

УДК 539.183:541.1

ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ АССОЦИИИ МОЛЕКУЛ HF**Д. А. КНЯЗЕВ, Н. Ф. МЯСОЕДОВ, И. В. ШИМАНОВОГА, А. В. БОЧКАРЕВ****(Кафедра неорганической и аналитической химии)**

На примере ассоциатов HF установлено, что изменение геометрического окружения атома водорода при димеризации за счет образования водородной связи приводит к увеличению логарифма Р-фактора ($\ln \beta$). Дальнейшая ассоциация существенно не влияет на $\ln \beta$. Рассмотрен также вопрос о влиянии на этот показатель изменения силового поля при ассоциации.

Образование водородных связей и соответствующих димеров, олигомеров и кластеров сопровождается изотопными эффектами, которые определяют фазовый изотопный эффект жидкого фтористого водорода и воды. Наиболее сложными для рассмотрения являются начальные стадии конденсации — образование димеров и других олигомеров за счет связывания мономерных молекул водородной связью.

Образование водородной связи сопровождается появлением дополнительных новых колебаний. Частоты этих колебаний, зависящие от изотопного замещения, вносят определенный вклад в логарифм отношения приведенных статистических сумм по состояниям изотопных форм молекул ($\ln \beta$), что должно вызвать его увеличение. В результате агрегации частиц в газовой фазе при образовании водородной связи увеличиваются массы и моменты инерции для обоих изотопных форм и, следовательно, уменьшаются поступательный и вращательный вклады в $\ln \beta$. При переходе к конденсированной фазе, например к жидким H_2O , HF, NH_3 , поступательный и вращательный вклады вообще исчезают. Наконец, водородная связь сильно меняет частоту валентного колебания $\nu(X-H)$ при атоме H, участвующем в образовании водородной связи. Указанная частота всегда уменьшается, и вклад ее в $\ln \beta$ (а он весьма значителен) снижается. Результирующее изменение $\ln \beta$ при образовании водородной связи определяется конкуренцией перечисленных выше факторов.

Влияние образования конденсированной фазы или агрегации частиц на изотопный эффект и расчет значений $\ln \beta$ для ассоциатов, тем более для конденсированных фаз, можно изучать с учетом изменения геометрической структуры молекулы и силового поля при образовании водородной связи.

Рассмотрим главным образом влияние изменения геометрической структуры молекулы при образовании водородной связи на $\ln \beta$, причем ограничимся гармоническим приближением. Для решения.

этой задачи нами были рассчитаны р-факторы олигомеров HF, молекулярные модели которых изображены на рис. 1 и 2, при неизменном силовом поле. При расчете использовали наглядное представление колебательной составляющей l_{pr} в виде суммы вкладов структурных элементов молекулы [1]. Мы исходили из следующих геометрических параметров [5]: $r_{H-F} = 0,0917$ нм, $r_{H...F} = 0,1873$ нм, $\angle FH...F = 180^\circ$, $\angle H...FH = 120^\circ$ для линейных ассоциатов $(HF)_n$, $n=1, 2, 3, 4$. Для циклической структуры $(HF)_6$ параметры были взяты из [7]: $r_{H-F} = 0,0973$ нм, $r_{H...F} = 0,1552$ нм, $\angle HFH = 120^\circ$, силовые постоянные из [10]: $K_{zz} = 5,424$ Н/см, $K_{rR} = -0,321$ Н/см, $K_{RR} = 0,537$ Н/см, $K_\phi = 0,199 \times 10^{-16}$ Н · см, $K_a = 0,017 \cdot 10^{-16}$ К $_\gamma = 0,061 \cdot 10^{-16}$, $K_\tau = 0,001 \cdot 10^{-16}$ Н ем (здесь τ — связь H—F; R — связь H...F; $\langle r$ — угол FH...F; a — угол H...FH); γ — неплоский угол FH...F; τ — двугранный угол HFFH). Все остальные силовые постоянные полагались равными нулю, молекулярные модели (принимались плоскими. Приведенный набор силовых постоянных получен в [10] для зигзагообразной цепи $(HF)_n$, в кристалле.

Расчет l_{pr} для каждой модели проводился в двух вариантах: в первом — атом H, замещающийся на D, находился в концевом положении и не принимал участия в образовании водородной связи, а во втором — в центре молекулы. Вклады в l_{pr} , рассчитанные по методике [1], приведены на рис. 1 и 2. В первом варианте $l_{pr} = 1,73 \pm 0,01$, т. е. этот показатель остается постоянным для $(HF)_n$, $n = 1, 2, 3$. При переходе от мономера к ассоциату вклады поступательной и вращательной составляющих уменьшаются, но это уменьшение компенсируется появляющимися новыми вкладами валентного и двугранного углов, т. е. увеличением колебательной составляющей. Таким образом, при димеризации и последующей тримеризации молекулы суммарная величина l_{pr} не меняется за счет компенсации изменений поступательной, колебательной и вращательной составляющих.

Рассмотрим вопрос о компенсации более подробно. Пусть мономер HF присоединяется к некоторой произвольной молекуле массы M, образуя нелинейный ассоциат HF...M. Вычислим разности свободных энергий $\Delta F^0 = F^{0*} - F^0$ (здесь F^{0*} — свободная энергия дейтерированной, F^0 — легкой молекулярной формы) как для свободного мономера HF, так и для ассоциата HF...MzM. Выпишем выражения для вкладов в ΔF^0 различных видов молекулярных движений. Пусть m — масса атома, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, I — момент инерции, h — постоянная Планка, c — скорость света, ν_i — частота i -го нормального колебания молекулы, выраженная в см $^{-1}$, N — число колебательных степеней свободы молекулы. Имеем

а) поступательное движение:

$$\Delta F^0 = -\frac{3kT}{2} \ln \left(\frac{m_F + m_D}{m_F + m_H} \right) \text{ (мономер),} \quad (1)$$

$$\Delta F^0 = -\frac{3kT}{2} \ln \left(\frac{M + m_F + m_D}{M + m_F + m_H} \right) \text{ (ассоциат),} \quad (2)$$

б) вращательное движение:

$$\Delta F^0 = -kT \ln \frac{I^*}{I} = -kT \ln \left(\frac{m_D}{m_H} \right) - kT \ln \left(\frac{m_F + m_H}{m_F + m_D} \right) \text{ (мономер),} \quad (3)$$

$$\Delta F^0 = -\frac{kT}{2} \ln \frac{I_A^* I_B^* I_C^*}{I_A I_B I_C} = -kT \ln \prod_{p=1}^N \frac{\nu_p^*}{\nu_p} - \frac{3kT}{2} \ln \left(\frac{m_D}{m_H} \right) - \frac{3kT}{2} \ln \left(\frac{M + m_F + m_H}{M + m_F + m_D} \right) \text{ (ассоциат),} \quad (4)$$

здесь в формулах (3) и (4) использована теорема Теллера — Редлиха [8],

в) колебательное движение:

$$\Delta F^0 = kT \ln \left[\frac{\text{Sh} \left(\frac{hCv^*}{2kT} \right)}{\text{Sh} \left(\frac{hCv}{2kT} \right)} \right] = kT \ln \prod_{p=1}^{\infty} \left[\frac{1 + \left(\frac{\kappa}{p} \right)^2 \sigma_1^*}{1 + \left(\frac{\kappa}{p} \right)^2 \sigma_1} \right] + \frac{kT}{2} \ln \left(\frac{m_H}{m_D} \right) + \frac{\kappa I}{2} \ln \left(\frac{m_F + m_D}{m_F + m_H} \right) \text{ (мономер)}, \quad (5)$$

$$\Delta F^0 = kT \ln \prod_{p=1}^N \left[\frac{\text{Sh} \frac{hCv_p^*}{2kT}}{\text{Sh} \frac{hCv_p}{2kT}} \right] = kT \ln \prod_{p=1}^{\infty} \left\{ \frac{1 + \left(\frac{\kappa}{p} \right)^2 \sigma_1^* + \left(\frac{\kappa}{p} \right)^4 \sigma_2^* + \dots + \left(\frac{\kappa}{p} \right)^{2N} \sigma_N^*}{1 + \left(\frac{\kappa}{p} \right)^2 \sigma_1 + \left(\frac{\kappa}{p} \right)^4 \sigma_2 + \dots + \left(\frac{\kappa}{p} \right)^{2N} \sigma_N} \right\} + kT \ln \prod_{p=1}^N \frac{v_p^*}{v_p} \text{ (ассоциат)}. \quad (6)$$

В формулах (5) и (6) применено разложение функции Sh в бесконечное произведение. Этот подход аналогичен примененному нами ранее в работах [2] и [3]. Там же исследованы и свойства логарифмических рядов типа (5) и (6). Через σ_i в формуле (6) обозначены суммы главных миноров i -ро порядка матрицы характеристического определителя векового уравнения молекулы, $\kappa = \frac{h}{4\pi^2 kT}$ [3].

После сложения выражений для ΔF^0 различных форм движений все члены, содержащие массы молекул, сокращаются, и окончательно имеем

$$\Delta (\Delta F^0) = \Delta F_{\text{мон}}^0 - \Delta F_{\text{асс}}^0 = kT \ln \prod_{p=1}^{\infty} \frac{1 + \left(\frac{\kappa}{p} \right)^2 \sigma_{1, \text{мон}}^*}{1 + \left(\frac{\kappa}{p} \right)^2 \sigma_{1, \text{асс}}^*} - kT \ln \prod_{p=1}^{\infty} \frac{1 + \left(\frac{\kappa}{p} \right)^2 \sigma_{1, \text{асс}}^* + \dots + \left(\frac{\kappa}{p} \right)^{2N} \sigma_{N, \text{асс}}^*}{1 + \left(\frac{\kappa}{p} \right)^2 \sigma_{1, \text{асс}} + \dots + \left(\frac{\kappa}{p} \right)^{2N} \sigma_{N, \text{асс}}}. \quad (7)$$

Отметим, что суммы логарифмических рядов, стоящие в (7), численно равны $\ln p$. Из (1) — (7) ясно, что нескомпенсированной остается лишь часть колебательного вклада в изотопную разность свободных энергий. Из выражения (7) видно, что в общем случае, если не учитывать изменения силового поля при ассоциации, о компенсации не может быть и речи. Об этом свидетельствуют и результаты работы [2], в которой сравниваются β -факторы молекулы и ее фрагментарных моделей. Из [2] очевидно, что величина $\Delta (\Delta F^0)$ зависит от силовых постоянных, она уменьшается, в частности, вместе с силовой постоянной связи M...FH. Так как для HF эта постоянная невелика, то ассоциация молекул HF не должна существенно изменять β -фактор по концевому атому.

Во втором варианте расчета замещаемых атом водорода находится в центральном положении. Из сравнения результатов, представленных на рис. 1 (Л) и рис. 1 (Б), 2, видно, какое сильное влияние оказывает в этом случае участие замещаемого атома в образовании водородной связи на r -фактор. Это объясняется тем, что при образовании водородной связи водород из концевого превращается в центральный атом и число прилежащих колебательных координат увеличивается, в результате $\ln \beta$ возрастает. При этом существенное

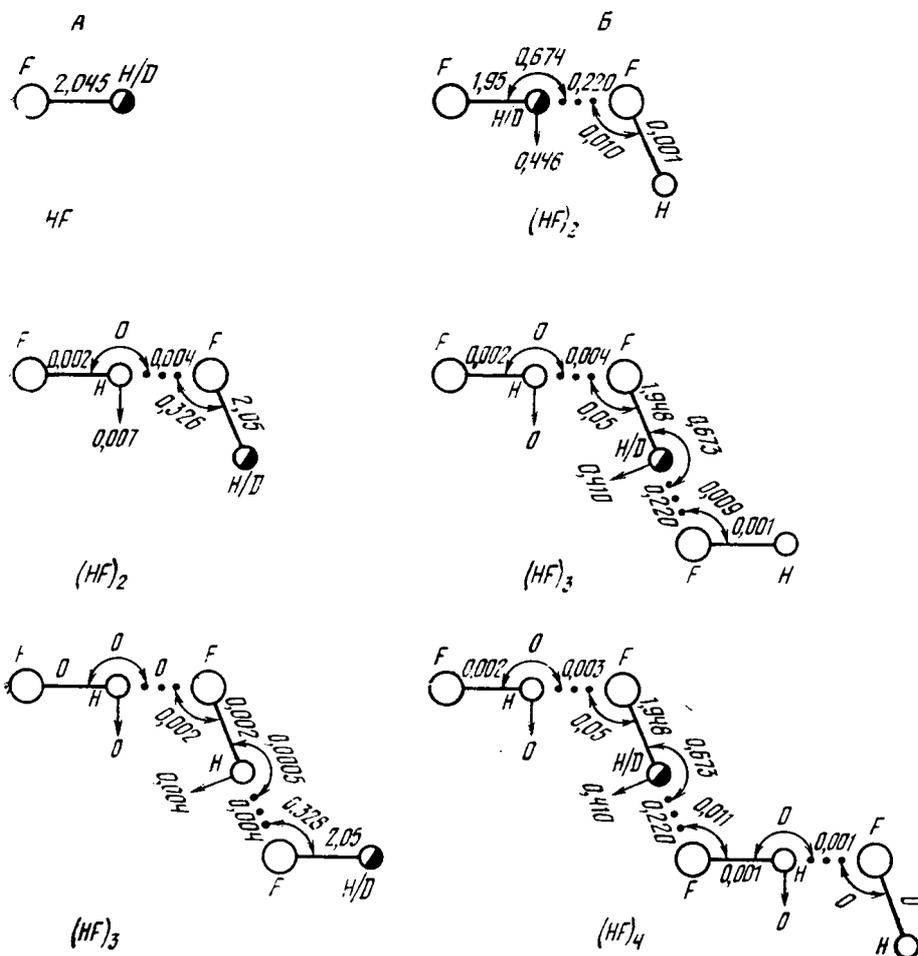


Рис. 1. Представление Inf_5 в виде суммы вкладов структурных элементов для молекул $(HF)_n$:

A — изотопное замещение происходит в конечном положении. Для $n=Inf$ $\epsilon_{\text{кон}}=2,045$. $Ig \beta_{\text{пост}}=0,074$, ^{19}F $I\beta_{\text{вращ}}=0,637$, вклад недиагональных элементов равен OD In $ft=1,723$; для $n=2$ — соответственно $2,379$; $0,037$; $0,036$; $-0,004$; $1,740$; для $n=3$ — $2,673$; $0,025$; $0,080$; $-0,005$; $1,740$; вклад неплоского колебания $0,288$.

B — изотопное замещение происходит в центральном положении. Для $n=2$ $In\beta_{\text{кон}}=3,293$, $In\beta_{\text{пост}}=0,037$ $In\beta_{\text{вращ}}=0,004$ вклад недиагональных элементов — $0,004$, $In\beta=2,95$; для $n=3$ — $3,311$; $0,025$; $0,011$; $-0,008$; $2,309$; для $n=4$ — $3,313$; $0,019$; $0,016$; $-0,007$; $2,307$.

влияние оказывает только переход от мономера к димеру. При дальнейшем увеличении n от 2 до 6 для линейных олигомеров $(HF)_n$ величина Inp остается практически постоянной ($2,300 \pm 0,007$). Такое постоянство обусловлено тем, что p -фактор определяется лишь ближайшими к центру замещения колебательными координатами, а вклад отдаленных координат пренебрежимо мал [2]. Это утверждение справедливо и для циклического ассоциата $(HF)_6$. Незначительное увеличение величины $In\beta$ циклической молекулы по сравнению с аналогичным линейным олигомером следует объяснить большей жесткостью циклической структуры.

Таким образом, из всех возможных вариантов ассоциации HF существенное влияние изменения геометрии на Inp проявляется только в одном случае, а именно, при димеризации мономера с замещаемым атомом в центральном положении. В целом изменение геометрической структуры молекулы HF в связи с образованием водородной связи слабо влияет на $In\beta$, что обусловлено эффективной

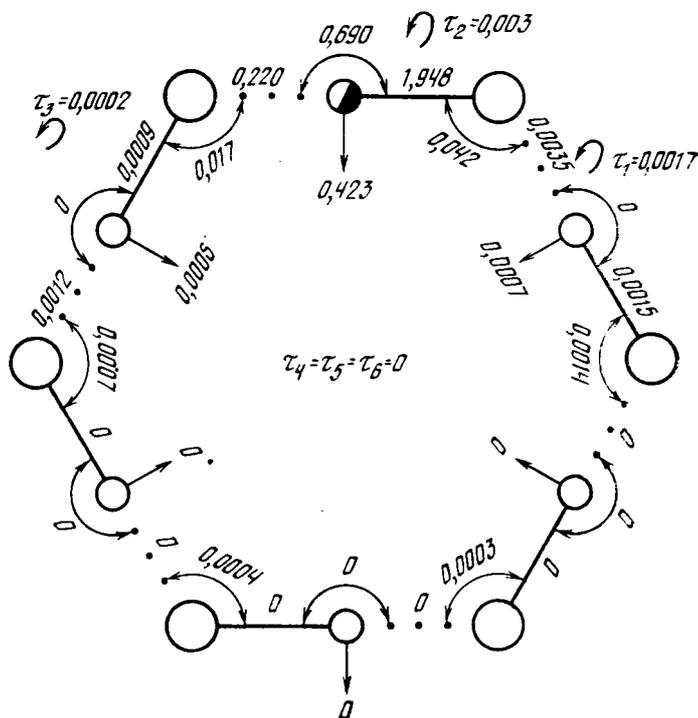


Рис. 2. Представление $\ln p$ в виде суммы вкладов структурных элементов для циклического ассоциата (HF)₄. $\ln \beta_{\text{КОЛ}} = 3,350$, $\ln \beta_{\text{ПОСТ}} = 0,013$, $\ln \beta_{\text{ВРАЩ}} = 0,013$, вклад недиагональных элементов $-0,007$, $\ln \beta = 2,330$.

компенсацией изменения вкладов колебательной и вращательной составляющих. Об этом свидетельствуют и экспериментально измеренные низкие коэффициенты разделения при ректификации HF [4] ($D/H=1.05$ при 290 К).

Выше при рассмотрении влияния структурных изменений при ассоциации на $\ln p$ мы считали силовое поле неизменным. Известно, однако, что ассоциация молекул за счет образования водородной связи приводит к его изменению. Для оценки влияния этого фактора на $\ln p$ нами был проведен расчет мономера и димера HF с использованием геометрических параметров и силовых постоянных, полученных в [6] с помощью расчета *ab initio* (базис 4—31 G). Молекулярные модели, использованные при расчете, изображены на рис. 3. Силовые постоянные в этом случае равны:

$$K_{r_1 r_1} = 9,17 \text{ Н/см}, -0,040, K_{r_2 r_2} = 9,37, K_{RR} = 0,25 \text{ Н/см},$$

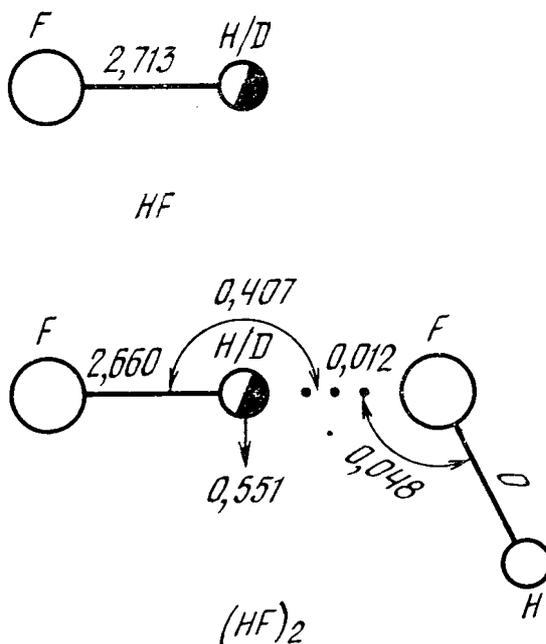
$$K_{\alpha} = 0,039 \cdot 10^{-16} \text{ Н} \cdot \text{см}, K_{\alpha R} = 0,005 \cdot 10^{-8} \text{ Н}, K_{\varphi} = 0,1205 \cdot 10^{-16} \text{ Н} \cdot \text{см},$$

$$K_{\gamma \alpha} = 0,054 \cdot 10^{-16} \text{ Н} \cdot \text{см}, K_{\nu R} = 0,17 \cdot 10^{-8} \text{ Н}, K_{\gamma} = 0,18 \cdot 10^{-1} \text{ Н} \cdot \text{см}.$$

(Здесь r_x — связь $\text{Ni}-\text{F}_1$; r_2 — связь H_2-F_2 ; R — связь $\text{F}_1 \dots \text{F}_2$; остальные обозначения аналогичны приведенным выше). Все остальные силовые постоянные полагались равными нулю. Сопоставив значения силовых постоянных и $\ln p$ (рис. 1, Б и рис. 3) для димера с центральнозамещенным атомом, рассчитанных с силовыми постоянными твердой фазы [10], с соответствующими значениями для газофазного димера [6], мы видим, что в случае конденсированной фазы силовые постоянные и соответственно вклады в $\ln \beta$ меньше (рис. 1, Б).

В заключение отметим, что, согласно экспериментальным данным [9], фтористый водород как в газовой, так и в конденсированной фазах представляет собой смесь ассоциатов, причем равнове-

Рис. 3. $\ln\beta$ мономера и $\ln\beta$ димера HF, рассчитанные с учетом изменения силового поля при переходе в газовую фазу. Для мономера $\ln\beta_{\text{кол}} = 2,713$, $\ln\beta_{\text{пост}} = 0,074$, $\ln\beta_{\text{вращ}} = 0,643$, вклад недиагональных элементов равен 0,0, $\ln\beta = 2,390$; для димера — соответственно 3,530; 0,037; 0,063; —0,146; 2,590.



сие между различными олигомерами сильно зависит от температуры и давления. Поэтому для получения более полного представления о влиянии водородной связи на коэффициент разделения, кроме изменения геометрии и силового поля, необходимо также учитывать процентный состав ассоциатов в обменивающихся фазах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Князев Д. А., Мясоедов Н. Ф., Бочкарев А. В., Жаворонков Н. М. Представление термодинамических функций изотопных форм в терминах молекулярного строения. — ТОХТ, 1987, т. 21, с. 472—479. — 2. Князев Д. А., Мясоедов Н. Ф., Бочкарев А. В. и др. Закономерности термодинамики изотопного обмена. Влияние на изотопный эффект фрагментов молекулы, удаленных от центра замещения. — ЖФХ, 1986, т. 60, с. 2943—2947. — 3. Князев Д. А., Мясоедов Н. Ф., Гладун Л. В., Бочкарев А. В. Точное и приближенное представление отношения статсумм изотопных форм молекул в переменных силового поля. — В сб.: Равновесие, кинетика и применение реакций изотопного обмена. Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1984, вып. 130, с. 98—108.—

4. Рабинович И. Б. Влияние изотопии на физико-химические свойства жидкостей. — М.: Наука, 1968. — 5. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. — Справочник, 1978, т. 1, кн. 1. — 6. Curtiss L. A., Pople J. A. — J. Mol. Spectrosc., 1976, vol. 61, p. 1—10.— 7. Cyvin S. J., Devarajan V., Brunval J., Rao. — Z. Naturforsch., 1973, vol. 28a, p. i787. — 8. Redlich O. — Z. phys. Chem (Leipzig), Abt. B, 1935, Bd. 28, H. 5, S. 371—382. — 9. Reichert V. V. — Z. Naturforsch., 1972, vol. 27a, p. 983—989. — 10. Tubino R., Zerbi G. — J. Chem. Phys., 1969, vol. 51, p. 4509—4514.

Статья поступила 19 апреля 1988 г.

SUMMARY

It has been demonstrated, using hydrogen fluoride associates as an illustration, that changes in geometrical vicinity of hydrogen atom in the process of hydrogen bonding result in increased logarithm of reduced partition functions ratio ($\ln^{\wedge}D/H$). Subsequent association (trimerisation, tetramerisation, etc) has not any essential influence on \ln^{\wedge} value. The influence of force field change under association on \ln^{\wedge} has also been examined.