

УДК 541.183.24

ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА ИЗОТОПНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ ЖИДКИЙ ИОНИТ — РАСТВОР

И. А. ТИХОМИРОВ, В. В. ЛАРИОНОВ, А. П. ВЕРГУН, Л. А. АВДЕЕВ

(Представлена научным семинаром физико-технического факультета)

Рассмотрен механизм изотопного разделения на жидких ионитах. На основе расчета частот колебаний изотопных форм молекул жидкого ионита выявлен ряд изменения отношений сумм по состояниям изотопов, а также коэффициента обогащения по типам конфигурационных переходов по симметрии T_d, C_{3v}, C_{2h}, C_s .

Иллюстраций 1, библиографий 3.

Известно [1], что изотопное перераспределение между двумя соединениями создается за счет энергетической неравноценности состояния изотопов в данных соединениях. Степень такой неравноценности может быть выражена как отношение сумм по состояниям изотопных формул молекул, вступающих в реакцию изотопного обмена (β -фактор). Расчет β -факторов, позволяющий выявить механизм разделения изотопов, встречает ряд трудностей в каждом конкретном случае. Рассмотрим решение данной проблемы для системы жидкий ионит-раствор.

Запишем выражение для β -фактора в следующем виде:

$$\ln \beta = \frac{1}{n} \sum_i d_s \ln \frac{u_i^{(2)} \operatorname{sh} u_i^{(1)} / 2}{u_i^{(1)} \operatorname{sh} u_i^{(2)} / 2}, \quad (1)$$

где u_i — приведенная частота $\frac{\omega_i ch}{kT}$; n — число эквивалентных атомов данного изотопа участвующих в обмене, d_s — кратность вырождения i — частоты; ω — гармоническая частота колебаний; c — скорость распространения электромагнитных волн, h — постоянная Планка, k — постоянная Больцмана.

Задача имеет простое решение, если известны фундаментальные частоты ω_i или наблюдаемые частоты $\nu_i^{(1)}$ и $\nu_i^{(2)}$. Замена частоты ω_i на ν_i производится без учета ангармоничности колебаний. Также не учитывается взаимодействие вращательного и колебательного движений. В целом это не приводит к ошибкам более 2—3%.

Отыскание $\nu_i^{1,2}$ сводится к решению векового уравнения, описывающего колебания молекулы.

Как показано нами [2], сложную молекулу жидкого ионита, состоящую из 56 атомов, можно представить 9-атомной, если заменить 2-этилгексилрадикалы некоторыми обобщенными атомами R.

Для 9-атомной молекулы вековое уравнение остается по-прежнему громоздким, однако составление и решение его уже возможно.

Вековое уравнение в общем случае запишем следующим образом:

$$\begin{vmatrix} D_{11} - \omega & D_{12} & \dots & D_{1n} \\ D_{21} & D_{22} - \omega & \dots & D_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ D_{n1} & D_{n2} & \dots & D_{nn} - \omega \end{vmatrix} = 0. \quad (2)$$

Выделим в уравнении члены, дающие частоты с изотопным сдвигом. Для мономерной молекулы AR_2PO_4 жидкого ионита с изотопами A и A^* членов характеризующих частоты валентных колебаний $A-O$ будет два (здесь — A — изотопный атом).

Ионный обмен в системе жидкий ионит-раствор приводит к образованию ди-, три-, тетрамерных молекул $A_2(R_2PO_4)$, $AR_2PO_4(HR_2PO_4)_2$, $AR_2PO_4(HR_2PO_4)$.

Соответственно этому для каждого конкретного случая увеличивается число членов векового уравнения, определяющих число частот с изотопным сдвигом.

Для димерной молекулы частоты валентных колебаний запишется так:

$$\nu_A^2 = \epsilon_0 \cos \alpha K_{q_1, q_2} + (\epsilon_A + \epsilon_0) K_Q - \epsilon_A \cos \beta K_{Q, Q_2} - \epsilon_0 \frac{r_H}{r_{A-O}} \sin \alpha K_{Q, \alpha}, \quad (3)$$

где ϵ_A — и ϵ_0 — обратные «спектроскопические» массы изотопного атома A и кислорода, являющегося донором для данной системы; α — угол $A-O-P$, образуемый связями кислород изотопный атом и кислород — фосфор; K_Q — силовая постоянная связи кислород — изотопный атом; K_{q_1, q_2} — силовая постоянная взаимодействия двух связей $O-A$ и кислород — фосфор; K_{Q, Q_2} — силовая постоянная взаимодействия связей $A-O$ и $A \dots O$; β — угол $O-A \dots O$, образуемый валентной связью кислород — изотопный атом, координационной связью — кислород изотопный атом; r_H — длина связи $C-H$ в A° ; r_{A-O} — длина связи $A-O$ в A° .

Как видно из уравнения (1) на величину β -фактора влияет абсолютное значение ν_i , разность изотопных частот $\Delta \nu_i$ и число частот ν_i испытывающих изотопный сдвиг. Таким образом, величину $\Delta \nu_i$ создает разность обратных масс изотопных атомов A и A^* (2-й и 3-й члены уравнения (3)). На абсолютное значение частот колебаний ν_i влияют величины силовых постоянных K_{q_1, q_2} , K_{Q, Q_2} , K_Q , $K_{Q, \alpha}$, массы донорных атомов и величины равновесных углов.

Далее, ряд полимеризованных состояний можно представить по группам симметрии молекул как $C_s \rightarrow C'_s \rightarrow C_{3v} \rightarrow T_d$.

В водной фазе аквакомплексы изотопов A имеют тип симметрии T_d или O_h .

Данные ряды конфигурационных переходов от системы к системе, задающие число ν_i , определяют изотопный эффект.

Это видно из формулы

$$\alpha = \frac{\beta_{T_d}}{\beta_{C_s}} > \frac{\beta_{T_d}}{\beta_{C'_s}} > \frac{\beta_{T_d}}{\beta_{C_{3v}}} > 1, \quad \frac{\beta_{T_d}^1}{\beta_{T_d}} \approx 1, \quad (5)$$

где α — однократный коэффициент разделения в системе ионит — раствор.

Приведенные выводы дают возможность направленно вести подбор систем для разделения изотопов. Полуэмпирический поиск может быть заменен предварительным теоретическим анализом.

С некоторым приближением силовую постоянную можно выразить через электростатическое взаимодействие двух атомов в молекуле жидкого ионита, тогда выражение для силовой постоянной примет вид

$$K = [(2S + M)/2S]^2 \{2A/\rho^2 \exp[-(r - b)/\rho] - 12\mu/r^4 - 20e^2\alpha/r^6 - 144\alpha_i\mu^2/r^8\}, \quad (6)$$

где A — энергия электростатического взаимодействия атомов ($\approx 1200 \text{ eV}$); $\mu = 4,3D$ — дипольный момент; $\alpha = 7 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ — поляризуемость молекулы жидкого ионита; $\alpha_i = 0,03 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ — поляризуемость аквакомплекса изотопа; $b = 0,9 \text{ \AA}^0$; $\rho = 0,32 \text{ \AA}^0$ (литературные данные [3]); M — масса изотопного атома; S — масса атома кислорода.

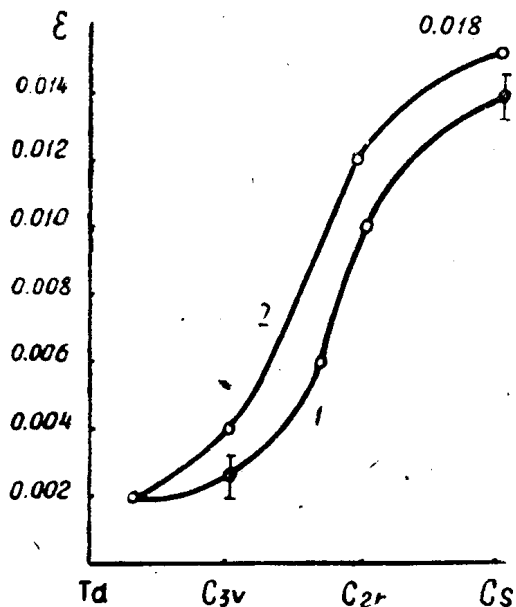


Рис. 1. Изменение однократного коэффициента обогащения по типам конфигурационных переходов: 1 — экспериментальные данные, 2 — теоретический расчет.

Выражение (6) показывает, что слабоориентированный поиск систем путем распространенных корреляций от дипольного момента, диэлектрической проницаемости среды может быть заменен направленным поиском путем массового расчета β -факторов и частот колебаний обменивающихся молекул.

Проведенные расчеты, вскрывающие механизм изотопного обмена в подобных

системах, проверены экспериментально для ряда, записанного формулой (5). Сравнение данных представлено рис. 1.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. М. Варшавский, С. Э. Вайсбург. «Успехи химии», т. 26 (1957), 1435.
2. И. А. Тихомиров, В. В. Ларионов, А. П. Вергун, В. Т. Доронин. ЖФХ, т. 45, 1805 (1971).
3. W. F. Edgell et al. J. Am. Chem. Soc., t. 92, 2240 (1970).