

УДК 621.039+539.194.01

© 1992 г.

## ТЕОРИЯ РАВНОВЕСНЫХ ИЗОТОПНЫХ ЭФФЕКТОВ ВОДОРОДА

*Князев Д. А., Мясоедов Н. Ф., Бочкарев А. В.*

В обзоре рассматривается современное состояние теории равновесных изотопных эффектов водорода. Анализ проводится с позиций разработанного авторами нового подхода – координатного анализа изотопных эффектов. Кратко описан математический аппарат теории. Сформулированы условия, при которых имеет место локализация изотопного эффекта. Уточнена связь изотопных эффектов при замещениях протий – дейтерий и протий – тритий. Особое внимание уделено наглядным методам интерпретации параметра  $\ln \beta$ , позволяющим вскрыть связь изотопного эффекта с внутримолекулярными свойствами и осуществить систематику изотопных эффектов на базе понятий, имеющих ясный физический смысл. Проведен анализ и выполнена систематика изотопных эффектов основных классов соединений водорода. Вскрыты причины, определяющие величину и характер изменчивости равновесного изотопного эффекта.

Библиография – 6½ ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	384
II. Основные положения теории равновесных изотопных эффектов водорода	385
III. Теоретические методы интерпретации изотопных эффектов	392
IV. Анализ количественных данных по $\beta$ -факторам соединений водорода	401

## I. ВВЕДЕНИЕ

Применение дейтерия и трития в качестве изотопных индикаторов позволяет решать исследовательские задачи в самых разнообразных областях физики, химии и биологии. Такие исследования должны учитывать химические изотопные эффекты [1], которые для изотопных пар протий/дейтерий и особенно протий/тритий могут быть аномально большими. Сами отличия в химическом поведении протия, дейтерия и трития используются в качестве эффективного средства исследования молекулярных и динамических аспектов химических и клеточных механизмов [1]. В основе этого подхода лежит обусловленность равновесных изотопных эффектов спецификой химических связей и структурными характеристиками молекул. Важной задачей остается предсказание коэффициентов разделения изотопов водорода в химических обменных системах.

Статистическая термодинамика изотопных эффектов должна решить три основные задачи:

- 1) установление количественной связи изотопных эффектов с геометрическими параметрами и силовым полем молекулы;
- 2) интерпретация на этой основе имеющегося экспериментального материала в терминах строения молекул;
- 3) предсказание величин изотопных эффектов в системах, еще не изученных экспериментально.

С точки зрения статистической термодинамики, изотопное замещение по водороду является общим и наиболее интересным случаем, так как водородные эффекты велики и доступны прецизионным измерениям. Кроме того, теоретические результаты, полученные для замещения водорода, справедливы для замещения атомов любых других элементов. Существенно и то, что массивы накопленных данных по водородным эффектам весьма обширны, что создает благоприятные возможности для анализа закономерностей термодинамики изотопного обмена.

## II. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ РАВНОВЕСНЫХ ИЗОТОПНЫХ ЭФФЕКТОВ ВОДОРОДА

Теория равновесных изотопных эффектов базируется на фундаменте статистической термодинамики и теории колебаний молекул. При этом мы ограничиваемся в настоящей работе рассмотрением изотопных эффектов водорода в приближении гармонический осциллятор — жесткий ротатор. Это связано с тем принципиальным обстоятельством, что определяющий вклад в изотопный эффект при комнатной температуре вносит именно гармоническая колебательная составляющая изотопных разностей термодинамических функций, и поэтому все основные закономерности в изотопных эффектах находят объяснение в рамках названного выше приближения. Учет ангармоничности осуществляется лишь введением поправки, которая может несколько изменить численные величины, но не может привести к появлению качественно новых явлений.

### 1. Химический изотопный обмен. Вычисление коэффициента разделения

Под равновесным химическим изотопным эффектом понимается отклонение распределений изотопов между химическими формами (компонентами системы) в состоянии термодинамического равновесия от равновесных. При изотопном обмене атомов водорода между компонентами  $AH_n$  и  $BH_m$  ( $A$  и  $B$  — произвольные молекулярные остатки,  $m$  и  $n$  — числа эквивалентных атомов водорода данного типа) протекают молекулярные обменные реакции типа [2]



а также реакции гомомолекулярного изотопного обмена. При этом каждая из указанных реакций характеризуется своей индивидуальной константой равновесия. Собственно изотопный эффект проявляется в константах равновесия реакций (1) как отклонение от равновероятного распределения изотопов.

В качестве меры термодинамического изотопного эффекта используется коэффициент разделения  $\alpha$ , определяемый для случая замещения протия на дейтерий как

$$\alpha_{D/H} = \frac{([D]/[H])_A}{([D]/[H])_B} \quad (2)$$

Для расчета коэффициента разделения  $\alpha$  методами статистической термодинамики требуется установить его связь с константами равновесия реакций (1). В работах [2, 3] показано, что коэффициент разделения  $\alpha$  выражается формулой:

$$\alpha = \beta_{A^*/A} / \beta_{B^*/B}, \quad (3)$$

где  $A^*$  и  $B^*$  — тяжелые изотопные формы молекул  $A$  и  $B$ .

Величина  $\beta_{A'/A}$  (« $\beta$ -фактор» (в иностранной литературе используется также термин «отношение приведенных статистических сумм по состояниям» и обозначение  $(s/s')f$ ) характеризует термодинамическую неравноценность изотопов в молекуле только данного вещества А. По физическому смыслу  $\beta_{A'/A}$ -фактор представляет собой константу равновесия гипотетической реакции изотопного обмена 1 вещества  $АН_n$  с идеальным одноатомным газом D.

$\beta$ -Фактор является основным понятием в теории изотопных эффектов. Преимущество использования  $\beta$ -факторов состоит в том, что, используя вычисленные значения  $\beta$ -факторов молекул, можно по формуле (3) рассчитывать коэффициенты разделения составленных из них систем. Понятие  $\beta$ -фактора удобно и для анализа изотопных эффектов в терминах строения молекул, так как позволяет ограничить рассмотрение одной молекулой.

В ряде случаев молекула содержит водород в различных неэквивалентных группах. Так, в молекуле пропионовой кислоты  $CH_3CH_2COOH$  имеются три группы атомов водорода: три атома водорода метильной группы, два атома водорода метиленовой группы и один атом водорода карбоксильной группы. Водороды этих групп различны с точки зрения их химического поведения, каждую группу следует характеризовать своим индивидуальным значением  $\beta$ -фактора. В принципе возможно возникновение внутримолекулярных (интраструктурных) изотопных эффектов, т. е. изотопное обогащение отдельных групп путем внутримолекулярного обмена. Интраструктурные эффекты представляют большую ценность как средство исследования в тех случаях, когда можно быть уверенным в достижении истинного равновесия (например, в геохимических системах). В случае установления истинного равновесия по нескольким неэквивалентным группам для оценки коэффициента разделения может быть использовано понятие суммарного  $\beta$ -фактора молекулы ( $\beta_z$ ), предложенное Галимовым; метод расчета  $\beta_z$  исходя из  $\beta$ -факторов отдельных групп изложен в работе [4].

## 2. Изотопные эффекты и теория колебаний молекул

С точки зрения механики  $n$ -атомная молекула представляет собой систему из  $n$  материальных точек массой  $m_i$ , связанных упругими силами. Такая система имеет  $N=3n$  степеней свободы, из них  $3n-6$  приходится на колебания (в случае линейной молекулы  $3n-5$ ). В гармоническом приближении частоты этих колебаний даются матричным уравнением

$$\hat{G}\hat{F}\hat{L}=\hat{L}\hat{\Lambda}, \quad (4)$$

где  $\hat{G}$  — матрица кинетической энергии, выраженная через обобщенные импульсы,  $\hat{F}$  — матрица потенциальной энергии в обобщенных координатах. Элементы матрицы  $\hat{G}$  (так называемые кинематические коэффициенты) вычисляются, если известны геометрические параметры молекулы и массы атомов. Элементы матрицы  $\hat{F}$  (силовые постоянные) представляют собой значения вторых производных потенциальной энергии по обобщенным координатам в точке, отвечающей равновесной геометрической конфигурации молекулы. Матрица  $\hat{\Lambda}$  — диагональная матрица собственных значений матрицы  $\hat{G}\hat{F}$ , которые с точностью до постоянного коэффициента равны квадратам частот колебаний ( $\lambda_i=C\nu_i^2$ , где  $C$  — постоянная, зависящая от выбранных размерностей). Матрица  $\hat{L}$  (так называемая матрица форм колебаний) представляет собой матрицу собственных векторов матрицы  $\hat{G}\hat{F}$  и является матрицей перехода от обобщенных к нормальным координатам. В качестве обобщенных координат для решения уравнения (4) обычно используются так называемые естественные колебатель-

ные координаты, т. е. отклонения геометрических параметров молекулы (длин связей, величин валентных и двугранных углов) от их равновесных значений.

При этом с целью лучшего учета симметрии и специфики молекулы в качестве координат вводят обычно отклонения от равновесных значений всех связей и валентных углов в молекуле (полная система естественных координат). Число координат при этом может превосходить число колебательных степеней свободы. При решении колебательной задачи в этом случае появляются нулевые частоты.

Естественные колебательные координаты позволяют связать колебательно-спектроскопические свойства молекулы с понятиями классической теории химического строения, такими, как химическая связь, молекулярные фрагменты, их свойства и т. п. В частности, силовые постоянные, выраженные в естественных координатах, обладают свойством переносимости, т. е. мало меняются в рядах сходных молекул.

При изотопном замещении потенциальная энергия молекулы и, следовательно, матрица силовых постоянных остаются (в высоком приближении) неизменными, изменяются лишь кинематические коэффициенты, зависящие от масс атомов. При этом частоты колебаний при замещении на более тяжелый изотоп могут лишь уменьшаться. Суммы и произведения частот колебаний изотопных форм молекулы связаны различными правилами (см. [5]).

### 3. Вычисление $\ln \beta$ в гармоническом приближении

На практике удобнее иметь дело не с самим  $\beta$ -фактором, а с его логарифмом. Величину  $\ln \beta$  в приближении гармонический осциллятор — жесткий ротатор вычисляют по формуле [3]:

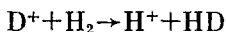
$$\begin{aligned} \ln \beta &= \sum_{i=1}^N \ln \beta_i = \frac{1}{l} \sum_{i=1}^N \ln \left[ \left( \operatorname{sh} \left( \frac{u_i}{2} \right) / u_i \right) / \left( \operatorname{sh} \left( \frac{u_i^*}{2} \right) / u_i^* \right) \right] = \\ &= \frac{1}{l} \left\{ \sum_{i=1}^N \ln \frac{u_i^*}{u_i} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N (u_i^* - u_i) + \sum_{i=1}^N \ln \frac{1 - \exp(-u_i)}{1 - \exp(-u_i^*)} \right\} \quad (5) \end{aligned}$$

Здесь и ниже  $u_i = h\nu_i/kT$  — безразмерные, так называемые приведенные частоты,  $h$  — постоянная Планка,  $c$  — скорость света,  $\nu_i$  — колебательные частоты в  $\text{см}^{-1}$ ,  $N$  — число колебательных степеней свободы молекулы,  $l$  — число замещаемых атомов; индекс «\*» обозначает соответствующую величину, относящуюся к тяжелой изотопной форме. Последние два члена правой части формулы (5) отражают вклад в  $\ln \beta$  колебательных степеней свободы молекулы, причем второй член с точностью до множителя представляет собой разность энергий нулевых колебаний, а третий член отражает вклад колебательного возбуждения. Первый член правой части формулы (5) отражает вклад поступательных и вращательных движений и выражен через колебательные частоты с помощью теоремы Теллера — Редлиха [6].

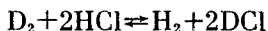
### 4. Анализ точности основных допущений

Точность формул (3) и (5) определяется точностью допущений, положенных в основу теоретических предпосылок их вывода, и прежде всего приближения Борна — Оппенгеймера и приближения гармонический осциллятор — жесткий ротатор.

Отклонения от приближения Борна — Оппенгеймера вызывают появление так называемого «электронного изотопного эффекта», подробно исследованного в работах [7—10]. В максимальной степени он проявляется для ионов, а также для самых простых молекул. Так, для газовой реакции



электронный изотопный эффект составляет 15% от величины константы равновесия при 300 К [7]. Для газовой реакции



эта ошибка в  $K_{\text{равн}}$  составляет 3,3% [11]. В других системах, в которых отклонения можно однозначно отнести к электронному изотопному эффекту, такие большие значения не наблюдались. В целом для большинства молекул при температурах около 300 К отделение электронной составляющей изотопного эффекта в рамках приближения Борна — Оппенгеймера не вносит существенной ошибки.

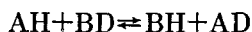
Относительно разделения и отдельного учета вкладов колебательного и вращательного движений следует отметить, что влияние этого допущения на точность подробно исследовано. В работе [12] вычислены все возможные связанные с этим допущением поправки для молекулярного водорода и ряда простых водородсодержащих молекул и показано, что влияние этого фактора не превышает 1% от  $\ln \beta$ . Поправка на эффект квантования вращения, как и на вклад спин-ядерной составляющей [13], существенна только для молекулярного водорода и только при низких температурах ( $T < 100$  К).

Следует остановиться на ангармоничности колебаний, поскольку колебания с участием атома водорода характеризуются наибольшей ангармоничностью. Как показано в посвященной специально этому вопросу работе [14], ангармоничность на самом деле вносит в величину  $\ln \beta$  не столь существенные искажения, как обычно полагают. В частности, если рассчитывать  $\ln \beta_{D,H}$  с использованием так называемых «исправленных на ангармоничность» частот, то результат отличается не более чем на 6,5% от величины, которая получается при использовании частот, наблюдаемых экспериментально. При этом отличие «исправленных на ангармоничность» частот от наблюдаемых может достигать до  $200 \text{ см}^{-1}$  (для валентных колебаний O—H и N—H). Малое различие в величинах  $\ln \beta$  при столь сильном отличии частот связано с тем, что, согласно формуле (5), происходит частичная компенсация систематического сдвига частот обеих изотопных форм.

Подобный же результат дает и сравнение  $\ln \beta$ , рассчитанного по формуле (5), со значением, полученным прямым суммированием по колебательно-вращательным уровням энергии [15]. Необходимо избегать расчета коэффициента разделения с использованием величин  $\ln \beta$ , полученных в различных приближениях, так как в этом случае не будет происходить компенсации и ошибка в величине  $\alpha$  может оказаться значительной.

Особо следует остановиться на ошибке, вносимой приближением идеального газа (т. е. отсутствием учета фазового состояния вещества). Для соединений водорода этот вопрос связан, помимо прочего, со склонностью многих из них к ассоциации за счет образования водородной связи, что сопровождается изменениями геометрии и силового поля молекулы. Теоретически рассчитанные для идеального газа величины  $\alpha$  могут отличаться от экспериментально измеренных в жидкой или твердой фазах. Представляет интерес оценить величину и знак этой ошибки для различных химических обменных систем с участием водородсодержащих молекул.

Изменение логарифма  $\beta$ -фактора вещества при изменении фазового состояния равно логарифму коэффициента разделения при фазовом превращении. Пренебрегая поправкой на неидеальность и другими малыми поправками, для реакции химического изотопного обмена



имеем

$$\begin{aligned} \ln \alpha_{ж} - \ln \alpha_{г} = \ln \beta_{AH/AD}^{ж} - \ln \beta_{BH/BD}^{ж} - \ln \beta_{AH/AD}^{г} + \\ + \ln \beta_{BH/BD}^{г} = \ln (p_{AH}/p_{AD}) - \ln (p_{BH}/p_{BD}) \end{aligned} \quad (6)$$

Формулы, учитывающие малые поправки, приведены в [16].

В литературе в настоящее время накоплен достаточный для проведения оценки массив данных по равновесному давлению пара над изотопными формами [17]. Из (6) очевидно, что максимальная ошибка от неучета фазового эффекта возникает тогда, когда для обменивающихся форм А и В дистилляционные эффекты имеют различные знаки, например для формы А давление пара  $p_{AH} > p_{AD}$ , а для В, наоборот,  $p_{BH} < p_{BD}$ . В этом случае оба вклада в правой части (6) имеют одинаковый знак.

К группе соединений, для которых  $p_D > p_H$ , принадлежат в основном вещества, не ассоциированные в жидкой фазе, а также вещества, ассоциированные как в паре, так и в жидкости (органические кислоты и фтористый водород). Так, для  $CHCl_3$  при 283 К отношение  $p_D/p_H$  равно 1,016, для других подобных веществ в расчете на один замещаемый атом эта величина при комнатной температуре еще меньше. Для соединений, образующих водородные связи только в жидкости, обычно  $p_H > p_D$ , причем наибольшей изотопной разностью давлений пара обладают спирты и гидроперекиси. Для гидроперекиси *трет*-бутила  $\ln (p_H/p_D) = 0,08$  при 300 К (максимальное известное значение). В сочетании с указанной выше величиной для хлороформа это дает  $\ln \alpha_{ж} - \ln \alpha_{г} = 0,10$ . Учитывая, что для системы хлороформ — гидроперекись *трет*-бутила логарифм коэффициента разделения мал ( $\sim 0,1$ ), получаем, что относительная ошибка определения  $\ln \alpha$  для этого случая составляет более 100%. Вместе с тем следует иметь в виду, что обычно коэффициенты разделения для практически важных систем велики, а ошибка для них меньше приведенной выше. Если учесть, что для каждого конкретного класса веществ знак ошибки известен и ее примерная величина может быть оценена, становится очевидным, что расчет  $\beta$ -факторов для газовой фазы в сочетании с данными о давлении пара изотопных форм типовых классов соединений позволяет с достаточной для практических целей точностью оценивать коэффициент разделения в конденсированных фазах.

Другим важным допущением, принимаемым при выводе формул (3) и (5), является так называемое правило среднего геометрического, анализ которого приведен ниже. Здесь заметим, что для всех соединений, кроме молекулярного водорода, погрешность, вносимая отклонением от этого правила, не превышает 1% (при 300 К).

В случае же рассмотрения реакций с участием изотопных форм молекулярного водорода при наличии гомомолекулярного обмена отклонения от этого правила значительны и формулы (3) и (5) использовать нельзя. В этом случае приходится отдельно учитывать все реакции типа (1) и реакции гомомолекулярного обмена с соответствующими константами. Необходимые формулы приведены, например, в [18, 19].

Переходя к анализу числовых данных по  $\ln \beta_{D/H}$ , кратко резюмируем следующее. Выше отмечено, что точность приближения гармонический осциллятор — жесткий ротатор и правила среднего геометрического составляет  $\sim 2\%$ . Абсолютные значения колебательных частот эксперимен-

тально определяются для газовой фазы с точностью  $\sim 1 \text{ см}^{-1}$ . Вместе с тем в приводимых в литературе данных даются оценки точности частот от 1 до  $35 \text{ см}^{-1}$ . Это связано с тем, что многие спектры получены для конденсированных фаз; кроме того, некоторые частоты не наблюдаются экспериментально и оцениваются на основании приближенных изотопных правил.

Приведенные далее в таблицах значения погрешности  $\ln \beta_{D/H}$  включают только погрешность исходных колебательных частот и получены по формуле:

$$\delta \ln \beta = \sum_i^N \left( \frac{\partial \ln \beta}{\partial \nu_i} \delta \nu_i + \frac{\partial \ln \beta}{\partial \nu_i^*} \delta \nu_i^* \right)$$

В качестве  $\nu_i$  и  $\delta \nu_i$  принимались наиболее надежные рекомендованные значения, взятые из справочников [20, 21].

Следует иметь в виду, что в большинстве случаев данные по  $\ln \beta$  обладают меньшей погрешностью, чем приведено ниже. Однако встречаются случаи определения колебательных частот с большими погрешностями. Так, при расчете  $\ln \beta_{D/H}$  по частотам [20] для  $\text{HDCO}/\text{H}_2\text{CO}$  получаем величину 1,99, а для  $\text{D}_2\text{CO}/\text{H}_2\text{CO}$  — значение 2,13, в то время как в соответствии с правилом среднего геометрического расхождение между ними не должно превышать 1%. Согласно данным из других источников [22], величина 2,13 ближе к истине; следовательно, частоты  $\text{HDCO}$  в [20] неточны.

Поэтому для того, чтобы гарантировать достоверность погрешности  $\ln \beta$ , мы в качестве  $\delta \nu_i$  принимали максимальные значения оценки погрешности частот, приведенные в [20, 21]. Влияние ошибки в исходных данных на ошибку  $\beta$ -фактора исследовано также в работах [23, 24]. Расчет погрешности  $\ln \beta_{D/H}$  на основе оценки неточности колебательных частот дает ошибку около 2%, что соответствует точности гармонического приближения. Исходя из этого, говорить о значении  $\ln \beta_{D/H}$  с точностью более 1% вряд ли имеет смысл. Поэтому значения  $\ln \beta$ , полученные из экспериментальных спектральных данных, приводятся ниже с двумя знаками после запятой. Вместе с тем следует иметь в виду, что нас интересуют не только сами численные значения  $\alpha$  для конкретных систем, но и корреляции между  $\ln \beta$  и параметрами силового поля и строением молекулы. Поэтому при теоретическом анализе значения  $\ln \beta$  приведены с точностью на порядок выше.

## 5. Связь между равновесными изотопными эффектами при замещении протий — дейтерий и протий — тритий

Тритиевая изотопная метка в последние годы применяется в научных исследованиях все более широко. Намечившаяся в 80-е годы тенденция к преимущественному использованию стабильных изотопов по сравнению с радиоактивными не затронула применения трития, которое продолжает расти быстрыми темпами. В этой связи часто необходимы данные по  $\beta$ -факторам тритиевых форм соединений. Такие данные в большинстве случаев отсутствуют, поскольку в спектроскопических работах исследуются в основном дейтерозамещенные формы.

Поэтому большой интерес представляет задача о связи между величинами равновесных изотопных эффектов по различным атомам, т. е. задача вычисления величины тритиевого эффекта по известному дейтериевому, и наоборот.

В ряде работ [25–27] было показано, что отношение

$$\gamma = \ln \beta_{T/H} / \ln \beta_{D/H} \quad (7)$$

Таблица 1

**Рекомендуемые значения  $\gamma$  для молекул различных типов  
при различных температурах**

Молекула	Т, К			
	100	200	300	400
H *F	1,435	1,429	1,423	1,416
H *Cl	1,436	1,427	1,417	1,407
H *Br	1,436	1,426	1,414	1,402
H *I	1,436	1,424	1,410	1,396
HOH *	—	1,412	1,407	1,400
CH <sub>3</sub> OH *	1,418	1,410	1,402	1,396
CH <sub>3</sub> SH *	1,419	1,407	1,396	1,386
H <sub>2</sub> *O	1,434	1,426	1,418	1,418
H <sub>2</sub> *S	1,419	1,407	1,396	1,385
H <sub>2</sub> *Se	1,442	1,428	1,415	1,402
H *CN	1,417	1,409	1,403	1,396
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> *	1,418	1,407	1,397	1,389
NH <sub>3</sub> *	1,432	1,422	1,413	1,404
PH <sub>3</sub> *	1,433	1,418	1,405	1,394
AsH <sub>3</sub> *	1,432	1,415	1,401	1,388
SbH <sub>3</sub> *	1,428	1,409	1,394	1,381
CH <sub>4</sub> *	1,421	1,409	1,398	1,388
SiH <sub>4</sub> *	1,419	1,402	1,388	1,377
GeH <sub>4</sub> *	1,420	1,402	1,388	1,376
SnH <sub>4</sub> *	1,420	1,401	1,386	1,373

Примечание. Звездочкой отмечен замещаемый атом.

для различных молекул является почти постоянной величиной. В связи с этим в [28, 29] проведен подробный анализ отношения (7). Показано, что  $\gamma$  зависит от тех же факторов, от которых зависит и  $\ln \beta$ , т. е. от геометрии молекулы, масс ее атомов и силового поля (т. е. от ее природы) и от температуры. Путем вариации параметров молекулярной модели в принципе всегда возможно достичь максимальной и минимальной теоретической границ  $\gamma$  (нижняя граница 1,33, верхняя 1,44). Необходимо подчеркнуть, что отмеченное в [25, 28, 29] постоянство величины  $\gamma$  для реальных молекул связано не со свойствами уравнения (7), а лишь с тем обстоятельством, что значения масс атомов и силовых постоянных в реальных молекулах лежат в достаточно узких пределах.

В работах [28, 29] путем анализа поведения отношения  $\gamma$  на представительном множестве молекул установлена высокая характеристичность  $\gamma$  по типу связи (т. е. природе атома, непосредственно связанного с замещаемым водородом). Кроме того,  $\gamma$  зависит от числа замещаемых эквивалентных атомов (растет при увеличении их количества). Влияние же остальных факторов несущественно.

В силу характеристичности  $\gamma$  наиболее правильным путем нахождения  $\ln \beta_{T/H}$  является его прямой пересчет из  $\ln \beta_{D/H}$  с использованием соотношения  $\ln \beta_{T/H} = \gamma \ln \beta_{D/H}$ . Рекомендуемые значения  $\gamma$  для различных типов молекул приведены в табл. 1, составленной по материалам работы [29]. Следует отметить, что вклады в  $\ln \beta$  отдельных частот не обязаны подчиняться соотношению (7). Более того, соотношение (7) может быть использовано в качестве критерия корректности рассмотрения молекулярных фрагментов как отдельных молекул, а также для проверки надежности данных по колебательным частотам D- и T-форм.

Таким образом, использование соотношения (7) позволяет для изолированных молекул ограничиться изучением только дейтериевого или только тритиевого равновесного изотопного эффекта.



### III. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИНТЕРПРЕТАЦИИ ИЗОТОПНЫХ ЭФФЕКТОВ

#### 1. Приближенные представления $\beta$ -фактора

Формула (5), несмотря на то, что она довольно удобна для расчета, не пригодна для целей интерпретации данных, полученных при исследовании изотопных эффектов. Это связано прежде всего с тем, что колебательные частоты зависят от всех характеристик молекулы, а не только от характеристик замещаемого атома и его ближайшего окружения. Принадлежность частоты к той или иной колебательной координате, отражаемая ее отнесением, в общем случае носит условный характер. Именно при каждом колебании происходит изменение не одной, а всех естественных координат (связей, углов), причем вклад каждой координаты в форму данного колебания различен. Отнесение обычно осуществляется по естественным координатам, вносящим максимальный вклад в данное колебание. Распределение вкладов зависит от массы атомов и, в частности, при детерминировании отнесение частот часто меняется. По этой причине нельзя ожидать, что вклады  $i$ -й пары колебательных частот в  $\ln \beta$ , обозначенные в формуле (5) как  $\ln \beta_i$ , будут содержательно описывать зависимость  $\ln \beta$  от природы молекулы. Более правильным является толкование величины  $\ln \beta$  в терминах структурных элементов молекул, т. е. связей между атомами, валентных и двугранных углов, для чего требуются соответствующие представления.

К настоящему времени опубликовано более 30 работ, посвященных разработке методов интерпретации изотопных эффектов на основе приближенного представления  $\ln \beta$  в виде аналитической функции силового поля и геометрии молекулы. Исторически первым таким представлением следует считать разложение  $\ln \beta$  по силовым постоянным, выполненное Бигеляйзенем и др. [3, 30]. Для исследования большинства особенностей изотопных эффектов это приближение является слишком грубым, что потребовало разработки более сложных методов интерпретации. Это прежде всего предложенная Бигеляйзенем и Ишидой аппроксимация  $\ln \beta$  полиномами [34–33] и ее усовершенствованные варианты [34–38].

Наиболее общим видом представления Ишиды — Бигеляйзена является формула:

$$\ln \beta = \sum_{j=1}^M W_j A_j \sum_{i=1}^N (u_i^{2j} - u_i^{*2j}), \quad (8)$$

где  $u_i$  — приведенные частоты. Сумма по  $i$  в этой формуле с точностью до зависящего от температуры коэффициента равна  $\Delta \text{tr}(\hat{G}\hat{F})^i$ , и, таким образом,  $\ln \beta$  явно выражается через геометрические параметры и силовые постоянные. Числа  $A_j$  — коэффициенты Бернулли, а  $W_j$  представляют собой так называемые «модулирующие множители». Появление коэффициентов  $W_j$  в разложении (8) связано с необходимостью ускорить сходимость этого ряда, для чего авторы прибегают к масштабированию приведенных частот путем деления их на наибольшую частоту в спектре рассматриваемой молекулы.

Недостатком метода полиномиальной аппроксимации является его неоднозначность, которая, в частности, проявляется в том, что относительные значения вкладов в  $\ln \beta$  различных молекулярных параметров зависят от величины, выбираемой в качестве  $u_{\max}$  при анализе  $\ln \beta$  на множестве молекул, и тем более от выбранного числа членов разложения  $M$ .

В работах [33, 39] Бигеляйзен, Хом и Ишида использовали другой метод интерпретации, названный ими методом «полных эффектов». Идея этого метода состоит в следующем. Рассчитывается величина  $\ln \beta$  молеку-

лы на основании данных о ее геометрии и силовом поле. Затем одна из силовых постоянных полагается равной нулю, и рассчитывается новое значение  $\ln \beta$ . На практике прямо это сделать невозможно из-за появления мнимых частот, и значение  $\ln \beta$  при нулевой силовой постоянной оценивается путем экстраполяции. Разность между полным значением  $\ln \beta$  и значением, полученным с равной нулю силовой постоянной, и принимается в качестве вклада, вносимого данной постоянной в  $\ln \beta$ . Этот вклад далее ассоциируется с соответствующей координатой (связью, углом, взаимодействием координат). Таким образом, величина  $\ln \beta$  в методе «полных эффектов» представляется в виде суммы произведений грубых оценок частных производных от  $\ln \beta$  по силовой постоянной на конечное приращение аргумента (в данном случае на саму силовую постоянную). Ясно, что предлагаемый метод является одной из форм приближенной аппроксимации  $\ln \beta$  как функции молекулярных параметров и в этом плане не отличается принципиально от метода ортогональных полиномов. С нашей точки зрения, он уступает методу ортогональных полиномов прежде всего как менее проработанный теоретически. Точность метода «полных эффектов» для случая замещения протия на дейтерий не очень высока и для молекул средней сложности, имеющих неплоские координаты, составляет 4–6% при 300 К.

Иным является подход Вольфсберга и сотр. [40, 41]. Этот подход представляет собой применение теории возмущений к расчету  $\ln \beta$ , причем в качестве нулевого приближения  $\ln \beta_0$  принимается величина, которая получается, если пренебречь в матрицах  $\hat{G}$  и  $\hat{F}$  всеми недиагональными членами. Основная идея метода состоит в том, что  $\ln \beta_0$  представляется в виде суммы вкладов по «нулевым» частотам  $\nu_{0i}$  и  $\nu_{0i}^*$ , каждая из которых (в силу диагональности матрицы нулевого приближения  $\hat{G}_0 \hat{F}_0$ ) может быть ассоциирована с соответствующей колебательной координатой (связью, углом и т. п.). Естественно, что для этого величина нулевого приближения  $\ln \beta_0$  должна быть близка к точному значению  $\ln \beta$  (т. е. матрица  $\hat{G}\hat{F}$  не должна содержать существенных недиагональных элементов).

Заметим, что понятие «нулевые частоты»  $\nu_{0i}$  приводит к серьезным методическим трудностям. Так, для молекулы метана при использовании полной системы естественных координат получается 10 «нулевых частот»  $\nu_{0i}$ , в то время как эта молекула имеет только 9 колебательных степеней свободы. Эта трудность возникает из-за методической непоследовательности метода Вольфсберга. Действительно, этот метод, имея в виду представить  $\ln \beta$  в терминах геометрии и силового поля, все же использует понятие вкладов колебательных частот.

Рассматриваемые методы при всех их различиях сводятся к представлению  $\ln \beta$  в виде простой алгебраической функции, которая после преобразований приводится к виду степенного ряда по молекулярным параметрам, например по силовым постоянным. При этом ряд обрывают, учитывая несколько первых членов.

В работе [42] показано, что все разложения такого типа являются «нефизичными», т. е. по коэффициентам этого ряда и по рассчитанному вкладу, вносимому молекулярным параметром, ничего нельзя сказать о вкладе, который этот параметр действительно вносит в  $\ln \beta$ . Это связано с тем, что получаемая из разложения величина производной  $\ln \beta$  по параметру решающим образом зависит от числа учитываемых членов разложения.

Этот вывод следует из самой формулы (5), в которую молекулярные параметры входят через частоты  $\nu_i$ . Последние описываются ветвями многозначной функции  $\nu_i = [\lambda_i(\xi_1, \dots, \xi_N)]^{1/2}$ , где  $\xi$  — молекулярные параметры, зависимость от которых рассматривается. Но тогда в соответствии с теорией степенных рядов радиус сходимости степенного разложения  $\ln \beta$  не может быть больше расстояния от точки, в которой вычисляются производ-

ные, до ближайшей точки ветвления функции  $[\lambda_i(\xi_1, \dots, \xi_N)]^{1/2}$ . Положение указанных особых точек исследовано для ряда молекул в [42], причем показано, что изменение отнесения частот при изменении параметра происходит именно вблизи них. Поэтому попытки разложения  $\ln \beta$  в ряд Тейлора бесперспективны; если же используются приближенные степенные разложения, то по мере увеличения точности и соответственно числа учитываемых членов это разложение приближается к ряду Тейлора; так как этот ряд расходящийся, то члены более высоких степеней дают все больший вклад в  $\ln \beta$ , что искажает структуру вкладов молекулярных параметров и скрывает реальную причину изменчивости  $\ln \beta$ . Для случая разложения в ряды ортогональных полиномов это отмечалось ранее в работе [43].

В связи с невозможностью построения универсального аналитического разложения  $\beta$ -фактора остаются две возможности: либо построение трансцендентных универсальных разложений, пригодных для анализа частных случаев, либо непосредственное, с использованием численных методов представление  $\ln \beta$  в виде суммы вкладов структурных элементов.

## 2. Представление $\ln \beta$ в виде бесконечного трансцендентного ряда

В работах [44, 45] предложено точное представление  $\ln \beta$  в гармоническом приближении в виде суммы членов бесконечного ряда функций, явно и просто определяемых силовыми постоянными, геометрией и массами атомов изотопных форм молекулы. Представление имеет вид

$$\ln \beta = \sum_{p=1}^{\infty} \ln \beta_p = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{l} \ln \left[ 1 + \frac{(\kappa/p)^2 \Delta \sigma_1 + (\kappa/p)^4 \Delta \sigma_2 + \dots + (\kappa/p)^{2N} \Delta \sigma_N}{1 + (\kappa/p)^2 \sigma_1^* + (\kappa/p)^4 \sigma_2^* + \dots + (\kappa/p)^{2N} \sigma_N^*} \right] \quad (9)$$

Величины  $\sigma_p$  равны сумме всех главных миноров  $p$ -го порядка матрицы  $\bar{G}\bar{F}$ ,  $\sigma_i = \sigma_i^* + \Delta \sigma_i$ ,  $\kappa = h/4\pi^2 kT$ .

Разложение (9) сходится при любых положительных  $u_i$ . Наличие простой формулы для оценки погрешности при ограниченном числе учитываемых членов, а также постоянство знаков логарифмических слагаемых и быстрое уменьшение их вкладов с ростом  $p$  выгодно отличает (9) от известных приближенных разложений. Формула (9) с успехом использовалась в работах [44–46] для анализа закономерностей поведения  $\ln \beta$ .

## 3. Представление колебательной составляющей $\ln \beta$ в виде суммы вкладов структурных элементов молекулы

Как отмечалось выше, наиболее правильной является трактовка величины  $\ln \beta$  в терминах вкладов структурных элементов — связей между атомами, валентных и двугранных углов.

В работе [47] предлагается наглядное точное представление разностей теплоемкостей и внутренней энергии для изотопных форм в виде суммы вкладов по колебательным координатам, соответствующим указанным выше структурным элементам. Предлагается также аналогичное представление изотопной разности колебательных составляющих энтропий и колебательной составляющей  $\ln \beta$ .

Для построения указанного представления заметим, что логарифм  $\beta$ -фактора с точностью до аддитивной постоянной представляет собой деленную на  $kT$  разность свободных энергий для двух изотопных форм молекулы  $AX_i$  и  $AX_i^*$ , рассчитанную на один замещаемый атом:

$$\ln \beta_{AX_i/AX_i^*} = \frac{1}{l} \left[ \frac{F_{AX_i} - F_{AX_i^*} + F_X - F_{X^*}}{kT} \right] \quad (10)$$

Здесь  $(F_x - F_{x'})/kT$  — разность свободной энергии изотопов гипотетического одноатомного газа X (величина, постоянная для данного вида изотопного замещения).

Для разности внутренней энергии изотопных форм можно записать:

$$\Delta U = U^* - U = kT^2 \left( \frac{\partial \ln(Q^*/Q)}{\partial T} \right), \quad (11)$$

где  $Q$  — сумма по состояниям. Принимая приближение Борна — Оппенгеймера и приближение гармонический осциллятор — жесткий ротатор, имеем  $Q = Q_n Q_{вр} Q_k$  (индексы: «n» — поступательное, «вр» — вращательное, «k» — колебательное движения). Отсюда видно, что поступательное и вращательное движения не вносят вклада в изотопную разность энергий. Действительно, их нулевая энергия (энергия при абсолютном нуле) равна нулю, а отношения  $Q^*/Q$  для поступательной и вращательной статистической сумм не зависят от температуры, и производные этих отношений по  $T$  равны нулю. Таким образом, разность внутренних энергий изотопных форм равна разности колебательных энергий.

Подставляя в (11) выражение для  $Q_n$ , учитывающее энергию нулевых колебаний, имеем [47]

$$\Delta U = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{h\nu_i^*}{2} \operatorname{cth} \frac{h\nu_i^*}{2kT} - \frac{h\nu_i}{2} \operatorname{cth} \frac{h\nu_i}{2kT} \right] = E^* - E, \quad (12)$$

где  $E$  — колебательная энергия молекулы в гармоническом приближении. Введем теперь систему естественных колебательных координат, соответствующих упомянутым выше структурным элементам молекулы.

Колебательную энергию молекулы можно представить как [48]

$$U_k = \operatorname{tr} \hat{\Sigma} \hat{F}, \quad (13)$$

где  $\hat{F}$  — матрица силовых постоянных,  $\hat{\Sigma}$  — матрица среднеквадратичных амплитуд колебаний.

По теореме Бине — Коши [49] след произведения двух матриц  $A$  и  $B$  равен сумме попарных произведений соответствующих элементов

$$\sum_{i,j} a_{ij} b_{ij} \quad \text{Поэтому}$$

$$U_k = \operatorname{tr} \hat{\Sigma} \hat{F} = \sum_{i,j} \sigma_{ij} F_{ij}, \quad (14)$$

где  $\sigma_{ij}$  — элементы матрицы среднеквадратичных амплитуд в естественных координатах;  $F_{ij}$  — силовые постоянные.

Соотношение (14) можно представить в следующем наглядном виде [47]. Запишем матрицу  $\hat{A}_{U_k}$ , элементы которой представляют собой произведения соответствующих элементов матриц  $\hat{\Sigma}$  и  $\hat{F}$ :

$$\hat{A}_{U_k} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} F_{11} & \sigma_{12} F_{12} & \dots & \sigma_{1N} F_{1N} \\ \sigma_{12} F_{12} & \sigma_{22} F_{22} & \dots & \sigma_{2N} F_{2N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \sigma_{1N} F_{1N} & \sigma_{2N} F_{2N} & \dots & \sigma_{NN} F_{NN} \end{pmatrix} \quad (15)$$

Очевидно, что эта матрица является симметричной. В соответствии с (14) сумма всех элементов матрицы (15) равна колебательной энергии  $U_k$  молекулы. При этом на пересечении  $i$ -го столбца с  $j$ -й строкой матрицы (15) стоит вклад в колебательную энергию, обусловленный

взаимодействием  $i$ -й и  $j$ -й колебательных координат. В частности, на диагонали матрицы (15) стоят вклады, обусловленные взаимодействием каждой колебательной координаты с самой собой.

Используя матрицу (15), легко получить представление изотопной разности энергий в виде суммы вкладов по координатам. Действительно,

$$\Delta U = \Delta \operatorname{tr} \hat{\Sigma} \hat{F} = \operatorname{tr} (\Delta \hat{\Sigma}) \hat{F},$$

поскольку матрица  $\hat{F}$  не изменяется при изотопном замещении (здесь  $\Delta \hat{\Sigma}$  — матрица  $\hat{\Sigma}^* - \hat{\Sigma}$ ).

Таким образом, можно записать матрицу

$$\hat{A}_{\Delta U} = \hat{A}_{U_K}^* - \hat{A}_{U_K}, \quad (16)$$

составленную из элементов  $\Delta \sigma_{ij} F_{ij}$ , на пересечении  $i$ -го столбца с  $j$ -й строкой которой стоит вклад в изотопную разность энергии, обусловленный взаимодействием  $i$ -й и  $j$ -й колебательных координат. Сумма всех элементов матрицы (16) равна  $\Delta U$ .

Чтобы получить аналогичное разложение по колебательным координатам разности теплоемкостей  $\Delta C_v$ , остается продифференцировать матрицу (16) по температуре. Это легко выполнить, представляя матрицу  $\hat{\Sigma}$  в виде  $\hat{\Sigma} = \hat{L} \hat{\Delta} \hat{L}$ , где  $\hat{L}$  — матрица форм колебаний; знак «тильда» над буквой означает транспонирование матрицы;  $\hat{\Delta}$  — диагональная матрица с элементами [48]

$$\delta_{ii} = [h/8\pi^2 c v_i] \operatorname{cth}[h c v_i / 2kT]$$

Отсюда имеем [47]

$$\Delta C_v = C_v^* - C_v = \left( \frac{\partial \Delta U}{\partial T} \right)_v = \operatorname{tr} \left( \frac{\partial \hat{\Sigma}^*}{\partial T} - \frac{\partial \hat{\Sigma}}{\partial T} \right) \hat{F} \quad (17)$$

Здесь  $\partial \hat{\Sigma}^* / \partial T = \hat{L}^* (\partial \hat{\Delta}^* / \partial T) \hat{L}^*$ ;  $\partial \hat{\Sigma} / \partial T = \hat{L} (\partial \hat{\Delta} / \partial T) \hat{L}$ ,

где  $\partial \hat{\Delta} / \partial T$  — диагональная матрица с элементами

$$\frac{\partial \delta_{ii}}{\partial T} = h^2 / \{16\pi^2 T^2 k \operatorname{sh}^2[h c v_i / 2kT]\}$$

С помощью теоремы Бине — Коши след произведения двух матриц в (17) может быть представлен в виде матрицы  $\hat{A}_{\Delta C_v} = \hat{A}_{C_v_K}^* - \hat{A}_{C_v_K}$ ,  $(i, j)$ -й элемент которой — произведение  $(i, j)$ -го элемента матрицы  $(\partial \hat{\Sigma}^* / \partial T - \partial \hat{\Sigma} / \partial T)$  на  $(i, j)$ -й элемент матрицы  $\hat{F}$ . Матрицы  $\hat{A}_{C_v_K}$  и  $\hat{A}_{\Delta C_v}$  являются представлениями соответственно колебательной теплоемкости и изотопной разности полной теплоемкости в виде вкладов по координатам.

Для изотопной разности энтропии имеем

$$\begin{aligned} \Delta S = (S_0^* - S_0) + \int_0^T \frac{(C_v^* - C_v)}{T} dT = (S_0^* - S_0) + \\ + \operatorname{tr} \left[ \int_0^T \left( \frac{\partial \hat{\Sigma}^*}{\partial T} \right) \frac{dT}{T} - \int_0^T \left( \frac{\partial \hat{\Sigma}}{\partial T} \right) \frac{dT}{T} \right] \hat{F} \end{aligned} \quad (18)$$

$$\int_0^T \left( \frac{\partial \hat{\Sigma}}{\partial T} \right) \frac{dT}{T} = \hat{L} \left\{ \int_0^T \left( \frac{\partial \hat{\Delta}}{\partial T} \right) \frac{dT}{T} \right\} \hat{L}$$

Здесь  $\int_0^T \left( \frac{\partial \hat{\Delta}}{\partial T} \right) \frac{dT}{T}$  — диагональная матрица с элементами на диагонали

$$\frac{h\nu_i}{2T} \operatorname{cth} \frac{h\nu_i}{2kT} - k \ln \operatorname{sh} \frac{h\nu_i}{2kT}$$

Соответствующая матрица  $\hat{A}_{\Delta S_K}$  легко получается из второго члена формулы (18) аналогично тому, как построены матрицы  $\hat{A}_{\Delta U}$  и  $\hat{A}_{\Delta C_V}$ .

Введем матрицу

$$\hat{A}_{\ln \beta_K} = - \frac{\hat{A}_{\Delta F_K}}{kT} = - \frac{\hat{A}_{\Delta U} - T \hat{A}_{\Delta S_K}}{kT} \quad (19)$$

Полученная матрица является симметричной, на пересечении ее  $i$ -й строки и  $j$ -го столбца стоит вклад взаимодействия  $i$ -й и  $j$ -й колебательных координат в  $\ln \beta$ . Сумма всех элементов матрицы  $\hat{A}_{\ln \beta_K}$  равна  $\ln \beta_K$ , т. е.

$$\ln \beta = \ln \beta_n + \ln \beta_{vp} - \frac{3}{2} \ln \frac{m^*}{m} + \sum_{i,j} a_{ij}, \quad (20)$$

где через  $a_{ij}$  обозначен  $(i, j)$ -й элемент матрицы  $\hat{A}_{\ln \beta_K}$ .

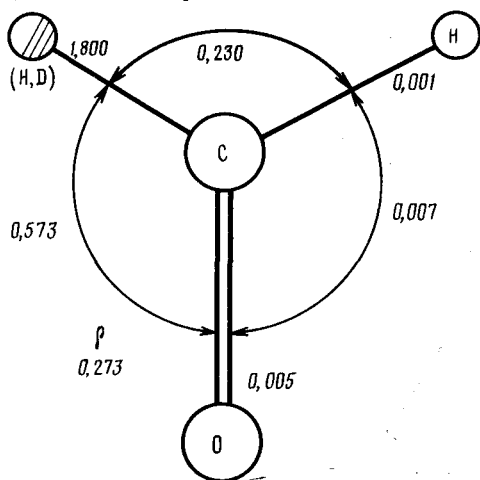
Использование представления (20) открывает возможность анализа  $\ln \beta$  и, следовательно, изотопного эффекта в терминах колебательных

Рис. 1. Представление колебательной составляющей  $\ln \beta_{D/H}$  для молекулы формальдегида (замещение  $H_2CO/HDCO$ ) в виде суммы вкладов структурных элементов;  $\ln \beta_{отд}$  — вклад отдаленных от центра замещения координат,  $\ln \beta_{нед}$  — вклад недиагональных взаимодействий

$$\ln \beta_{отд} = 0,013$$

$$\ln \beta_{нед} = 0,006$$

$$\ln \beta = 2,200$$



координат, а не частот колебаний. Представление (20) является точным. Пример для случая молекулы формальдегида  $H_2CO$  (замещение  $H_2CO/HDCO$ ) приведен на рис. 1. В качестве естественных колебательных координат вводились (см. рис. 1) изменения величин всех валентных связей и углов, а также координата неплоского колебания  $\rho$  (выход связи из плоскости). При этом одна из координат (валентный угол) является избыточной, и при расчете получается равная нулю частота.

#### 4. Представление поступательно-вращательного вклада и полной величины $\ln \beta$ в виде матрицы

Рассмотренное в предыдущем параграфе представление позволяет записать  $\ln \beta$  в виде суммы элементов матрицы  $\hat{A}_{\ln \beta_K}$  и вклада  $\Omega$  (члена Теллера — Редлиха), определяемого поступательными и вращательными

степенями свободы молекулы:

$$\ln \beta = \sum_{ij} a_{ij} + \Omega, \quad (21)$$

где

$$\Omega = \frac{\Delta S_a}{k} + \frac{\Delta S_{sp}}{k} - \frac{3}{2} \ln \frac{m^*}{m} = \frac{1}{2} \ln \frac{\det \hat{G}^*}{\det \hat{G}} \quad (22)$$

( $m$  — масса замещающего атома).

Член Теллера — Редлиха  $\Omega$  определяется геометрией и распределением масс в молекуле в целом. В частности, этот вклад не может переноситься в гомологических рядах.

Не представляет труда, тем не менее, построить точное представление члена Теллера — Редлиха и полной величины  $\ln \beta$  в виде матрицы вкладов взаимодействий структурных элементов молекулы, аналогичной матрице (19) для  $\ln \beta_K$ . Для построения искомого представления [46, 47] достаточно заметить, что при  $T \rightarrow \infty$  величина  $\ln \beta \rightarrow 0$ . Член Теллера — Редлиха не зависит от температуры, следовательно, из формулы (21) получаем

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \ln \beta_K = -\Omega, \quad (23)$$

откуда и следует искомое матричное представление для члена (22) (матрица  $\hat{A}_\Omega$ ):

$$\hat{A}_\Omega = - \lim_{T \rightarrow \infty} \hat{A}_{\ln \beta_K} = \begin{pmatrix} \lim_{T \rightarrow \infty} a_{11} & \dots & \lim_{T \rightarrow \infty} a_{1N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \lim_{T \rightarrow \infty} a_{1N} & \dots & \lim_{T \rightarrow \infty} a_{NN} \end{pmatrix} \quad (24)$$

Из (24) и (21) легко получается матричное представление для полной величины  $\ln \beta$ :

$$\hat{A}_{\ln \beta} = \hat{A}_{\ln \beta_K} + \hat{A}_\Omega, \quad (25)$$

где каждый элемент матрицы  $\hat{A}_{\ln \beta}$  есть сумма соответствующих элементов матриц  $\hat{A}_{\ln \beta_K}$  и  $\hat{A}_\Omega$ .

Матрицы  $\hat{A}_\Omega$  и  $\hat{A}_{\ln \beta}$  для молекулы формальдегида (замещение  $\text{H}_2\text{CO}/\text{HDCO}$ ) приведены в работе [46]. Основные вклады в величину  $\ln \beta$  вносят следующие координаты: связь  $\text{CH}^*$  (вклад равен 1,484), валентный угол  $\text{H}^*\text{CO}$  (0,377), неплоское колебание  $\rho$  (0,168) и валентный угол  $\text{H}^*\text{CH}$  (0,160). Вклад других координат, а также взаимодействий между координатами мал.

Таким образом, в работах [46, 47] впервые построено полное представление логарифма  $\beta$ -фактора в виде суммы вкладов структурных элементов молекулы, являющееся точным.

### 5. Применение представлений $\ln \beta$ для анализа изотопных эффектов. Анализ правила среднего геометрического

Известно [50–52], что если в молекуле имеется группа  $l$  эквивалентных атомов, то при последовательном замещении их на атомы изотопа приближенно выполняется правило

$$\ln \beta = \frac{1}{x} \ln f_{(\text{AD}_x \text{H}_{l-x})} = \frac{1}{l} \ln f_{(\text{AD}_l/\text{AH}_l)}, \quad (26)$$

где  $f$  — отношение статистических сумм по состояниям изотопных форм, указанных в скобках.

Как видно из уравнения (26), правило среднего геометрического утверждает линейную зависимость  $\ln f$  от числа замещаемых атомов  $x$  или, что то же самое, независимость от  $x$  величины  $\ln \beta$ .

Выберем в качестве меры отклонения от правила (26) разность между действительным значением  $\ln \beta_{AD_{xH_{l-x}/AH_l}}$ , вычисленным с помощью формулы (5), и оценкой этой величины, полученной из значения для полнозамещенной формы по правилу среднего геометрического:

$$\delta = \frac{1}{x} \ln f_{(AD_{xH_{l-x}/AH_l})} - \frac{1}{l} \ln f_{(AD_l/AH_l)} \quad (27)$$

Относительное отклонение определим как  $\delta_{отн} = \delta / \ln \beta_{(AD_l/AH_l)}$ . Рассмотрим молекулу типа  $H_2A$ , где  $A$  — произвольная молекулярная группировка. В работе [53] с использованием выражения (9) получена формула для  $\delta$ :

$$\delta = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{\infty} \ln \left[ 1 + \frac{(\kappa/k)^4 (p_2 - q_2) + \dots + (\kappa/k)^{4N} (p_{2N} - q_{2N})}{1 + (\kappa/k)^2 p_1 + \dots + (\kappa/k)^{4N} p_{2N}} \right], \quad (28)$$

где

$$q_1 = \sigma_1^{AH_2} + \sigma_1^{AD_2}, \quad q_2 = \sigma_2^{AH_2} + \sigma_1^{AH_2} \sigma_1^{AD_2} + \sigma_2^{AD_2}, \dots, \quad q_{2N} = \sigma_N^{AH_2} \sigma_N^{AD_2}$$

$$p_1 = 2\sigma_1^{AHD}, \quad p_2 = 2\sigma_2^{AHD} + (\sigma_1^{AHD})^2, \dots, \quad p_{2N} = (\sigma_N^{AHD})^2$$

В (28) учтено, что в гармоническом приближении всегда  $p_1 = q_1$ . Поскольку ряд (28) при не слишком низких температурах сходится быстро и так как обычно требуется лишь оценка для величины  $\delta$ , то при  $T = 300$  К можно ограничиться первым членом разложения.

Как видно из (28), отклонение от правила среднего геометрического связано с различием величин  $p_i$  и  $q_i$  при  $i \geq 2$ . Иначе говоря, в терминах силового поля и геометрии молекулы выполнение правила среднего геометрического обусловливается близостью величин  $p_i$  и  $q_i$ .

Следует отметить, что  $p_i - q_i$  при  $i \geq 2$  зависит только от высших степеней разности обратных масс  $(\Delta\mu)^i$ ,  $i \geq 2$ . Таким образом, неточность правила среднего геометрического является существенно нелинейным эффектом.

Из вида выражений для  $p_i$  и  $q_i$  ясно, что относительная величина числителя слагаемых ряда (28) по сравнению со знаменателем тем больше, чем больше частот в молекуле претерпевают заметный сдвиг при изотопном замещении. Это объясняется тем, что числитель слагаемых в (28) зависит от разностей  $p_i - q_i$ , которые определяются изотопными сдвигами частот, в то время как в знаменателе входят величины  $p_i$ , зависящие только от абсолютной величины и числа частот. Поэтому при увеличении в молекуле числа частот, не меняющихся или меняющихся слабо при изотопном замещении, знаменатель слагаемых ряда (28) будет расти значительно быстрее числителя и соответственно будут падать величины  $\delta$  и  $\delta_{отн}$ .

Таким образом, наибольших отклонений от правила среднего геометрического следует ожидать для молекулы  $H_2$  и небольших молекул типа  $H_2B$ , у которых замещаемые атомы водорода связаны с одним центральным атомом  $B$ , в результате чего все колебания являются колебатель-



ными модами водорода и испытывают сильный сдвиг при изотопном замещении. К описанному типу принадлежат молекулы ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ) [54], представляющие практический интерес для химического обмена. Что же касается органических молекул (кроме  $\text{CH}_4$ ), то из сказанного ясно, что для них отклонения от (26) должны быть пренебрежимо малы.

## 6. Локализация изотопного эффекта водорода

При рассмотрении зависимости  $\ln \beta$  от удаленности заместителей следует иметь в виду, что изотопное замещение равносильно возмущению, которое можно считать малым во всех случаях, кроме случая замещения атомов водорода. Это возмущение затрагивает всю молекулу, но проявляется в разной мере в разных ее частях, убывая по мере удаления колебательных координат от замещаемого атома. Возможен, однако, случай сильного взаимодействия колебательных координат, удаленных друг от друга, из-за близости частот колебаний, в которые эти координаты вносят вклад (резонансное взаимодействие).

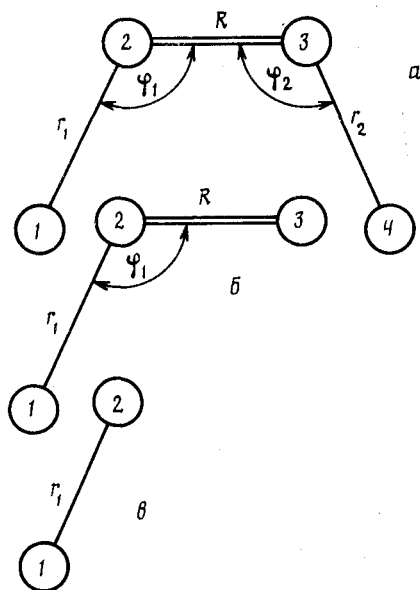


Рис. 2. Фрагментарные модели

В связи с этим возникает вопрос о том, с какой точностью фрагментарные модели воспроизводят величину  $\beta$ -фактора полной молекулы. Важность этого вопроса следует из того, что фрагментарные модели (см. рис. 2) используются для расчета изотопных эффектов, особенно в случае сложных молекул, причем часто такой подход является единственно возможным. Поэтому необходимо знать, каковы величины ошибок, вносимых при этом приближении. В частности, важно знать, не оказывает ли значительного влияния на величину  $\beta$ -фактора случайный резонанс колебаний замещенного атома с колебаниями отдаленных координат.

Этот вопрос исследовался в литературе применительно к кинетическому изотопному эффекту. Так, например, в работе [55] расчетом ряда систем в сравнении с «усеченными» моделями показано, что «отрыв» атома, удаленного от замещаемого более чем на две связи, практически не вносит погрешности при расчете кинетического изотопного эффекта. Однако теоретический анализ проблемы в литературе отсутствует, не исследован также случай резонанса.

В работе [56] к анализу вопроса о «протяженности» изотопного эффекта было применено представление (9). Для решения поставленной задачи была рассмотрена модельная четырехатомная молекула, изображенная на рис. 2. Вводились следующие естественные координаты: изменения длин связей  $r_1$ ,  $r_2$  и  $R$ , изменения валентных углов  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ , неплоская координата кручения  $\chi$ . При расчете выбирались силовые постоянные и геометрические параметры, характерные для предельных углеводородов. Для получения из исходной молекулы фрагментарной модели матрица  $\hat{G}$  кинематических коэффициентов оставлялась без изменений, а строки и столбцы матрицы силовых постоянных исходной молекулы умножались на весовой множитель  $x$ , если эти столбцы и

строки соответствовали естественной координате, включающей удаляемый атом.

Расчет выполнялся для двух случаев: в первом случае «отрывался» ( $x$  принимался равным нулю) атом, удаленный от замещаемого на три связи («третий сосед»); во втором случае вместе с ним производился отрыв и атома, удаленного от замещаемого на две связи («второй сосед»).

Масштабы влияния отрыва второго и третьего соседа существенно различны. Именно отрыв атома, удаленного от замещаемого на три связи, вносит малую ошибку. Что же касается влияния атома, удаленного на две связи от замещаемого, то его влиянием пренебрегать нельзя.

При умножении, как описано выше, силовых постоянных удаляемых координат на множитель  $x$  величины  $\sigma_i$  в формуле (9) можно представить в виде

$$\sigma_i = \sigma_i^{(0)} + \sigma_i^{(1)}x + \sigma_i^{(2)}x^2 + \dots + \sigma^{(N-m)}x^{N-m}, \quad (29)$$

где  $\sigma_i^{(0)}$  включают только силовые постоянные и геометрические параметры, относящиеся к координатам, ближайшим к замещаемому атому. После подстановки (29) в (9) и приведения подобных членов в числителе и знаменателе выражение (9) принимает вид

$$\ln \beta = \ln \beta_0 + \delta(x), \quad (30)$$

где  $\delta(x)$  — поправка. Здесь член  $\ln \beta_0$  в правой части включает в себя только силовые постоянные и геометрию оставляемой части молекулы и, таким образом, является главной составной частью  $\ln \beta$  (вкладом ближайшего окружения замещаемого атома). Второй член в правой части (30) зависит от  $x$  и при  $x=1$  является поправкой, отражающей вклад отдаленных фрагментов молекулы.

В работе [56] проведен также анализ формулы (30). При комнатной температуре изотопный эффект локализован на центре замещения, что выражается в малости поправки в формуле (30). Но при понижении температуры поправка растет и при 30 К ее величина сравнима с величиной  $\ln \beta_0$ . Это отражает усиливающуюся делокализацию изотопного эффекта при понижении температуры, выражающуюся в том, что отдаленные координаты начинают вносить значительный вклад в  $\ln \beta$ .

Следует также отметить, что представление (29), (30) позволяет решить задачу о выражении  $\ln \beta$  в виде сумм вкладов первого, второго и более высоких окружений замещаемого атома [56].

#### IV. АНАЛИЗ КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ДАННЫХ ПО $\beta$ -ФАКТОРАМ СОЕДИНЕНИЙ ВОДОРОДА

##### 1. Зависимость $\ln \beta_{D/H}$ от природы атома, непосредственно связанного с замещаемым водородом. Анализ $\ln \beta_{D/H}$ нормальных гидридов

Эмпирически известно, что величина отношения приведенных статистических сумм по состояниям ( $\beta_{D/H}$ -фактор) изотопных форм молекул определяется прежде всего природой атома, непосредственно связанного с замещаемым водородом. Для изучения этой зависимости естественно обратиться к множеству так называемых нормальных молекулярных гидридов  $s$ - и  $p$ -элементов (т. е. молекулярных гидридов данного элемента с общей формулой  $ЭH_n$ ). Нормальные гидриды могут служить моделью при рассмотрении более сложных соединений и поэтому являются в химии изотопов водорода ключевым множеством.

В литературе имеются попытки феноменологического описания  $\ln \beta$  нормальных гидридов [2], а также попытки интерпретации  $\ln \beta_{D/H}$  в тер-

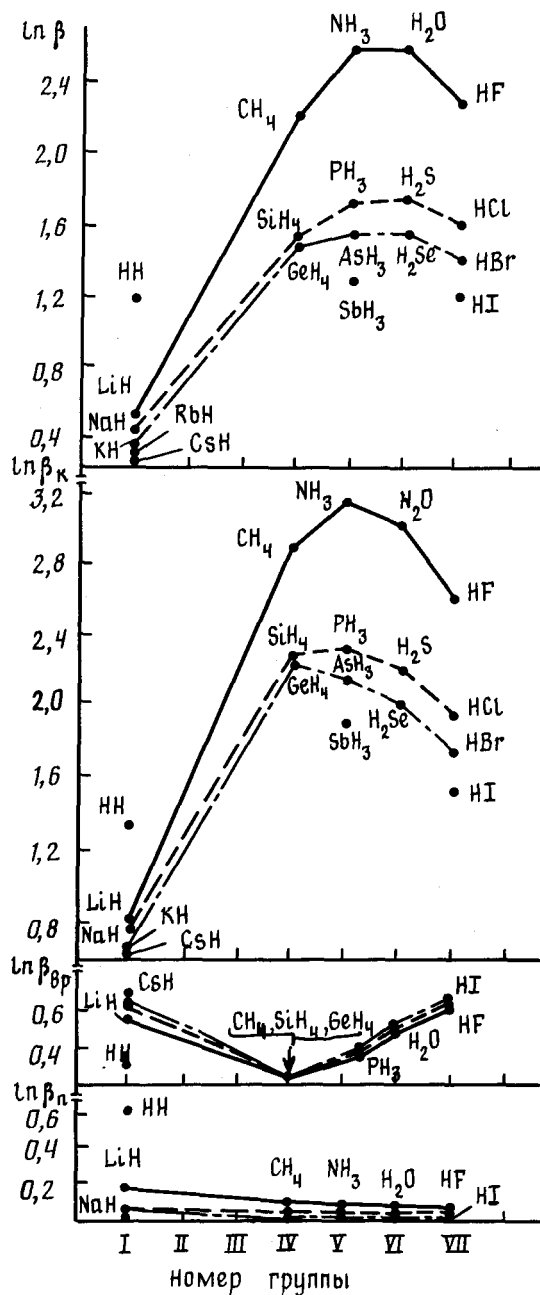


Рис. 3. Составляющие  $\ln \beta$  для нормальных гидридов

минах силового поля с помощью описанных выше приближенных методов интерпретации и корреляций [57–59].

Величины  $\ln \beta_{D/H}$  нормальных гидридов недавно были вновь рассмотрены в работе Бигелайзена [58]. В этой работе сделан вывод, что вклад каждой  $i$ -й колебательной координаты в  $\ln \beta$  пропорционален  $(f_{ii} \Delta g_{ii})^{1/2}$ , где  $f_{ii}$  — диагональный элемент матрицы силовых постоянных,  $\Delta g_{ii} = g_{ii} - g_{ii}^*$  — разность диагональных элементов матриц кинематических ко-

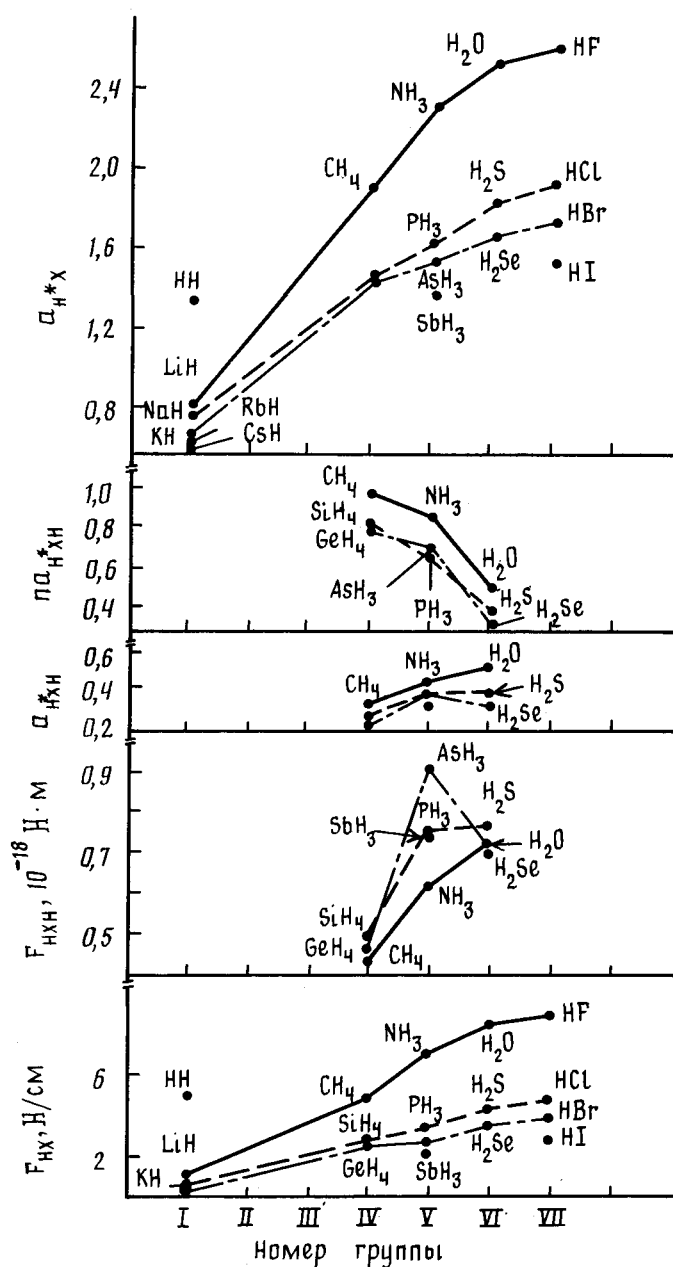


Рис. 4. Вклады различных структурных элементов в  $\ln \beta$  нормальных гидридов:  $a_{H-X}$  – вклад связи  $H^+-X$ ,  $a_{H-XH}$  – вклад валентного угла  $H^+XH$ ,  $pa_{H-XH}$  – вклад валентных углов с учетом их кратности;  $F_{HX}$  и  $F_{HXH}$  – силовые постоянные связи и валентного угла соответственно

эффицентов для Н- и D-форм молекулы. Однако следует отметить, что в то время как вклад в  $\ln \beta$  координат валентных связей действительно зависит приблизительно линейно от  $(f_{ii}\Delta g_{ii})^{1/2}$ , для координат валентных углов такая корреляция оказывается не вполне удовлетворительной, особенно для нормальных гидридов IV и V групп.

В работе [59] описанное выше представление (20) применено к анализу поведения  $\ln \beta_{D/H}$  нормальных гидридов. На рис. 3 и 4 показаны силовые постоянные и вклады в  $\ln \beta$  различных координат. Обращаясь

к анализу этих данных, прежде всего отметим, что зависящий от геометрии и масс член Теллера — Редлиха  $\ln \beta_n + \ln \beta_{np} + (3/2) \ln (m_D/m_H)$  меняется незначительно и он не определяет поведение  $\ln \beta$  нормальных гидридов. Определяющей является изменчивость колебательного вклада  $\ln \beta_k$ . При этом для всех нормальных гидридов доминирующую роль играет вклад, вносимый в  $\ln \beta_k$  координатой валентной связи Н—Э, причем этот вклад монотонно возрастает в каждом периоде вместе с силовой постоянной  $F_{нэ}$  при переходе от I к VII группе и монотонно падает в каждой группе по мере роста порядкового номера элемента.

Вклад, вносимый угловыми координатами, зависит как от величины вклада отдельного валентного угла, так и от общего числа валентных углов. Это число равно 3 для гидридов элементов IV группы, 2 — для V, 1 — для VI. При переходе от VI к IV группе вклад, вносимый одним углом (см. рис. 4), уменьшается, в то же время, поскольку общее число углов возрастает, суммарный вклад от угловых координат увеличивается. Роль числа углов весьма значительна, и общий вклад, вносимый в  $\ln \beta$ , угловыми координатами, максимален для нормальных гидридов элементов IV группы. Для двухатомных молекул этот вклад отсутствует, и именно поэтому  $\ln \beta$  галогенводородов оказывается меньшим, чем для гидридов элементов V и VI групп, несмотря на большую силовую постоянную и соответственно больший вклад связи Н—Э в  $\ln \beta$ .

Величина вклада угловых координат в  $\ln \beta$  не связана простым образом с величиной силовой постоянной угла  $F_{нэн}$ . Здесь сказывается то обстоятельство, что величины  $F_{нэн}$  нормальных гидридов сопоставимы по численным значениям друг с другом. Следует отметить, что для гидридов  $AsH_3$  и  $SbH_3$  величины  $F_{нэн}$  и соответственно вклады углов в  $\ln \beta$  аномально велики, причем в случае  $AsH_3$  это обстоятельство имеет место при использовании в расчете силовых полей, полученных различными авторами (см. [59]). Кроме того, для этих молекул значительны по величине недиагональные элементы  $F_{(нэ, нэн)}$  в матрице силовых постоянных. Соответственно велик и вклад недиагональных взаимодействий в  $\ln \beta_k$ . В данном случае координаты НЭ (связь) и НЭН (угол) сильно связаны и поэтому не могут рассматриваться независимо. Что касается вклада отдаленных координат (связей и углов, не включающих замещаемого атома), то он для нормальных гидридов мал ( $<0,06$ ) [59, 60].

Таким образом, для нормальных гидридов как класса соединений  $\ln \beta_{D/H}$  зависит примерно одинаково от силовой постоянной связи Н—Э, вклада одной угловой координаты и от числа угловых координат, вносящих вклад в  $\ln \beta$ . Благодаря локализации изотопного эффекта эти выводы сохраняют силу не только для самих нормальных гидридов, но и для их производных.

## 2. Зависимость $\ln \beta_{D/H}$ от числа, типа и удаленности заместителей. Соединения водорода с углеродом $sp_3$ -гибридизации

Другим фактором, определяющим значение  $\ln \beta_{D/H}$ , кроме природы гидридообразующего элемента, является природа и число заместителей при атоме, непосредственно связанном с замещаемым атомом водорода. Зависимость  $\ln \beta_{D/H}$  от природы и числа заместителей сильная и по масштабу, сравнима с зависимостью  $\ln \beta$  от природы гидридообразующего атома. Так, например, для углерода даже без изменения гибридизации для соединений  $CH_3X$  величина  $\ln \beta_{D/H}$  может меняться от 2,49 ( $X=OCONH_2$ ) до 2,26 ( $X=H$ ), что почти равно диапазону изменчивости  $\ln \beta$  нормальных гидридов II периода от IV до VII группы. Столь же сильно влияет и число заместителей (см. табл. 2).

Таблица 2

Величины  $\ln \beta_{D/H}$  галогензамещенных метанов и  $\text{CH}_2(\text{CN})_2$  ( $T = 300 \text{ K}$ )

Молекула	$\ln \beta_{D/H}$	Поступательно-вращательный вклад	$\Sigma$	Вклад связи C—H*	Вклады углов H*CX
$\text{CHF}_3$			$2,67 \pm 0,03$ (Э)		
$\text{CHClF}_2$	2,70	0,05	0,07	1,97	2·0,57 (HCF) 0,51 (HCCl)
$\text{CHBrF}_2$	2,65	0,05	−0,25	1,93	2·0,67 (HCF) 0,63 (HCBBr)
$\text{CH}_2\text{F}_2$	2,64	0,15	−0,39	1,94	2·0,79 (HCF) 0,40 (HCH)
$\text{CHCl}_2\text{F}$	2,64	0,04	−0,03	1,98	0,63 (HCF) 2·0,50 (HCCl)
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$			$2,52 \pm 0,02$ (Э)		
$\text{CHBr}_2\text{F}$	2,62	0,03	−0,08	1,94	0,76 (HCF) 2·0,50 (HCBBr)
$\text{CH}_2\text{FCl}$	2,62	0,12	−0,20	1,95	0,74 (HCF) 0,67 (HCCl)
$\text{CHBrClF}$	2,61	0,04	0,03	1,95	0,38 (HCH) 0,58 (HCCl) 0,56 (HCF) 0,50 (HCBBr)
$\text{CHCl}_3$			$2,54 \pm 0,02$ (Э)		
$\text{CH}_2\text{BrF}$	2,58	0,11	−0,18	1,95	0,80 (HCF) 0,55 (HCBBr) 0,38 (HCH)
$\text{CHBrCl}_2$	2,56	0,02	−0,03	1,94	2·0,57 (HCCl) 0,52 (HCBBr)
$\text{CHBr}_2\text{Cl}$	2,51	0,02	−0,10	1,93	0,68 (HCCl) 2·0,51 (HCBBr)
$\text{CH}_2\text{BrCl}$			$2,57 \pm 0,06$ (Э)		
	2,51	0,10	расчетное значение: −0,10	1,95	0,67 (HCCl) 0,55 (HCBBr) 0,38 (HCH)
$\text{CHBr}_3$			$2,55 \pm 0,03$ (Э)		
$\text{CH}_2\text{Br}_2$			$2,47 \pm 0,05$ (Э)		
$\text{CH}_2\text{ICl}$	2,48	0,10	−0,07	1,94	0,60 (HCl) 0,60 (HCCl) 0,36 (HCH)
$\text{CH}_3\text{Br}$			$2,33 \pm 0,04$ (Э)		
$\text{CH}_2\text{IBr}$	2,44	0,09	−0,10	1,95	0,62 (HCBBr) 0,57 (HCl) 0,35 (HCH)
$\text{CH}_2(\text{C}\equiv\text{N})_2$	2,43 (Э)				

Примечание. Буквой «Э» обозначено значение, полученное на основании экспериментальных частот; вклады колебательных координат приведены только для тех молекул, для которых имеются наиболее надежные данные о силовых постоянных в естественных координатах;  $\Sigma$  — сумма вклада взаимодействий разноименных координат и вклада связей и углов, не включающих замещаемый атом.

Из сравнения величин  $\ln \beta_{D/H}$  молекул типа  $\text{CH}_2\text{XY}$  с величинами  $\ln \beta$  молекул  $\text{CH}_2\text{X}_2$  и  $\text{CH}_2\text{Y}_2$  видно также, что при замещении на несколько различных заместителей может в общем случае не наблюдаться аддитивность  $\ln \beta_{D/H}$ .

Используя представление (20), в [60] рассчитаны вклады колебательных координат различных типов в  $\ln \beta_{D/H}$  для молекул вида  $\text{CH}_{4-n-m}\text{Y}_n\text{X}_m$ ,  $\text{X}, \text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ . Это множество значений вкладов является достаточно представительным для анализа рассматриваемой зависимости. Действительно, диапазон изменения  $\ln \beta_{D/H}$  метильной группы почти полностью перекрывается указанным выше множеством. Кроме того, это множество молекул можно рассматривать как модельное и в общем случае изотопно-

го замещения по водороду, поскольку при обычных температурах водородный эффект локализован.

Для определенности и простоты рассмотрим случай замещения только одного атома водорода. Некоторые результаты работы [60] представлены в табл. 2. Из этой таблицы видно, что главным вкладом в  $\ln \beta$  является вклад связи  $\text{C}-\text{H}^*$ , причем этот вклад сохраняет примерное постоянство, меняясь не более чем на 5% на всем множестве исследованных молекул (здесь и ниже звездочкой отмечен атом, замещаемый на изотоп). Этот диапазон изменения значительно меньше, чем вариация самой величины  $\ln \beta_{\text{D/H}}$ , но больше, чем вариация силовой постоянной  $F_{\text{CH}}$  на данном множестве. Это объясняется тем, что колебательная координата изменения длины связи  $\text{C}-\text{H}^*$ , ниже по тексту обозначаемая как  $\text{CH}^*$ , имеет, особенно для фторсодержащих молекул, значительную динамическую связь с координатами  $\text{CX}$  и с координатами валентных углов, и поэтому величина ее вклада в  $\ln \beta_{\text{D/H}}$  не может определяться лишь силовой постоянной одной данной координаты.

Вообще, в отличие от нормальных гидридов для замещенных метанов наблюдается значительный вклад в  $\ln \beta$  взаимодействий колебательных координат. Указанное обстоятельство означает, что координаты в данном случае не могут рассматриваться независимо, что подтверждается и анализом матриц силовых постоянных.

Бросается в глаза достаточно сильный разброс и нехарактеристичность вкладов в  $\ln \beta_{\text{D/H}}$  валентных углов. При этом для одной и той же молекулы разброс этих вкладов, полученный при расчете, исходя из силовых полей, приведенных в работах различных авторов, нередко превышает даже разброс в самих величинах  $\ln \beta$ . Это неудивительно, так как численное значение  $\ln \beta$  определяется только частотами, однозначно получаемыми из силового поля, а величины вкладов конкретных координат — силовым полем, которое неоднозначно определяется из экспериментальных частот. Иными словами, незначительному разбросу в частотах или даже одним и тем же частотам может соответствовать большой разброс в значениях силовых постоянных. Различие силовых полей и является причиной возникновения разброса в величинах вкладов.

Вместе с тем очевидно, что физически правильное решение для силового поля единственно и, кроме того, по физическому смыслу масштаб вариации вкладов на множестве молекул не должен превышать масштаб изменчивости  $\ln \beta$ . Поэтому представляется целесообразным решить обратную задачу — найти величины вкладов координат путем решения перепределенной системы линейных уравнений методом наименьших квадратов на достаточно представительном множестве молекул, исходя из известных значений  $\ln \beta_k$ . При этом имеется в виду, что полученные таким образом величины вкладов колебательных координат могут служить одним из критериев физической правильности силовых полей.

Поскольку решение системы линейных уравнений в данном случае (замещение одного атома водорода) принципиально неоднозначно, приходится фиксировать один из вкладов. В качестве такого вклада выбирали вклад связи  $\text{CH}^*$ . Точность указанной аддитивной схемы соответствует точности расчета  $\ln \beta$  по экспериментальным колебательным частотам [60].

Следует отметить, что для расчета  $\beta$ -фактора при замещении по углероду Галимовым предложена эмпирическая аддитивная схема, которая нашла широкое применение, в первую очередь при исследовании геохимических эффектов [61]. В этой схеме рассчитывается сам  $\beta$ -фактор (а не его логарифм) в виде суммы инкрементов химических связей без учета углов, что вполне допустимо для углерода. Из изложенного выше ясно, что аддитивное представление возможно и полезно и для водородных эф-

факторов, однако в этом случае более естественно разложение логарифма  $\beta$ -фактора с обязательным учетом валентных углов.

Далее, очевидно, что зависимость  $\ln \beta_{D/H}$  от числа и типа заместителей при фиксированном гидридообразующем элементе определяется в первую очередь вкладом валентных углов  $H^*EX$  и вкладом  $\ln \beta_n + \ln \beta_{ар}$ . Электронные влияния заместителей на силовую постоянную и, следовательно, на вклад связи  $E-H^*$  играют второстепенную роль. При этом, даже если считать вклады углов и связей каждого типа в  $\ln \beta_n$  неизменными и зависящими только от числа заместителей, нельзя ожидать линейности  $\ln \beta$  по числу заместителей, так как она нарушается при учете вращательного вклада (последний, как легко видеть, при изменении числа заместителей меняется нелинейно). Тем более не следует ожидать линейности при учете вкладов взаимодействий между координатами.

Появляющиеся при введении заместителей новые координаты, особенно координаты прилежащих углов, вносят вклад в  $\ln \beta$ , который может быть как больше, так и меньше вклада исчезающих координат. Кроме того, замещение вызывает изменение вклада  $\ln \beta_n + \ln \beta_{ар}$ . Поэтому при увеличении числа однотипных заместителей величина  $\ln \beta$  может как расти, так и падать. Зависимость  $\ln \beta_{D/H}$  метильной группы от природы заместителей в соединениях типа  $CH_3^*R$  показана на примере данных, приведенных ниже ( $T=300$  K) [57, 60, 62] (см. стр. 408).

При анализе этих данных следует иметь в виду, что они рассчитаны для замещения трех атомов водорода в метильной группе, в то время как при расчете молекул  $CHX_nY_mZ_l$  замещался один атом водорода. Поэтому величины  $\ln \beta_{D/H}$  для соединений  $CH_3R$  завышены на 0,5–1% в силу неточности правила среднего геометрического. Изменчивость  $\ln \beta$  метильной группы при одном заместителе  $X$  обусловлена в первую очередь вращательным вкладом и значением силовой постоянной угла  $HCH$  и в значительной меньшей степени — влиянием заместителя на силовые постоянные связей  $C-H$  и  $C-X$ . Эти факторы могут действовать в противоположных направлениях. Так, при переходе от  $CH_3F$  к  $CH_3I$  силовая постоянная угла ( $F_{HCH}/r_{CH}^2$ ) изменяется от 0,900 до 0,651 Н/см. Это и предопределяет изменение  $\ln \beta$ , который меняется от 2,457 до 2,320. Силовая постоянная связи  $C-X$  при переходе от  $F$  к  $I$  также падает от 5,535 до 2,338 Н/см, однако этот фактор оказывает меньшее влияние на  $\ln \beta$ . Постоянная же  $F_{CH}$  в этом ряду вообще меняется в противоположном направлении, хотя и незначительно (от 4,878 Н/см у  $CH_3F$  до 5,002 у  $CH_3I$ ).

### 3. Соединения углерода с водородом $sp_2$ - и $sp$ -гибридизации.

#### Зависимость $\ln \beta$ от геометрии молекулы

Сравним логарифмы  $\beta_{D/H}$ -факторов соединений с  $sp_3$ -,  $sp_2$ - и  $sp$ -гибридизацией гидридообразующего атома углерода. Прежде всего следует отметить общее уменьшение величины  $\ln \beta_{D/H}$  для  $sp_2$ - и  $sp$ -гибридизаций по сравнению с  $sp_3$ -гибридизацией. В то же время силовые постоянные связи  $F_{CH}$  и соответственно вклады связей в  $\ln \beta$  максимальны для  $sp$ - и минимальны для  $sp_3$ -гибридизованных молекул. Поэтому причиной уменьшения  $\ln \beta$  при переходе от  $sp_3$ -гибридизации к  $sp_2$ - и  $sp$ -гибридизациям может быть только уменьшение числа колебательных координат, вносящих вклад в  $\ln \beta$ . Чтобы убедиться в этом, рассмотрим вклады колебательных координат в  $\ln \beta$  однозамещенных этана, этилена и ацетиленов ([63], см. рис. 5).

Из рис. 5 видно, что число координат, ближайших к замещаемому атому, падает в ряду этан — этилен — ацетилен, что и приводит к уменьшению  $\ln \beta$ , несмотря на увеличение силовых постоянных и соответствен-



## Спирты и эфиры

Соединение	$\text{CH}_3^*-\text{O}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	$\text{CH}_3^*-\text{O}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{smallmatrix}$	$\text{CH}_3^*-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3^*-\text{OCH}_3$	$\text{CH}_3^*\text{OH}$
$\ln \beta_{\text{D/H}}$	$2,49 \pm 0,13$	$2,48 \pm 0,09$	2,45	$2,44 \pm 0,05$	$2,40 \pm 0,05$

## Азотсодержащие соединения

Соединение	$\text{CH}_3^*\text{NH}_3^+$	$\text{CH}_3^*-\text{N}=\text{N}-\text{CH}_3^*$	$\text{CH}_3^*\text{NH}_2$	$\text{CH}_3^*-\text{N}=\text{NH}$	$\text{CH}_3^*-\text{NC}$
$\ln \beta_{\text{D/H}}$	2,42	$2,41 \pm 0,04$	2,39	2,36	$2,35 \pm 0,02$

## Соединения с галогенами и другими элементами

Соединение	$\text{CH}_3^*\text{F}$	$\text{CH}_3^*\text{Cl}$	$\text{CH}_3^*\text{Br}$	$\text{CH}_3^*\text{I}$	$\text{CH}_3^*-\text{H}$	$\text{CH}_3^*\text{SCH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3^*-\text{GeH}_3$	$\text{CH}_3^*-\text{SnH}_3$
$\ln \beta_{\text{D/H}}$	$2,46 \pm 0,05$	$2,36 \pm 0,04$	$2,33 \pm 0,04$	$2,32 \pm 0,05$	$2,26 \pm 0,02$	2,35	2,29	$2,21 \pm 0,03$

## Соединения с углеродом

Соединение	$\text{CH}_3^*-\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3^*\text{CH}_2\text{I}$	$\text{CH}_3^*-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	$\text{CH}_3^*\text{CH}_2\text{F}$	$\text{CH}_3^*\text{CH}_3$	$\text{CH}_3^*-\text{C}\equiv\text{CH}$	$\text{CH}^*-\text{C}\equiv\text{N}$	
$\ln \beta_{\text{D/H}}$	$2,45 \pm 0,06$	2,40	2,38	2,37	$2,36 \pm 0,07$	$2,41 \pm 0,05$	$2,36 \pm 0,02$	
Со единение	$\text{CH}_3^*-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$	$\text{CH}_3^*-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OCH}_3 \end{smallmatrix}$	$\text{CH}_3^*-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$	$\text{CH}_3^*-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$	$\text{CH}_3^*-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	$\text{CH}_3^*-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{D} \end{smallmatrix}$	$\text{CH}_3^*-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{F} \end{smallmatrix}$	$\text{CH}_3^*-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{smallmatrix}$
$\ln \beta_{\text{D/H}}$	2,39	$2,38 \pm 0,13$	2,38	2,37	$2,36 \pm 0,08$	$2,31 \pm 0,03$	$2,31 \pm 0,04$	2,30

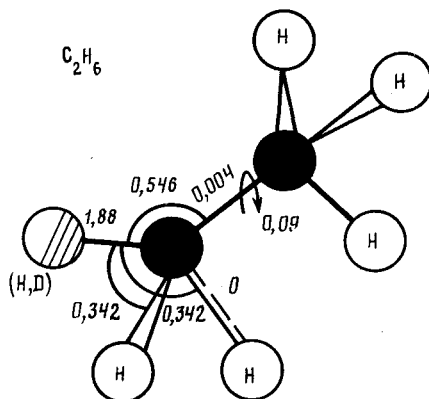
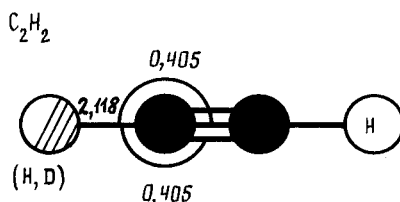
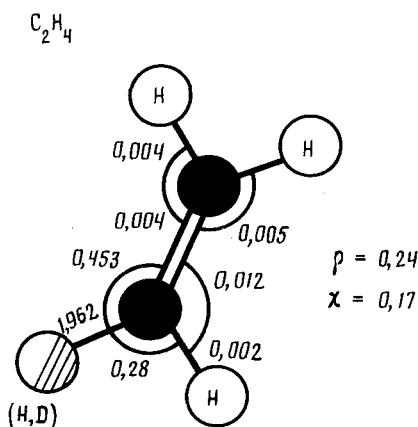


Рис. 5. Зависимость  $\ln \beta_{D/H}$  от гибридизации; изменение вкладов колебательных координат в ряду этан — этилен — ацетилен; на рис. приведены только ненулевые вклады; величины  $\ln \beta_{D/H}$  равны 2,372 (этан), 2,334 (этилен), 2,105 (ацетилен); колебательные составляющие  $\ln \beta_{D/H}$  равны 3,222; 3,124 и 2,889 соответственно



но вкладов, вносимых в  $\ln \beta_{D/H}$  каждой отдельной колебательной координатой.

Величины  $\ln \beta_{D/H}$  замещенных этиленов вида  $HR^1C=CR^2R^3$  приведены ниже (зависимость  $\ln \beta_{D/H}$  (при атоме углерода) от типа гибридизации атома, непосредственно связанного с замещаемым ( $T=300$  K) [57, 60, 62]) (см. стр. 410).

Следует иметь в виду, что при замещении этилена в положениях  $R^2$  и  $R^3$  заместитель удален от замещаемого водорода на три связи. В связи с этим влияние заместителей в положениях  $R^2$  и  $R^3$  слабее, чем при замещении в положение  $R^1$ , но сильнее, чем такое же влияние в случае метильной группы.

Для этилена, как видно из рис. 5, значительный вклад в  $\ln \beta$  дают неплоские координаты. Известно [5], что неплоские колебания в замещенных этиленах сильно зависят от заместителя. Поэтому и влияние заместителей  $R_2$  и  $R_3$  на  $\ln \beta$  значительно более сильное, чем в случае метильной группы. Действительно, атомы  $R^2$  и  $R^3$  входят в координату кручения  $\chi$

*sp*<sub>3</sub>-Гибридизация

Соединение	$\begin{array}{c} \text{CH}_2^* \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CHH}^* \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3\text{O} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{CH}_3^*-\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{H}^*-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{CH}_3^*\text{CH}_3$	$\text{CH}_3^*-\text{H}$	$\text{CH}_3^*\text{F}$	$\text{CH}_3^*\text{OH}$	$\text{CH}_3^*\text{NH}_2$
$\ln \beta_{\text{D/H}}$	2,57±0,09	2,51	2,45±0,06	2,42	2,36±0,07	2,26±0,02	2,46±0,05	2,40±0,05	2,39

*sp*<sub>2</sub>-Гибридизация  
Карбонильные соединения

Соединение	$\text{H}^*-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OCH}_2\text{Cl} \end{array}$	$\text{H}^*-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$	$\text{H}^*-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OCH}_3 \end{array}$	$\text{H}^*-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$	$\text{H}^*-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{F} \end{array}$	$\text{H}^*-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{H}^*-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{array} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}^* \quad \text{C}=\text{O} \end{array}$
$\ln \beta_{\text{D/H}}$	2,42	2,39	2,38±0,16	2,35	2,31	2,30±0,07	2,16±0,07	2,13±0,04

## Непредельные углеводороды

Соединение	$\begin{array}{c} \text{H}^* \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{F} \quad \text{C}=\text{C} \quad \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}^* \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \quad \text{C}=\text{CCl}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{F} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}^* \quad \text{C}=\text{C} \quad \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}^* \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \quad \text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}^* \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cl} \quad \text{C}=\text{C} \quad \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}^* \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cl} \quad \text{C}=\text{C} \quad \text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_2^*=\text{C}=\text{CH}_2^*$	$\begin{array}{c} \text{H}^* \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \quad \text{C}=\text{N}=\text{N} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}^* \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \quad \text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$
$\ln \beta_{\text{D/H}}$	2,43±0,08	2,34±0,07	2,33±0,05	2,33	2,31±0,04	2,28±0,05	2,21	2,16	2,09

*sp*-Гибридизация

Соединение	$\text{H}^*-\text{C}\equiv\text{CF}$	$\text{H}^*-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CF}_3$	$\text{H}^*-\text{C}\equiv\text{CH}$	$\text{H}^*-\text{C}\equiv\text{CBr}$	$\text{H}^*-\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{H}^*-\text{C}\equiv\text{CCl}$	$\text{H}^*-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	$\text{H}^*-\text{C}\equiv\text{C}\equiv\text{N}$
$\ln \beta_{\text{D/H}}$	2,11	2,06±0,02	2,06±0,02	2,04	2,035±0,005	2,03	1,97±0,11	1,88

## Циклические соединения

Соединение	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	Циклогексан	Циклобутан-D <sub>8</sub>	Бензол-D <sub>6</sub>	Циклопропан-D <sub>6</sub>	$\begin{array}{c} \text{HCH}^* \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array}$	Кубан-D <sub>4</sub>	$\begin{array}{c} \text{CH}^*=\text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array}$
$\ln \beta_{\text{D/H}}$	2,44	2,42	2,40	2,38±0,06	2,39±0,04	2,32	2,22	2,10

(поворот плоскостей  $\text{CHR}^1$  и  $\text{CR}^2\text{R}^3$  вокруг связи  $\text{C}=\text{C}$  в разные стороны) и не могут в данном случае рассматриваться как отдаленные соседи. Это замечание необходимо учитывать во всех случаях замещения при двойной связи.

Другой группой соединений углерода с  $sp_2$ -гибридизацией являются

вещества типа  $\text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}=\text{C}$ , которые можно рассматривать как замещенный

формальдегид. Все сказанное о  $\beta$ -факторах этиленовых соединений сохраняет силу и в этом случае, за исключением того, что в замещенных формальдегидах отсутствует колебательная координата  $\chi$ . В связи с этим величина  $\ln \beta$  формальдегида имеет низкое значение. В карбонильных соединениях большую роль играют электронные влияния заместителей. При введении электроноакцепторных групп, таких, как  $-\text{OH}$  и  $-\text{F}$ , усиливается связь  $\text{H}-\text{C}$ , что приводит к увеличению ее вклада и соответственно к росту  $\ln \beta$ .

Относительная случайная ошибка величины  $\ln \beta_{\text{D/H}}$  соединений с двойной связью, особенно карбонильных, весьма значительна. Это не позволяет анализировать тонкие эффекты. Такая большая ошибка связана со сложностью получения для этих веществ прецизионных данных по колебательным спектрам из-за трудностей очистки веществ, неопределенности (в ряде случаев) с числом конформеров и другими причинами. Эти причины затрудняют интерпретацию спектра в смысле однозначного отнесения полос к фундаментальным колебаниям даже для простых соединений. Так, очевидно, что в упомянутом выше случае с формальдегидом- $\text{D}_1$  приведенный в литературе набор фундаментальных частот для  $\text{HDCO}$  явно ошибочен. Случай с этой молекулой одновременно показывает, что расчет  $\ln \beta$  может служить дополнительным контрольным тестом правильности интерпретации экспериментального спектра.

В связи с вопросом об ошибке  $\ln \beta$  следует заметить, что ошибка для сложных молекул вообще выше, чем для простых. Это обстоятельство также связано с неточностью спектральных данных для больших молекул. Вместе с тем в силу локализации водородного эффекта отдаленные фрагменты молекулы не влияют существенно на  $\beta$ -фактор. Поэтому использование малых молекул в качестве модельных приобретает особое значение еще и в силу более высокой точности их  $\beta$ -факторов.

Что касается соединений ацетиленового ряда, то их величины  $\ln \beta$  весьма мало изменяются в зависимости от вида заместителей, что объясняется большой удаленностью последних. Вместе с тем при наличии тяжелых заместителей  $\ln \beta$  этих молекул падает в связи с уменьшением вклада угловых координат.

Учитывая плодотворность и общий характер примененного подхода, вопрос следует рассмотреть расширенно — включить в рассмотрение различные варианты связи  $\text{C}-\text{H}$ . Максимальное значение имеет  $\ln \beta_{\text{D/H}}$  для  $sp_3$ -гибридизованных молекул, причем  $\ln \beta$  метиленовых групп выше, чем метильных. Следует отметить, что величина  $\ln \beta_{\text{D/H}}$  для изобутана- $\text{D}_1$ , по-видимому, занижена из-за неверного отнесения частот изотопных форм, приведенных в [5].

Высокое значение  $\ln \beta$  бензола связано с жесткостью его структуры и со значительным вкладом большого числа неплоских координат. Многие колебания бензольного кольца, как известно [5], нельзя отнести к одной определенной связи или углу. Поэтому, как и выше в случае галогензамещенных метанов, бензольное кольцо имеет смысл рассматривать как единое целое, не выделяя внутри него «отдаленных» и «ближайших» фрагментов.

Напротив, алициклические молекулы по сравнению с открытыми имеют меньшее значение  $\ln \beta$ , причем с увеличением напряженности цикла  $\ln \beta$  падает. Это связано с увеличением углов  $H^+-C-C$  по сравнению с тетраэдрическим, что приводит к их ослаблению и уменьшению их вклада в  $\ln \beta$ .

#### 4. Величины $\ln \beta_{D/H}$ соединений водорода с азотом и кислородом

В рамках применяемого подхода закономерности изменения величин  $\ln \beta_{D/H}$  для соединений азота и кислорода являются такими же, как и для соединений углерода. Все, что сказано выше о зависимости  $\ln \beta_{D/H}$  от типа гибридизации, числа, природы и удаленности заместителей, справедливо и для этих молекул. Однако для азота и кислорода экспериментальные спектроскопические данные имеются для значительно меньшего, чем в случае углерода, числа соединений. Величины  $\ln \beta_{D/H}$  некоторых из них приведены в табл. 3. Как и следует из величин  $\ln \beta_{D/H}$  соответствующих нормальных гидридов, поведение  $\ln \beta_{D/H}$  соединений азота с  $sp_3$ -гибридизацией аналогично случаю метильной группы, но в среднем значения  $\ln \beta$  соединений азота на 0,2 единицы выше по величине, чем в метильной группе при одинаковых заместителях. Для соединений азота с  $sp_2$ -гибридизацией величины  $\ln \beta_{D/H}$ , как и должно быть, ниже (так,  $\ln \beta_{D/H}=2,21$  для  $NN_3$ ).

Таблица 3

Значения  $\ln \beta_{D/H}$  ( $T=300$  К) для соединений со связями NH и OH [57, 60, 62]

Связь N—H	$\ln \beta_{D/H}$	Связь O—H	$\ln \beta_{D/H}$
$NH(CH_3)_2$	2,71	$HO-NO_2$	$2,59 \pm 0,02$
$NH_2-NH_2$	2,59	$HO-NH_2$	2,59
$NH_2-CH_3$	$2,58 \pm 0,03$	$HO-F$	2,54
$NH_2-C(=O)CH_3$	2,56	$HO-CH_3$	$2,51 \pm 0,04$
$NH_2-C(=O)H$	2,49	$HO-Cl$	$2,44 \pm 0,02$
$NH_2-OH$	2,45	$HO-C(=O)H$	2,42
$NH_3$	2,42	$HO-N$	$2,38 \pm 0,02$
$NN=NH^*(цис)$	2,40		
$NN_3$	$2,29 \pm 0,2$		

Что касается соединений кислорода, то для них величины  $\ln \beta_{D/H}$  связи O—H близки к значениям для связей N—H.

Необходимо отметить, что практически все соединения, содержащие NH- и OH-группы, в той или иной мере способны к образованию водородной связи, что приводит к изменению ближайшего окружения замещаемого атома водорода и силовых постоянных и влияет на  $\ln \beta$  (приводимые в табл. 3 величины  $\ln \beta$  рассчитаны для мономеров). Вместе с тем известно, что влияние образования водородной связи на величину  $\ln \beta$  слабое. Это с очевидностью следует из низких величин изотопных эффектов давления пара при 300 К. В работе [64] показано, что при образовании водородной связи происходит компенсация вкладов в  $\ln \beta$  вновь возникающих степеней свободы, что и объясняет столь слабое влияние ассоциации на  $\beta$ -фактор.

Наряду с образованием водородной связи для аминогруппы возможен другой специфический процесс — протонирование, что практически име-

ет место в водных растворах аминокислот. При протонировании аминогруппы  $\ln \beta_{D/H}$  увеличивается за счет увеличения числа вовлеченных колебательных степеней свободы (2,68 для иона аммония по сравнению с 2,42 для аммиака). Следует, однако, подчеркнуть, что протонирование нельзя рассматривать просто как механическое добавление к молекуле новых структурных элементов, поскольку оно сопровождается коренной перестройкой силового поля. Это может приводить к изменению  $\ln \beta$  в любом направлении. Так, протонирование по кислороду и фтору приводит к значительному понижению  $\ln \beta_{D/H}$ . Из данных по коэффициентам разделения в системе  $H_3O^+/H_2O$  [65, 66] следует, что  $\ln \beta_{D/H}$  иона гидроксония на  $\sim 0,3$  единицы ниже, чем  $\ln \beta_{D/H}$  для  $H_2O$ . Это связано с различным электронным строением атомов O и N, в силу которого протонирование молекулы воды или отрыв от нее электрона приводит к ослаблению связи, резкому падению силовых постоянных и к результирующему уменьшению  $\ln \beta$ . Указанные резкие изменения  $\ln \beta_{D/H}$  при протонировании могут быть существенными в процессах изотопного фракционирования в биологических системах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Synthesis and Applications of Isotopically Labeled Compounds / Ed. R. P. Muccino. Amsterdam etc., Elsevier, 1986.
2. Варшавский Я. М., Вайсберг С. Э. // Успехи химии. 1957. Т. 26. С. 1434.
3. Bigeleisen J., Mayer M. G. // J. Chem. Phys. 1947. V. 15. P. 261.
4. Галимов Э. М. // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. С. 1187.
5. Свєрдлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970.
6. Redlich O. // Z. Phys. Chem. (Leipzig). B. 1935. B. 28. S. 371.
7. Kleinman L. I., Wolfsberg M. // J. Chem. Phys. 1973. V. 59. P. 2043.
8. Kleinman L. I., Wolfsberg M. // Ibid. 1974. V. 60. P. 4740.
9. Kleinman L. I., Wolfsberg M. // Ibid. 1974. V. 60. P. 4749.
10. Wolfsberg M., Kleinman L. I. // ACS Symp. Ser. 1975. № 11. P. 64.
11. Postma J. M., Silvester L. F., Rock P. A. // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 1308.
12. Bron J., Chang C. F., Wolfsberg M. // Z. Naturforsch. 1973. B. 28a. S. 129.
13. Фаркас А. Ортоводород, параводород и тяжелый водород. М.: ОНТИ, 1936.
14. Goodson D. Z., Sarpal S. K., Bopp P., Wolfsberg M. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 659.
15. Chen C. L., Bopp P., Wolfsberg M. // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. P. 579.
16. Bigeleisen J. // Ibid. 1961. V. 34. № 5. P. 1485.
17. Рабинович И. Б. Влияние изотопии на физико-химические свойства жидкостей. М.: Наука, 1968.
18. Андреев Б. М., Зельвенский Я. Д., Катальников С. Г. Тяжелые изотопы водорода в ядерной технике. М.: Энергоатомиздат, 1987.
19. Andreev B. M., Sicking G. H. // Ber. Bunsenges. phys. Chem. 1987. B. 91. S. 177.
20. Shimanouchi T. // Tables of Molecular Vibrational Frequencies. Consolidated V. 1. Washington: NSRDS-NBS, 1972.
21. Shimanouchi T. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1977. V. 6. P. 993.
22. Краснов К. С., Филиппенко Н. В., Бобкова В. А. и др. // Молекулярные постоянные неорганических соединений: Справочник. Л.: Химия, 1979.
23. Ивлев А. А. // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. С. 2733.
24. Ивлев А. А., Королева М. Я., Дементьев В. А. // Там же. 1974. Т. 48. С. 2424.
25. Weston R. E. // Z. Naturforsch. 1973. B. 28a. S. 177.
26. Swain C. G., Stivers E. C., Reuwer J. F., Schaad L. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 5885.
27. Bigeleisen J. // Tritium in the Physical and Biological Sciences. V. 1. Vienna: IAEA, 1962. P. 161.
28. Князев Д. А., Мясоєдов Н. Ф., Демин С. В., Бочкарев А. В. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. С. 2265.
29. Князев Д. А., Мясоєдов Н. Ф., Бочкарев А. В., Мырзалиева С. К. // Там же. 1984. Т. 58. С. 2260.
30. Bigeleisen J., Wolfsberg M. // Adv. Chem. Phys. 1958. V. 1. P. 15.
31. Bigeleisen J., Ishida T. // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. P. 1311.
32. Ishida T., Bigeleisen J. // Ibid. 1976. V. 64. P. 4775.
33. Bigeleisen J., Hom R. C., Ishida T. // Ibid. 1976. V. 64. P. 3303.
34. Bigeleisen J., Ishida T., Lee M. W. // Ibid. 1981. T. 74. P. 1799.
35. Nemeth G., Gellai B., Jancso G. // Ibid. 1971. V. 54. P. 1701.

36. Князев Д. А., Бланк Т. Л., Ивлев А. А., Бланк А. Д. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 233. С. 126.
37. Князев Д. А., Бланк Т. Л., Ивлев А. А., Бланк А. Д. // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. С. 1682.
38. Oi T., Popowicz A., Ishida T. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 3080.
39. Bigeleisen J., Ishida T. // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. P. 80.
40. Singh G., Wolfsberg M. // Ibid. 1975. V. 62. P. 4165.
41. Scaron S. A., Wolfsberg M. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 5253.
42. Князев Д. А., Шиманогова И. В., Бочкарев А. В. Особые точки частотной функции молекулы и невозможность построения универсального алгебраического разложения  $\beta$ -фактора. М., 1988. 17 с. — Деп. в ВИНТИ 13.01.88, № 212—В88.
43. Гладун Л. В., Князев Д. А., Бочкарев А. В. // Изв. Тимирязев. с.-х. акад. 1985. Вып. 1. С. 179.
44. Князев Д. А., Мясоедов Н. Ф., Бочкарев А. В., Бланк А. Д. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 287. С. 1415.
45. Князев Д. А., Мясоедов Н. Ф., Гладун Л. В., Бочкарев А. В. // Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева. 1984. Вып. 130. С. 98.
46. Князев Д. А., Мясоедов Н. Ф., Бочкарев А. В. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. С. 3131.
47. Князев Д. А., Мясоедов Н. Ф., Бочкарев А. В., Жаворонков Н. М. // Теорет. основы химич. технологии. 1987. Т. 21. Вып. 4. С. 472.
48. Сивин С. // Колебания молекул и среднеквадратичные амплитуды. М.: Мир, 1971.
49. Гантмахер Ф. Р. // Теория матриц. М.: Наука, 1988.
50. Жаворонков Н. М., Князев Д. А., Ивлев А. А., Клинский Г. Д. // Успехи химии. 1980. Т. 49. С. 385.
51. Bigeleisen J. // J. Chem. Phys. 1955. V. 23. P. 2264.
52. Bigeleisen J. // Ibid. 1958. V. 28. P. 694.
53. Князев Д. А., Мясоедов Н. Ф., Бочкарев А. В. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. С. 2293.
54. Sharlin P. // Acta Chem. Scand. 1986. V. A40. P. 441.
55. Wolfsberg M., Stern M. J. // Pure Appl. Chem. 1964. V. 8. P. 225.
56. Князев Д. А., Мясоедов Н. Ф., Бочкарев А. В., Гладун Л. В., Бланк А. Д. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. С. 2943.
57. Knjazev D. A., Bantyš A. N., Ivlev A. A. // Kernenergie. 1969. B. 12. S. 9.
58. Bigeleisen J. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. Phys. Sci. 1981. V. 78. P. 5271.
59. Князев Д. А., Мясоедов Н. Ф., Бочкарев А. В. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. С. 3186.
60. Князев Д. А., Бочкарев А. В., Сытдыкова М. А. Зависимость  $\beta$ -фактора от числа и типа заместителей. М., 1990. 21 с. — Деп. в ВИНТИ.
61. Галимов Э. М. // Природа биологического фракционирования изотопов. М.: Наука, 1981.
62. Князев Д. А., Клинский Г. Д. // Isotopenpraxis. 1978. Jahr. 14. Heft. 2. S. 41.
63. Князев Д. А., Мясоедов Н. Ф., Бочкарев А. В., Шиманогова И. В. // Всесоюз. симпозиум по стабильным изотопам в геохимии. Тез. докл. М.: ГЕОХИ АН СССР, 1989. С. 380.
64. Князев Д. А., Мясоедов Н. Ф., Шиманогова И. В., Бочкарев А. В. // Изв. Тимирязев. с.-х. акад. 1989. Вып. 5. С. 168.
65. Larson J. W., McMahon T. B. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 1719.
66. Kurz J. L., Myers M. T., Ratcliff K. M. // Ibid. 1984. V. 106. P. 5631.

Московская сельскохозяйственная  
академия им. К. А. Тимирязева  
Институт молекулярной генетики РАН, Москва

## A THEORY OF THE EQUILIBRIUM ISOTOPE EFFECTS OF HYDROGEN

Knjazev D. A., Myasodov N. F., Bochkarev A. V.

The review covers the recent advances in the theory of equilibrium hydrogen isotope effects. Authors state the new approach to the subject — the method of the coordinated analysis of the isotope effects. The mathematical apparatus of the theory is briefly discussed. The data concerning the isotope effects localization and the tie between the deuterium and tritium isotope effects are examined. Special attention is attracted to the new methods of the parameter  $(S/S')f$  interpretation and the relationship between the equilibrium isotope effects of the main classes of hydrogen-containing compounds is also given.

The bibliography includes 66 references.