

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ИЗОТОПНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ SiF_4 И BF_3 В ПРОЦЕССАХ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ КРЕМНИЯ И БОРА МЕТОДОМ ХИМОБМЕННОЙ РЕКТИФИКАЦИИ

А.В.Бочкарев, С.Л.Белопухов, А.В.Жевнеров

Российский государственный аграрный университет — МСХА им.
К.А.Тимирязева

E-mail: andrewvbochkarev@tochka.ru

Поступила в редакцию

Проведены неэмпирические квантово-химические расчеты отношений приведенных статистических сумм по состояниям изотопных форм (β -факторов) и коэффициентов разделения изотопов для соединений кремния и бора в системах фторид элемента — его комплекс с органическим растворителем, применяемых для разделения изотопов бора и кремния методом химобменной ректификации (химического изотопного обмена с термическим способом обращения потоков).

Показано, что обычный квантово-химический расчет этих систем для молекул исходного фторида и его комплекса с растворителем не объясняют наблюдаемую величину изотопного эффекта, а для корректного описания необходимо учесть поляризующее влияние растворителя на образующийся комплекс. Это влияние учитывалось с помощью модели поляризуемого континуума (PCM). Во всех случаях для систем, исследованных ранее экспериментально, достигнуто хорошее согласие расчетных данных с экспериментальными. Это открывает возможности направленного поиска систем, пригодных для разделения изотопов методом химобменной ректификации.

Введение

Важной задачей практического разделения изотопов на сегодняшний день является разработка эффективного способа разделения изотопов кремния. Суть проблемы состоит в том, что природный кремний, состоящий в основном из изотопа ^{28}Si (92.2297 ат.%), содержит также изотопы ^{29}Si (4.6832 ат.%) и ^{30}Si (3.0872 ат.%). При использовании природного кремния в качестве материала для микроэлектроники наличие смеси изотопов в кристалле ведет к уменьшению теплопроводности, что в итоге увеличивает тепловыделение в процессорах и других микросхемах. Таким образом, очистка кремния не только от химических примесей, но и от находящихся в малых количествах примесей атомов тяжелых изотопов является важнейшей актуальной задачей, способной обеспечить прорыв в микроэлектронике.

Изотопы бора широко используются в различных областях науки и техники из-за резкого различия в ядерно-физических свойствах (сечение захвата тепловых нейтронов для изотопов ^{10}B и ^{11}B отличается в 80000 раз). Главная область применения изотопа ^{10}B — ядерная энергетика (регулирующие стержни и покрытия, защищающие от нейтронного излучения). Находит применение и изотоп ^{11}B (нейтронография, микроэлектроника и т.п.). Изотопные эффекты бора в природе используются как метод исследования в геохимии [1].

Наиболее дешевым и эффективным путем разделения изотопов является использование химического изотопного обмена, в особенности — химобменной ректификации (химического изотопного обмена с термическим способом обращения потоков). В процессе разделения изотопов методом химобменной ректификации противопоставляемыми химическими формами являются газообразное летучее вещество, содержащее разделяемый изотоп, и раствор непрочного комплекса этого вещества в нелетучем¹ (как правило, органическом) растворителе. По сравнению с системами, использующими химическое обращение потоков, химобменная ректификация отличается простотой реализации, отсутствием отвала и рядом других преимуществ, а по сравнению с обычной ректификацией — высоким значением коэффициента разделения изотопов.

Целью настоящей работы является разработка метода квантово-химического

¹при температуре проведения процесса

расчета коэффициента разделения в системах с использованием химобменной ректификации, что позволит осуществлять прогноз и направленный поиск перспективных систем для разделения изотопов.

Аддукты тетрафторида кремния и трифторида бора и возможность их использования в системах с химобменной ректификацией

Тетрафторид кремния образует аддукты с различными веществами, содержащими донорный атом (N или O) [2]. Атом кремния в молекуле способен к увеличению своего координационного числа до 5 и 6 за счет использования двух (из пяти) вакантных *d*-орбиталей.

Трифторид бора образует комплексы с различными соединениями, содержащими донорный атом кислорода (для иллюстрации строения комплексов трифторида бора комплексы с нитрометаном и анизолом приведены на рис.1) и азота [3]. Практическое применение для разделения изотопов бора методом химического изотопного обмена с термическим обращением потоков получили простые эфиры [4], в особенности анизол [5]. В последнее время проводится поиск более эффективных с производственной и экономической точек зрения комплексообразователей. В частности, изучаются системы на основе комплексов BF_3 с триалкилфосфатами и нитрометаном [6].

Соединения с кислородсодержащими веществами (донорный атом — O)

Соединения тетрафторида кремния с алифатическими спиртами

Тетрафторид кремния легко растворим в алифатических спиртах. Ранее предполагалось [7], что при этом образуются комплексы состава $\text{SiF}_4 \cdot 4\text{ROH}$, построенные за счет прочных водородных связей $\text{H} \cdots \text{F}$, причем тетраэдрическая координация атома кремния при этом не изменяется. Однако квантово-химический расчет комплексов SiF_4 со спиртами в широких базисах неизменно

указывает на то, что комплексы с координационным числом 6, в котором две молекулы спирта координированы кремнием через атом кислорода (см. Рис.2), более устойчивы, чем “водородно-связанные” комплексы.

Достоинством спиртов является лабильность образуемых ими комплексов с тетрафторидом кремния², что обеспечивает хорошую кинетику процесса химобменной ректификации. Поэтому спирты привлекли к себе внимание экспериментаторов, и в работах [8–10] были получены результаты, представленные в Табл.1. Как видно из таблицы, химобменная ректификация в системе SiF₄(г) — SiF₄ · 2ROH обеспечивает высокие коэффициенты разделения. Эти величины примерно на порядок превосходят коэффициенты разделения, достигаемые с помощью других методов.

Таблица 1. Экспериментальные значения $\ln \alpha_{28-30}$ в системах SiF₄ (г) - SiF₄ · 2ROH(ж), полученные методом однократного уравнивания

Спирт	Т, К	$\ln \alpha$	Спирт	Т, К	$\ln \alpha$
СН ₃ ОН	293	0.022 [8]	С ₅ Н ₁₁ ОН	277	0.040 [9]
С ₂ Н ₅ ОН	293	0.016 [8]		293	0.017±0.010 [10]
	297	0.020 [9]	С ₆ Н ₁₃ ОН	293	0.017 ±0.010 [10]
С ₃ Н ₇ ОН	297	0.020 [9]		293	0.039 [10]
С ₄ Н ₉ ОН	270	0.034 [9]	С ₈ Н ₁₇ ОН	293	0.019±0.020 [10]
	277	0.031 [9]	Изо-С ₃ Н ₇ ОН	293	0.010 [8]
	293	0.017±0.004 [10]	Изо-С ₃ Н ₇ ОН	297	0.007 [9]
	296	0.024 [9]	Втор-С ₄ Н ₉ ОН	297	0.009 [9]
	297	0.024 [9]			
	302	0.021 [9]			

Работы, посвященные использованию спиртов в качестве растворителей-комплексобразователей для химобменной ректификации, в настоящее время носят экспериментальный характер, причем поиск систем ведется чисто эмпирически. Причина этого заключается в том, что квантово-химический расчет

²трифторид бора также образует комплексы с алифатическими спиртами, например с метанолом, но они не отличаются лабильностью, устойчивы в газовой фазе и поэтому для разделения изотопов бора методом химобменной ректификации непригодны

коэффициентов разделения изотопов в подобных системах приводит к результатам, далеким от получаемых экспериментально.

С нашей точки зрения, это связано с тем, что при квантово-химическом расчете коэффициентов разделения в системе SiF_4 (газ) — комплекс SiF_4 -спирт (жидкость) не учитывалось влияние растворителя на колебательные частоты комплекса.

Соединения тетрафторида кремния с другими кислородсодержащими соединениями

Тетрафторид кремния образует слабые комплексы с ацетилацетоном и трополоном, а также несколько более прочные комплексы состава 1:2 с окисями метилена, триметилена, тетрагидрофураном (THF), тетрагидропираном, диметилловым эфиром и т.п., устойчивые в растворах при пониженной температуре [2].

Наиболее устойчивое из этих соединений $\text{SiF}_4 \cdot 2(\text{CH}_2)_3\text{O}$ (ΔH^0 для реакции $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{лиганд (тв.)} = \text{SiF}_4(\text{газ}) + 2\text{лиганд (газ)}$ составляет 56.9 кДж/моль) существует до 13.6°C, остальные существуют только при температурах ниже 0°C.

Кроме того, тетрафторид кремния образует весьма прочные соединения типа 1:2 с окисью пиридина, окисью диметиламина, окисью триметилфосфина, окисью трициклогексилфосфина, диметилформамидом и диметилсульфоксидом. Эти соединения, однако, представляют собой белые кристаллические вещества с температурой плавления выше 110°C, нерастворимые в неполярных органических растворителях. Полученные соединения весьма устойчивы и поэтому для разделения изотопов методом химобменной ректификации непригодны.

Соединения SiF_4 и BF_3 с аммиаком и аминами (донорный атом — N)

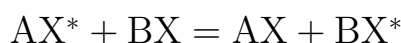
Тетрафторид кремния образует с аммиаком и аминами прочные комплексы, в которых на одну молекулу SiF_4 приходится два (редко один) донорный атом азота. Большинство этих комплексов — твердые вещества, растворимые в органических растворителях и устойчивые при комнатной температуре.

Использование этих аддуктов способно обеспечить значительный коэффициент разделения в системе $\text{SiF}_4(\text{газ})$ — комплекс SiF_4 (ж), однако комплексы с

лигандами, содержащими донорный атом азота, для практического разделения изотопов кремния методом химобменной ректификации непригодны, поскольку являются слишком прочными соединениями и обещают поэтому плохую кинетику изотопного обмена.

Квантово-химические расчеты комплексов тетрафторида кремния и трифторида бора

Как известно из термодинамики химического изотопного обмена [11], при реакции



обмена изотопом элемента X коэффициент разделения изотопов $\alpha_{X^*/X}$ (здесь X^* – тяжелый изотоп элемента X), равный по определению

$$\alpha_{X^*/X} = \frac{\{[X^*]/[X]\}_{in A}}{\{[X^*]/[X]\}_{in B}},$$

может быть рассчитан как

$$\alpha_{X^*/X} = \frac{\beta(A)}{\beta(B)}. \quad (1)$$

Здесь $[X]$ и $[X^*]$ – концентрации изотопов в соответствующем веществе, $\beta(A)$ и $\beta(B)$ – так называемые “приведенные отношения статистических сумм по состояниям изотопных форм” или “ β -факторы”³, представляющие собой отношение квантовых статистических сумм для изотопных форм данного вещества, деленное на такое же отношение для классических статистических сумм.

В гармоническом приближении β -фактор определяется только колебательными частотами изотопных форм молекулы и рассчитывается по формуле [12–14]:

$$\ln \beta = \frac{1}{N_{atoms}} \sum_{j=1}^{N_{freq}} \ln \left\{ \frac{\text{sh} [u_j/2]}{\text{sh} [u_j^*/2]} \cdot \left[\frac{u_j^*}{u_j} \right] \right\}. \quad (2)$$

³Для этих величин в литературе часто используется также обозначение ОССИФ или $\left(\frac{s}{s'}\right) f$

В этой формуле N_{atoms} — число эквивалентных атомов в молекуле, замещаемых на изотоп, N_{freq} — число колебательных частот, $u_j = hc\nu_j/kT$ — безразмерные так называемые приведенные частоты, ν_j — колебательные частоты в см^{-1} , h — постоянная Планка, k — постоянная Больцмана, c — скорость света, T — абсолютная температура.

Квантово-химические расчеты частот колебаний изотопных форм проводились нами с помощью программы PC GAMESS [15,16]. Для выбора базиса мы провели предварительный расчет равновесной геометрии и частот колебаний для молекул SiF_4 и BF_3 в различных базисах (см. Таб.2). Как видно из Таб.2, вопреки ожидаемому, введение в базис экстра-функций не улучшает согласие расчетных результатов с экспериментальными. Соответственно, мы использовали базисы RHF/6-311 и MP2/6-311. β -факторы и коэффициенты разделения рассчитывались по формулам (1–2). Предварительно для каждого комплекса проводился поиск равновесной геометрии в том базисе, в котором в дальнейшем проводился расчет частот.

Результаты расчета β -факторов ряда комплексов SiF_4 и BF_3 с органическими растворителями приведены в таблице 3. В таблице 4 приведены рассчитанные на основании данных таблицы 3 величины коэффициентов разделения вместе с экспериментальными данными.

Таблица 2. Частоты колебаний (см^{-1}) и длины связей (Å) в молекулах SiF_4 и BF_3 , полученные на основании *ab initio* расчетов в различных базисах. В скобках указано вырождение соответствующей частоты

SiF ₄					
	Экспер. [17]	RHF/6- 311	MP2/6-311	RHF/6- 311++G**	MP2/6- 311++G**
$\nu_1(1)$	800	834	773	846	781
$\nu_2(2)$	264	269	251	281	262
$\nu_3(3)$	1014.4	1078	1012	1083	1013
$\nu_4(3)$	386.35	401	375	412	383
r(Si–F)	1.555	1.5458	1.5739	1.5429	1.5700
BF ₃					

	Экспер. [17]	RHF/6- 311	MP2/6-311	RHF/6- 311++G**	MP2/6- 311++G**
$\nu_1(1)$	888	942	877	950	888
$\nu_2(1)$	696.7	744	698	741	695
$\nu_3(2)$	1463.3	1550	1450	1557	1459
$\nu_4(2)$	480.7	502	470	510	476
r(B-F)	1.3110	1.2922	1.3137	1.2925	1.3123

Таблица 3. Влияние растворителя и используемого при расчете базиса на величины $\ln \beta$ комплексов SiF_4 и BF_3 (T=300K).

Molecule	RHF/6- 311	MP2/6- 311	RHF/6- 311++G**	MP2/6- 311++G**
Замещение $^{28}\text{Si}/^{30}\text{Si}$				
SiF_4^\dagger	0.0889	0.0805	0.0898	0.0810
$\text{SiF}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$	0.0716	0.0659	0.0695	—
PCM	0.0648	0.0610	—	—
$\text{SiF}_4 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0.0713	0.0656	0.0692	—
PCM	0.0656	0.0609	—	—
$\text{SiF}_4 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	0.0713	—	—	—
$\text{SiF}_4 \cdot 2i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	0.0699	—	—	—
$\text{SiF}_4 \cdot 2\text{ацетон}$	0.0692	0.0637	—	—
PCM	0.0677	0.0578	—	—
$\text{SiF}_4 \cdot 2\text{THF}$	0.0699	0.0646	—	—
PCM	0.0657	—	—	—
Замещение $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$				
BF_3	0.2417	0.2199	0.2429	0.2213
$\text{BF}_3 \cdot \text{анизол}$	0.2304	0.1899	—	—
PCM	0.2012	0.1852	—	—
$\text{BF}_3 \cdot \text{ацетон}$	0.2058	0.1895	—	—
PCM	0.2055	0.1840	—	—
$\text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{NO}_2$	0.2350	0.2059	0.2369	0.2092

PCM	0.1968	0.1802	0.2005	0.1832
BF ₃ · THF	0.2090	0.1930		
PCM	0.2042	0.1871		
BF ₃ · NH ₃	0.2127	0.1972	0.2127	0.1956
BF ₃ · анилин	0.2101	0.1944	—	—
PCM	0.2096	0.1884	—	—

†Значение $\ln \beta$ для SiF₄, рассчитанное по экспериментальным частотам, составляет 0.082

Таблица 4. Влияние растворителя и используемого при расчете базиса на величины коэффициента разделения ($\ln \alpha$, T=300K) в системах SiF₄ (газ) — комплекс SiF₄ (ж) и BF₃ (г) — комплекс BF₃ (ж).

Молекула	Эксперим.	RHF/6-311	MP2/6-311	RHF/6-311++G**	MP2/6-311++G**
Замещение ²⁸ Si/ ³⁰ Si					
SiF ₄ · 2CH ₃ OH	0.022 [8]	0.017	0.015	0.020	—
PCM		0.024	0.020	—	—
SiF ₄ · 2C ₂ H ₅ OH	0.016— 0.020 [8, 9]	0.018	0.015	0.021	—
PCM		0.023	0.020	—	—
SiF ₄ · 2C ₃ H ₇ OH	0.020 [9]	0.018	—	—	—
SiF ₄ · 2i-C ₃ H ₇ OH		0.019	—	—	—
SiF ₄ · 2ацетон		0.020	0.017	—	—
PCM		0.021	0.023	—	—
SiF ₄ · 2THF		0.019	0.016	—	—
PCM		0.023	—	—	—
Замещение ¹⁰ B/ ¹¹ B					
BF ₃ · анизол	0.030 [6]	0.011	0.030	—	—
PCM		0.041	0.035	—	—
BF ₃ · ацетон		0.036	0.030	—	—
PCM		0.036	0.036	—	—

BF ₃ · CH ₃ NO ₂	0.044 [6]	0.007	0.014	0.006	0.012
PCM		0.045	0.040	0.042	0.038
BF ₃ · THF	0.042 [4]	0.033	0.027		
PCM		0.038	0.033		
BF ₃ · NH ₃		0.029	0.023	0.030	0.026
BF ₃ · анилин		0.032	0.026	—	—
PCM		0.032	0.032	—	—

Учет влияния растворителя

При расчете колебательных частот и β -факторов молекул, находящихся в растворе, влиянием электростатического взаимодействия с растворителем обычно пренебрегают. В большинстве случаев (растворы в неполярных растворителях и т.п.) такой подход оправдан. Однако в случае, когда растворитель полярный, а растворенное вещество содержит полярные связи, влияние самого эффекта нахождения молекулы в растворителе может оказаться существенным. Для учета этого влияния применительно к комплексам SiF₄ и BF₃ мы использовали квантово-химическую континуум-модель влияния растворителя.

Континуум-модели в квантовой химии предназначены для расчета поправки к волновой функции молекулы, вызванной влиянием растворителя. Такие модели рассматривают полость, содержащую молекулу растворенного вещества, причем растворитель снаружи полости аппроксимируется непрерывной средой, характеризуемой некоторыми параметрами, взятыми из эксперимента (например, диэлектрической проницаемостью). Электрическое поле, создаваемое электронами и ядрами, из которых состоит молекула растворенного вещества, взаимодействует с окружающей молекулу средой растворителя, поляризуя ее, что приводит к изменению волновой функции молекулы растворенного вещества (в рассматриваемом нами случае — комплексов типа SiF₄·2лиганд или BF₃·лиганд).

Наиболее совершенной моделью такого типа в настоящее время является модель “поляризуемого континуума” (Polarizable Continuum Model, PCM) [18–20]. В этом методе молекула растворенного вещества помещается в полость, образованную совокупностью сфер, центрированных на каждом атоме. По сравнению

с другими моделями модель РСМ более точно учитывает электростатическое взаимодействие с растворителем. С этой целью поверхность каждой полости разделяется на небольшие участки, и для каждого участка в отдельности оценивается заряд. Кроме электростатического взаимодействия растворитель — растворенное вещество, модель может учесть энергию полости, а также вклад дисперсионных сил и сил отталкивания в свободную энергию сольватации и влияние растворителя на нелинейные оптические свойства молекулы.

Модель РСМ реализована в программе PC GAMESS (метод Мёллера-Плессе 2-го порядка — начиная с версии 7.1). Недавно эта модель была с успехом применена для расчета коэффициента разделения изотопов железа в системе Fe^{2+} — Fe^{3+} [21].

В модели РСМ растворитель характеризуется эффективным радиусом молекулы растворителя (RSOLV) и диэлектрической проницаемостью (EPS). Для расчета дополнительных характеристик в случае неполярных растворителей (в настоящей работе не рассчитывались) используются также данные по квадрату показателя преломления, коэффициенту термического расширения, молярному объему, поверхностному натяжению и его температурной зависимости, а также так называемый “микроскопический коэффициент полости”, обычно принимаемый равным нулю.

В настоящее время в программе GAMESS заданы данные для следующих из использованных в настоящей работе растворителей: CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3NO_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, ацетон и тетрагидрофуран. Для анизола нами использовались следующие значения: $\text{EPS}=4.30$, $\text{RSOLV}=2.83\text{\AA}$.

Результаты расчетов с использованием модели РСМ приведены в Таб.3. Как видно из этой таблицы, влияние растворителя на величину $\ln \beta$ и коэффициентов разделения изотопов комплексов SiF_4 и BF_3 является решающим. Так, для обмена SiF_4 с комплексом с метанолом $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ без учета влияния растворителя при 300К прогнозируется коэффициент разделения $\ln \alpha_{28/30}=0.017$, в то время как учет влияния растворителя позволяет предсказать эффект $\ln \alpha_{28/30}(\text{PCM})=0.024$. Соответственно, для комплекса с этанолом $\ln \alpha_{28/30}=0.018$, $\ln \alpha_{28/30}(\text{PCM})=0.023$.

В случае комплексов SiF_4 при учете влияния растворителя по модели РСМ увеличивается длина связи Si—F и одновременно уменьшается длина связей Si—

O (или Si—N) (см. табл.5). Что касается частот колебаний, то они уменьшаются, что в итоге и обуславливает уменьшение величины $\ln \beta$.

В случае комплексов BF_3 наблюдается аналогичная картина.

Таблица 5. Длины связей Si—F, B—F, Si—O и B—O и частоты колебаний (см^{-1}), вносящие основной вклад в изотопный эффект при 300K (приведены только частоты изотопных форм ^{28}Si и ^{11}B , вклад которых превышает 5%). В скобках указан вклад частоты в величину $\ln \beta$

	MP2/6-311	PCM MP2/6-311
$\text{SiF}_4 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	504(12%), 869(31%), 892(31%) $r(\text{Si—F})=1.659\text{—}1.663\text{\AA}$ $r(\text{Si—O})=1.914\text{\AA}$	484(15%), 828(32%), 836(24%), 853(10%) $r(\text{Si—F})=1.668\text{—}1.669\text{\AA}$ $r(\text{Si—O})=1.883\text{\AA}$
$\text{BF}_3 \cdot \text{анизол}$	606(7%), 1238(7%), 1248(32%), 1301(21%), 1323(22%) $r(\text{B—F})=1.350\text{—}1.365\text{\AA}$ $r(\text{B—O})=1.698\text{\AA}$	653(6%), 854(6%), 1179(7%), 1187(9%), 1198(20%), 1232(18%), 1259(23%) $r(\text{B—F})=1.361\text{—}1.372\text{\AA}$ $r(\text{B—O})=1.622\text{\AA}$

Недостатком спиртов при разделении изотопов кремния является их возможность вслед за комплексообразованием реагировать с тетрафторидом кремния с образованием соединений, содержащих силоксановую связь. В связи с этим стараются использовать спирты с повышенной молекулярной массой ($\text{C}_4\text{—C}_7$). В работе [9] указывалось, что спирты нормального строения обеспечивают более высокий коэффициент разделения, чем спирты с разветвленной углеродной цепью. Однако этот результат не подтверждается ни результатами расчетов, приведенных в таб.3, ни измерениями коэффициента разделения по работе колонны изотопного обмена в самой работе [9]. Коэффициент разделения изотопов кремния в системе $\text{SiF}_4(\text{г})\text{—SiF}_4 \cdot 2\text{ROH}(\text{ж})$ практически не зависит от R. Это позволяет при выборе того или иного спирта в качестве растворителя-комплексообразователя руководствоваться только технологическими требованиями.

Видно также, что использование в качестве растворителя-комплексобразователя тетрагидрофурана и ацетона обеспечивает такой же коэффициент разделения изотопов кремния, как и спирты. Это заставляет обратить внимание на поиск перспективных систем для разделения изотопов кремния, не ограничиваясь рассмотрением в качестве растворителя-комплексобразователя только спиртов.

Выводы

Как видно из изложенного, методы *ab initio* могут быть весьма полезными для оценки влияния различных лигандов в пределах заданной стехиометрии комплекса, и позволяют для комплексов заданного строения проследить изменчивость $\ln \beta$ в зависимости от лиганда, что, в свою очередь, позволяет найти систему с оптимальным значением коэффициента разделения изотопов.

При расчете коэффициентов разделения изотопов в системах, включающих слабосвязанные комплексы, совершенно необходим учет влияния растворителя, которое и определяет по существу наблюдаемый изотопный эффект.

Настоящая работа выполнена при поддержке Правительства Российской Федерации (грант Правительства РФ 11.G34.31.0071).

Список литературы

- [1] *Musashi M., Matsuo M., Oi T., Nomura M.* An anion-exchange chromatographic study on boron isotopic fractionation at 2MPa at 293k // *Journal of Chromatography A.* — 2006. — Vol. 1131, no. 1–2. — Pp. 97–102.
- [2] *А.А.Эннан, Б.М.Кац.* Аддукты тетрафторида кремния // *Успехи химии.* — 1974. — Т. 43, № 7. — С. 1186–1206.
- [3] *Meng F., Bu Y., Liu C.* Theoretical study of the pyridine-BF₃ complex // *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM.* — 2002. — Vol. 588, no. 1–3. — Pp. 1–8.
- [4] *Begun G.M., Palko A.A.* Raman and Infrared Spectra of BF₃ Complexes

with Diethyl Ether and Tetrahydrofuran, and the Isotopic Exchange of these Complexes with BF_3 // *Journal of Chemical Physics*. — 1963. — Vol. 38, no. 9. — Pp. 2112–2117.

- [5] *Ivanov V.A., Katalnikov S.G.* Physico-chemical and engineering principles of boron isotopes separation by using BF_3 —anisole· BF_3 system // *Separation Science and Technology*. — 2001. — Vol. 36, no. 8–9. — Pp. 1737–1768.
- [6] *Андреева О.Ю., Бирюкова А.О., Лизунов А.В., Хорошилов А.В.* Фазовое и изотопное равновесие в химобменных системах для разделения изотопов бора. — В сборнике: Десятая международная молодежная научная конференция “Полярное сияние 2007. Ядерное будущее: безопасность, экономика и право”. Санкт-Петербург, 29 января — 3 февраля 2007 г.: Сборник тезисов докладов / Отв. редактор проф. Харитонов В.В.; ред. коллегия: Мезенцев А.В., Краснобаев А.С., Светличная Д.Н. — М.: МИФИ, 2007. с.343–344.
- [7] *Guertin J.P., Onyszchuk M.* The Interaction of Silicone Tetrafluoride with Methanol // *Canadian Journal of Chemistry*. — 1963. — Vol. 41, no. 6. — Pp. 1477–1484.
- [8] *Хорошилов А.В., Чердниченко С.А.* Фазовое и изотопное равновесие в системах SiF_4 — комплексные соединения SiF_4 с алифатическими спиртами применительно к процессу разделения изотопов кремния // *Химическая технология*. — 2007. — Т. 8, № 2. — С. 53–58.
- [9] *Egiazarov A., Abzianidze T., Razmadze A.* Separation of Silicon Isotopes by Chemical Isotopic Exchange Method. — In: *Synthesis and Applications of Isotopically Labelled Compounds*, Vol.7. U.Pleiss (Editor), R.Voges (Editor). New York: John Wiley, 2001. p.25–28.
- [10] *Чердниченко С.А., Хорошилов А.В., Анчихров А.В.* Изотопное равновесие при разделении изотопов кремния в системе SiF_4 — комплексные соединения SiF_4 с алифатическими спиртами. — В сборнике: Труды научных сессий МИФИ. Научная сессия МИФИ-2005. Часть 2. 4 Научно-техническая конференция “Научно-инновационное сотрудничество. Перспективные технологии и специальные материалы на основе достижений атомной промыш-

ленности и науки. Подготовка специалистов и кадров высшей квалификации для Минатома России. Экономические исследования в атомной отрасли". М.: МИФИ, 2005. с.14–16.

- [11] *Knyazev D.A., Vochkarev A.V., Myasoedov N.F.* Quantum-Statistical and phenomenological analysis of equilibrium isotope effects // *Separation Science and Technology*. — 2001. — Vol. 36, no. 8–9. — Pp. 1595–1675.
- [12] *Bigeleisen J., Mayer M.G.* Calculation of Equilibrium Constants for Isotopic Exchange Reactions // *Journal of Chemical Physics*. — 1947. — Vol. 15, no. 5. — Pp. 261–267.
- [13] *Urey H.C.* The Thermodynamic Properties of Isotopic Substances // *Journal of the Chemical Society*. — 1947. — no. No.4 (April). — Pp. 562–581.
- [14] *Варшавский Я.М., Вайсберг С.Э.* Термодинамические и кинетические особенности реакций изотопного обмена водорода // *Успехи химии*. — 1957. — Т. 26, № 12. — С. 1434–1468.
- [15] *Alex A. Granovsky*. — [www http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html).
- [16] *Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A.* General atomic and molecular electronic structure system // *Journal of Computational Chemistry*. — 1993. — Vol. 14, no. 11. — Pp. 1347–1363.
- [17] *Краснов К.С., Филиппенко Н.В., Бобкова В.А., Лебедева Н.Л., Морозов Е.В., Устинова Т.И., Романова Г.А.* Молекулярные постоянные неорганических соединений. Справочник. Под ред. докт. хим. наук Краснова К.С. — Л.: Химия, 1979. — 448 с.
- [18] *Miertš S., Scrocco E., Tomasi J.* Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of AB initio molecular potentials for the prevision of solvent effects // *Chemical Physics*. — 1981. — Vol. 55, no. 1. — Pp. 117–129.

- [19] *Tomasi J., Persico M.* Molecular Interactions in Solution: An Overview of Methods Based on Continuous Distributions of the Solvent // *Chemical Reviews*. — 1994. — Vol. 94, no. 7. — Pp. 2027–2094.
- [20] *Cammi R., Tomasi J.* Remarks on the use of the apparent surface charges (ASC) methods in solvation problems: Iterative versus matrix-inversion procedures and the renormalization of the apparent charges // *Journal of Computational Chemistry*. — 1995. — Vol. 16, no. 12. — Pp. 1449–1458.
- [21] *Jarzęcki A.A., Anbar A.A., Spiro T.G.* DFT Analysis of $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ and $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ Structure and Vibrations; Implications for Isotope Fractionation // *The Journal of Physical Chemistry A*. — 2004. — Vol. 108, no. 14. — Pp. 2726–2732.

Подписи к рисункам к статье А.В.Бочкарева, А.В.Жевнерова
“ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ИЗОТОПНЫЕ СВОЙСТВА
КОМПЛЕКСОВ SiF_4 И BF_3 В ПРОЦЕССАХ РАЗДЕЛЕНИЯ
ИЗОТОПОВ КРЕМНИЯ И БОРА МЕТОДОМ
ХИМОБМЕННОЙ РЕКТИФИКАЦИИ”

Рис.1. Комплексы трифторида бора с анизолом и нитрометаном

Рис.2. Комплексы тетрафторида кремния с метанолом и тетрагидрофура-
НОМ

Реферат в ВИНТИ статьи “ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА
ИЗОТОПНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ SiF_4 И BF_3 В
ПРОЦЕССАХ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ КРЕМНИЯ И БОРА
МЕТОДОМ ХИМОБМЕННОЙ РЕКТИФИКАЦИИ”

Проведены неэмпирические квантово-химические расчеты отношений приведенных статистических сумм по состояниям изотопных форм (β -факторов) и коэффициентов разделения изотопов для соединений кремния и бора в системах фторид элемента — его комплекс с органическим растворителем, применяемых для разделения изотопов бора и кремния методом химобменной ректификации (химического изотопного обмена с термическим способом обращения потоков).

Показано, что обычный квантово-химический расчет этих систем для молекул исходного фторида и его комплекса с растворителем не объясняют наблюдаемую величину изотопного эффекта, а для корректного описания необходимо учесть поляризующее влияние растворителя на образующийся комплекс. Это влияние учитывалось с помощью модели поляризуемого континуума (PCM). Во всех случаях для систем, исследованных ранее экспериментально, достигнуто хорошее согласие расчетных данных с экспериментальными. Это открывает возможности направленного поиска систем, пригодных для разделения изотопов методом химобменной ректификации.

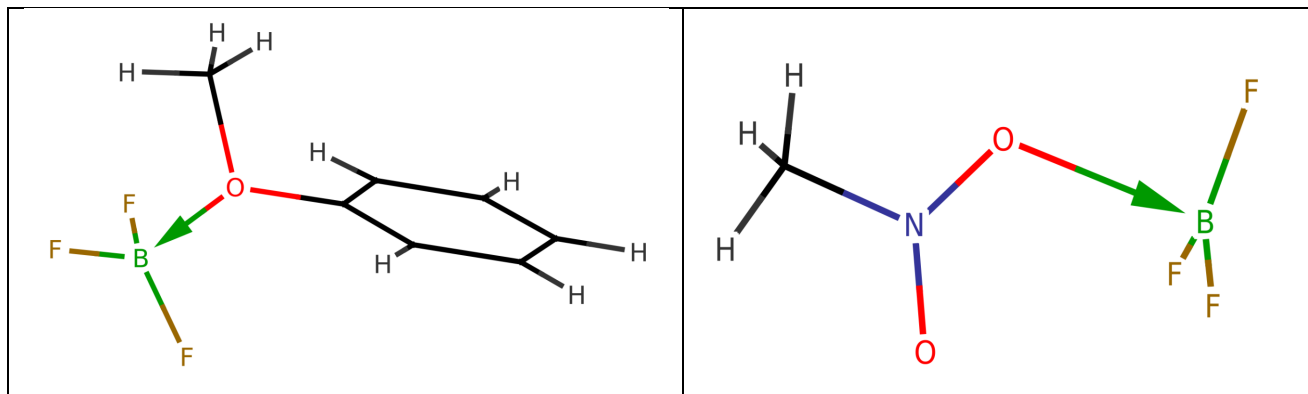


Рис. 1. Комплексы трифторида бора с анизолом и нитрометаном

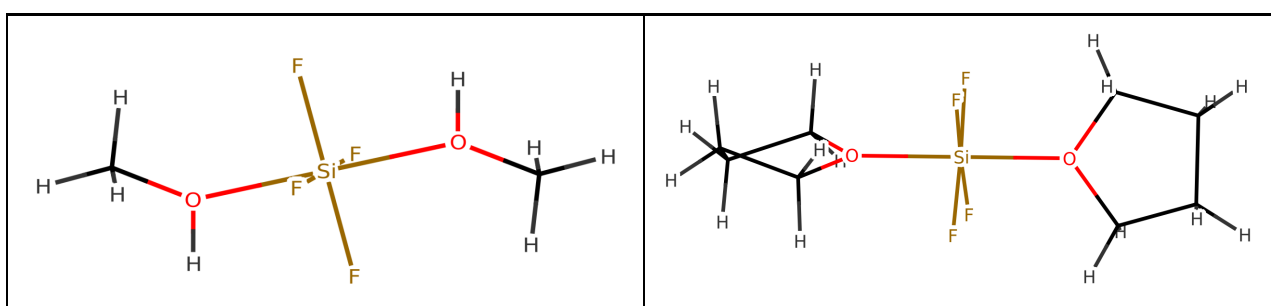


Рис. 2. Комплексы тетрафторида кремния с метанолом и тетрагидрофураном