраховані коливальні спектри моделей шляхом пошуку тензора других похідних повної енергії по координатах.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХНЕ ОБГОВОРЕННЯ

Малі моделі гідроксиду калію

За даними [12], молекула гідроксиду калію має точкову групу симетрії $C_{\infty v}$, а міжатомні відстані становлять K–O 2.2115, O–H 0.9120 Å. За результатами розрахунку, відповідні величини дорівнюють 2.2212 та 0.9626 Å. В димері розраховані відстані K–O становлять 2.538, а O–H – 0.962 Å. Ці величини є близькими до результатів розрахунків, виконаних в роботі [11]: 2.485 та 0.937 Å відповідно. При утворенні тетрамера ці величини неістотно змінюються: 2.670 та 0.963 Å.

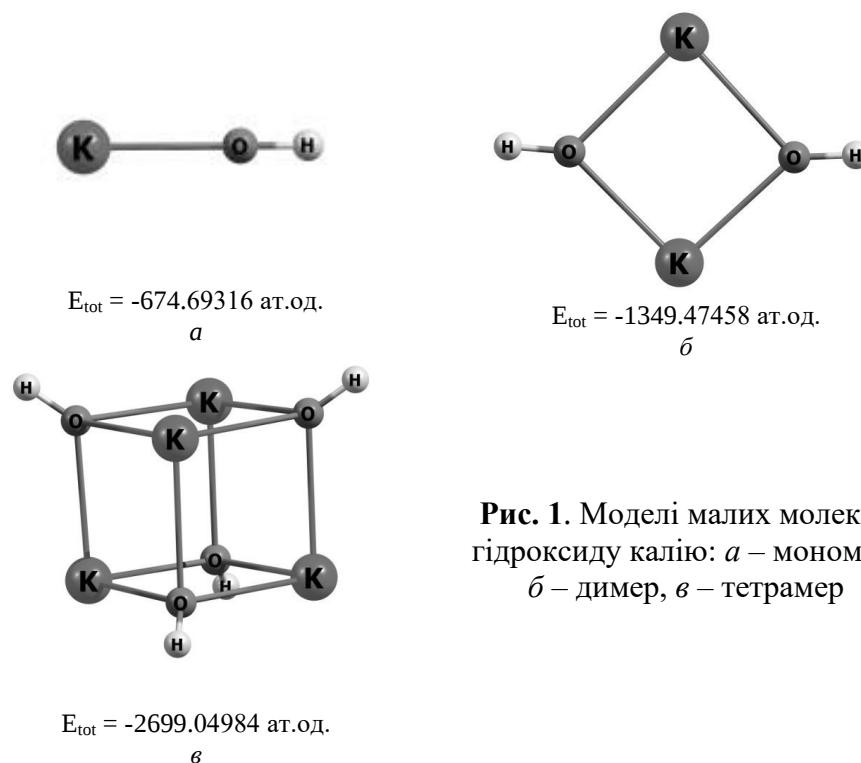


Рис. 1. Моделі малих молекул гідроксиду калію: а – мономер, б – димер, в – тетрамер

Двошарові блочні моделі

За даними [6], міжатомні відстані К–О в межах одного двошарового блоку варіюють в межах від 2.69 до 2.90 Å, а між блоками – 3.15 Å. У молекулярних моделях, представлених на рис. 2, розраховані рівноважні відстані становлять: від 2.69 до 3.20 Å (*a*), від 2.55 до 3.64 Å (*б*), від 2.62 до 2.96 Å (*в*), від 2.65 до 2.82 Å (*г*). Отже, із збільшення розмірів моделі двошарового блоку, розрахована різниця у довжині К–О зв'язків поступово зменшується, а власне довжини наближаються до експериментальних величин. Відстані О–Н у всіх моделях варіюють в межах 0.964 – 0.966 Å. Очевидно, це явище обумовлене наближенням координаційного оточення атомів у моделях до такого у реальних кристалах.

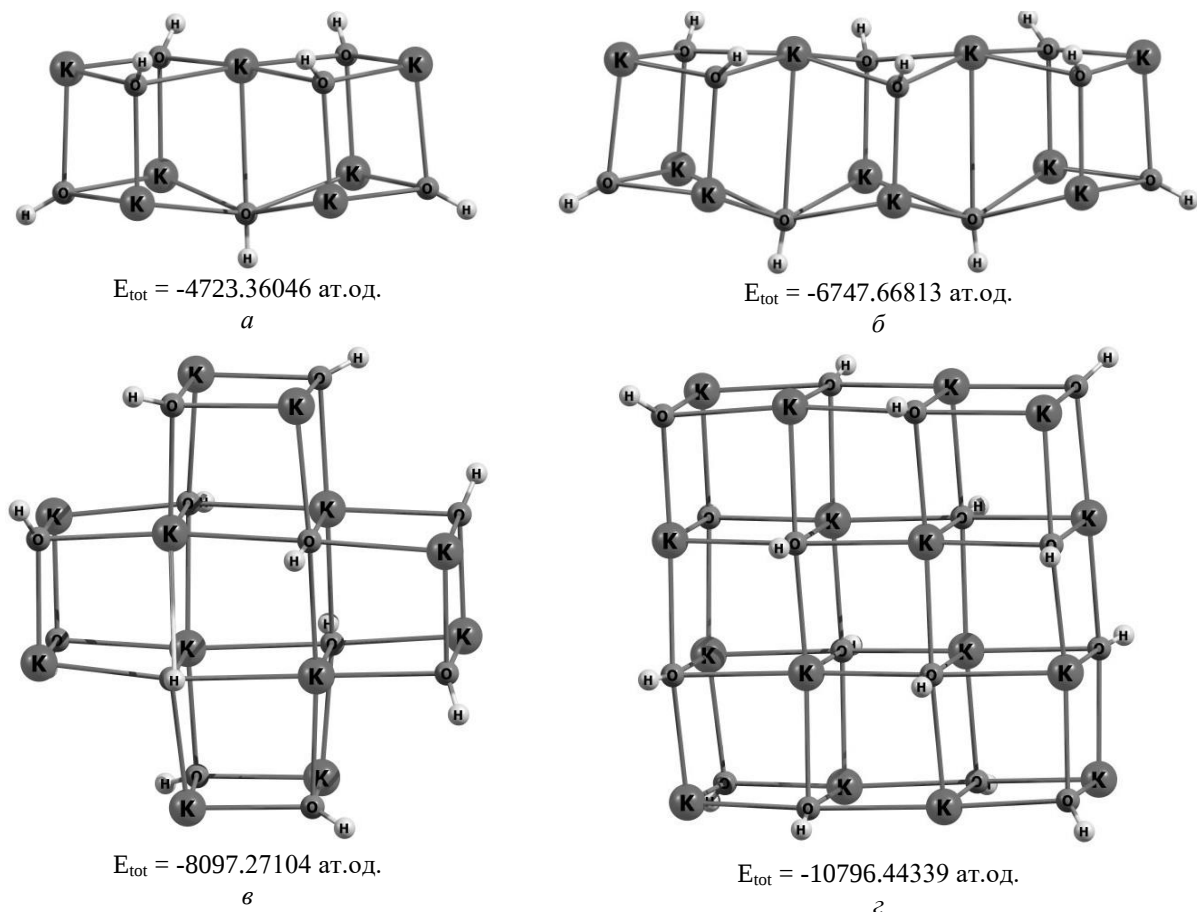


Рис. 2. Двошарові блочні моделі гідроксиду калію: *a* – (KOH)₇,
б – (KOH)₁₀, *в* – (KOH)₁₂, *г* – (KOH)₁₆

Міжблокові водневі зв'язки

Із експерименту відомо [7], що в кристалах гідроксиду калію двошарові блоки об'єднуються між собою зигзагоподібними водневими зв'язками завдовжки 3.35 Å таким чином, що кожен гідроксид-іон виступає одночасно і протонодонором, і протоноакцептором. Молекулярні моделі, наведені на рис. 3, певною мірою відтворюють такі зв'язки. Зауважимо, що у найменшій моделі *a*, утвореній двома тетрамерами, такі зв'язки відсутні. Однак приєднання до неї однієї молекули води (реальні кристали гідроксиду калію завжди містять певну кількість води) забезпечує стабілізацію структури (модель *б*) завдяки трьом водневим зв'язкам завдовжки 2.52, 2.80 та 2.96 Å. У більшій за розміром моделі *в* міжблокові зв'язки завдовжки 2.99, 2.94 та 3.44 Å, утворюються попри відсутність домішкових молекул води.

Коливальні спектри кластерів гідроксиду калію

За даними [12], в ІЧ-спектрі молекули КОН є 3 смуги поглинання, які відповідають валентним коливанням О–Н (3610), К–О (408 см^{-1}) а також деформаційному коливанню К–О–Н (300 см^{-1}). У кристалічному стані положення смуг коливань дещо зміщуються [7, 13, 14]. Наші розрахунки дають для молекули дещо завищені частоти коливань – відповідно 3806 , 494 та 372 см^{-1} . Для димера ці смуги розщеплюються: валентні коливання О–Н мають частоти 3902 і 3839 см^{-1} , деформаційні коливання відповідають смугам $417 - 469\text{ см}^{-1}$, а смуги $142 - 334\text{ см}^{-1}$ характеризують скелетні коливання за участю зв'язків К–О. В спектрі тетрамера домінує смуга при 693 см^{-1} , яка відповідає колективному руху гідроксильних груп відносно практично непорушних атомів калію (рис. 4).

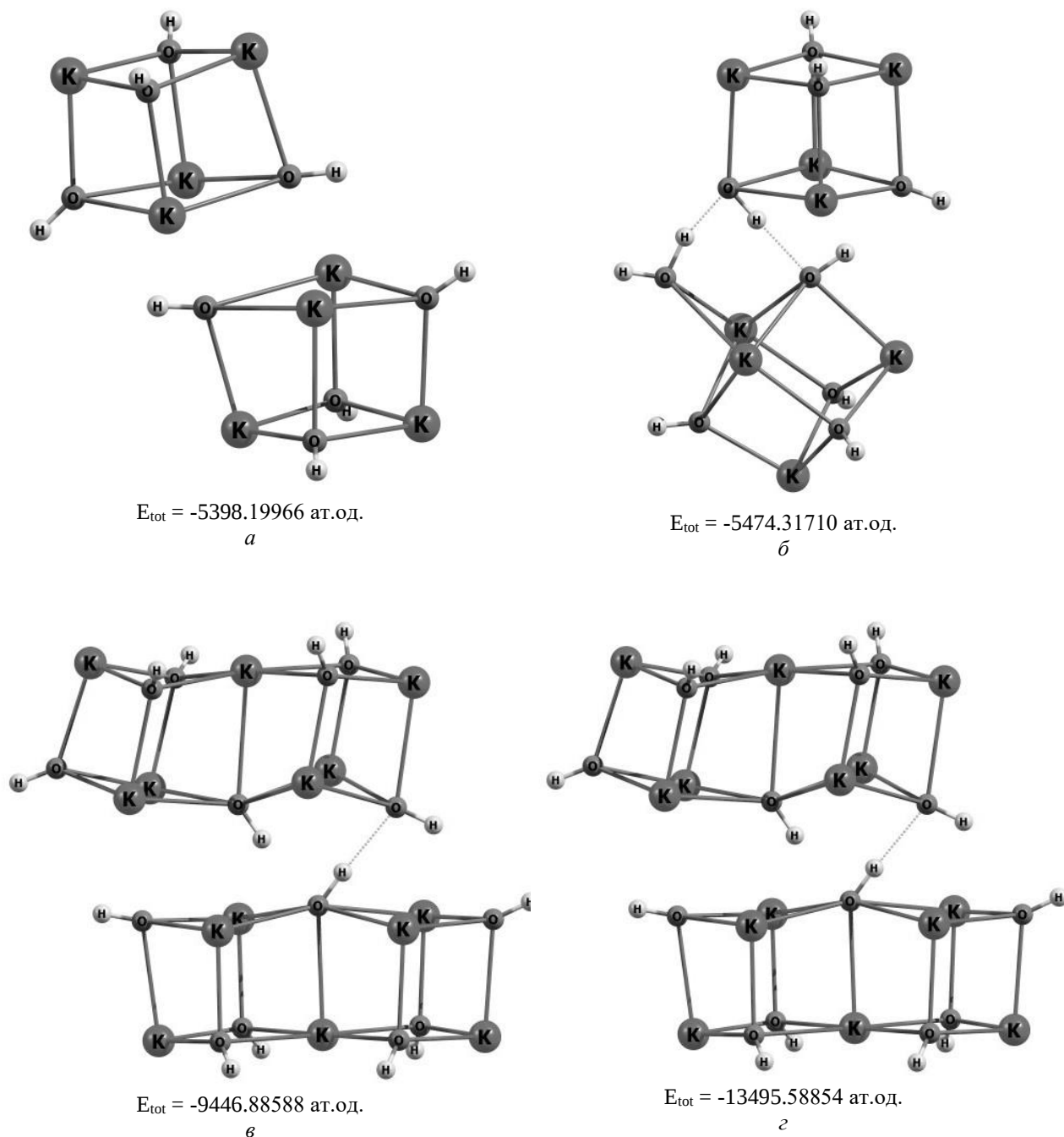
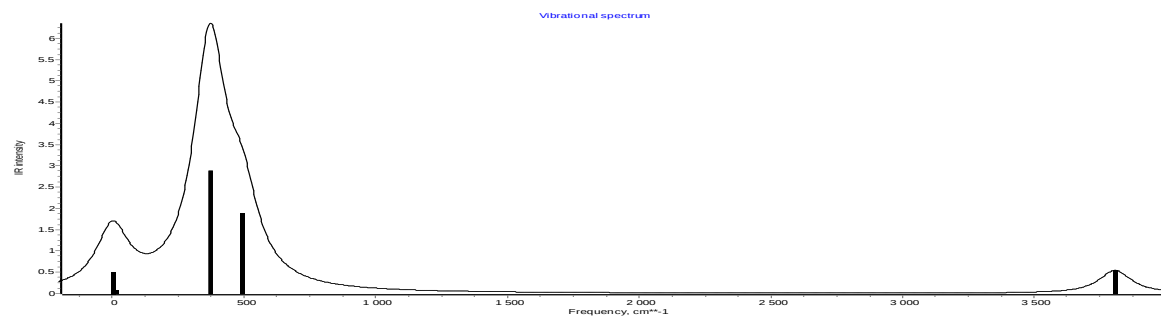
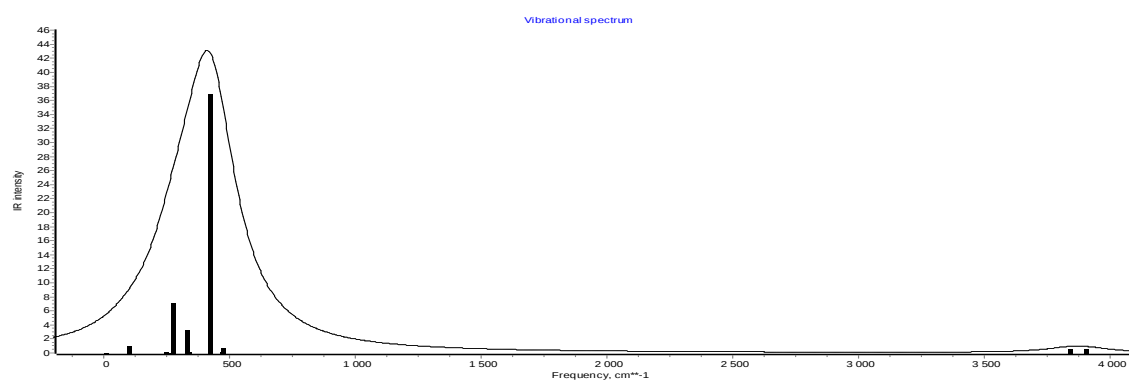


Рис. 3. Утворення міжблокових водневих зв'язків у молекулярних моделях гідроксиду калію: *a* – $(\text{KOH})_8$, *б* – $(\text{KOH})_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$, *в* – $(\text{KOH})_{14}$, *г* – $(\text{KOH})_{20}$

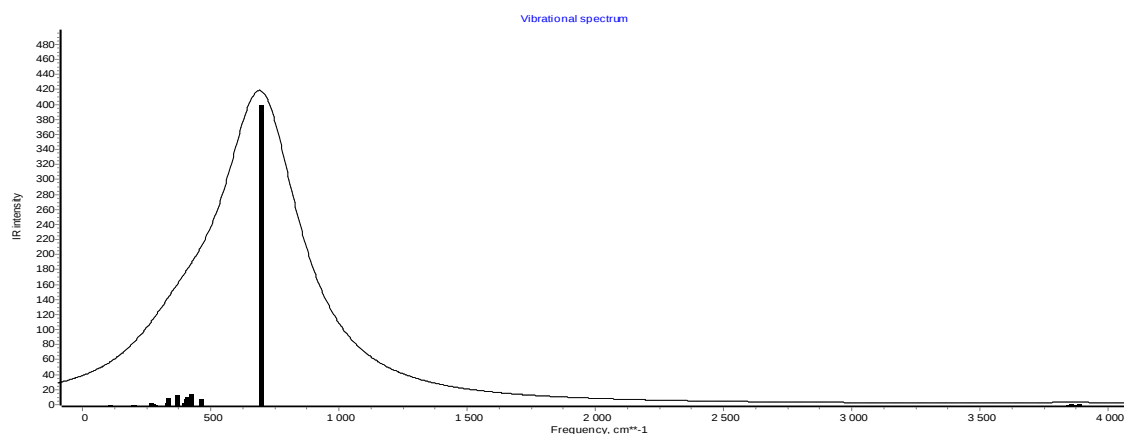
У розрахованих ІЧ-спектрах двошарових блочних моделей гідроксиду калію (рис. 5, *а–в*) переважають смуги поглинання в діапазоні $450 - 500 \text{ cm}^{-1}$, обумовлені коливаннями за участю зв'язків К–О. Для моделі *г* цей діапазон розширюється і розділяється на дві частини, обумовлені переважно деформаційними коливаннями К–О–Н внутрішніх та зовнішніх груп атомів.



а



б



в

Рис. 4. Розраховані ІЧ-спектри малих моделей гідроксиду калію: *а* – мономер, *б* – димер, *в* – тетрамер

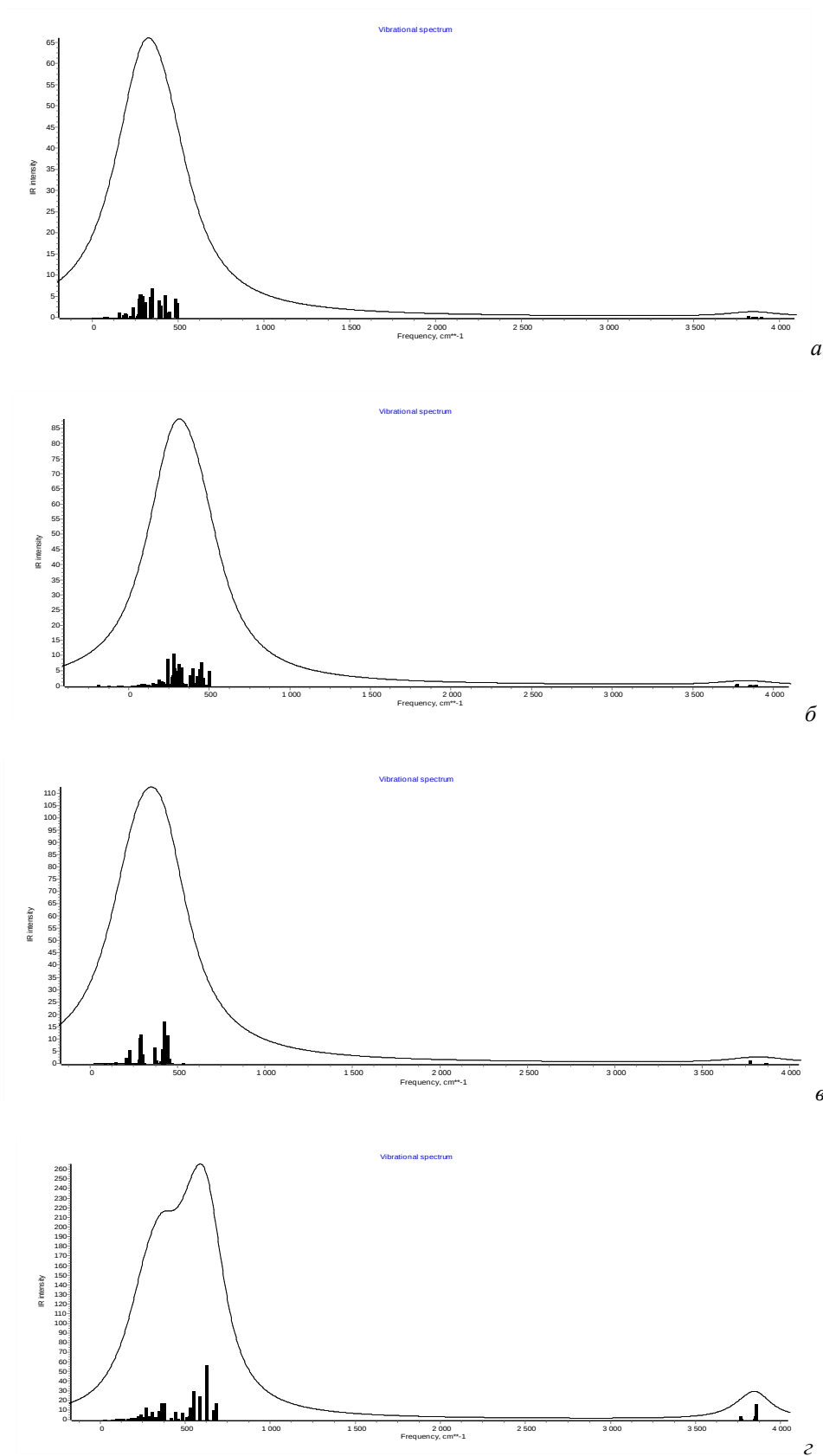
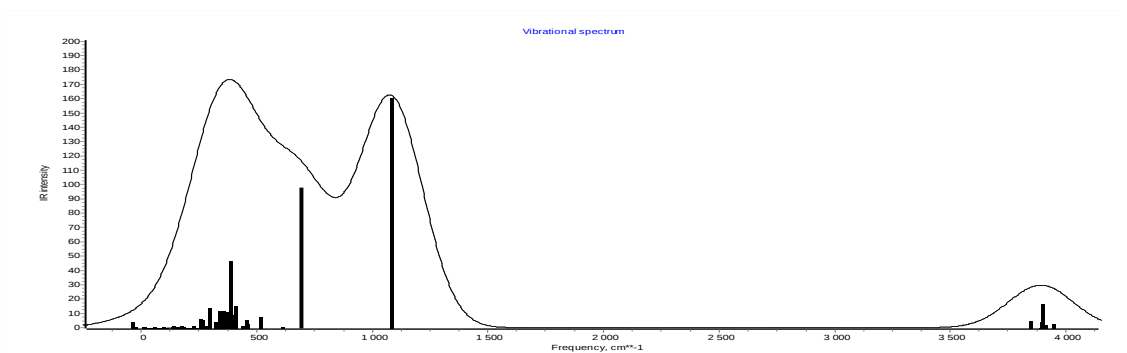
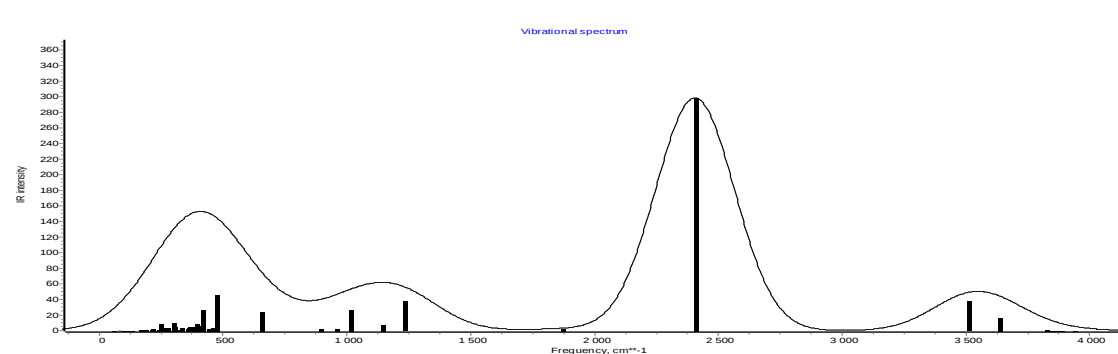


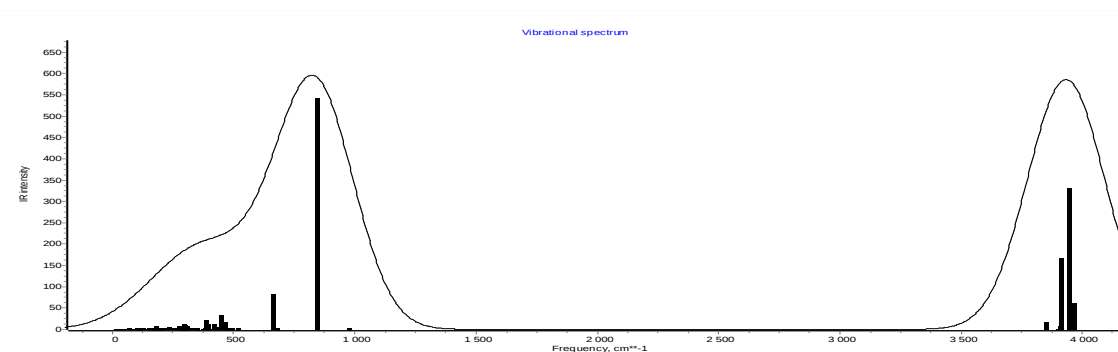
Рис. 5. Розраховані ІЧ-спектри двошарових блочних моделей гідроксиду калію:
a – (KOH)₇, *b* – (KOH)₁₀, *c* – (KOH)₁₂, *d* – (KOH)₁₆



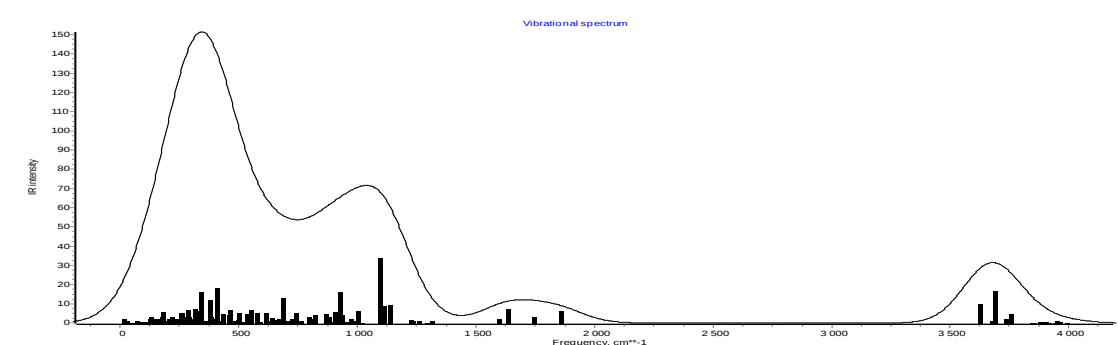
a



б



в



г

Рис. 6. Розраховані ІЧ-спектри молекулярних моделей гідроксиду калію з міжблоковими водневими зв'язками: *a* – $(\text{KOH})_8$, *б* – $(\text{KOH})_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$, *в* – $(\text{KOH})_{14}$, *г* – $(\text{KOH})_{20}$

Розраховані ІЧ-спектри молекулярних моделей гідроксиду калію з міжблоковими водневими зв'язками (рис. 6, *a* – *г*) демонструють тенденцію до вирівнювання інтенсивностей смуг поглинання у різних діапазонах: близько $3800 - 3900 \text{ cm}^{-1}$ (валентні коливання ОН-груп), у діапазоні $400 - 800 \text{ cm}^{-1}$ (деформаційні коливання ОН-груп).

В діапазоні $500 - 2500 \text{ см}^{-1}$ наявне інтенсивне поглинання, обумовлене деформаційними коливаннями гідроксильних груп, які утворюють міжпакетні водневі зв'язки. У моделі б наявні також валентні (близько 2400 та 3800 см^{-1}) та деформаційні (1800 см^{-1}) коливання молекули води. Коливання зв'язків К–О з малою амплітудою проявляються у діапазоні $280 - 300 \text{ см}^{-1}$.

Термохімічні характеристики кластерів гідроксиду калію

За даними огляду [15], енергія когезії (різниця між величинами ентальпії утворення кристалів та молекул гідроксиду калію) становить 194.4 кДж/моль . Аналогічні результати наведено в роботі [16]. Розрахунки цієї величини для різних за кількістю формульних одиниць та просторовою будовою кластерів (табл.) дають її значення для димера 114.2 кДж/моль , для більших частинок – в межах $178.5 - 217.2 \text{ кДж/моль}$. Аналогічним чином змінюються величини вільної енергії Гіббса.

Таблиця. Питомі енергетичні характеристики кластерних моделей складу $(\text{KOH})_n$

Модель	E_{tot}/n , ат.од.	Енергія когезії, ат.од.	Енергія когезії, кДж/моль	Ентальпія когезії (298.15 К), кДж/моль	Вільна енергія когезії (298.15 К), кДж/моль
КОН	-674.69316				
$(\text{KOH})_2$	-674.73729	0.04413	115.9	114.2	96.6
$(\text{KOH})_4$	-674.76246	0.06930	181.9	178.5	146.3
$(\text{KOH})_7$	-674.76578	0.07262	190.7	187.3	151.8
$(\text{KOH})_8$	-674.77496	0.08180	214.8	210.9	171.6
$(\text{KOH})_{10}$	-674.76681	0.07365	193.4	191.2	150.0
$(\text{KOH})_{12}$	-674.77259	0.07943	208.5	205.0	165.1
$(\text{KOH})_{14}$	-674.77756	0.08440	221.6	214.0	173.1
$(\text{KOH})_{16}$	-674.77771	0.08465	222.2	217.2	171.8
$(\text{KOH})_{20}$	-674.77943	0.08626	226.5	216.4	166.6

ВИСНОВКИ

Аналіз розрахованих геометричних та енергетичних характеристик розглянутих моделей вказує на їхню стабільність, швидке сходження зі збільшенням розмірів кластерів та близькість до відповідних експериментальних величин. Енергетичні характеристики розглянутих моделей залежать не лише від їхнього кількісного складу, але і від просторової будови. Ці моделі можуть бути використані при вивченні різноманітних процесів, які відбуваються за участю гідроксиду калію.

ЛІТЕРАТУРА

1. Sauer J. Molecular models in *ab initio* studies of solids and surfaces: from ionic crystals and semiconductors to catalysts // Chem. Rev. – 1989. – V. 89, N 1. – P. 199–255.
2. Гребенюк А.Г. Молекулярні моделі гіпервалентних неорганічних сполук // Наукові записки НаУКМА. – Т. 18. Хімічні науки. – Київ: КМ Academia, 2000. – С. 25–34.
3. Чалый В.П. Гидроокиси металлов (Закономерности образования, состав, структура и свойства). – Киев: Наук. думка, 1972. – 158 с.
4. Göttlicher S., Kieselbach B. Die Elektronendichte in Lithium-hydroxyd (LiOH) // Acta Cryst. A. – 1976. – V. 32, Pt. 2. – P. 185–192.
5. Jacobs H., Kockelcorn J., Tracke Th. Hydroxide des Natriums, Kaliums und Rubidiums: Einkristallzüchtung und röntgenographische Struktur-bestimmung an der bei Raumtemperatur stabilen Modifikation // Z. anorg. Allg. Chem. – 1985. – V. 531, N 12. – P. 119–124.

6. Stehr H. Neubestimmung der Kristallstrukturen des dimorphen Natriumhydroxids, NaOH, bei verschiedenen Temperaturen mit Röntgenstrahl- und Neutronenbeugung // *Z. Kristallogr.* – 1967. – V. 125, N 1–6. – P. 332–359.
7. Ibers J.A., Kumamoto J., Snyder R.G. Structure of potassium hydroxide: an X-ray and infrared study // *J. Chem. Phys.* – 1960. – V. 33, N 4. – P. 1164–1170.
8. Jacobs H., Mach B., Lutz H.-D., Henning J. Bindungsverhältniss in den kristallinen Phasen von Rubidium-hydroxid und -deuterohydroxid, RbOH und RbOD // *Z. anorg. allg. Chem.* – 1987. – V. 544, N 2. – P. 28–54.
9. Jacobs H., Mach B., Harbrecht B. Bindungsverhältniss in den kristallinen Phasen von Caesium-hydroxid und -deuterohydroxid, CsOH und CsOD // *Z. anorg. allg. Chem.* – 1987. – V. 544, N 2. – P. 55–73.
10. Schmidt M., Baldrige K., Boatz J., Elbert S., Gordon M., Jensen J., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K., Su S., Windus T., Dupuis M., Montgomery J. General atomic and molecular electronic structure system // *J. Comput. Chem.* – 1993. – V. 14, N 11. – P. 1347–1363.
11. Zhuo Sh., Wei J., Chen D., Ju G. Simple estimation of electron correlation energy for multi-atomic strong ionic compounds KX and (KX)₂ (X = OH, NC) // *Science in China (Series B).* – 2002. – V. 45, N 3. – P. 232–242.
12. Молекулярные постоянные неорганических соединений: Справочник / Под ред. К.С. Краснова. – Ленинград: Химия, 1979. – 448 с.
13. Snyder R.G., Kumamoto J., Ibers J.A. Vibrational spectrum of crystalline potassium hydroxide // *J. Chem. Phys.* – 1960. – V. 33, N 4. – P. 1171–1177.
14. Kanetsaka I., Kawahara H., Kiyoyasu Kawai K. The Vibrational Spectrum and the Normal Coordinate Analysis of KOX (X = H or D) // *J. Raman Spectroscopy.* – 1984. – V. 15, N 3. – P. 165–168.
15. Konings R.J.M., Cordfunke E.H.P. Thermochemical properties of the alkali hydroxides: A review / *J. Nucl. Mater.* – 1989. – V. 167. – P. 251–260.
16. Куреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. – Москва: Химия, 1970. – 520 с.

REFERENCES

1. Sauer J. Molecular models in *ab initio* studies of solids and surfaces: from ionic crystals and semiconductors to catalysts. *Chem. Rev.* 1989. **89**(1): 199.
2. Grebenyuk A.G. Molecular models for hypervalent inorganic compounds. *Scientific Notes of NaUKMA. Chemical Sciences.* 2000. **18**: 25 [in Ukrainian].
3. Chalyi V.P. *Metal hydroxides* (Formation regularities, composition, structure and properties). (Kiev: Nauk. Dumka, 1972) [in Russian].
4. Göttlicher S., Kieselbach B. Die Elektronendichte in Lithium-hydroxyd (LiOH). *Acta Cryst. A.* 1976. **32**(2): 185.
5. Jacobs H., Kockelcorn J., Tracke Th. Hydroxide des Natriums, Kaliums und Rubidiums: Einkristallzüchtung und röntgenographische Struktur-bestimmung an der bei Raumtemperatur stabilen Modifikation. *Z. anorg. Allg. Chem.* 1985. **531**(12): 119.
6. Stehr H. Neubestimmung der Kristallstrukturen des dimorphen Natriumhydroxids, NaOH, bei verschiedenen Temperaturen mit Röntgenstrahl- und Neutronenbeugung. *Z. Kristallogr.* 1967. **125**(1–6): 332.
7. Ibers J.A., Kumamoto J., Snyder R.G. Structure of potassium hydroxide: an X-ray and infrared study. *J. Chem. Phys.* 1960. **33**(4): 1164.
8. Jacobs H., Mach B., Lutz H.-D., Henning J. Bindungsverhältniss in den kristallinen Phasen von Rubidium-hydroxid und -deuterohydroxid, RbOH und RbOD. *Z. anorg. allg. Chem.* 1987. **544**(2): 28.

9. Jacobs H., Mach B., Harbrecht B. Bindungsverhältniss in den kristallinen Phasen von Caesium-hydroxid und –deuterohydroxid, CsOH und CsOD. *Z. anorg. allg. Chem.* 1987. **544**(2): 55.
10. Schmidt M., Baldrige K., Boatz J., Elbert S., Gordon M., Jensen J., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K., Su S., Windus T., Dupuis M., Montgomery J. General atomic and molecular electronic structure system. *J. Comput. Chem.* 1993. **14**(11): 1347.
11. Zhuo Sh., Wei J., Chen D., Ju G. Simple estimation of electron correlation energy for multi-atomic strong ionic compounds KX and (KX)₂ (X = OH, NC). *Science in China (Series B)*. 2002. **45**(3): 232.
12. *Molecular constants of inorganic compounds: Reference book* (Ed. Krasnov K.S., Leningrad: Khimiya, 1979) [in Russian].
13. Snyder R.G., Kumamoto J., Ibers J.A. Vibrational spectrum of crystalline potassium hydroxide. *J. Chem. Phys.* 1960. **33**(4): 1171.
14. Kanesaka I., Kawahara H., Kiyoyasu Kawai K. The Vibrational Spectrum and the Normal Coordinate Analysis of KOX (X = H or D). *J. Raman Spectroscopy*. 1984. **15**(3): 165.
15. Konings R.J.M., Cordfunke E.H.P. Thermochemical properties of the alkali hydroxides: A review. *J. Nucl. Mater.* 1989. **167**: 251.
16. Kireev V.A. *Methods of practical calculations in thermodynamics of chemical reactions*. (Moscow: Khimiya, 1970) [in Russian].

UDC 54.02 : 544.18 + 54-36

DOI: 10.15407/Surface.2024.16.026

A QUANTUM CHEMICAL STUDY ON SPATIAL STRUCTURE AND PROPERTIES OF POTASSIUM HYDROXIDE NANOPARTICLES

G. Grebenyuk

*O.O. Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,
17 Oleg Mudrak Str., Kyiv, 03164, Ukraine,
e-mail: grebenyuk_ag@ukr.net*

Alkali metal hydroxides form layered crystals, their structure gradually becomes more complicated as the size of metal cations increases. In this work, a systematic quantum chemical analysis of the spatial structure and energy characteristics, as well as of vibrational spectra and thermodynamic parameters of molecular models for potassium hydroxide consisting of 2 – 20 formula units is performed. The structure and properties of the considered molecular models for potassium hydroxide were studied by the second-order Möller – Plesset perturbation theory method with the valence-split basis set 6 31G(d,p) using the PC GAMESS software package. In the potassium hydroxide molecule, the theoretical interatomic distances are K–O – 2.2212 Å, O–H – 0.9626 Å, respectively. During dimer and tetramer formation, the corresponding values gradually increase. Interatomic K–O distances within one bilayer block of molecular models vary from 2.62 to 2.96 Å, and those between blocks – 3.15 Å. In potassium hydroxide crystals, two-layer blocks are bound to each other by zigzag hydrogen bonds 3.35 Å long. Molecular models reproduce such bonds. The KOH molecule in the IR spectrum has 3 bands corresponding to the stretching vibrations of O–H (3610 cm⁻¹), K–O (408 cm⁻¹) and bending vibration of K–O–H (300 cm⁻¹). The calculation gives 3806, 494 and 372 cm⁻¹, respectively. The calculated IR spectra of molecular models with interblock hydrogen bonds indicate the presence of absorption bands in different ranges: around 3800 – 3900 cm⁻¹ (stretching vibrations of OH

groups), in the range of $400 - 800\text{ cm}^{-1}$ (bending vibrations of OH groups). The cohesion energy of potassium hydroxide is 194.4 kJ/mol . Calculations of this quantity for clusters give its value in the range of $178.5 - 217.2\text{ kJ/mol}$. An analysis of the calculated geometric and energy characteristics of the considered models indicates their stability and closeness to the experimental ones. These models can be used in the study of various processes that occur with the participation of potassium hydroxide.

Key words: potassium hydroxide, cluster, vibrational spectra, quantum chemical modeling, Möller – Plesset second order perturbation theory.