

УДК 621.039.3:541.11

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЧИВОСТИ $\ln \beta$ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

С. К. МЫРЗАЛИЕВА, Д. А. КНЯЗЕВ, Л. Л. ДМИТРЕВСКИЙ,
А. В. БОЧКАРЕВ, Е. С. УТКИНА

(Кафедра неорганической и аналитической химии)

Рассмотрены величины логарифма отношения приведенных статистических сумм по состоянию изотопных форм ($\ln \beta$) двухатомных молекул, образуемых углеродом, азотом, кислородом и фтором с другими 2s- и 2p-элементами. Зависимость изотопных эффектов указанных элементов проанализирована с привлечением теории молекулярных орбиталей на примере эффектов кислорода в ряду оксидов элементов второго периода.

Для двухатомных молекул типа XV связь изотопных эффектов с единственной силовой постоянной молекулы f_r определяется точным разложением логарифма отношения приведенных статистических сумм по состояниям изотопных форм ($\ln \beta$). Как показано в [1], для последней величины справедливо точное разложение

$$\ln \beta = \sum_{k=1}^{\infty} \ln \left[1 + \frac{x^2 \Delta \sigma_1 / k^2}{1 + x^2 \sigma_1^2 / k^2} \right], \quad k=1, 2, 3, \dots \quad (1)$$

В этом разложении $\Delta \sigma = \lambda - \lambda^*$, величины $\Delta \sigma$ и σ однозначно определяются уравнениями

$$\begin{aligned} \sigma &= \lambda = f_r (\mu_x + \mu_y), \\ x &= h / (2\pi kT)^2, \end{aligned}$$

где f_r — силовая постоянная двухатомной молекулы; μ_x и μ_y — обратные массы ее атомов x и y .

Подстановка этих выражений в [1] превращает $\ln \beta$ в функцию T , f_r , μ_x , μ_y и $\Delta \mu_x$ или $\Delta \mu_y$. Учитывая равноправность всех выражений относительно атомов x и y , далее следует рассматривать замещение только по одному из атомов. Иными словами, $\ln \beta$ оказывается явной функцией 5 переменных.

В дальнейшем величины $\ln \beta$ отнесены к стандартным значениям $\Delta m=1$ и $T=300$ К, таким образом, число независимых переменных в правой части [1] сразу уменьшается до 3: f_r , μ_x и μ_y . Но зависимость $\ln \beta$ от массы незамещаемого атома слаба, и по существу $\ln \beta$ оказывается функцией только 2 основных

независимых переменных — f_r и массы замещаемого атома (m_x , из которых большее влияние оказывает последняя величина, что очевидно из следующих преобразований формулы (1).

Пусть $m_x \ll 1$, что отвечает любому из химических элементов, за исключением водорода и гелия. Тогда в уравнении (1) любое подлогарифмическое выражение правой части представляет собой величину, мало отличающуюся от 1, поэтому логарифмы правой суммы можно разложить в ряд

$$\ln(1+\sigma) = \sigma - \frac{1}{2}\sigma^2 + \frac{1}{3}\sigma^3 \dots,$$

ограничиваясь только линейным членом

$$\ln \beta_x = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\chi^2 f_r \Delta \mu_x / k^2}{1 + \chi^2 f_r (\mu_x + \mu_y) / k^2}.$$

Поскольку f_r , $\Delta \mu_x$ и χ^2 входят в числитель слагаемых,

$$\ln \beta_x = f_r \Delta \mu_x \chi^2 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1/k^2}{1 + \chi^2 f_r (\mu_x + \mu_y) / k^2}. \quad (2)$$

Так как значение $\chi^2 f_r (\mu_x + \mu_y)$ равно $\chi^2 \lambda$ и соизмеримо с 1, то знаменатель слагаемых суммы (2) при увеличении k быстро становится величиной, мало отличающейся от 1. Это, в свою очередь, означает, что сумма

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{1/k^2}{1 + \chi^2 \lambda / k^2}$$

есть слабо изменяющаяся функция f_r , μ_x и μ_y , таким образом, действительно f_r и $\Delta \mu_x$ являются главными переменными. При этом, поскольку масса элемента может изменяться от нескольких единиц до 250, интервал изменчивости $\Delta \mu_x$ составляет $10^{-1} \div 10^{-5}$, в то время как интервал изменчивости f_r превышает $1 \div 20$.

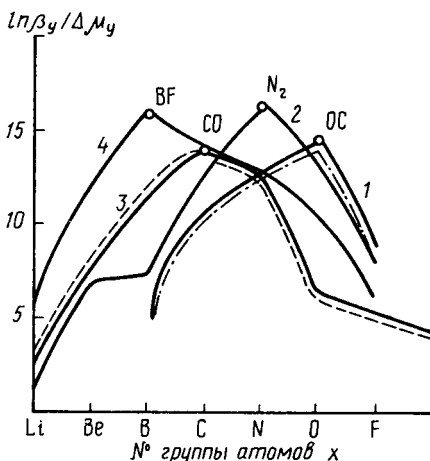
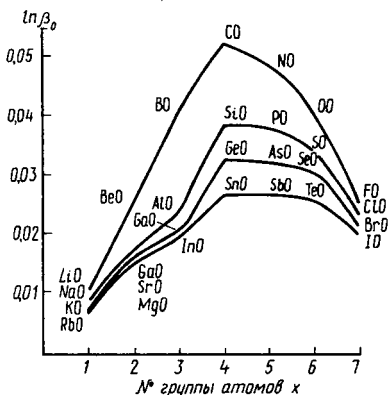


Рис. 1. $\ln \beta_C$, $\ln \beta_N$, $\ln \beta_O$, $\ln \beta_F$ для двухатомных карбидов (1), нитридов (2), оксидов (3) и фторидов (4).

Таким образом, сравнение изотопных эффектов следует проводить, используя эффективное силовое поле $\ln \beta / \Delta \mu$. Между величинами $\ln \beta / \Delta \mu$ и f_r должна существовать тесная симбатность. Этот вывод однозначно подтверждается данными таблицы, из которых видно, что последовательность изменения $\ln \beta / \Delta \mu$ и f_r всегда совпадает.

Рис. 2. $\ln \beta_O$ для оксидов 2, 3, 4 и 5-го периодов.



Итак, вопрос о факторах, определяющих величину $\ln \beta$, свелся к вопросу о величине валентной силовой постоянной f_r и возможности ее интерпретации и предсказания.

Значения $\ln \beta_x / \Delta \mu_x$ для двухатомных молекул углерода, азота, кислорода и фтора представлены в таблице. На рис. 1 сопоставлены характерные ломаные кривые, отвечающие изменению изотопных эффектов этих элементов в молекулах, образуемых с другими 2s- и 2p-элементами. В положении максимумов кривых наблюдается определенная последовательность их сдвигов при переходе от фторидов к оксидам, нитридам и карбидам. Максимальное значение $\ln \beta / \Delta \mu$ -фактора приходится в ряду фторидов на элементы 3-й группы периодической системы элементов, а для оксидов, нитридов и карбидов — соответственно на элементы 4, 5 и 6-й групп.

Для рассматриваемых последовательностей молекул величины f_r и $\ln \beta_x / \Delta \mu_x$ повторяют характер изменчивости энергии связи (последняя строка таблицы). Это позволяет привлечь к анализу теорию молекулярных орбиталей, которая хорошо объясняет изменение данной величины для двухатомных молекул s- и p-элементов.

Во всех случаях максимальные значения $\ln \beta_x / \Delta \mu_x$ имеют молекулы XV, у которых суммарное число валентных электронов 2 атомов равно 10. Максимальность величин $\ln \beta_x / \Delta \mu_x$ 10-электронных молекул сохраняется также в рядах оксидов 3-го и последующих периодов (рис. 2) и во многих других рядах (рис. 3).

Зависимость изотопных эффектов углерода, азота, кислорода и фтора может быть проанализирована на примере эффектов кислорода в ряду оксидов элементов 2-го периода. Для их рассмотрения целесообразно использовать энергетическую

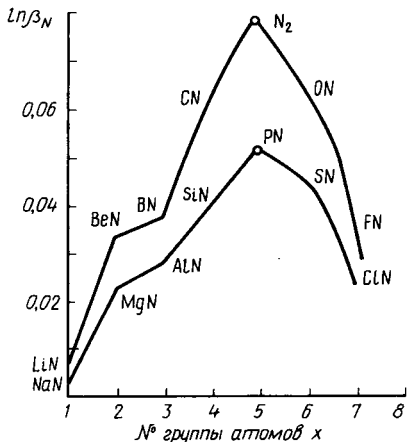
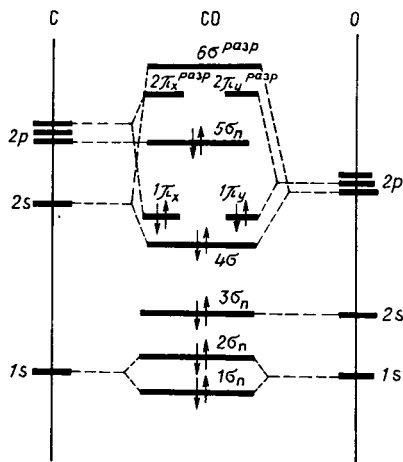


Рис. 3. $\ln \beta_N$ для нитридов 2-го и 3-го периодов.

диаграмму молекулы CO, представленную на рис. 4.

Кроме связывающих МО (σ , π) и разрыхляющих МО (σ^* , π^*), следует учитывать и несвязывающие МО (σ_n). Несвязывающие МО, являясь по своему характеру атом-

Рис. 4. Энергетическая диаграмма уровней атомных и молекулярных орбиталей молекулы CO.



Значение эффективных силовых полей $\ln\beta_H/\Delta\mu_H$, силовых постоянных f_R (мдуп/Å) и энергии связи E (ккал/моль) двухатомных молекул I, II и III периодов (в скобках — число валентных электронов в молекуле)

	LiH (6)	BeH (7)	BH (8)	CH (9)	NH (10)	OH (11)	FH (12)
$\ln\beta_H/\Delta\mu_H$	1,05	1,83	2,21	2,79	3,29	4,28	4,47
f_R	1,02	2,27	3,04	4,48	6,09	7,80	9,67
E	56,0	53,0	79,8	79,6	74,0	01,3	35,3
	NaH (6)	MgH (7)	AlH (8)	SiH (9)	PH (10)	SH (11)	ClH (12)
$\ln\beta_H/\Delta\mu_H$	0,88	1,25	1,51	1,96	2,35	3,03	3,19
f_R	0,78	1,28	1,62	2,39	3,26	4,23	5,16
E	47,0	46,5	68,0	70,4	81,0	81,4	102,2
			BC (7)	CC (8)	NC (9)	OC (10)	FC (11)
$\ln\beta_C/\Delta\mu_C$			4,05	10,09	12,91	14,53	7,63
f_R			3,29	12,17	15,67	19,02	7,83
E			106,0	142,2	180,6	256,2	130,8
			AlC (7)	SiC (8)	PC (9)	SC (10)	CiC (11)
$\ln\beta_C/\Delta\mu_C$			3,84	8,13	8,44	9,21	5,07
f_R			2,83	7,45	7,83	8,5	4,06
E				104,0	122,0	169,6	73,8
	LiN (6)	BeN (7)	BN (8)	CN (9)	NN (10)	NO (11)	NF (12)
$\ln\beta_N/\Delta\mu_N$	1,66	7,16	7,58	12,88	16,41	13,29	7,13
f_R	1,18	7,27	8,24	15,67	22,95	15,93	6,19
E	20	40	92,0	180,6	225,0	149,8	54,6
	NaN (6)	MgN (7)	AlN (8)	SiN (9)	PN (10)	SN (11)	NCl (12)
$\ln\beta_N/\Delta\mu_N$	0,59	5,04	5,93	8,38	10,76	9,51	4,5
f_R	0,37	3,87	3,03	7,3	10,13	8,54	4,04
E	—	35	85,0	120,0	174,6	115,0	92,0
	LiO (7)	BeO (8)	BO (9)	CO (10)	NO (11)	OO (12)	FO (13)
$\ln\beta_O/\Delta\mu_O$	2,71	7,16	11,21	14,94	12,94	10,84	6,55
f_R	2,08	7,51	13,66	19,02	15,5	11,77	5,41
E	80,2	104,5	191,2	256,2	149,8	118,0	51,4
	NaO (7)	MgO (8)	AlO (9)	SiO (10)	PO (11)	SO (12)	ClO (13)
$\ln\beta_O/\Delta\mu_O$	2,44	4,7	6,76	10,59	10,19	9,28	6,16
f_R	1,66	3,5	5,87		9,45		4,73
E	60,3	85,5	120,0	190,0	142,0	123,6	63,3
	LiF (8)	BeF (9)	BF (10)	CF (11)	NF (12)	OF (13)	FF (13)
$\ln\beta_F/\Delta\mu_F$	5,63	11,55	15,18	14,51	13,04	6,54	5,71
f_R	3,11	6,31	8,14	7,83	6,96	5,35	4,45
E	137,0	144,3	180,0	130,8	54,6	51,4	37,7

Примечание. Энергии связи заимствованы из [2].

ными орбиталями, не принимают существенного участия в образовании молекулы, но сказываются на общем балансе связывающих и разрыхляющих электронов. В молекуле CO, например, 2 пары электронов находятся на несвязывающей МО и не вливают на прочность связи.

При заполнении системы МО двухатомных оксидов элементов 2-го периода по известным правилам обнаруживается однозначная зависимость величины β_0 -фактора и разности между числом связывающих и разрыхляющих электронов. Левая, возрастающая часть кривой на рис. 2 соответствует возрастанию разности чисел связывающих и разрыхляющих электронов, которая достигает максимального значения (6 электронов) в молекуле CO. Правая, снижающаяся часть рассматриваемой кривой соответствует последовательному уменьшению этой разности до 5, 4 и 3 электронов соответственно для NO, O₂ и FO, так как с 15-го электрона начинаются заполнение разрыхляющих σ^* и π^* -орбиталей и уменьшение β_0 -фактора.

В ряду двухатомных оксидов элементов 2-го периода проявляется эффект возрастания заряда ядра, в результате снижаются энергетиче-

ские уровни молекулярных орбиталей, что должно приводить к монотонному возрастанию β_0 -фактора в ряду оксидов от лития к фтору. Однако эффект уменьшения разности числа связывающих и разрыхляющих электронов для оксидов, следующих после CO, перекрывает эффект возрастания заряда ядра и, приводя к уменьшению β -фактора для оксидов азота, кислорода и фтора, является в этом случае основным вкладом в величину β -фактора.

Более резкий подъем левой части кривой по отношению к ниспадающей правой части можно объяснить тем, что оба вышеупомянутых эффекта действуют в направлении повышения β_0 -фактора, а для правой части кривой их действие противоположно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Князев Д. А., Бланк Т. Л., Ивлев А. А., Бланк А. Д. Компактные выражения для интерпретации химических изотопных факторов.— Журн. физ. химии, 1979, т. 53, № 7, с. 1682—1686.
2. Краснов К. С., Филиппенко Н. В., Бобкова В. А. и др. Молекулярные постоянные неорганических соединений.— Справочник. Л.: Химия, 1979.

Статья поступила 8 июля 1991 г.

SUMMARY

The logarithm values of the ratio of presented statistical sums as to the state of isotopic forms ($\ln\beta$) of two-atom molecules formed by carbon, nitrogen, oxygen, and fluorine with other 2-s and 2p-elements are considered. Dependence of isotopic effects of the elements mentioned has been analyzed using the theory of molecular orbitals, the effects of oxygen in the series of oxides of the second period elements being taken as an illustration.