

УДК 621.039 + 541.11

ТЕРМОДИНАМИКА РЕАКЦИЙ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА

*Н. М. Жаворонков, Д. А. Князев,
А. А. Ивлев, Г. Д. Клинский*

Рассмотрено современное состояние теории равновесного химического изотопного эффекта. Проанализированы методы приближенного и точного вычисления отношений сумм по состояниям изотопных форм многоатомных молекул. Дан анализ возможности использования химического изотопного эффекта для интерпретации силового поля молекул или переходных комплексов; рассмотрены соотношения, связывающие изотопные эффекты ступенчатого замещения изотопов, сопряженные изотопные эффекты и т. п.

Обсуждены закономерности, связывающие величины изотопных эффектов со структурными и общехимическими феноменологическими характеристиками соединений. Рассмотрена систематика химических изотопных эффектов и методы статистического прогноза величин этих эффектов.

Библиография — 117 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	385
II. Термодинамика реакций изотопного обмена	386
III. Методы интерпретации химических изотопных эффектов	394
IV. Закономерности изменчивости изотопных эффектов	403
V. Систематика химических изотопных эффектов и их прогноз	411

I. ВВЕДЕНИЕ

Длительное время интерес к химическим изотопным эффектам был сосредоточен на возможности их использования для разделения изотопов легких элементов. За последние десять — двадцать лет внимание к ним сильно возросло, но в основном по другим причинам. Выяснилось, что измерение изотопных эффектов является перспективным для исследования во многих областях химии, биохимии и геохимии. Например, кинетические изотопные эффекты водорода и углерода успешно используются при изучении механизмов и активированных комплексов органических реакций, эффекты водорода, углерода и серы — при прогнозировании нефте- и газоносности геологических регионов, эффекты кислорода и водорода — в палеогеотермометрии, эффекты биогенных элементов — в исследовании механизмов метаболизма клетки.

Информационная ценность изотопных эффектов как средства исследования обусловлена одной специфической чертой их теории. Статистическая термодинамика обнаруживает редкую по простоте связь изотопных эффектов с характеристиками внутримолекулярных силовых полей. Эта особенность позволяет судить о внутримолекулярных характеристиках непосредственно по изменению макроскопических величин — концентраций изотопов, а не наоборот, что вообще характерно для приложений молекулярно-статистических теорий. Отсюда вытекает возможность получать информацию о силовых полях не только простых устойчивых молекул, доступных другим методам исследования, но также изучать короткоживущие соединения и фрагменты крупных молекул, играющие важную роль в химических, биохимических и геохимических системах и механизмах.

Обширная литература по химическим изотопным эффектам находит систематическое отражение в достаточно часто публикуемых обзорах, специализированных сборниках и монографиях. Не имея возможности анализировать состояние вопроса в смежных с химией областях, укажем обзоры и монографии, рассматривающие различные аспекты применения изотопных эффектов в биохимии¹⁻⁵ и геохимии⁶⁻¹³. Применению реакций химического изотопного обмена для разделения стабильных изотопов легких, средних и тяжелых элементов (от водорода до урана включительно) посвящены сборники и обзорные работы¹⁴⁻²⁰. Результаты исследования изотопных эффектов¹⁸⁻²² и их применения для изучения структуры молекул¹⁴⁻²⁴, кинетики и механизмов реакции^{21, 24-29}, фазового обмена^{14, 24, 30}, растворов и поведения растворителей^{14, 24, 30} отражены в приведенных обзорах и монографиях.

Но, несмотря на относительную многочисленность, обзорные работы последнего десятилетия имеют основным назначением ориентацию читателя в довольно узких вопросах и часто обладают заметно выраженным справочно-библиографическим характером. И в них, и в монографиях вследствие специальной направленности внимание уделяется или лишь основным, или лишь частным моментам общей теории, так что полной картины возможностей этой теории не создается.

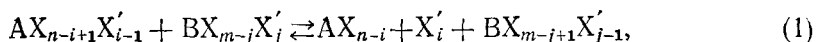
Между тем в любой из указанных областей интерпретация химических изотопных эффектов всегда исходит из термодинамики реакций изотопного обмена. Это обусловлено тем, что методы анализа кинетических и равновесных изотопных эффектов едины в своей основе и основаны на общем теоретическом аппарате статистической термодинамики и теории колебаний многоатомных молекул. Значительные новые результаты теории, позволяющие ей стать эффективным орудием исследователей-химиков, биохимиков и геохимиков, еще не совмещены в едином рассмотрении. Не делалось также попыток дать такой объединенный анализ изотопных эффектов, который отражал бы их связь с химической природой и спецификой элементов. Настоящий обзор имеет целью в какой-то мере восполнить эти пробелы.

II. ТЕРМОДИНАМИКА РЕАКЦИЙ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА

1. Общая теория

В общем случае химическое соединение может содержать изотопно-замещаемый элемент в нескольких различных неэквивалентных положениях. Неэквивалентные атомы характеризуются различающимися равновесными и кинетическими изотопными эффектами, эквивалентные — совпадающими.

Рассмотрим, следуя³¹, равновесие реакции изотопного обмена элемента X между двумя соединениями AX_n и BX_m . В первом из них содержится n изотопнозамещаемых атомов X в данном эквивалентном положении. Остальная часть молекулы A может содержать обмениваемые атомы элемента X , но в других, при данном рассмотрении не учитываемых, эквивалентных положениях. Аналогично, в молекуле BX_m учитывается только обмен m эквивалентных атомов элемента X . Если числа n и m отличны от единицы, реакция обмена изотопов X и X' будет протекать через ряд стадий. Каждую из этих стадий можно записать следующим образом:

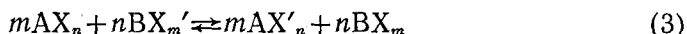


где $i=1, 2 \dots n$; $j=1, 2 \dots m$.

Константа равновесия этой стадии K_{ij} будет выражаться через концентрации изотопных форм:

$$K_{ij} = \frac{[AX_{n-i}X'_i] \cdot [BX_{m-j+1}X'_{j-1}]}{[AX_{n-i+1}X'_{i-1}] [BX_{m-j}X'_j]}. \quad (2)$$

Всего для рассматриваемой реакции существует nm независимых стадий с константами вида (2). Их последовательность от первой до последней отвечает суммарной реакции обмена между полнозамещенными изотопными формами



с константой равновесия K_Σ , равной произведению K_{ij} констант

$$K_\Sigma = \prod_{i=1}^n \prod_{j=1}^m K_{ij}. \quad (4)$$

Реальное равновесие включает все nm стадий и характеризуется величиной коэффициента разделения изотопов α , измеряемой экспериментально:

$$\alpha = \frac{[X'_{AX_n}]/[X_{AX_n}]}{[X'_{BX_m}]/[X_{BX_m}]}, \quad (5)$$

где $[X]$ и $[X']$ — суммарные мольные доли изотопов X и X' в соединениях AX_n и BX_m .

Величины K_{ij} , K_Σ и α связаны друг с другом и с числами симметрии σ изотопных форм молекул AX_n и BX_m следующими соотношениями:

$$K_{ij} = \alpha \frac{\sigma(AX_{n-i+1}X'_{i-1}) \sigma(BX_{m-j}X'_j)}{\sigma(AX_{n-i}X'_i) \sigma(BX_{m-j+1}X'_{j-1})}, \quad (6)$$

$$K_\Sigma = \alpha^{nm}. \quad (7)$$

Статистическая термодинамика выражает константу равновесия K_{ij} через статистические суммы изотопных форм Q соединений AX_n и BX_m :

$$K_{ij} = \frac{Q'_{AX_n}/Q_{AX_n}}{Q'_{BX_m}/Q_{BX_m}}, \quad (8)$$

где верхний штрих относится к формам AX_n и BX_m , содержащим большее число изотопов X' .

В обычном для химического равновесия приближения идеального газа пренебрегают зависимостью статистических сумм от фазового со-

стояния вещества, что позволяет вычислять эти величины по молекулярным спектрам и постоянным, не учитывая взаимодействия молекул. Дальнейшее упрощение достигается в результате применения теоремы Борна — Оппенгеймера о разделении внутренней энергии молекул на электронную, спин-ядерную, колебательную, вращательную и поступательную составляющие³². Для большинства случаев изотопного равновесия это приближение одновременно является и единственно возможным, так как для более точных расчетов требуется гораздо более детальная информация о силовом поле молекул.

При вычислении термодинамических изотопных эффектов нет необходимости вычислять электронную и спин-ядерную составляющие суммы по состояниям. Электронная составляющая в интервале 0—2000° К для подавляющего большинства молекул не отличается от статистического веса основного электронного состояния, так как возбужденные электронные уровни обычно лежат очень высоко над основными. Для тех же редких молекул, для которых возможно термическое возбуждение хотя бы одного из электронных уровней, вычисление полных статистических сумм необходимо производить для каждого из уровней отдельно, ибо возбуждение сопровождается резким изменением колебательных и весьма заметным изменением вращательных характеристик молекул^{33, 34}. Аналогичная ситуация имеет место и для спин-ядерной составляющей, которая играет существенную роль только в случае молекулярного водорода, где ее необходимо учитывать, проводя отдельный расчет статистических сумм для *орто*- и *пара*-форм³⁵.

Исключение электронной и спин-ядерной составляющих сводит задачу нахождения термодинамических изотопных эффектов к вычислению колебательной, вращательной и поступательной статистических сумм или, в уточненном варианте, к вычислению колебательно-вращательной и поступательной сумм.

В наиболее точных работах колебательно-вращательная составляющая вычисляется с учетом ангармоничности колебаний, эффектов центробежного растяжения и взаимодействия колебаний и вращения^{36, 37}. Однако необходимая для этого информация имеется для очень немногих молекул и потому при вычислении изотопных эффектов всех элементов кроме водорода используют упрощенные модели колебательного и вращательного движений, принимаемых независимыми. Самой простой и наиболее употребительной является модель гармонического осциллятора — жесткого ротатора, игнорирующая три перечисленные выше поправки и позволяющая полностью разделить вращательную и колебательную статистические суммы^{38, 39}.

Вычисление термодинамических изотопных эффектов не требует отдельного нахождения статистических сумм для каждой изотопной формы соединения. Более рационально вычисление отношения сумм по состояниям изотопных форм (ОССИФ) данной молекулы.

В приближении «жесткий ротатор — гармонический осциллятор» ОССИФ, обозначаемое также через f , может быть записано^{27, 40}:

$$f = \frac{\sigma}{\sigma'} \left(\frac{M'}{M} \right)^{3/2} \left(\frac{I'_A I'_B I'_C}{I_A I_B I_C} \right)^{1/2} \exp \left[\frac{hc}{2kT} \left(\sum_i d_i \omega_i - \sum_i d'_i \omega'_i \right) \right] \frac{\prod_i [1 - \exp(\omega_i hc/kT)]^{d_i}}{\prod_i [1 - \exp(\omega'_i hc/kT)]^{d'_i}} \quad (9)$$

Здесь M — молекулярная масса, $I_A I_B I_C$ — моменты инерции молекулы от-

носительно трех декартовых осей, ω_i — i -тая гармоническая частота колебаний, d_i — кратность ее вырождения; верхние штрихи относятся, как и в (8), к изотопным формам, содержащим большее число изотопов X' . Если верхний штрих приписывать изотопным формам молекул, содержащим большее число тяжелых изотопов замещаемого атома, а символы без штриха — формам, имеющим большее число легких изотопов, то (9) приводит к удобной определенности: $f\sigma'/\sigma \geq 1$.

Уравнение (9) может быть существенно упрощено применением теоремы Теллера — Редлиха^{41, 42}, связывающей моменты инерции, колебательные частоты, молекулярные массы M , M' и массы изотопов m и m' в изотопных формах, различающихся изотопными атомами одного элемента:

$$\frac{I'_{A'B'C} I_C}{I_{A'B'C} I_C} \left(\frac{M'}{M}\right) \left(\frac{m}{m'}\right)^{3n} \prod_i \left(\frac{\omega}{\omega'}\right)^2 = 1. \quad (10)$$

Подстановка (10) в (9) приводит к следующему соотношению:

$$f = \frac{\sigma}{\sigma'} \left(\frac{m'}{m}\right)^{3n/2} \frac{\prod_i \{\omega'_i \exp(-\omega'_i hc/2kT) [1 - \exp(-\omega'_i hc/2kT)]^{-1}\}^{d'_i}}{\prod_i \{\omega_i \exp(-\omega_i hc/2kT) [1 - \exp(-\omega_i hc/2kT)]^{-1}\}^{d_i}}. \quad (11)$$

Множитель $(m'/m)^{3n/2}$, определяемый массами рассматриваемой пары изотопов, входит в любую величину ОССИФ, относящуюся к этой изотопной паре; при вычислении изотопных эффектов он всегда сокращается и поэтому опускается. В большинстве работ отношение σ/σ' , равное ОССИФ при равновероятном распределении изотопов, переносится в левую часть уравнения (11). Величины так называемых приведенных частот $\omega_i hc/kT$ получили общепринятое обозначение u_i . Учет этих условных приемов и обозначений приводит (11) к виду

$$\left(\frac{\sigma'}{\sigma}\right) f = \frac{\prod_i \{u'_i \exp(-u'_i/2) [1 - \exp(-u'_i)]^{-1}\}^{d'_i}}{\prod_i \{u_i \exp(-u_i/2) [1 - \exp(-u_i)]^{-1}\}^{d_i}} = \frac{\prod_i [\operatorname{sh}(u'_i/2)/u'_i]^{d'_i}}{\prod_i [\operatorname{sh}(u_i/2)/u_i]^{d_i}} \quad (12)$$

Степень сложности нахождения величин $(\sigma'/\sigma)f$ с помощью уравнения (12) определяется числом атомов в молекуле, а также симметрией рассматриваемых изотопных форм. От последней зависят числа симметрии σ и степень вырождения классов колебаний d_i и d'_i . С понижением симметрии формы степени вырождения уменьшаются, а порядки субматриц вековых уравнений колебательного движения возрастают. Последнее означает рост числа несовпадающих сомножителей в произведениях числителя и знаменателя уравнения (12). В пределе одно из произведений может иметь $3N-6$ сомножителей, но основные трудности применения уравнения (12) заключаются не в том, что числа сомножителей могут быть велики. Большое число несовпадающих частот означает резкое возрастание трудности их вычисления, ибо чаще всего частоты изотопных форм неизвестны и их находят с применением тех или иных моделей потенциальной энергии молекул путем решения вековых уравнений.

Очевидно, что число различающихся изотопных форм $AX_n \cdots X_i'$ соединения AX_n равно $n+1$; для того, чтобы полностью охарактеризовать тер-

модинамическую неравноценность этих форм, необходимо и достаточно вычислить n независимых величин ОССИФ. В случае равновесия между молекулами AX_n и BX_m вычисление изотопных эффектов требует нахождения $n+m$ значений ОССИФ, причем каждая из этих задач, как только что было показано, может обладать значительной сложностью. Последующее радикальное упрощение вычисления изотопных эффектов достигается заменой ОССИФ всех возможных парных сочетаний изотопных форм для любой из молекул на простейшие функции от единственной величины ОССИФ, относящейся к полнозамещенным формам AX_n и AX_n' . Эта замена не только сильно уменьшает число необходимых для рассмотрения равновесия ОССИФ (два вместо $n+m$), но максимально упрощает сам расчет этих двух необходимых значений ОССИФ, так как высокая и совпадающая симметрия полнозамещенных форм сводит к минимуму число различающихся колебательных частот.

Из теории колебаний многоатомных молекул⁴²⁻⁴⁴ следуют «правила сумм изотопических частот», впервые полученные Свердловым^{45, 46} и Дешюсом⁴⁷ и модифицированные затем Бредерсеном⁴⁸. Эти правила заключаются в следующем:

$$\begin{aligned} \sum_i^{3N-6} \omega_i^{2p} (AX_{n-j}X'_j) - \sum_i^{3N-6} \omega_i^{2p} (AX_{j+k}X'_{n-(j+k)}) = \\ = \sum_i^{3N-6} \omega_i^{2p} (AX_{n-l}X'_l) - \sum_i^{3N-6} \omega_i^{2p} (AX_{n-(l+k)}X'_{l+k}), \end{aligned} \quad (13)$$

где символы X и X' относятся к легкому и тяжелому изотопам X соответственно, а p — любое целое число.

Используя (13) при $p=1, 2$, Бигеляйзен^{47, 49} показал, что для значений $\ln(f\sigma'/\sigma)$, относящихся к различным членам изотопно-гомологического ряда $AX_{n-j}X_j$, с хорошим приближением должно выполняться «правило среднего геометрического», имеющее в обобщенной форме вид:

$$\frac{1}{j-k} \ln \left[\frac{\sigma'}{\sigma} f(AX_{n-j}X'_j/AX_{n-k}X'_k) \right] = \text{const.} \quad (14)$$

Это правило, впервые найденное эмпирически еще Юри⁴⁰, неоднократно подвергалось численным проверкам^{45, 47, 49, 50}, которые неизменно подтверждали его достаточно высокую точность (отклонение от него не превышает 1,0% от значения $\ln(f\sigma'/\sigma)$).

При рассмотрении изотопного равновесия определенной пары изотопов правило геометрического среднего позволяет характеризовать всю совокупность изотопных гомологов единственным значением ОССИФ, чем устанавливается однозначное (изоморфное) соответствие между химическим соединением (молекулой, ионом) и характеристикой его возможностей в отношении разделения изотопов. Варшавский и Вайсберг³¹ предложили использовать с этой целью понятие β -фактора, который связан с f . Если ОССИФ относится к полнозамещенным формам AX_n и AX_n' , содержащим n эквивалентных изотопнозамещаемых атомов X , то, независимо от степени сложности соединения и значения n , имеет силу простейшая связь (15):

$$\ln \beta = \frac{1}{n} \ln f(AX_n/AX_n'). \quad (15)$$

Преимущество понятия β -фактора по сравнению с ОССИФ таким образом заключается в том, что оно однозначно определяет степень термодинамической неравноценности двух изотопов в данной молекуле,

тогда как ОССИФ включает, кроме того, фактор равновероятного распределения, равный отношению чисел симметрии. Выражение для β -фактора может быть записано в виде

$$\ln \beta = \frac{1}{n} \sum_i d_i \ln \left\{ \frac{u'_i \exp(-u'_i/2) [1 - \exp(-u'_i/2)]^{-1}}{u_i \exp(-u_i/2) [1 - \exp(-u_i/2)]^{-1}} \right\} \quad (16)$$

или

$$\ln \beta = \frac{1}{n} \sum_i d_i \ln \left[\frac{\text{sh}(u_i/2) / u_i}{\text{sh}(u'_i/2) / u'_i} \right]. \quad (17)$$

Уравнение (16) стало основным рабочим соотношением большинства работ, посвященных термодинамике изотопного обмена и кинетическим изотопным эффектам, хотя во многих работах и не приводятся необходимые оговорки об условиях его применения.

Бродский⁵¹, а затем Варшавский и Вайсберг для общего случая³⁴ показали, что при учете фактора вероятностного распределения изотопов между всеми изотопными формами веществ AX_n и BX_m величина коэффициента разделения изотопов α , отвечающая равновесию всей совокупности реакций вида (2), передается простейшим уравнением:

$$\alpha = \beta_{AX_n} / \beta_{BX_m}. \quad (18)$$

Простота уравнения (18) является еще одним свидетельством предпочтительности понятия β -фактора по сравнению с понятием ОССИФ.

Учитывая смысловое различие этих понятий, мы сочли необходимым ограничиться в данной работе употреблением только одного из них, а именно, β -фактора. Вместе с тем в интересах простоты и легкости изложения в последующем тексте употребляются оба термина. При этом всегда, за исключением специально оговоренных случаев, смысл термина «ОССИФ» идентичен смыслу термина « β -фактор».

2. Уточненные квантово-статистические соотношения

Приближение «гармонический осциллятор — жесткий ротатор», которому соответствуют уравнения (12), (16) и (17), обеспечивает точность вычисления ОССИФ, достаточную для большинства практических задач термодинамики изотопного обмена. Здесь мы остановимся на уточнениях и поправках, следующих из более совершенных моделей и необходимых в некоторых специальных ситуациях. Одновременно это рассмотрение должно указать границы точности уравнений (12), (16) и (17).

Реальные молекулы являются ангармоническими осцилляторами и нежесткими ротаторами. Различные колебания многоатомных молекул не являются независимыми. То же относится к колебательному и вращательному движениям молекулы в целом. Далее, энергии состояний с нулевыми колебательными квантовыми числами отличаются от величины $h\nu_0/2$. Наконец, необходимо учитывать эффекты внутреннего вращения групп в молекуле и (при низких температурах) отличие вращательных сумм от классических (эффекты квантования). Масштаб влияния этих факторов на ОССИФ приближенно следует следующему порядку уменьшения: 1) ангармоничность и взаимосвязанность колебаний, 2) квантовые эффекты вращения, 3) заторможенное внутреннее вращение, 4) нежесткость ротаторов (центробежное растяжение), 5) взаимодействие вращения и колебаний.

Все эти поправки вводятся в виде соответствующих множителей к величине $\beta_{\text{гарм}}$, найденной по уравнениям (12), (16) или (17) в приближении «гармонический осциллятор — жесткий ротатор».

$$\beta_{\text{точн}} = \beta_{\text{гарм}} C_1 C_2 C_3 C_4 C_5. \quad (19)$$

В поправку на ангармоничность C_1 включают одновременно эффект отличия формы поверхностей потенциальной энергии молекул от параболической и взаимную связанность различных собственных колебаний^{36, 52, 53}. Уровни энергии колебаний многоатомных молекул задаются обычно выражением³⁹:

$$E_{\text{кол}} = \sum_i \hbar c \omega_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right) + \sum_i \hbar c x_{ii} \left(v_i + \frac{1}{2} \right)^2 + \\ + \sum_{i < j} \hbar c x_{ij} \left(v_i + \frac{1}{2} \right) \left(v_j + \frac{1}{2} \right) + \dots, \quad (20)$$

в котором v_i и v_j — колебательные квантовые числа колебаний i и j , x_{ii} и x_{ij} — постоянные ангармоничности. Поскольку формы потенциальных поверхностей изучены мало, то ограничиваются первыми членами разложения $E_{\text{кол}}$, представленными в уравнении (20). В этом приближении поправка на ангармоничность имеет вид^{52, 53}:

$$C_1 = \exp \left[\frac{\hbar c}{4kT} \sum (x'_{ij} - x_{ij}) d_i d_j \right] \cdot \left\{ 1 + \frac{\hbar c}{kT} \sum d_i (d_i + 1) \times \right. \\ \times \left[\frac{x'_{ii} \cdot e^{u'_i}}{(e^{u'_i} - 1)^2} - \frac{x_{ii} e^{u_i}}{(e^{u_i} - 1)^2} \right] + \frac{\hbar c}{kT} \sum d_i d_j \left[\frac{x'_{ij} (e^{u'_i} + e^{u'_j})}{(e^{u'_i} - 1)(e^{u'_j} - 1)} - \frac{x_{ij} (e^{u_i} + e^{u_j})}{(e^{u_i} - 1)(e^{u_j} - 1)} \right] \right\}. \quad (21)$$

Первый член этого выражения, отражающий влияние ангармоничности на нулевую энергию, вносит основной вклад. Стоящее в фигурной скобке выражение отвечает термическому возбуждению колебательных уровней и при обычных температурах практически не отличается от единицы. С учетом этого обстоятельства и применительно к уравнениям (16) и (17) поправка на ангармоничность выражается так:

$$C_1 = \exp \left[\frac{\hbar c}{4kT} \sum d_i d_j (x'_{ij} - x_{ij}) \right]. \quad (22)$$

Согласно правилу Дарлингга — Деннисона⁵⁴, для полнозамещенных изотопных форм имеем

$$x'_{ij}/x_{ij} = \omega'_i \omega'_j / \omega_i \omega_j. \quad (23)$$

Уравнение (22) превращается⁵⁵ в:

$$C_1 = \exp \left[\frac{\hbar c}{4kT} \sum_{i < j} d_i d_j \left(\frac{\Delta \omega_i}{\omega_i} + \frac{\Delta \omega_j}{\omega_j} \right) \right]; \quad \Delta \omega_i = \omega'_i - \omega_i. \quad (24)$$

Вольфсберг^{24, 55, 56} показал, что поправка нулевой энергии на ангармоничность, выражаемая уравнениями типа (20), обладает существенной неточностью, поскольку не учитывается составляющая нулевой энергии, не зависящая от колебательных квантовых чисел. Более точное выражение для колебательных уровней должно включать постоянные чле-

ны G_0 , что превращает (22) в следующее выражение:

$$C_1 = \exp \frac{hc}{kT} \left[(G'_0 - G_0) + \sum_{i < j} \frac{d_i d_j}{4} (x'_{ij} - x_{ij}) \right]. \quad (24')$$

Учет постоянных членов G_0 вносит в поправку на ангармоничность вклад, соизмеримый с самой этой поправкой^{56, 57}. Ишида⁵⁸, используя потенциальную функцию Морзе, дал развернутый анализ поправки на ангармоничность и протабулировал отвечающие ей инкременты статистических сумм как функции u и x .

Наличие у молекулы одного заторможенного внутреннего вращения означает уменьшение числа колебательных степеней свободы на единицу, уменьшение числа сомножителей в выражении для отношения сумм по состояниям и, следовательно, значительное уменьшение значения этого отношения. Место этого исчезающего сомножителя занимает отношение сумм по состояниям внутреннего вращения, в общем случае очень мало отличающееся от единицы⁵⁹. Эта поправка (C_2) при обычных температурах составляет несколько десятых процента от $\ln \beta$ в случае замещения протий — дейтерий и падает до сотых долей процента для более тяжелых элементов.

Поправка C_3 , обусловленная квантованием вращательного движения^{36, 37, 60}, существенна при замещении протий — дейтерий при низких температурах, а в других случаях незначительна. Поправки на центробежное растяжение связей молекул^{36, 37, 61} C_4 и на взаимодействие колебательных и вращательных движений^{36, 62, 63} C_5 всегда пренебрежимо малы при температурах выше 100 К.

В серии недавних работ^{64, 65} проанализирована на примере двухатомных молекул точность самого исходного приближения Борна — Оппенгеймера. Поправка на его неточность может быть введена в (19) в виде поправочного коэффициента C_6 . В рассмотренных в⁶⁵ примерах вклад этой поправки в $\ln \beta$ не превышает 0,1%.

3. Приближенные соотношения

Вполне удовлетворительная точность приближения «жесткий ротатор — гармонический осциллятор», малая доступность более детальной информации об энергетических состояниях молекул и применимость правила геометрического среднего придают уравнению (16) значение основного математического соотношения термодинамики изотопных эффектов. Несмотря на простоту, его практическое применение сопряжено со значительными затратами труда. До развития машинных средств вычисления был предпринят ряд попыток привести его к формам, более удобным для вычислений.

Значительное распространение получил метод Бигеляйзена и Майер⁶⁶, которые представили ОССИФ как следующую функцию приведенных частот и их изотопных смещений:

$$\beta = 1 + \sum G(u_i) \Delta u_i; \quad \Delta u_i = u_i - u'_i; \\ G(u_i) = 1/2 - 1/u_i + 1/(e^{u_i} - 1). \quad (25)$$

Уравнение (25) существенно занижает величины $\ln \beta$ — относительная погрешность расчета достигает 15—17%. Несмотря на это, (25) часто применяется как простой способ оценки вкладов в ОССИФ различных колебательных частот и как средство интерпретации общего характера различных зависимостей ОССИФ, обусловленных абсолютными величинами u_i и Δu_i .

Точностью, вполне достаточной для вычислительных целей, обладает другое разложение β по функциям от u_i и Δu_i ⁶⁴:

$$\ln \beta = \sum G(u_i) \left[1 + \frac{S(u_i)}{2G(u_i)} \cdot \left(\frac{\Delta u_i}{u_i} \right) + \frac{C(u_i) - 2S(u_i)}{6G(u_i)} \left(\frac{\Delta u_i}{u_i} \right)^2 \right] \Delta u_i, \quad (26)$$

где $G(u_i) = 1/2 - 1/u_i + 1/(e^{u_i} - 1)$; $S(u_i) = 1/u_i - u_i e^{u_i}/(e^{u_i} - 1)^2$; $C(u_i) = 2u_i^2 e^{2u_i}/(e^{u_i} - 1)^3 - u_i(u_i + 2) e^{u_i}/(e^{u_i} - 1)^2$.

Функции $G(u_i)$, $S(u_i)$ и $C(u_i)$, а также их производные по u протабулированы с малым шагом по u ^{66, 67}.

III. МЕТОДЫ ИНТЕРПРЕТАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ИЗОТОПНЫХ ЭФФЕКТОВ

Как отмечалось во введении, теория химических изотопных эффектов имеет два взаимодополнительных аспекта — это применение изотопных эффектов как средства исследования и вытекающая отсюда задача анализа и интерпретации измеряемых эффектов, а также прогноз эффектов с целью подбора химических систем для разделения изотопов или в качестве средства исследования. Обе задачи имеют общий математический аппарат и различаются только своей постановкой и предпочтительностью различных путей решения.

В зависимости от привлекаемых для анализа и прогноза средств можно различать три уровня этих задач: уровень строгой теории колебаний многоатомных молекул; уровень полуэмпирических связей, использующий корреляции между изотопными эффектами с отдельными точными или приближенными характеристиками силового поля молекул; и феноменологический уровень, оперирующий такими понятиями, как степень окисления элемента, тип геометрической конфигурации соединения или его фрагмента, тип донорного атома или лиганда, присоединяемого элементом.

Первый уровень является, естественно, ключевым, так как строгое рассмотрение величин α и β в терминах теории колебаний позволяет выделить важнейшие, определяющие группы молекулярных характеристик, которые затем аппроксимируются средствами двух других уровней. Вместе с тем первый уровень в настоящее время используется лишь для интерпретации изотопных эффектов (следствие сложности математических соотношений данного уровня и существования более простых, но точных процедур, позволяющих вычислять изотопные эффекты непосредственно); это, таким образом, уровень строгой интерпретации изотопных эффектов.

1. Приближенные соотношения

Выше уже упоминалась относительная простота теоретических связей химических изотопных эффектов с внутримолекулярными характеристиками. Простейшим соотношением, позволяющим дать общую оценку влияния различных факторов на величины $\ln \beta$, является линейное приближение Бигеляйзена и Майер, справедливое при высоких температурах⁶⁸:

$$\ln \beta = \frac{1}{24n} \sum_i [u_i^2 - (u_i')^2] = \frac{1}{24n} \left(\frac{h}{kT} \right)^2 \Delta \text{Sp}(GF). \quad (27)$$

Здесь $\Delta \text{Sp}(GF)$ — изотопическое приращение следа произведения матрицы кинематических коэффициентов G и матрицы силовых постоянных F .

Учитывая, что основной вклад в $\ln \beta$ вносят частоты валентных колебаний, Бигеляйзен предложил модификацию уравнения (27), пригодную в области обычных температур. Это достигнуто путем введения поправочного коэффициента $\gamma_s(u_s)$, определяемого приведенной частотой u_s симметричного валентного колебания^{68, 69}:

$$\ln \beta = \frac{\gamma_s}{24n} \left(\frac{h}{kT} \right)^2 \Delta \text{Sp}(GF); \quad \gamma_s = 12G(u_s)/u_s. \quad (28)$$

Позже²³ им же дан способ аппроксимации γ конечным полиномом Чебышева от $u_{\text{макс}}$ — наибольшей из валентных частот молекулы. В работе⁷⁰ показано, что вместо u_s и $u_{\text{макс}}$ более целесообразно применять средневзвешенную частоту, причем в качестве веса частоты приняты изотопические приращения квадратов самих частот.

В⁷¹ предложен более простой способ нахождения γ по величинам u_{as} (асимметричных валентных колебаний) и $\Delta \text{Sp}(GF)$, что обеспечивает аппроксимацию $\ln \beta$ с относительной погрешностью $\pm 2\%$ и снимает необходимость учитывать изотопные смещения всех частот молекулы. Величины γ_{as} протабулированы в⁷¹ как функции u_{as} и отношения изотопного смещения Δu к u .

Аналитическая ценность соотношений (27) и (28) состоит в том, что они выявляют основные внутримолекулярные параметры, определяющие величины $\ln \beta$. Это — силовые постоянные, характеристики геометрии и атомные массы молекулы. Анализ $\Delta \text{Sp}(GF)$ позволяет оценивать относительную роль каждой из трех названных групп факторов и относительно вклады различных составляющих внутри этих групп. По своему влиянию на величины $\ln \beta$ указанные группы располагаются в следующем порядке. Сильнее всего проявляется влияние масс изотопнозамещаемых атомов, слабее — силовых постоянных и еще слабее — геометрии молекулы. Следует, однако, иметь в виду, что это разграничение молекулярных параметров на группы условно, так как атомная масса элемента и характеристики силовых полей включающих его молекул зависят друг от друга, а силовые постоянные и геометрия молекул связаны в еще большей степени.

Анализ $\Delta \text{Sp}(GF)$ позволил выявить почти строгую пропорциональность величин $\ln \beta$, а, следовательно, и величин $\ln \alpha$ квадрату обратной атомной массы изотопнозамещаемого элемента μ , и дал объяснение очень быстрого уменьшения химических изотопных эффектов с ростом атомной массы⁶⁶:

$$\Delta \text{Sp}(GF) = \Delta \mu \sum_{ij} a_{ij} f_{ij} = \frac{\Delta m}{m(m + \Delta m)} \sum_{ij} a_{ij} f_{ij}. \quad (29)$$

Здесь $\Delta m = m' - m$; m и m' — атомные массы изотопов элемента; μ и μ' — обратные атомные массы изотопов; a_{ij} — коэффициенты, входящие в элементы g_{ij} матрицы G и зависящие только от геометрии молекулы; f_{ij} — элементы матрицы силовых постоянных F .

Уравнение (29) позволяет дать грубую оценку степени уменьшения химических изотопных эффектов при переходе от первого элемента периодической системы — водорода, к последним, например урану. Величины $\ln \beta$ и $\ln \alpha$ в пересчете на единичное приращение разности масс Δm при этом переходе должны уменьшаться в $(2 \div 3) \cdot 10^4$ раз. И хотя в действительности масштаб уменьшения эффектов несколько ниже⁷² из-за влияния второго сомножителя правой части уравнения (29), это уравнение налагает очень сильные ограничения на общие возможности и химических методов разделения изотопов, и применения изотопных эффектов

как метода исследования. Именно первый множитель правой части (29) является главным фактором, обуславливающим рамки развития этих областей в настоящее время, и выделяет в качестве объектов их приложения совокупность относительно легких полиизотопных элементов.

Другое следствие (29) — пропорциональность изотопных эффектов разности изотопных масс Δm , точнее, прямая пропорциональность $\ln \beta$ и $\ln \alpha$ приращению обратных масс изотопов $\Delta \mu$. Эта связь обуславливает большую величину изотопных эффектов, простоту их измерения и применения в тех случаях, когда $\Delta m > 1$. Одновременно эта связь позволяет проверять точность экспериментального определения эффектов, если они измерялись по трем или более изотопам плеяды.

Массы других (изотопнонезамещаемых) элементов не входят в выражение для $\Delta \text{Sp}(GF)$ и, следовательно, величины ОССИФ и $\ln \alpha$ от них зависят слабо⁷³. Влияние масс других элементов, связанных с изотопнозамещаемыми, заметно проявляется только в гидридах, где протий может быть замещен на вдвое и втрое более тяжелые дейтерий и тритий.

Уравнение (29) позволяет в меру своей точности отделять влияние масс изотопов от влияния силовых постоянных и геометрии молекул на величину $\ln \beta$. Роль двух последних факторов видна из табл. 1, где представлены алгебраические выражения сумм $\sum_{ij} a_{ij} f_{ij}$ для случаев изотоп-

ных замещений центральных атомов X соединений типов XY_n и $\text{X}(\text{YZ})_n$ ⁷⁴. И силовые постоянные f_{ij} , и коэффициенты a_{ij} , определяемые геометрией молекулы, являются производными от характеристик поверхности потенциальной энергии молекул, и разделить их влияние можно только условно. Тем не менее рассмотрение выражений табл. 1 показывает, что формально это разграничение легко осуществимо и позволяет отделить влияние прочности связи от влияния геометрии молекул. Учтем, что для силовых постоянных деформации связей f_r , деформации валентных углов f_α , взаимодействия связей f_{rr} , связей и углов $f_{r\alpha}$ и углов между собой $f_{\alpha\alpha}$ соблюдается определенный порядок уменьшения величин^{75, 76}:

$$f_r \gg f_\alpha \gg f_{rr} \geq f_{\alpha\alpha} \geq f_{r\alpha}. \quad (30)$$

Это значит, что основной вклад в $\Delta \text{Sp}(GF)$ неизменно вносится комбинациями $(f_r - f_{rr})$, перед которыми стоят коэффициенты a_{ii} , равные числу n присоединенных атомов Y или атомных групп (YZ). Доля этого вклада, несмотря на гораздо большие численные значения коэффициентов a_{ii} перед другими комбинациями постоянных не падает ниже 60% от $\Delta \text{Sp}(GF)$ и для подавляющего большинства молекул лежит в пределах 80—90%. Таким образом, основной вклад в $\Delta \text{Sp}(GF)$ вносят силовые постоянные f_r деформации связей и их число n ^{66, 76}. Если речь идет о молекуле типа $\text{XY}_1\text{Y}_2 \dots \text{Y}_i \dots \text{Y}_n$, в которой изотопнозамещаемый атом X связан с различными атомами или группами Y_i , то доминантой в сум-

ме $\sum_{ij} a_{ij} f_{ij}$ будет $\sum_i f_{ri}$.

Согласно концепции переносимости силовых постоянных^{75, 76}, в рядах родственных молекул силовые постоянные деформации связей сохраняют свое численное значение или изменяются сравнительно слабо. Вместе с приведенным выше это делает оправданным рассмотрение величин $\ln \beta$ как суммы некоторых постоянных инкрементов, отвечающих каждой связи. В работах^{74, 77} показано, что в изоструктурных рядах типа CH_4 , CH_3F , CH_2F_2 , CHF_3 , CF_4 или BF_3 , BF_2Cl , BFCl_2 , BCl_3 аддитивность величин $\ln \beta$ центральных атомов углерода и бора соблюдается с высокой точностью. Однако даже для приближенного соблюдения аддитивности

ТАБЛИЦА 1

Алгебраические выражения $\Delta \text{Sp}(GF)/\Delta\mu$ для некоторых типов молекул XY_n и $\text{X}(\text{YZ})_n$ с линейными лигандами (YZ) (r и R — расстояния XY и YZ; α — угол YXY; β — угол XYZ, лежащий в плоскости YXY; θ — угол XYZ, лежащий в плоскости, ортогональной плоскости YXY; γ — угол выхода связи XY из плоскости; f_r — постоянная связи XY; f_{rr} и f'_{rr} — постоянные взаимодействия прилежащих и противоположных связей XY; f_α — постоянная валентного угла YXY; $f_{\alpha\alpha}$ и $f'_{\alpha\alpha}$ — постоянные взаимодействия прилежащих и противоположных углов; f_β , $f_{\beta\beta}$, $f'_{\beta\beta}$ и т. п. отнесены аналогично)

Тип молекулы и ее симметрия	$\sum_{ij} a_{ij} F_{ij} = \Delta \text{Sp}(GF)/\Delta\mu$
$\text{XY}_2(D_{\infty h})$	$2(f_r - f_{rr}) + 8f_\alpha$
$\text{X}(\text{YZ})_2(D_{\infty h})$	$2(f_r - f_{rr}) + 8f_\alpha - 16\sqrt{\frac{R}{r}}f_{\alpha\beta} + 4\left(\frac{R}{r}\right)(f_\beta + f_{\beta\beta})$
$\text{XY}_2(C_{2v})$	$2(f_r + \cos\alpha f_{rr}) - 4\sin\alpha f_{r\alpha} + 2(1 - \cos\alpha)f_\alpha$
$\text{X}(\text{YZ})_2(C_{2v})$	$2(f_r + \cos\alpha f_{rr}) - 4\sin\alpha f_{r\alpha} + 2(1 - \cos\alpha)f_\alpha - 4\sqrt{\frac{R}{r}}(1 + \cos\alpha) \times$ $\times f_{\alpha\beta} + 2\left(\frac{R}{r}\right)(f_\beta + f_\theta - \cos\alpha f_{\beta\beta} - f_{\theta\theta})$
$\text{XY}_3(D_{3h})$	$3(f_r - f_{rr}) - 6\sqrt{3}(f_{r\alpha} - f'_{r\alpha}) + 9(f_\alpha - f_{\alpha\alpha}) + 9f_\gamma$
$\text{X}(\text{YZ})_3(D_{3h})$	$3(f_r - f_{rr}) - 6\sqrt{3}(f_{r\alpha} - f'_{r\alpha}) + 9(f_\alpha - f_{\alpha\alpha}) + 9f_\gamma - 6\sqrt{\frac{R}{r}} \times$ $\times f_{\alpha\beta} + \frac{27}{2}\sqrt{\frac{R}{r}}(f_{\gamma\theta} + f'_{\gamma\theta}) + 3\left(\frac{R}{r}\right)(f_\beta + f_\theta + f_{\beta\beta} - 2f_{\theta\theta})$
$\text{XY}_4(D_{4h})$	$4(f_r - f'_{rr}) - 16(f_{r\alpha} - f'_{r\alpha}) + 8(f_\alpha - f'_{\alpha\alpha}) + 8(f_\gamma - f_{\gamma\gamma})$
$\text{X}(\text{YZ})_4(D_{4h})$	$4(f_r - f'_{rr}) - 16(f_{r\alpha} - f'_{r\alpha}) + 8(f_\alpha - f'_{\alpha\alpha}) + 8(f_\gamma - f_{\gamma\gamma}) -$ $- 16\sqrt{\frac{R}{r}}(f_{\alpha\beta} + f_{\alpha\theta}) + 4\left(\frac{R}{r}\right)(f_\beta + f_\theta - 2f_{\beta\beta} - f_{\theta\theta})$
$\text{XY}_4(T_d)$	$4(f_r - f_{rr}) - 16\sqrt{2}(f_{r\alpha} - f'_{r\alpha}) + 16(f_\alpha - f'_{\alpha\alpha})$
$\text{X}(\text{YZ})_4(T_d)$	$4(f_r - f_{rr}) - 16\sqrt{2}(f_{r\alpha} - f'_{r\alpha}) + 16(f_\alpha - f'_{\alpha\alpha}) - 16\sqrt{\frac{R}{r}} \times$ $\times (f_{\alpha\beta} + f'_{\alpha\beta}) + 24\sqrt{\frac{R}{r}}(f''_{\alpha\beta} + f'''_{\alpha\beta}) + 8\left(\sqrt{\frac{R}{r}}\right)(f_\beta + f_{\beta\beta} -$ $- 3f'_{\beta\beta})$
$\text{XY}_6(O_h)$	$6(f_r - f'_{rr}) - 48f_{r\alpha} + 24(f_\alpha + 2f_{\alpha\alpha} - f'_{\alpha\alpha})$
$\text{X}(\text{YZ})_6(O_h)$	$6(f_r - f'_{rr}) - 48f_{r\alpha} + 24(f_\alpha + 2f_{\alpha\alpha} - f'_{\alpha\alpha}) - 48\sqrt{\frac{R}{r}}(f_{\alpha\beta} + f'_{\alpha\beta} +$ $+ 2f''_{\alpha\beta}) + 12\left(\sqrt{\frac{R}{r}}\right)(f_\beta + f_{\beta\beta} - f'_{\beta\beta})$

$\Delta \text{Sp}(GF)$ требуется выполнение значительного числа условий, частично выходящих за рамки концепции переносимости силовых постоянных⁷⁸. Как можно видеть из следующего раздела обзора, строгая аддитивность $\ln \beta$ несовместима со строгой аддитивностью высших членов разложения $\ln \beta$ в ряд по величинам $\Delta \text{Sp}(GF)^j$ уже в последовательностях геометри-

чески подобных молекул. Поэтому постулирование аддитивности термодинамических изотопных эффектов углерода для произвольных множеств органических соединений^{7, 79} представляется ошибочным.

2. Точные соотношения

Соотношения (28) — (29) позволяют интерпретировать величины $\ln \beta$ лишь с точностью до поправочного коэффициента γ . И хотя он в большинстве случаев укладывается в относительно узкий интервал значений, вносимые им поправки могут достигать 30% от истинного значения $\ln \beta$. Это результат неучета нелинейных членов разложения $\ln \beta$ по характеристикам силового поля.

Точное разложение в знакпеременный степенной ряд с коэффициентами Бернулли B_{2j-1} было получено Бигеляйзенем⁶⁸ для области значений $u_{\max} < 2\pi$:

$$\begin{aligned} \ln \beta &= \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(-1)^{j+1} B_{2j-1}}{2j (2j)!} \sum_{i=1}^{3N-6} \delta(u_i^2)^j = \\ &= \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(-1)^{j+1} B_{2j-1}}{2j (2j)!} \left(\frac{hc}{kT}\right)^{2j} \Delta \text{Sp} (GF)^j. \end{aligned} \quad (31)$$

Условие сходимости этого ряда ($u_{\max} < 2\pi$) выполняется лишь для молекул со сравнительно слабыми связями или при относительно высоких температурах.

Это ограничение, а также малая скорость схождения ряда (31) явились стимулами к получению аппроксимаций $\ln \beta$ на произвольном интервале значений u . Значительные усилия были потрачены на поиски способов достаточно точного математического описания $\ln \beta$ с помощью конечных ортогональных полиномов Якоби^{14, 23, 80}. Анализ различных вариантов этого описания привел Бигеляйзена и Ишиду²³ к заключению о предпочтительности следующей аппроксимации, в которой члены ряда (31) модулируются конечными полиномами Чебышева первого рода:

$$\ln \beta = \sum_{j=1}^n T(n, j, u_{\max}) \frac{(-1)^{j+1} B_{2j-1}}{2j (2j)!} \left(\frac{hc}{kT}\right)^{2j} \Delta \text{Sp} (GF). \quad (32)$$

Точность, обеспечиваемая разложением Бигеляйзена — Ишиды (32), определяется порядком n модулирующей функции Чебышева $T(n, j, u_{\max})$ и требуемым интервалом значений $u \in [0, u_{\max}]$. Точность (32) тем выше, чем выше порядок n и уже требуемый интервал u . Сильно выраженное увеличение погрешности приближения (32) с ростом u приводит к необходимости применять функции $T(n, j, u_{\max})$ третьего-четвертого порядка и вводить в $T(n, j, u_{\max})$ точные значения u_{\max} , отвечающие наибольшей частоте молекулы в «легкоизотопной» форме.

Авторы работы⁸¹ использовали для разложения составляющих $\ln \beta$ в конечный полином минимакс-метод; полученное приближение имеет вид:

$$\begin{aligned} \ln \beta &\simeq \sum_{j=1}^n a(n, j, u_{\max}) \cdot \sum_i^{3N-6} \delta(u_i/u_{\max})^{2j} = \\ &= \sum_{j=1}^n a(n, j, u_{\max}) \cdot \left(\frac{hc}{kT}\right)^{2j} \Delta \text{Sp} (GF)^j \end{aligned} \quad (33)$$

где $a(n, j, u_{\text{макс}})$ — модулирующие полиномы, аналогичные $T(n, j, u_{\text{макс}})$ и протабулированные в⁸¹ в числовом выражении.

Отличие (33) от (32) заключается в том, что полиномы $\ln \beta$, $a(n, j, u_{\text{макс}})$ значительно лучше аппроксимируют составляющие $\ln \beta$, и притом в широких интервалах значений u . И хотя точность (33) в конечном счете оказывается соизмеримой с точностью (32), слабая зависимость погрешности (33) от u дает возможность использовать одни и те же численные значения $a(n, j, u_{\text{макс}})$ для широких множеств молекул в широком интервале температур. Это превращает (33) в алгебраически простое выражение и сильно облегчает математический анализ связей ОССИФ со всеми внутримолекулярными характеристиками.

Авторы⁸², используя технику метода возмущений, получили новое соотношение, непосредственно выражающее ОССИФ через силовые постоянные, массы и геометрические параметры молекулы. Во втором приближении этот метод обеспечивает погрешность аппроксимации $\ln \beta$ на уровне нескольких процентов. Полученное выражение не обладает алгебраической простотой⁸³ и еще не подвергалось общему анализу с точки зрения возможности применения его для изучения структурных закономерностей термодинамики изотопного обмена.

В серии работ^{50, 83–88} применено приближение (32) с целью детального изучения связей ОССИФ с силовыми постоянными. Представление сложности полученных конкретных соотношений может дать такой пример⁸⁵: общий вид выражения для $\Delta \text{Sp}(GF)^3$ нелинейной трехатомной молекулы включает 113 слагаемых. При необходимости получить оценку масштаба значимости различных постоянных это делает предпочтительным численный анализ конкретных молекул и снижает степень общности выводов.

Оценка вкладов в $\ln \beta$ различных силовых постоянных с помощью уравнений типа (32) встречает существенную трудность: замена реального (численного) значения силовой постоянной нулем физически означает или разрушение связи (если речь идет о валентной постоянной), или потерю упругости валентного угла (деформационная постоянная угла) или прекращение взаимодействия разноименных координат. Такая подстановка может настолько повлиять на коэффициенты характеристического многочлена, что у «модифицированной» таким образом молекулы некоторые колебательные частоты могут оказаться мнимыми. Поэтому в⁸⁷ был предложен специальный способ экстраполяции $\ln \beta$ по значениям силовых постоянных из области, где все частоты «модифицированной» молекулы сохраняют положительные значения, к нулевым значениям силовых постоянных. Этот способ необходимо применять при оценке вкладов наибольших по величине валентных и деформационных постоянных. Вклады же постоянных взаимодействия разноименных координат можно оценивать непосредственно с помощью (32).

Этот точный анализ подтвердил вытекающую из анализа приближенных уравнений и эмпирических корреляций доминирующую роль валентных силовых постоянных f_r , вторую по значению роль деформационных постоянных f_a и значительно меньшее влияние постоянных типа f_{rr} , f_{aa} , f_{ra} , отражающих взаимодействие разноименных внутренних координат молекулы. Показано⁸⁷, что вклады валентных постоянных в величины $\ln \beta$, характеризующие многоатомные дейтерозамещаемые гидриды, при обычных температурах (300 К) почти аддитивны, а при более высоких температурах — строго аддитивны. Совершенно аналогично почти аддитивны и кумулятивны по силовым постоянным изотопные эффекты кислорода и вообще любых элементов, играющих роль концевых атомов^{83, 88}. И напротив, для элементов типа углерода, образующих многие

ТАБЛИЦА 2

Функции b_j уравнения (35) ($B_j = 3,55559 \cdot 10^{-6} / T^2 u_{\text{макс}}^{2j}$)
 $a_j a_j = a(n, j, u_{\text{макс}})$ по⁸¹, n — степень полинома)

n	Функции b_j
1	$b_1 = b_1$
2	$b_1 = B_1 + 2B_2\sigma_1$ $b_2 = -2B_2$
3	$b_1 = B_1 + 2B_2\sigma_1 + 3B_3\sigma_1^2 - 3B_3\sigma_2$ $b_2 = -2B_2 - 3B_3\sigma_1$ $b_3 = 3B_3$
4	$b_1 = B_1 + 2B_2\sigma_1 + 3B_3\sigma_1^2 - 3B_3\sigma_2 + 4B_4\sigma_1^3 - 8B_4\sigma_1\sigma_2 +$ $+ 4B_4\sigma_3$ $b_2 = -2B_2 - 3B_3\sigma_1 - 4B_4\sigma_1^2 - 4B_4\sigma_2$ $b_3 = 3B_3 + 4B_4\sigma_1$ $b_4 = -4B_4$

связи и играющих роль центральных атомов, аддитивность существенно нарушается⁸³.

В⁵⁰ разложение (32) использовано для проверки точности уравнения (14), утверждающего термодинамическую равноценность всех степеней изотопного замещения эквивалентных атомов. В отличие от более ранних работ найдено, что поправки к правилу среднего геометрического заметны и могут составлять 0,1—1% от $\ln \beta$.

Недостаток (32), (33) и других полиномиальных разложений $\ln \beta$ по параметрам $\Delta \text{Sp}(GF)^j$ — уже отмечавшаяся алгебраическая сложность приращений следов степеней матрицы (GF) , которая является значительным препятствием на пути математического анализа связей ОССИФ с характеристиками молекул. Определенный шаг вперед в этом отношении — упрощение, достигаемое при использовании формул Варинга^{89, 90}. Применение их заменяет параметры $\Delta \text{Sp}(GF)^j$ на $\Delta \sigma_j$ (изотопические приращения коэффициентов σ_j характеристического многочлена колебательного движения молекул):

$$\begin{aligned}\sigma_1 &= 4\pi^2 c^2 \sum_i \omega_i^2, \\ \sigma_2 &= (4\pi^2 c^2)^2 \sum_{i \neq k} \omega_i^2 \omega_k^2, \\ \sigma_3 &= (4\pi^2 c^2)^3 \sum_{i \neq k \neq l} \omega_i^2 \omega_k^2 \omega_l^2.\end{aligned}\quad (34)$$

Эта замена параметров разложения приводит уравнения (32) и (33) к виду:

$$\ln \beta = \sum_j b_j \Delta \sigma_j + \sum_{j,k} b_{jk} \Delta \sigma_j \Delta \sigma_k + \sum_{j,k,l} b_{jkl} \Delta \sigma_j \Delta \sigma_k \Delta \sigma_l + \dots, \quad (35)$$

где $b_j, b_{j,k}, b_{j,k,l}$ — функции σ_j различных порядков, зависящие от выбора модулирующих полиномов. Если функции $b_j, b_{j,k}, \dots$ находить по⁸¹ из полиномов $a(n, j, u_{\text{макс}})$, то их вид существенно проще, чем в случае использования с той же целью $T(n, j, u_{\text{макс}})$ (см. табл. 2).

Преимущества уравнения (35) по сравнению с (32) и (33) состоят в следующем. Несмотря на кажущуюся большую сложность, (35) обладает более простой структурой и большей скоростью сходимости. Как вид-

ТАБЛИЦА 3

Структура вкладов членов разложения (35) в $\ln \beta$ при 300 К (степень аппроксимирующего полинома $n = 3$, n' — степени векового уравнения)

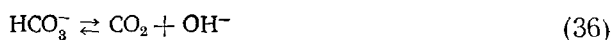
Молекула	$\ln \beta_{\text{гарм.}}$ уравнение (16)	n'	$\sum b_j \Delta \sigma_j$	$b_1 \Delta \sigma_1$	$b_2 \Delta \sigma_2$	$b_3 \Delta \sigma_3$
NO ₂	0,0976	2+1	0,0997	0,0737	0,0254	0,0006
NOF	0,0823	2+1	0,0838	0,0718	0,0119	0,0001
NOCl	0,0761	2+1	0,0775	0,0704	0,0070	0,0001
CO ₂	0,1719	1+1+1+1	0,1678	0,1215	0,0450	0,0013
COF ₂	0,1811	3+3	0,1840	0,1517	0,0317	0,0006
HCO ⁻	0,1773	3+3+3	0,1797	0,1290	0,0492	0,0015

но из табл. 3, вклад уже второй суммы правой части (35) соизмерим с погрешностью аппроксимации, и потому ею, как и старшими суммами, можно пренебречь. Первая сумма $\sum_j b_j \Delta \sigma_j$ обладает удобной структурой.

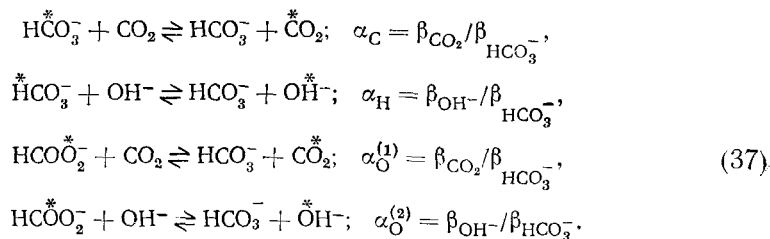
В отличие от знакопеременных сумм правых частей (32) и (33), она включает только положительные, быстро уменьшающиеся по абсолютной величине члены. Как видно из табл. 3, первый член с $\Delta \sigma_1$ составляет 70—90% от $\ln \beta$, вклад второго члена с $\Delta \sigma_2$ — 10—30%, а вклад члена с $\Delta \sigma_3$ — около одного процента $\ln \beta$, т. е. соизмерим с погрешностью аппроксимации. Это позволяет говорить об относительном вкладе каждого из членов в $\ln \beta$, тогда как применительно к членам знакопеременных сумм (32) и (33) это не имеет такого четкого смысла.

Далее, первая сумма $\sum_j b_j \Delta \sigma_j$ состоит из простых функций. Величины b_j , как видно из табл. 2, являются степенными функциями коэффициентов характеристического многочлена σ_j . Эти коэффициенты относятся к изотопно-невозмущенной молекуле и легко выражаются не только через частоты (уравнения (34)), но и через матрицы G и F . Величины σ_j равны суммам произведений главных миноров порядка j матриц G и F ⁹¹. Совершенно аналогично выражаются и изотопические приращения $\Delta \sigma_j$. В целом свойства σ_j и $\Delta \sigma_j$ позволяют относительно просто разделять влияние на $\ln \beta$, с одной стороны, силовых характеристик, с другой — геометрии и масс молекул. Это делает уравнение (35) удобным для интерпретации изотопных эффектов и поисков закономерностей.

Примером полезного применения (35) является получение соотношений сопряжения, устанавливающих количественные связи между изотопными эффектами различных элементов и частотными характеристиками молекул⁹². Для реакции



между всеми тремя веществами возможно четыре реакции изотопного обмена и четыре равновесных изотопных эффекта по трем элементам:



Соотношение сопряжения для системы (37) или, что все равно, для реакции (36) имеет вид:

$$\begin{aligned} & \frac{\mu_C}{\Delta\mu_C} \ln \alpha_C + \frac{\mu_H}{\Delta\mu_H} \ln \alpha_H + 2 \frac{\mu_O}{\Delta\mu_O} (\ln \alpha_O^{(1)} + \ln \alpha_O^{(2)}) = \\ & = \sum_i j b_i (\text{CO}_2) \sigma_i (\text{CO}_2) + \sum_i j b_i (\text{OH}^-) \sigma_i (\text{OH}^-) - \sum_i j b_i (\text{HCO}_3^-) \sigma_i (\text{HCO}_3^-). \end{aligned} \quad (38)$$

С помощью соотношений сопряжения типа (38) можно получать оценки не изучавшихся экспериментальных изотопных эффектов, проверять достоверность полученных данных, определять характеристики переходных комплексов.

3. Температурные зависимости изотопных эффектов

Наиболее полное теоретическое рассмотрение характера температурных зависимостей $\ln \beta$ и $\ln \alpha$ осуществлено в ^{71, 93, 94}. В основу анализа положено изучение составляющих ОССИФ $\ln \beta_i$, отвечающих различным колебательным частотам ω_i (см. уравнение (17)). Каждая из составляющих $\ln \beta_i$ хорошо аппроксимируется при низких температурах линейной

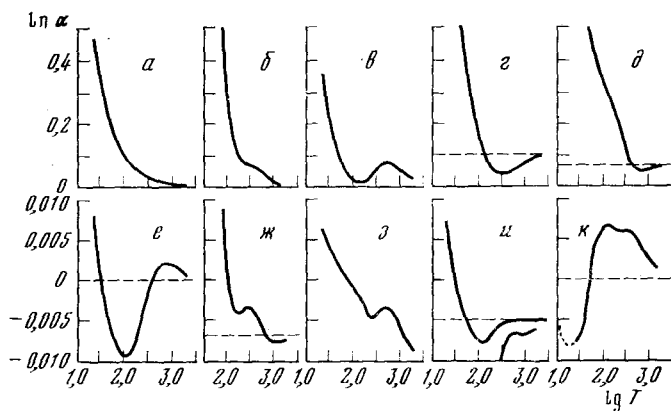


Рис. 1. Типы температурных зависимостей теоретически рассчитанных коэффициентов разделения изотопов кислорода, углерода и водорода в координатах $\ln \alpha - \lg T$ для систем: а — $^{18}\text{OCS}/\text{CH}_3\text{CH}^{18}\text{O}$, б — $\text{Br}_2\text{C}^{18}\text{O}/\text{H}^{18}\text{OCO}_2$, в — $\text{CH}_3^{13}\text{CHO}/\text{H}^{13}\text{COO}^-$, г — $\text{CH}_3\text{CHDCH}_3/\text{DCOOH}$, д — $\text{CH}^{18}\text{OCH}_3/\text{Cl}_2\text{C}^{18}\text{O}$, е — $\text{CH}_2^{13}\text{CO}/\text{H}^{13}\text{COO}^-$, ж — $\text{DONO}_2/\text{транс-DONO}$, з — $^{13}\text{CO}_2/\text{CH}_3\text{COCH}_3$, и — $\text{DONO}_2/\text{HCOOD}$, к — $\text{CH}_2\text{DCOCH}_3/\text{CH}_2\text{DCH}_2\text{CH}_3$.

зависимостью от обратной абсолютной температуры, а при высоких — квадратичной. Переход от первого вида зависимости ко второму для каждой из частот происходит при тем более высоких температурах, чем выше эта частота. Поэтому в общем случае результирующая величина $\ln \beta$ в области средних температур зависит от температуры сложным образом и, подчиняясь линейной и квадратичной зависимостям при низких и высоких температурах, всегда обнаруживает монотонное падение с ростом температуры. В отличие от $\ln \beta$, величины $\ln \alpha$, которые являются разностями $\ln \beta$, с ростом температуры могут изменяться немонотонно. В ^{71, 93, 94} показано, что имеет место несколько типов температурных зависимостей $\ln \alpha$, среди которых есть зависимости с инверсией знака $\ln \alpha$, с максимумом, с минимумом и с точками перегиба (см. рис. 1).

IV. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЧИВОСТИ ИЗОТОПНЫХ ЭФФЕКТОВ

1. Полуэмпирические структурные закономерности

Исследование корреляционных связей ОССИФ с точными или приближенными характеристиками силовых полей молекул открывает возможность оценки ОССИФ с помощью предельно ограниченной спектроскопической или спектроскопической информации. И наоборот, измерение изотопных эффектов позволяет находить приближенные значения силовых постоянных, частот валентных колебаний и другие параметры молекул.

Как показано выше, доминирующий вклад в величины $\ln \beta$ вносят валентные силовые постоянные f_r , отвечающие продольной деформации

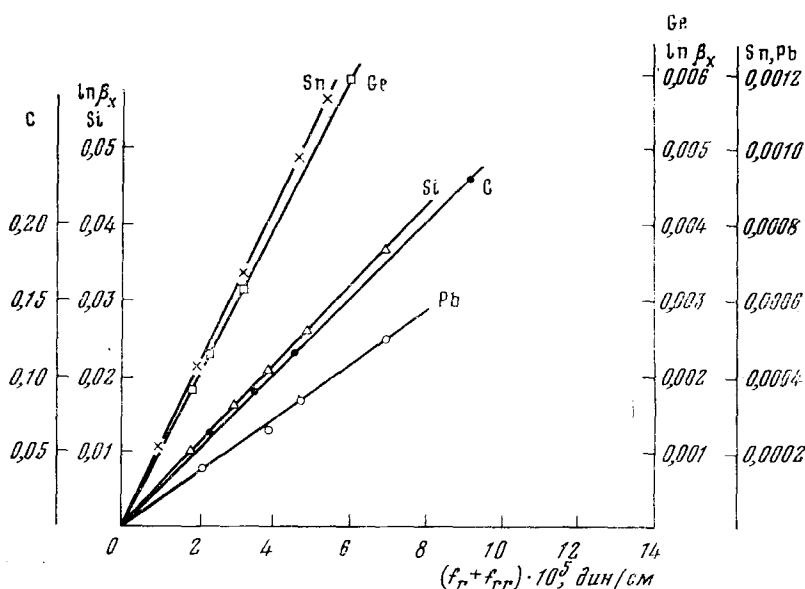


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость $\ln \beta_x$ тетрагалогенидов подгруппы углерода XU_4 от комбинации постоянных $f_r + f_{rr}$ при 300 К

Рис. 3. Зависимость $\beta_y - 1$ концевых атомов Y тетрагалогенидов XU_4 подгруппы углерода от комбинации силовых постоянных $f_r - f_{rr}$ при 300 К: 1 — XF_4 , 2 — XCl_4 , 3 — XBr_4 , 4 — XI_4

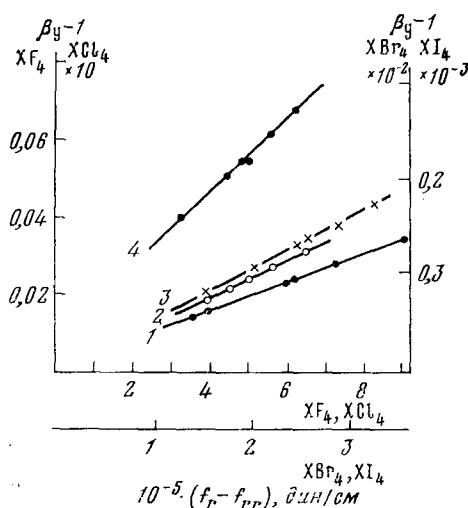


Рис. 3

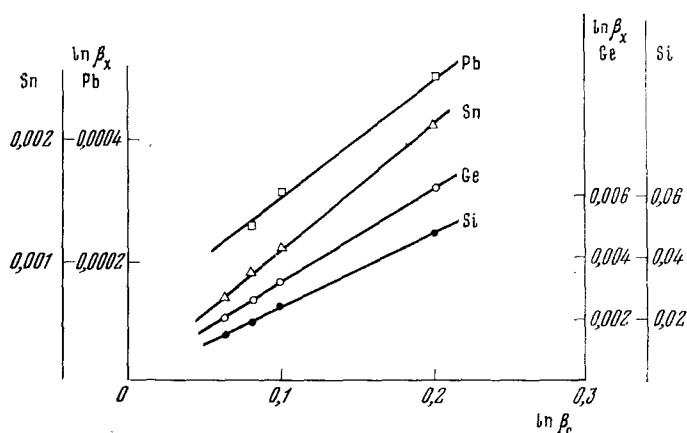


Рис. 4. Корреляция между $\ln \beta_x$ тетрагалогенидов XY_4 , Si, Ge, Sn, Pb и величиной $\ln \beta_c$

валентных связей изотопнозамещаемого атома. В рядах родственных соединений между величинами f_r и другими силовыми постоянными молекул (f_a , f_{rr} , f_{ra} , f_{aa}) или их простыми комбинациями (элементами F -матрицы) существуют определенные взаимосвязи^{74, 75, 95, 96}. Это делает возможным и определенным выбор валентных постоянных f_r в качестве

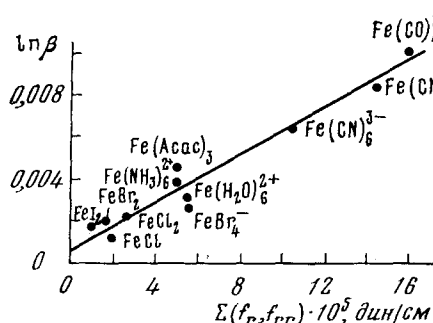


Рис. 5

Рис. 5. Корреляция между $\ln \beta_{Fe}$ и $\Sigma(f_r - f_{rr})$

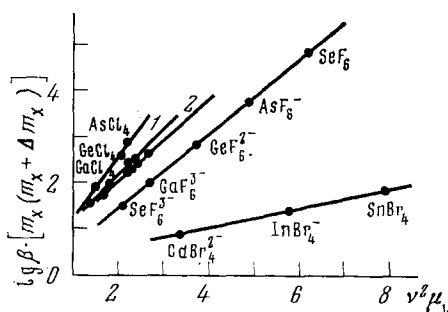


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость $\lg \beta \cdot [m_X(m_X + \Delta m_X)]$ от величины $\nu^2 \mu_L$, где ν — валентная частота,

μ_L — приведенная масса $\left(\mu_L = \frac{m_L \cdot m_X}{m_L + m_X} \right)$, 1 — цианиды, 2 — ацетилацетонаты

основного аргумента при исследовании корреляций ОССИФ. Так как валентные постоянные f_r являются характеристиками прочности связей и существует большое число других коррелятивных им свойств связей, величины $\ln \beta$ могут обнаруживать более или менее тесные корреляции со многими параметрами и самих связей в молекулах, и атомов, эти связи образующих.

Плотность, а, следовательно, надежность и полезность таких корреляций определяются как избранным способом выражения прочности связи, так и природой множества соединений, для которых такие корреляции строятся. Например, для таких простых множеств, какими являются множества двухатомных молекул⁹⁷⁻⁹⁹, наблюдаемые связи настолько тес-

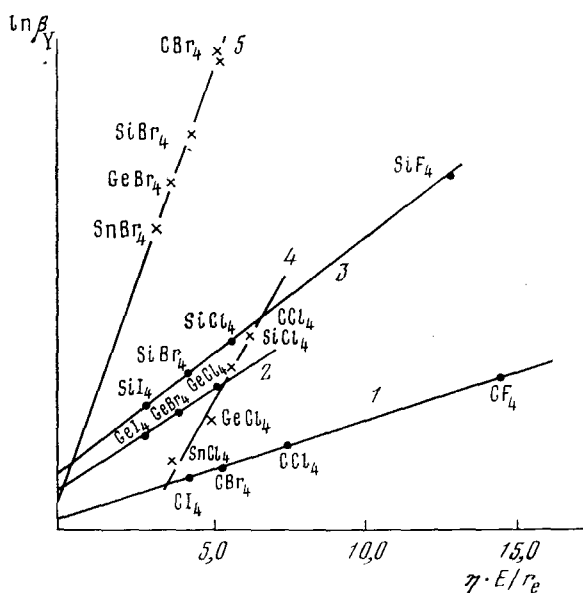


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость $\ln \beta$ от $\eta \cdot E / r_e$ 1, 2, 3 — для C, Ge, Si, 4 и 5 — для Cl и Br

Рис. 8. Корреляция между $\ln \beta_X$ и r_e для тетрагалогенидов XY_4 четвертой группы: 1 — фториды, 2 — хлориды, 3 — бромиды, 4 — иодиды

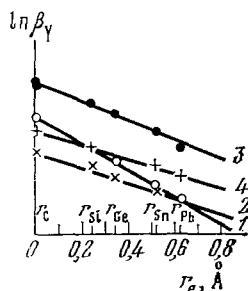


Рис. 8

ны и просты, что величины ОССИФ удается выразить аналитически в виде функций от свойств образующих молекулу атомов. Напротив, для множества гидридов, образуемых различными элементами, удалось констатировать лишь периодический характер изменения величин ОССИФ³¹. В общем случае многоатомных молекул плотные линейные корреляции $\ln \beta - \sum f_r$ и $\ln \beta - \sum (f_r \pm f_{rr})$ наблюдаются для множеств, образуемых геометрически подобными соединениями. Изменяющимся феноменологическим признаком соединения в таких множествах чаще всего оказывается природа донорного атома, присоединяемого к изотопнозамещаемому. Примеры таких корреляций представлены на рис. 2, 3¹⁰⁰⁻¹⁰³. В рядах типов XY_n и $XY_nY'_{n-i}$, где Y и Y' — различные галогены, водород, кислород, халькогены и т. п., эти корреляции столь тесны, что становятся оправданными методы сравнительного расчета ОССИФ, например, на основе линейных связей типа $\ln \beta_X - \ln \beta_{X'}$ (рис. 4)¹⁰³.

В соединениях $XY_iY'_{n-i}$ при сохранении неизменной геометрии координационной сферы изотопнозамещаемого атома наблюдается близость $\ln \beta_X$ к аддитивной величине: величины $\ln \beta_X$ можно получить как сумму некоторых инкрементов связей X—Y и X—Y'. Как было показано выше, это следствие переносимости силовых постоянных в подобных рядах молекул.

Корреляции между $\ln \beta$ и $\sum (f_r \pm f_{rr})$ для множества соединений с различной геометрией обладают гораздо меньшей плотностью. Для таких множеств (см. рис. 5) коэффициенты корреляции оказываются величинами $\sim 0,8$. Это естественное следствие влияния той части $\Delta Sp(GF)$, которая не пропорциональна $\sum f_r$, и отражает различия, связанные с геометрическим разнообразием молекул.

Нередко для представляющих интерес соединений известны только частоты валентных (симметричных или асимметричных) колебаний. Знание этих частот почти равносильно знанию одной из комбинаций $(f_r \pm f_{rr})$, и потому квадраты валентных частот ν могут быть использованы как характеристики связей для соединений, в которых центральный атом свя-

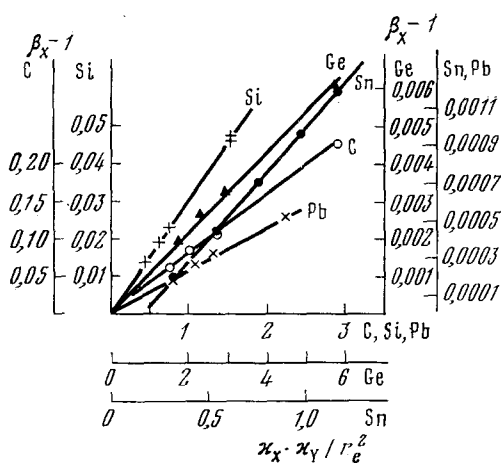


Рис. 9

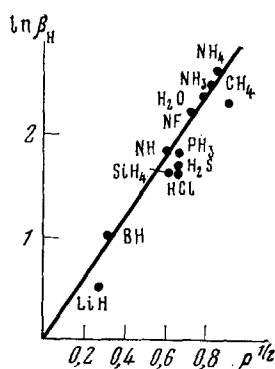


Рис. 11

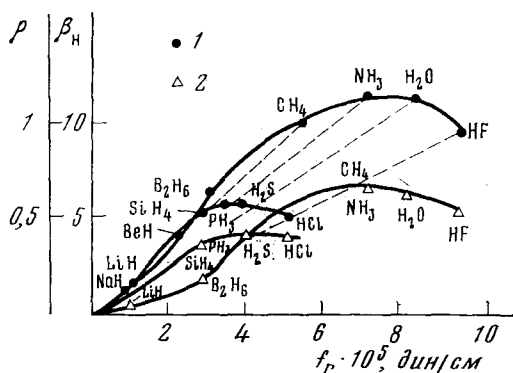


Рис. 10

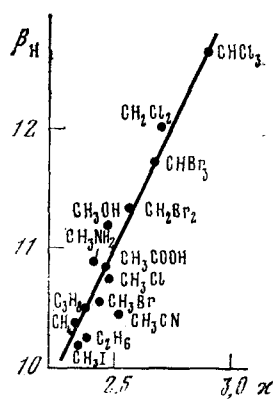


Рис. 12

Рис. 9. Корреляция между $\beta_X - 1$ и фактором Горди — Ферейра $\chi_X \cdot \chi_Y / r_e^2$ для тетрагеноидов XY_4 четвертой группы; χ_X и χ_Y — электроотрицательности атомов, r_e — межъядерное расстояние

Рис. 10. Зависимость β_H (1) и электронной плотности ρ (2) на связи Н—Х от силовой постоянной f_r

Рис. 11. Корреляция между $\ln \beta_H$ и электронной плотностью на связи ρ

Рис. 12. Корреляция между β_H и электроотрицательностью водородзаменяющих групп χ

зан с одноатомными лигандами. Подобные корреляции одинаково хорошо применимы к множествам, образуемым элементами одной группы или одного периода. Необходимо только исключить влияние масс путем введения соответствующего множителя (см. рис. 6, 7).

Силовые постоянные являются вторыми производными от энергий связей E по межъядерным расстояниям, взятым при равновесных расстояниях r_e . Поэтому естественно ожидать, что зависимости типов $\ln \beta - E$ или $\ln \beta - \sum_i E_i$ должны быть достаточно простыми. Однако уже для множеств родственных двухатомных соединений эти ожидания не подтверждаются⁹⁷⁻⁹⁹. Для многоатомных молекул эти зависимости так-

же не обладают простотой¹⁰³. Гораздо лучшее соответствие наблюдается между величиной $\ln \beta$ и аргументом η_0 ($y_X y_Y / y_X^0 y_Y^0$)^{1/2} E/r_e , где η_0 — постоянная; y_X, y_Y — первые потенциалы ионизации атомов X и Y, образующих молекулу; y_X^0, y_Y^0 — первые потенциалы ионизации щелочных металлов тех же периодов, что и атомы X и Y. Применение этого аргумента (см. рис. 7) основано на известной эмпирической связи $f_r = cE/r_e$, которой Липпинкот придал общность¹⁰⁴. Указанная связь была подтверждена для довольно широкого множества соединений¹⁰⁵.

Среди многочисленных других способов аппроксимировать сумму валентных силовых постоянных отметим эмпирические уравнения Горди¹⁰⁶, Гуггенгеймера¹⁰⁷, Ферейра¹⁰⁸, Варшни¹⁰⁹, Сомайджулу¹¹⁰, которые позволяют получить линейные корреляции между $\ln \beta$ и межъядерными расстояниями, электроотрицательностями, числами валентных электронов атомов и другими характеристиками^{97–103} (рис. 8, 9).

В случае изотопных эффектов водорода существенными оказываются влияния, которые оказывают на связь H—X другие атомы, связанные с гидридообразующим элементом. Такие характеристики как электронный заряд связи, электронная плотность на связи, электроотрицательность радикала-заместителя, постоянные Тафта и Гаммета обнаруживают довольно тесные корреляции с $\ln \beta_H$ для соответствующих множеств гидридов^{101, 102} (рис. 10—12).

2. Феноменологические закономерности

В это понятие включаются корреляции, которые удается обнаружить путем сопоставления изотопных эффектов одного или различных элементов с такими общепринятыми понятиями химии, как степень окисления элемента, тип донорного атома или лиганда, конфигурация координационной сферы изотопнозамещаемого элемента. Выбор этих признаков химического соединения в качестве феноменологического эквивалента внутримолекулярного силового поля оправдан возможностью непосредственного сопоставления изотопных эффектов с самой разнообразной химической информацией^{76, 100, 111}.

Состояние окисления элемента, тип лиганда и тип конфигурационной сферы являются взаимозависимыми дискретными параметрами. Каждый из них при сохранении двух других постоянными может изменяться лишь в узких пределах. Чтобы расширить интервал значений рассматриваемого параметра, необходимо привести к единому масштабу и включить в общий анализ изотопные эффекты различных элементов. Это достигается двумя путями. Во-первых, если требуется сравнение изотопных эффектов различных элементов, то сопоставлять следует эффекты, приходящиеся на единичное приращение изотопных масс. Все приведенные в настоящей работе численные значения $\ln \beta$ и $\ln \alpha$ отвечают этому условию. Во-вторых, если нужно исключить влияние не только Δm , но и атомной массы изотопнозамещаемого элемента m , то анализу должны подвергаться величины $\ln \beta / \Delta m$. В соответствии со смыслом уравнений (28) и (29) эти величины можно называть эффективными силовыми полями, в которых находятся изотопнозамещаемые атомы в молекуле.

Влияние степени окисления центрального атома на его значения $\ln \beta$ легче всего прослеживается для последовательностей соединений, образуемых элементами с одним и тем же донорным атомом или лигандом. Наибольшей простотой изменения эффективного поля $\ln \beta / \Delta m$ обладают последовательности изoeлектронно-изооструктурных соединений. Как видно из рис. 13, величины $\ln \beta / \Delta m$ оказываются линейными функциями формальной степени окисления в рядах тетраоксоанионов, тетра- и гексага-

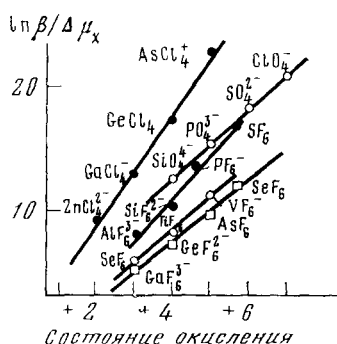


Рис. 13

Рис. 13. Связь величин $\ln \beta_x / \Delta \mu_x$ с формальным состоянием окисления центрального атома в рядах изоэлектронных молекул

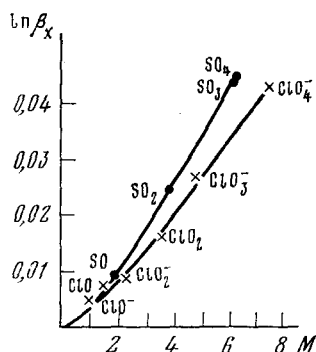


Рис. 14

Рис. 14. Корреляция между $\ln \beta$ окисдных форм серы и хлора и суммы порядков связей M

логенных комплексов как p -, так и d -элементов в наивысших состояниях окисления. Для переходных металлов в изоэлектронных рядах соединений сохраняется монотонный ход $\ln \beta / \Delta \mu$ с ростом степени окисления (см. табл. 4). При этом в случае σ -донорных и σ - π -донорных лигандов $\ln \beta / \Delta \mu$ растет, а в случае σ -донорных π -акцепторных лигандов падает с ростом состояния окисления.

Повышение степени окисления p -элементов сопряжено с изменением числа присоединяемых лигандов, типа гибридизации валентных орбиталей и конфигураций соединений. Наблюдаемый в таких последовательностях (см. табл. 5) монотонный рост эффективных силовых полей следует связывать именно с ростом степени окисления, так как configura-

ТАБЛИЦА 4

Связь величин $\beta_x - 1$ с состоянием и окисления центрального атома

n	$\beta_x - 1$	n	$\beta_x - 1$	n	$\beta_x - 1$	n	$\beta_x - 1$	n	$\beta_x - 1$	n	$\beta_x - 1$
Изоэлектронные σ -комплексы											
	VF_6^n		CrF_6^n		RuF_6^n		ReF_6^n		MnO_4^n		RuO_4^n
-3	0,00550	-3	0,00720	-3	0,00177	-2	0,00065	-3	0,00711	-2	0,00296
-2	0,00860	-2	0,00762	-2	0,00234	-1	0,00087	-2	0,00987	-1	0,00334
-1	0,01066	0	0,01450	0	0,00363	0	0,00129	-1	0,01173	0	0,00396
Изоэлектронные π -комплексы											
	$\text{Cr}(\text{CN})_6^n$		$\text{Mn}(\text{CN})_6^n$		$\text{Fe}(\text{CN})_6^n$		$\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2^n$		$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^n$		
-3	0,00586	-3	0,00583	-3	0,00634	+1	0,00271	+1	0,00313		
-4	0,00678	-4	0,00694	-4	0,00852	0	0,00324	0	0,00506		

цию можно рассматривать как нечто, производное от состояния окисления и типа лиганда. Монотонный характер зависимостей $\ln \beta / \Delta \mu$ для последовательностей этого вида не означает их простоты. В этих последовательностях происходит изменение и типов гибридизации и числа несвязывающих электронных пар. Более гибким и точным эквивалентом

ТАБЛИЦА 5

Величины β_X-1 фторидов и оксидов p -элементов VI группы

Соединение	$\beta_X - 1$	Соединение	$\beta_X - 1$	Соединение	$\beta_X - 1$
SF ₂	0,00944	SeF ₂	0,00174	TeF ₂	0,000676
SO	0,00866	SeO	0,00130	TeO	0,000433
SF ₃ ⁺	0,019	SeF ₃ ⁺	0,0028	TeF ₃ ⁺	0,0011
SO ₂	0,0243	SeO ₂	0,00348	TeO ₂	0,00126
SO ₃ ²⁻	0,0271	SeO ₃ ²⁻	0,00378	TeO ₃ ²⁻	0,00145
SF ₆	0,0411	SeF ₆	0,00718	TeF ₆	0,00285
SO ₃	0,0430	SeO ₃	—	TeO ₃	—
SO ₄ ²⁻	0,0428	SeO ₄ ²⁻	0,00680	TeO ₄ ²⁻	0,00177

ТАБЛИЦА 6

Связь величин β_X-1 с типом одноатомных лигандов

Y	LiY	BeY ₂	BY ₃	CY ₄	PY ₃	PY ₅	SnY ₆ ²⁻
F	0,0754	0,1139	0,2435	0,2251	0,0277	0,0465	0,00207
Cl	0,0468	0,0634	0,1364	0,1042	0,0126	0,0219	0,00099
Br	0,0333	0,0486	0,1157	0,0837	0,0109		0,00070
I	0,0217	0,0358	0,0975	0,0649	0,0098		0,00074

Y	CY ₂	CY ₃ ²⁻	PY ₄ ³⁻	XY ₄ ³⁻	AsY ₄ ³⁻	MoY ₄ ²⁻	WY ₄ ²⁻
O	0,1888	0,2059	0,03974	0,01253	0,00616	0,00402	0,00121
S	0,1111	0,0985	0,02289	0,00698	0,00298	0,00257	0,00072
Se	0,0938	0,0865	—	—	—	0,00159	0,00047

понятия степени окисления оказывается сумма порядков связи, которая обнаруживает более тесную корреляцию с $\ln \beta$ (см. рис. 14).

Изучение связей ОССИФ с природой лигандов и донорных атомов осложняется тем, что в настоящее время величины $\ln \beta$ известны преимущественно лишь для соединений с простейшими одноатомными лигандами. Как видно из табл. 6, в рядах изоструктурных соединений, образуемых донорными атомами элементов одной группы периодической таблицы, наблюдается сильно выраженное уменьшение $\ln \beta_X$ с ростом порядкового номера донорного элемента в группе. Между величинами $\ln \beta_X$ галогенидов, оксидов и халькогенидов соблюдаются довольно строгие соотношения вида:

$$\ln \beta(XY_n)/\ln \beta(XY'_n) = t \simeq \text{const.} \quad (39)$$

При этом величины t близки к отношениям электроотрицательностей донорных элементов Y и X. Соединения с равным состоянием окисления центрального атома и лигандами из одного периода (F⁻ и O²⁻, Cl⁻ и S²⁻, Br⁻ и Se²⁻) обладают приблизительно равными значениями ОССИФ центральных атомов.

Для октаэдрических комплексов двух- и трехзарядных ионов металлов первого переходного периода, по-видимому, соблюдается следующий ряд изменения величин $\ln \beta_X$ с природой лиганда:

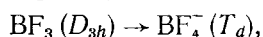
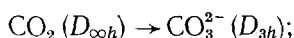


В целом имеются три фактора, определяющих зависимость ОССИФ от природы лиганда: принадлежность донорного атома лиганда к определенному периоду, химическая индивидуальность донорного атома и влияние на донорный атом со стороны остальных атомов лиганда. Совокупность имеющихся сведений по различным лигандам комплексообразователей позволяет сделать вывод о том, что наибольшее значение имеет первый фактор, а индивидуальность донорного атома проявляется меньше и соизмерима с влиянием остальной части лиганда. Имеется удовлетворительное соответствие между порядком изменения величин $\ln \beta$ и известным простым рядом донорных элементов:



Ход изменений величин $\ln \beta$ с изменением степени окисления элемента и природы присоединяемого им донорного атома или лиганда следует аналогичному ходу изменений валентных силовых постоянных f_r . Это соответствие находит подтверждение в многочисленных эмпирических связях f_r с обоими названными феноменологическими признаками соединения и обусловлено обсуждавшимися выше связями между $\ln \beta$ и f_r .

Связь величин ОССИФ с конфигурациями координационных сфер элемента в соединении удастся проследить лишь для немногих типов конфигурационных переходов. Примерами таких переходов могут служить переходы типов



Как видно из табл. 7, в большинстве случаев такие переходы, свя

ТАБЛИЦА 7

Изотопные эффекты β_{X-1} конфигурационных переходов

$CY_2(D_{\infty h}) \rightarrow CY(D_{3h})$			$BY_3(D_{3h}) \rightarrow BY_4(T_d)$		
Y			Y		
O	0,1888	0,2095	OH	0,278	0,247
S	0,1111	0,0985	F	0,2435	0,213
Se	0,0938	0,0865	Cl	0,1364	0,106

$SiY_4(T_d) \rightarrow SiY_6^{2-}(O_h)$			$SnY_4(T_d) \rightarrow SnY_6^{2-}(O_h)$		
Y			Y		
F	0,0475	0,0323	F	0,00208	0,00207
Cl	0,0259	0,0085	Cl	0,00119	0,00099
Br			Br	0,000954	0,000996

занные с увеличением числа присоединенных донорных атомов и изменением типа гибридизации электронных орбиталей изотопнозамещаемого атома, сопровождаются уменьшением $\ln \beta$. Это находит объяснение в сильном уменьшении f_r , сопровождающем такие переходы. Однако конфигурационные переходы, обусловленные присоединением электронодефицитных частиц и обобществлением несвязывающей электронной пары атома, могут сопровождаться значительным ростом $\ln \beta$. Примером такого перехода является переход $NH_3(C_{3v}) \rightarrow NH_4^+(T_d)$ ¹⁰¹.

У. СИСТЕМАТИКА ХИМИЧЕСКИХ ИЗОТОПНЫХ ЭФФЕКТОВ И ИХ ПРОГНОЗ

В обеих областях применения изотопных эффектов — и в разделении стабильных изотопов и при использовании эффектов в качестве средства исследования — существует необходимость решения следующих задач: определение границ приложимости соответствующих методов и прогноз тех систем и ситуаций, в которых эти методы наиболее эффективны. Иными словами, эти задачи могут быть сформулированы следующим образом: а) статистическая оценка величин изотопных эффектов для различных элементов периодической системы; б) отыскание способа рациональной классификации реакций изотопного обмена как основы для систематизации изотопных эффектов; в) выявление принципов прогноза систем, обладающих значительными изотопными эффектами, на основе общехимической информации. Указанные задачи были решены в работах^{111–117}. Рассмотрим кратко их результаты.

1. Статистическая оценка изотопных эффектов различных элементов

Множества возможных химобменных систем различных элементов количественно неравноценны, но всегда исчисляются по меньшей мере тысячами. Число же соединений каждого элемента, для которых известны величины ОССИФ, почти всегда мало. Доступные статистическому рассмотрению множества систем с расчетными значениями коэффициентов разделения изотопов α также малы, и для большинства элементов их представительность в отношении множеств возможных систем недостаточна. Компенсировать дефицит информации можно, расширив рамки рассмотрения за счет совмещения в единое множество систем различных элементов. Но величины $\ln \beta$ и $\ln \alpha$ в сильнейшей степени зависят от атомной массы элемента и для совмещения необходимо нормировать $\ln \alpha$, т. е. привести их к единому масштабу.

С этой целью введено понятие γ -фактора, который определяется как отношение абсолютной величины $\ln \alpha$ конкретной химобменной системы данного элемента к максимально возможному значению $\ln \alpha_{\text{макс}}$ для того же элемента. Величина $\alpha_{\text{макс}}$ численно равна коэффициенту разделения гипотетической системы, в которой обмен происходит между соединением с максимально возможным значением $\beta_{\text{макс}}$ и несвязанной атомарной формой, для которой $\beta=1$:

$$\gamma = |\ln \alpha| / \ln \beta_{\text{макс}}. \quad (42)$$

Для любого элемента величина γ изменяется в одном и том же интервале $0 \leq \gamma \leq 1$. Имеющаяся информация о закономерностях и границах изменения β достаточна для создания опорной системы максимальных значений $\beta_{\text{макс}}$ для большинства элементов периодической таблицы. Наибольшими значениями β обладают соединения, в которых элемент проявляет наивысшее состояние окисления, координирует лиганды с донорными атомами элементов второго периода (C, N, O, F) и обладает близкой к насыщению координационной сферой. Для большого числа элементов можно непосредственно указать соединения, β -факторы которых должны быть весьма близки к верхней границе; для других оценка $\beta_{\text{макс}}$ осуществлялась корреляционными методами¹¹². Сравнение $\beta_{\text{макс}}$ различных элементов обнаруживает периодичность их изменения при возрастании порядкового номера элемента в периодической таблице.

Коэффициенты разделения каждого элемента могут принимать различные значения внутри интервала $[1; \beta_{\text{макс}}]$. Частота появления боль-

ТАБЛИЦА 8

Функции распределения γ (вероятность нахождения систем в различных интервалах значений γ)

Тип	Характеристика множества	Число систем	Интервалы значений γ						$\gamma_{\text{ср.}}$
			0—0,1	0,1—0,2	0,2—0,3	0,3—0,4	0,4—0,5	0,5—0,6	
I	Множество, учитывающее распространённость различных классов	1081	0,573	0,238	0,094	0,063	0,025	0,007	0,126
II	Множество, не учитывающее распространённость классов	—	0,381	0,281	0,172	0,091	0,061	0,014	0,171
III	Множество экспериментально изученных систем	161	0,410	0,349	0,138	0,058	0,025	0,010	0,150

ших и меньших значений α может быть различна. Понятие достижимых значений α имеет смысл наибольших величин, вероятность появления которых остается приемлемо большой с практической точки зрения. Непосредственная эмпирическая оценка вероятности существования различных α в математическом отношении эквивалентна построению функций статистического распределения α .

Переход от функций распределения α к функциям распределения γ позволяет непосредственно сравнить функции различных элементов, оценить степень их подобия и решить вопрос о возможности использования усредненных (обобщенных) функций распределения γ для оценки достижимых значений α тех элементов, для которых непосредственный анализ вопроса невозможен или затруднен.

Функция распределения γ определяется природой множества систем, для которого она строится. Можно различать гипотетические случайные множества, образуемые попарным сочетанием всех соединений с известными β -факторами; множества термодинамически совместных систем; множества систем с высокой или удовлетворительной в практическом отношении скоростью изотопного обмена. Были изучены функции распределения γ трех названных типов для одиннадцати элементов (H, B, C, N, O, F, Fe, Co, Ni, Zn). Установлено, что в целом γ -функции каждого типа мало различаются, несмотря на резко выраженную химическую индивидуальность каждого из перечисленных элементов. Отсюда следует, что оценка достижимых значений α для различных элементов может быть осуществлена с помощью усредненных γ -функций.

Но множество систем, удовлетворительных в термодинамическом и кинетическом отношениях, может быть построено различными способами. Можно исследовать множество всех систем с известными α , в котором будет учитываться различная распространённость различных классов систем (множество I, табл. 8). Функция распределения γ для такого множества будет отражать вероятность случайного выбора или нахождения систем с теми или иными величинами γ . Можно исследовать γ -функции для каждого из классов систем (смотри далее). Усреднение таких функций без учета распространенных классов приведет к получению γ -функции, учитывающей элемент направленности поиска систем (множество II). Наконец можно исследовать γ -функцию множества экспериментально изучавшихся систем (множество III). Очевидно, что все три типа функций пригодны для оценки достижимых значений α .

В табл. 8 приведены функции распределения γ , отвечающие трем названным способам построения исходных множеств. Вероятность получения высоких значений γ выше всего для функции, не учитывающей пространенности систем различных классов и ниже всего для функции, учитывающей это обстоятельство. Функция экспериментально изученных систем занимает промежуточное положение, что, очевидно, является свидетельством малой направленности эмпирического поиска систем для разделения изотопов. Вместе с тем все три функции в целом близки. Это указывает на то, что их использование для оценки достижимых значений α обладает достаточно высокой надежностью.

В табл. 9 даны оценки достижимых значений α для 300 К, полученные для всех элементов периодической таблицы, за исключением лантанидов, актинидов и благородных газов.

2. Классификация реакций изотопного обмена

Чтобы служить эффективным инструментом для интерпретации и прогноза, классификация химообменных систем должна с достаточной полнотой охватывать всю область равновесных химических изотопных эффектов и быть гибким средством совмещения этой специфической информации с общехимической информацией. Тем же требованиям должна отвечать совокупность признаков, определяющих систематику классификации. Выбор в качестве таких признаков состояния окисления элемента, типа координируемого лиганда и конфигурации координационной сферы соединения отвечает этим условиям.

Учет трех признаков каждого из соединений означает, что каждая химообменная система описывается шестью признаками, причем в каждой паре одноименных признаков может иметь место их совпадение или различие. Отсюда следует разбиение всего множества реакций изотопного обмена на восемь классов. В табл. 10 дано определение различных классов и приведены примеры соответствующих реакций. Все классы можно разбить на четыре группы: класс I — класс реакций гомомолекулярного обмена, для которого коэффициенты разделения изотопов математически строго равны единице; три «простых» класса (II, III, IV) с числом различающихся признаков соединений, равным единице; три класса (V, VI, VII) с двумя различающимися признаками соединений; класс VIII, для которого число различающихся признаков соединений максимально и равно трем. Каждый из классов может в свою очередь быть разбит на подклассы, отвечающие определенным сочетаниям как переменных, так и не изменяющихся признаков. Но имеющийся материал недостаточен для детального изучения подклассов и в основном анализу доступны пока лишь классы в целом. Анализ экспериментально изучавшихся систем не позволяет сравнить возможности разных классов, ибо подавляющее большинство изученных систем относится к классу VII, исследованы единичные системы классов III, IV, VI и VIII, а классы II и V не изучались вообще.

В табл. 11 показаны функции распределения γ для семи классов с $\gamma \neq 0$, полученные в результате обработки расчетно-теоретического материала¹¹³. Из табл. 11 видно, что среднее значение $\gamma_{\text{ср}}$ класса возрастает с ростом числа различающихся признаков. Отчетливо прослеживается также различие в степени влияния на $\gamma_{\text{ср}}$ отдельных переменных признаков. Классы систем с переменным валентным состоянием обладают более высокими $\gamma_{\text{ср}}$, чем классы с изменяющимися конфигурациями координационных сфер, а классы с различными типами лигандов — наименьшими $\gamma_{\text{ср}}$ (последнее связано со ступенчатым характером замещения

ТАБЛИЦА 9

Значения $\ln \beta_{\text{макс}}$ для 300° К (приведена формула соединения, обладающего $\beta_{\text{макс}}$)

Li_2O 0,117	BeF_2 0,124	BF_3 0,214	CF_4 0,202	NO_3^- 0,150	NO_2^+ 0,115	CF_4^* 0,0309			
NaF 0,00467	MgF_2 0,0160	AlF_3 0,0257	SiF_4 0,0473	PO_4^{3-} 0,0382	SO_4^{2-} 0,0428	ClO_4^- 0,00406			
KF 0,00121	CaF_2 0,00347	ScF_6^{3-} 0,00704	TiF_6^{2-} 0,00911	VO_4^{3-} 0,0122	CrF_6 0,0133	MnO_4^- 0,0117	$\text{Fe}(\text{CO})_4^{2+}$ 0,0104	$\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ 0,00745	NiF_6^{2-} 0,0101
CuF_2 0,00274	ZnF_2 0,00235	GaF_6^{3-} 0,00551	GIF_4 0,00605	AsF_6^- 0,00677	SeF_6 0,00719	BrF_5 0,00449			
RbF 0,000259	SrF_2 0,000661	YF_6^{3-} 0,00223	ZrF_4 0,00302	NbF_6^- 0,00373	MoF_6 0,00429	TcF_6 0,00423	RuF_6 0,00394	RhF_6 0,00385	PdF_6 0,00355
AgF 0,000303	CdF_2 0,000707	InF_6^{3-} 0,00163	SnF_4 0,00220	SbF_6 0,00266	TeF_6 0,00285	IF_6 0,00251			
CsF 0,000102	BaF_2 0,000241	LaF_6 0,000924	HfF_4 0,000980	TaF_6^- 0,00110	WF_6 0,00136	ReF_6 0,00135	OsF_6 0,00129	IrF_6 0,00128	PtF_6 0,00123
AuF 0,000141	HgF_2 0,000269	TlF_6^{3-} 0,000431	PbF_4 0,000493	BiF_4 0,00070	UF_6 0,000642				

ТАБЛИЦА 10

Классификация реакций изотопного обмена. Примеры кинетически удовлетворительных реакций изотопного обмена, относящихся к различным классам (290—300 К)^{115, 116}

Классы	Система	Кинетические характеристики	$\alpha_{\text{теор}} (\Delta m = 1)$	$\alpha_{\text{эксп}} (\Delta m = 1)$	γ реакции
Класс II	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$\kappa = 3,5 \cdot 10^2 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	1,00216	—	0,24
Конфигурация и лиганд идентичны, различные состояния окисления	$\text{Mo}(\text{CN})_8^{3-} + \text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$	$\kappa = 355 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	1,00075	—	0,19
Класс III	$\text{HDS} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{ВЭТС} = 10 \text{ см}$	2,20	2,38	0,27
Состояние окисления и конфигурация идентичны, лиганды различны	$\text{Mn}(\text{CN})_6^{4-} + \text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^+$	быстрый обмен	1,0032	—	0,21
	$\text{ZnI}_4^{2-} + \text{ZnI}_3\text{F}^{2-}$	очень быстрый обмен	1,00052	—	0,16
Класс IV	$\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$	$\kappa = 24,6 \text{ моль} \cdot \text{сек}$	1,034	1,035	0,25
Состояние окисления и лиганд идентичны, конфигурации различны	$\text{SiF}_6^{2-} + \text{SiF}_4$	быстрый обмен	1,0150	—	0,32
	$\text{HgCl}_2 + \text{HgCl}_4^{2-}$	быстрый обмен	1,00005	—	0,20
Класс V	$\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6^2 + \text{V}(\text{CN})_6^{3-}$	быстрый обмен	1,0012	—	0,08
Конфигурации идентичны, состояния окисления и лиганды различны	$\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + \text{Mn}(\text{CN})_6^{4-}$	быстрый обмен	1,0008	—	0,07
Класс VI	$\text{NO} + \text{NO}_3^-$	быстрый обмен	1,079	—	0,54
Лиганды идентичны, конфигурации и состояния окисления различны	$\text{NO} + \text{NO}_2$	быстрый обмен	1,035	1,028	0,24
Класс VII	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{ВЭТС} = 13 \text{ см}$	1,021	1,021	0,18
Состояния окисления идентичны, конфигурации и лиганды различны	$\text{SO}_2 + \text{HSO}_3$	быстрый обмен	1,021	1,010	0,22
	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} + \text{ZnI}_4^{2-}$	быстрый обмен	1,0007	—	0,30
Класс VIII	$\text{Li (амальгама)} + \text{Li}(\text{H}_2\text{O})_6^+$	$\text{ВЭТС} = 10 \text{ см}$	1,050	1,055	0,72
Конфигурации, состояния окисления, лиганды различны	$\text{NO} + \text{HNO}_3$	$\text{ВЭТС} = 2-3 \text{ см}$	1,065	1,065	0,43
	$\text{Mg (амальгама)} + \text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	быстрый обмен	1,0105	1,0105	0,43

* ВЭТС — высота эквивалента теоретической ступени.

ТАБЛИЦА 11

Функции распределения γ различных классов (вероятности нахождения систем в различных интервалах значений γ)

Класс	$\gamma_{\text{ср}}$	Интервалы значений γ					
		0—0,1	0,1—0,2	0,2—0,3	0,3—0,4	0,4—0,5	0,5—0,6
II	0,174	0,30	0,35	0,22	0,11	0,02	0,00
III	0,079	0,85	0,14	0,00	0,00	0,01	0,00
IV	0,105	0,48	0,30	0,16	0,04	0,05	0,00
V	0,198	0,28	0,38	0,24	0,03	0,07	0,00
VI	0,282	0,08	0,34	0,22	0,12	0,18	0,02
VII	0,124	0,55	0,31	0,09	0,05	0,00	0,00
VIII	0,310	0,16	0,16	0,29	0,24	0,16	0,08

лигандов и преобладанием среди изученных О- и N-донорных лигандов). Наибольшим значением $\gamma_{\text{ср}}$ обладает наиболее сложный класс VIII, в котором различны все три признака противопоставляемых соединений, образующих системы.

3. Принципы прогноза систем с большими изотопными эффектами

И как средство разделения изотопов, и как средство исследования химические изотопные эффекты тем более пригодны, чем выше их абсолютные величины. Поэтому задача прогноза чаще всего отыскание систем с большими эффектами. Принципы же прогноза должны формулироваться как наиболее рациональный метод отыскания таких систем на основе всей доступной информации о химических системах. Прямой теоретический расчет и корреляционная оценка значений α являются надежными средствами поиска. Но расчет как метод прогноза ограничен малой доступностью необходимых исходных данных. Знание закономерностей термодинамики изотопного обмена способно в известной мере компенсировать этот недостаток и может играть роль общего ориентирующего начала.

Но наиболее широкой основой рационального поиска и разностороннего анализа систем является приведенная выше классификация химобменных систем, так как она исходит не только из общности причин возникновения изотопных эффектов, но и обеспечивает возможность использования наиболее доступной общехимической информации.

Прогноз изотопных эффектов должен осуществляться с учетом конкретного назначения отыскиваемых систем. Применительно к направленному поиску пригодных для разделения изотопов химобменных систем из классификации, описанной выше, следует такая формулировка принципа подбора систем с высокими коэффициентами разделения изотопов. Одно из двух соединений системы должно быть образовано элементом в его высшем состоянии окисления, а координируемые элементом лиганды должны иметь донорные атомы, принадлежащие второму периоду (σ -донорные или $\sigma\pi$ -донорные F, O, N) и образовывать ненасыщенную координационную сферу. Другое соединение должно обладать возмможно меньшим состоянием окисления данного элемента; координируемые этим элементом лиганды должны иметь в качестве донорных атомов элементы старших периодов ($\sigma\pi$ -донорные лиганды со слабыми π -акцепторными свойствами), а координационная сфера должна быть насыщенной.

Этот принцип находится в противоречии с другими требованиями. Помимо высокого коэффициента разделения «перспективная» химическая система должна обладать определенными качествами, а именно, термодинамической устойчивостью, удовлетворительной кинетикой изотопного обмена, достаточной разделимостью противопоставляемых химических форм между противопоставляемыми фазами, простотой взаимного превращения противопоставляемых химических форм. Поскольку термодинамическая классификация химообменных систем учитывает общехимическое единство различных классов, она может служить основой обобщенного анализа возможностей различных классов, включающего и ряд перечисленных специфических требований.

Прогноз изотопных эффектов в системах, которые могут стать благодарным объектом исследования при использовании самих изотопных эффектов, является более трудной задачей, которая ожидает решения.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. C. Lerman, *Environmental and Biological Control of Photosynthesis*, ed. R. Marchelle, Hague, 1975, p. 323.
2. H. Ziegler, C. B. Osmond, W. Stichler, P. Trunborn, *Planta*, 128, 85, (1975).
3. А. А. Ивлев, *Успехи соврем. биологии*, 81, 84 (1976).
4. Y. Cheung, C. Walsh, *Biochemistry*, 15, 3749 (1976).
5. С. З. Рогинский, С. Э. Шноль, *Изотопы в биохимии*, Изд-во АН СССР, М., 1965.
6. Э. Т. Дегенс, в сб. *Органическая геохимия*, «Недра», Л., 1974, стр. 207.
7. Э. М. Галимов, *Изотопы углерода в нефтегазовой геологии*, «Недра», М., 1973.
8. В. А. Гриненко, Л. Н. Гриненко, *Геохимия изотопов серы*, «Наука», М., 1974.
9. Н. А. Еременко, Р. Г. Панкина, Т. А. Ботнева, С. П. Максимов, В. Л. Мехтиева, А. А. Ивлев, *Стабильные изотопы в геохимии нефти*, «Недра», М., 1974.
10. R. Caplan, *Proc. Roy. Soc.*, B189, 183 (1975).
11. W. Kolodny, S. Epstein, *Geochim. Cosm. Acta*, 40, 1195 (1976).
12. L. P. Knowth, S. Epstein, *J. Earth Planet. Sci. Lett.*, 25, 1 (1975).
13. G. R. Sivens, *J. Roy. Soc. (New Zeland)*, 1, 145 (1971).
14. J. Bigeleisen, M. W. Lee, F. Mandel, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 24, 407 (1973).
15. *Isotope Effects in Chemical Processes*, Adv. in Chem. Ser., 89, Am. Chem. Soc., 1969.
16. *Isotopes and Chemical Principles*, ed. P. A. Pock, Am. Chem. Soc., N. Y., 1975.
17. *Proc. Internat. Symp. on Isotope Separation*, Amsterdam, 1958.
18. Н. М. Жаворонков, К. И. Сакодинский, *Ж. прикл. химии*, 36, 2564 (1963).
19. Б. Н. Ласкорин, А. М. Бабенко, А. Ф. Филиппов, Е. А. Трубников, *Успехи химии*, 44, 761 (1975).
20. E. R. Thornton, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 17, 349 (1966).
21. *Isotope Effects in Chemical Reactions*, ed. C. J. Collins, N. S. Bowman, *Ann. Chem. Soc. Monograph*-167, N. Y., 1971.
22. P. Krumbiegel, *Isotopieeffekte*. Acad. Verlag, Berlin, 1970.
23. T. Ishida, W. Spindel, J. Bigeleisen, *Adv. Chem. Ser.*, 89, 192 (1969).
24. M. Wolfsberg, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 20, 449 (1969).
25. Л. Меландер, *Изотопные эффекты в скоростях реакций*, «Мир», М., 1964.
26. W. H. Saunders, *Survey of Progress in Chemistry*, v. 3, Acad. Press., N. Y.—London, 1966.
27. Е. А. Халеви, в сб. *Современные проблемы физической органической химии*, «Мир», М., 1967, стр. 25.
28. R. E. Weston, *Science*, 158, 332 (1967).
29. M. J. Goldstein, Там же, 154, 1616 (1966).
30. И. Б. Рабинович, *Влияние изотопии на физико-химические свойства жидкостей*, «Наука», М., 1968.
31. Я. М. Варшавский, С. Э. Вайсберг, *Успехи химии*, 26, 1434 (1957).
32. M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Phys.*, 84, 457 (1927).
33. Г. Герцберг, *Электронные спектры и строение многоатомных молекул*, «Мир», М., 1969.
34. Г. Герцберг, *Спектры и строение двухатомных молекул*, «Мир», М., 1949.
35. А. Фаркас, *Орто-водород, пара-водород и тяжелый водород*, ОНТИ, М., 1936.
36. J. Bron, Ch. F. Chang, M. Wolfsberg, *Z. Naturforsch.*, 28-A, 129 (1973).
37. A. S. Friedman, L. Haar, *J. Chem. Phys.*, 22, 2051 (1954).
38. Д. Майер, Г. М. Майер, *Статистическая механика*, ИЛ, М., 1952.
39. И. Н. Годнев, *Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным*, ГИИТЛ, М., 1956.

40. H. C. Urey, J. Am. Chem. Soc., 57, 321 (1935).
41. R. Halverson, Rev. Mod. Phys., 19, 87 (1947).
42. Г. Герцберге, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, «Мир», М., 1949.
43. Е. В. Вильсон, Д. М. Дешиус, П. Кросс, Теория колебательных спектров молекул, ИЛ, М., 1960.
44. Л. С. Маянц, Теория и расчет колебаний молекул, Изд-во АН СССР, М., 1960.
45. Л. М. Свердлов, ДАН СССР, 78, 5 (1951); 86, 513 (1952).
46. Л. М. Свердлов, Оптика и спектроскопия, 8, 36 (1960).
47. J. C. Decius, E. B. Wilson, J. Chem. Phys., 19, 1409 (1951).
48. H. Broderick, J. Mol. Spectr., 3, 114, 450 (1959).
49. J. Bigeleisen, J. Chem. Phys., 23, 2264 (1955); 28, 694 (1958).
50. T. Ishida, J. Bigeleisen, J. Chem. Phys., 64, 4775 (1976).
51. А. И. Бродский, Ж. физ. химии, 9, 755 (1935).
52. G. Vojta, Ann. Phys., 7, 397 (1961).
53. G. Vojta, J. Phys. Chem., 217, 357 (1961).
54. B. T. Darling, D. M. Dennison, Phys. Rev., 57, 128 (1940).
55. M. Wolfsberg, Adv. Chem., 89, 185 (1969).
56. M. Wolfsberg, J. Chem. Phys., 50, 1484 (1969).
57. J. Bron, M. Wolfsberg, Там же, 57, 2862 (1972).
58. T. Ishida, J. Chem. Phys., 61, 3009 (1974).
59. G. Vojta, Z. Phys. Chem., 220, 379 (1962).
60. K. F. Stripp, J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys., 19, 1131 (1951).
61. В. С. Юнман, Ж. физ. химии, 35, 319 (1961).
62. H. H. Nielsen, Rev. Mod. Phys., 23, 90 (1951).
63. R. E. Miller, G. E. Lerov, D. F. Eggers, J. Chem. Phys., 46, 2992 (1967).
64. L. I. Kleinman, M. Wolfsberg, Там же, 59, 2043 (1973).
65. L. I. Kleinman, M. Wolfsberg, Там же, 60, 4749, 4749 (1974).
66. J. Bigeleisen, G. M. Mayer, Там же, 15, 261 (1947).
67. J. Bigeleisen, Там же, 21, 1333 (1953).
68. J. Bigeleisen, Proc. Internat. Symp. on Isotope Separation, Amsterdam, 1958, p. 121.
69. J. Bigeleisen, M. Wolfsberg, Adv. Chem. Phys., 1, 15 (1958).
70. E. U. Monse, W. Spindel, M. G. Stern, Adv. Chem., 89, 148 (1969).
71. Д. А. Денисов, Д. А. Князев, Н. В. Шафеева, Ж. физ. химии, 47, 2975 (1973).
72. Д. А. Князев, А. Н. Бантыш, А. А. Ивлев, Там же, 41, 1441 (1967).
73. Д. А. Князев, Н. В. Шафеева, Л. Б. Преображенская, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1969, вып. 56, стр. 97.
74. D. A. Knjazev, A. A. Ivlev, D. A. Denisov, L. B. Preobragenskaya, Isotopenpraxis, 6, 471 (1970).
75. Л. А. Грибов, Введение в теорию и расчет колебательных спектров многоатомных молекул, Изд. МГУ, 1965.
76. М. В. Волькенштейн, Л. А. Грибов, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, «Наука», М., 1972.
77. С. Г. Катальников, А. М. Волощук, Д. А. Князев, Kernenergie, 17, 88 (1974).
78. Д. А. Князев, А. А. Ивлев, Т. Л. Бланк, Isotopenpraxis, 14, 31 (1978).
79. Э. М. Галимов, Ж. физ. химии, 47, 290 (1974).
80. J. Bigeleisen, T. Ishida, J. Chem. Phys., 48, 1311 (1968).
81. G. Nemeth, B. Gellai, G. Jansco, Там же, 54, 1701 (1971).
82. G. Singh, M. Wolfsberg, Там же, 62, 4165 (1975).
83. J. Bigeleisen, R. C. Hom, T. Ishida, Там же, 64, 3303 (1976).
84. J. Bigeleisen, T. Ishida, W. Spindel, Proc. Nat. Acad. Sci., 67, 113 (1970).
85. J. Bigeleisen, T. Ishida, W. Spindel, J. Chem. Phys., 55, 5021 (1971).
86. J. Begeleisen, T. Ishida, Там же, 62, 80 (1975).
87. J. Begeleisen, P. Goldstein, Z. Naturforsch., 18a, 205 (1963).
88. J. Bigeleisen, T. Ishida, J. Am. Chem. Soc., 95, 6155 (1973).
89. Д. А. Князев, Т. Л. Бланк, А. А. Ивлев, А. Д. Бланк, Докл. ТСХА, 218, 208 (1976).
90. Д. А. Князев, А. А. Ивлев, А. Д. Бланк, Т. Л. Бланк, ДАН СССР, 233, 126 (1977).
91. А. П. Мишина, И. В. Проскуряков, Высшая алгебра, ГИФЛ, М., 1962.
92. Д. А. Князев, Т. Д. Бланк, С. В. Демин, Изв. ТСХА, 1977, № 2, 203.
93. M. J. Stern, E. U. Monse, W. Spindel, J. Chem. Phys., 48, 2908 (1968).
94. W. Spindel, M. J. Stern, E. U. Monse, Там же, 52, 2022 (1970).
95. J. M. Mills, Infrared Spectroscopy and Molecular Structure, Amsterdam, 1963, p. 1966.
96. L. H. Jones, J. Chem. Phys., 36, 1209 (1962).
97. А. М. Розен, А. И. Михайличенко, ДАН СССР, 148, 144 (1963); 148, 1354 (1963).
98. А. М. Розен, А. И. Михайличенко, Атомная энергия, 18, 147 (1965).
99. А. М. Розен, А. И. Михайличенко, Ж. физ. химии, 44, 1737, 1742 (1970).
100. Д. А. Князев, А. Н. Бантыш, А. А. Ивлев, Kernenergie, 10, 113 (1967).
101. Д. А. Князев, А. Н. Бантыш, А. А. Ивлев, Там же, 10, 149 (1967).

102. Д. А. Князев, А. Н. Бантыш, А. А. Ивлев, Ж. физ. химии, *44*, 2233 (1970).
103. Д. А. Князев, А. Н. Бантыш, А. А. Ивлев, Там же, *41*, 1915 (1967).
104. E. R. Lippencott, J. Am. Chem. Soc., *78*, 5171 (1956).
105. G. Thyagarajan, R. S. Sarma, J. Mol. Spectr., *31*, 100 (1969).
106. W. Gordy, J. Chem. Phys., *14*, 305 (1946).
107. K. M. Guggenheimer, Disc. Faraday Soc., *9*, 221 (1950).
108. R. C. Ferreira, Notes de Fisica, *6*, 337, 367 (1960).
109. Y. P. Varshni, J. Chem. Phys., *28*, 1081 (1958).
110. G. Somayajulu, Там же, *33*, 1541 (1960).
111. Д. А. Князев, А. А. Ивлев, А. Н. Бантыш, Материалы Всесоюзн. конф., посвященной 20-летию производства и применения изотопов в СССР, М., 1972.
112. Д. А. Князев, А. А. Ивлев, А. Н. Бантыш, Ж. физ. химии, *41*, 2200 (1967).
113. D. A. Knjazev, A. A. Ivlev, A. N. Bantys, E. V. Dobiza, Kernenergie, *11*, 229 (1963).
114. Д. А. Князев, А. А. Ивлев, Г. Д. Клинский, Д. А. Денисов, Ж. физ. химии, *50*, 2504 (1976).
115. Н. М. Жаворонков, Д. А. Князев, Г. Д. Клинский, Там же, *51*, 1 (1977).
116. Н. М. Жаворонков, Д. А. Князев, Г. Д. Клинский, Там же, *52*, 897 (1978).
117. Д. А. Князев, Г. Д. Клинский, Isotopenpraxis, *14*, 41 (1978).

Институт общей и неорганической
химии им. Н. С. Курнакова АН СССР, Москва
Московская сельскохозяйственная академия
им. К. А. Тимирязева