

УДК 539.192

**НОВЫЙ ТОЧНЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА ОТНОШЕНИЯ  
ПРИВЕДЕННЫХ СУММ ПО СОСТОЯНИЯМ ИЗОТОП-  
НЫХ ФОРМ ( $\beta$ -ФАКТОРОВ) ДЛЯ КРИСТАЛЛОВ****Д. А. КНЯЗЕВ, Л. В. БОЧКАРЕВ**

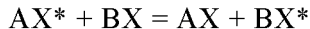
(Кафедра неорганической и аналитической химии)

Разработан принципиально новый метод расчета основной величины в теории равновесных изотопных эффектов — отношения приведенных статистических сумм по состояниям изотопных форм ( $\beta$ -фактора) для кристаллов. Метод основан на определении моментов функции плотности фононных состояний кристалла из данных по теплоемкости кристалла. Показано, что моменты функции плотности фононных состояний изотопных форм кристалла при полном замещении связаны простыми соотношениями, зависящими от типа решетки и стехиометрии кристалла. Эти соотношения позволяют на основании данных о теплоемкости для одной из изотопных форм кристалла (или природной смеси изотопов) определить моменты для всех других изотопных форм и затем рассчитать  $\beta$ -фактор кристалла. Высокая точность доступных термодимических данных позволяет уменьшить погрешность расчета  $\beta$ -фактора и делает разработанный метод наиболее предпочтительным для расчета кристаллов. Для вычисления  $\beta$ -фактора кристаллов достаточно 1—3 первых четных моментов  $\mu_{2n}$ . Точность определяется в первую очередь точностью определения из экспериментальных данных значения первого четного момента ( $\mu_2$ ) и в гораздо меньшей степени — точностью последующих моментов

 $\mu_{2n}, > 1.$

Отношение приведенных статсумм по состояниям для изотопных форм ( $\beta$ -фактор) определяет способность вещества концентрировать тяжелый изотоп в процессе изотопного обмена (средство к тяжелому изотопу). Эта величина играет основную роль как в общей теории равновесного изотопного эффекта, так и в изотопной геохимии стабильных изотопов. Вместе с тем задача точного расчета  $\beta$ -факторов твердых тел на сегодняшний день не имеет удовлетворительного решения.

Как известно из общей теории химического равновесного изотопного эффекта, для реакции изотопного обмена между веществами  $AX$  и  $BX$



( $X^*$  означает тяжелый изотоп элемента  $X$ ) коэффициент разделения изотопов  $\beta_{X^*/X}$  рассчитывается как

$$\ln \alpha_{X^*/X} = \ln \beta_{AX^*/AX} - \ln \beta_{BX^*/BX},$$

где  $\beta_{AX^*/BX}$  —  $\beta$ -факторы веществ  $AX$  и  $BX$ , вычисляемые обычно в гармоническом приближении по формуле Юри [7,12]. Для кристалла эта формула принимает вид

$$\begin{aligned} \ln \beta &= \sum_{j=1}^{N_{freq}} \ln \left\{ \frac{\text{sh}[u_j / 2] \left[ \frac{u_j^*}{u_j} \right]}{\text{sh}[u_j^* / 2] \left[ \frac{u_j}{u_j^*} \right]} \right\} = \\ &= \iiint_V \sum_{i=1}^{3l} \left\{ \frac{\text{sh}[u_i(\mathbf{k}) / 2] \left[ \frac{u_i^*(\mathbf{k})}{u_i(\mathbf{k})} \right]}{\text{sh}[u_i^*(\mathbf{k}) / 2] \left[ \frac{u_i(\mathbf{k})}{u_i^*(\mathbf{k})} \right]} \right\} dk_1 dk_2 dk_3. \end{aligned} \quad (1)$$

В этой формуле  $V$  — первая зона Бриллюэна,  $l$  — число атомов в элементарной ячейке. Здесь  $\mu_i(\mathbf{k}) = \hbar c v_i(\mathbf{k}) / \kappa T$  — безразмерные так называемые «приведенные» частоты,  $v_i(\mathbf{k})$  — частоты колебаний в  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующие волновому вектору  $\mathbf{k} = (k_1, k_2, k_3)$ ,  $\hbar$  — постоянная Планка,  $\kappa$  — постоянная Больцмана,  $c$  — скорость света,  $T$  — абсолютная температура.  $N_{freq}$  здесь и ниже означает общее число колебательных частот кристалла.

В то время как для газов и жидкостей расчет  $\beta$ -фактора и изотопных равновесий с точностью 1–2% — давно отработанная процедура [2], для твердых тел такой расчет встречает существенные трудности. Основная причина этого — очень большое число частот кристалла. Расчет величины  $\ln \beta$  по формуле (1) требует знания все частот (функции

плотности фононных состояний) как для исходного, так и для изотопнозамещенного кристалла. Реально это требование означает использование моделей силового поля, позволяющих построить динамическую матрицу и рассчитать зависимость  $v_i(k)$ . При этом, поскольку силовые постоянные определяются из экспериментальных данных (упругих свойств, данных по рассеянию нейтронов) с невысокой точностью, расчет  $\ln\beta$  кристалла с использованием моделей дает погрешность не менее 10%, т. е. является скорее оценкой, чем расчетом.

Недостаточная точность модельных подходов и потребность геохимии и других научных дисциплин в точных значениях  $\beta$ -фактора побуждает к разработке непрямых (не использующих модели межатомных сил) методов расчета. Первым успешным шагом в этом направлении следует считать подход, предложенный Поляковым [3, 11] для расчета  $\beta$ -факторов только моноатомных кристаллов при умеренных и высоких температурах. Суть метода состоит в том, что  $\ln\beta$  выражается через изотопную разность колебательных энергий кристалла с помощью термодинамической теории возмущений. Путем последующего дифференцирования по температуре с использованием аналитических разложений  $\ln\beta$  оказывается выраженным через теплоемкость.

Однако для металлов метод Полякова дает неверные результаты и не пригоден даже для оценки  $\beta$ -фактора. Это неудивительно, поскольку данные по теплоемкости при высоких температурах неинформативны — колебания решетки металлов имеют низкие частоты, при температурах 300К и выше все они уже возбуждены и мольная теплоемкость различных металлов одинакова и почти постоянна. Квантовые эффекты в теплоемкости металлов проявляются при низких температурах, а в этой области температур метод Полякова использовать нельзя уже по другой причине — он основан на быстрой сходимости ряда термодинамической теории возмущений, а это условие в области низких температур заведомо не выполняется.

В настоящей работе предлагается новый непрямой метод расчета  $\beta$ -фактора кристаллических твердых тел, позволяющий рассчитывать не только одноатомные но и многоатомные решетки многих типов. Метод не имеет ограничений по температурной зависимости теплоемкости. При этом расчет одноатомных решеток (простых веществ) не требует даже информации о структуре решетки. Это позволяет значительно

увеличить точность расчета  $\ln\beta$  и сделать его величиной, пригодной для количественного изучения химии растворов и изотопной геохимии.

### Принцип метода

Функция распределения  $\rho(\nu)$  колебательных частот кристалла однозначно определяется своими моментами распределения, т. е. величинами вида

$$\mu_n = \frac{1}{N_{\text{freq}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{freq}}} \nu_i^n = \int_0^{\infty} \nu^n \rho(\nu) d\nu,$$

где  $n$  — порядок момента. (Здесь предполагается, что функция распределения нормирована соответствующим образом,

так что  $\int_0^{\infty} \rho(\nu) d\nu = 1$ ). Соответственно и термодинамические функции кристалла (и молекулы) могут быть выражены не только в частотном представлении, но и в виде разложения по моментам, а  $\beta$ -фактор — в виде разложения по изотопным разностям моментов. При этом в формулы для расчета термодинамических свойств входят только четные моменты. Разложение  $\beta$ -фактора по изотопным разностям моментов было предложено Бигеляйзенем для молекул в [8]:

$$\begin{aligned} \ln\beta = & \frac{N_{\text{freq}}}{N_{\text{atoms}}} \left\{ \frac{1}{24} \left( \frac{hc}{kT} \right)^2 \delta(\mu_2) - \frac{1}{2880} \left( \frac{hc}{kT} \right)^4 \delta(\mu_4) + \right. \\ & + \frac{1}{181440} \left( \frac{hc}{kT} \right)^6 \delta(\mu_6) - \frac{1}{9676800} \left( \frac{hc}{kT} \right)^8 \delta(\mu_8) + \\ & \left. + \frac{5}{2395008000} \left( \frac{hc}{kT} \right)^{10} \delta(\mu_{10}) - \dots \right\} \quad (2) \end{aligned}$$

где  $\delta(\mu_{2n}) = \mu_{2n} - \mu_{2n}^*$  относится к моменту для кристалла, замещенного на тяжелый изотоп,  $N_{\text{atoms}}$  — число атомов в кристалле, замещаемых на изотоп. Выражение (2) было успешно использовано для расчета  $\ln\beta$  кристаллов [4]. Ряд (2) сходится при условии  $h\nu_{\text{max}}/kT < 2\pi$ ; при интересных,

с точки зрения геохимии, температурах  $>250\text{K}$  это условие выполняется практически для всех кристаллов, за исключением кристаллогидратов с высокими частотами водорода (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

**Максимальная частота в колебательном спектре кристалла, при которой сходится ряд (2)**

Т, К	100	150	200	250	300	350	400	450	500
$\nu_{\text{max}}, \text{cm}^{-1}$	437	655	873	1092	1310	1528	1747	1965	2183

Поскольку ряд (2) является знакопеременным и (в случае его сходимости) убывающим, последний учитываемый член ряда одновременно дает верхнюю границу погрешности расчета величины  $\ln\beta$ .

### Определение моментов на основании данных по теплоемкости

Основное преимущество использования моментов заключается в том, что эти величины могут быть определены из экспериментальных данных по теплоемкости кристалла. Разложение непосредственно мольной теплоемкости по моментам (ряд Тирринга) [4]

$$C_V = 3N_A k \left( 1 - \frac{1}{6 \cdot 2!} \left( \frac{h}{k} \right)^2 \frac{\mu_2}{T^2} + \frac{3}{30 \cdot 4!} \left( \frac{h}{k} \right)^4 \frac{\mu_4}{T^4} - \frac{5}{42 \cdot 6!} \left( \frac{h}{k} \right)^6 \frac{\mu_6}{T^6} + \dots \right) \quad (3)$$

сходится очень медленно и для практического определения моментов непригодно. Однако в работе [5] предложен усовершенствованный метод, позволяющий определять из данных по температурной зависимости теплоемкости первые три четных момента с достаточно высокой точностью. Суть этого метода состоит в следующем. Используя функцию Дебая, из экспериментальной зависимости  $C_V(T)$  получают зависимость  $\Theta_D = \Theta_D(T)$ . Разложение температуры Дебая по моментам

$$\Theta_D^2 = \Theta_\infty^2 \left\{ 1 - A \left( \frac{\Theta_\infty}{T} \right)^2 + B \left( \frac{\Theta_\infty}{T} \right)^4 - \dots \right\} \quad (4)$$

сходится существенно быстрее, чем ряд Тирринга. Здесь

$$\Theta_{\infty} = \frac{h}{k} \left( \frac{5\mu_2}{3} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad A = \frac{3}{100} \left( \frac{\mu_4}{\mu_2^2} - \frac{25}{21} \right), \quad B = \frac{1}{1400} \left\{ \left( \frac{\mu_6}{\mu_2^3} - \frac{125}{81} \right) - 100A \right\}.$$

Построение зависимости  $\Theta_{D}^2$  от  $1/T^2$  позволяет путем экстраполяции (при  $1/T^2 \rightarrow 0$ ) получить значение  $\Theta_{\infty}$ .

Далее построение зависимости  $\left[ 1 - (\Theta_D / \Theta_{\infty})^2 \right] / (\Theta_{\infty} / T)^2$  от

$(\Theta_{\infty} / T)^2$  позволяет определить величины  $A$  и  $B$  в формуле

(4) (отсекаемый отрезок дает  $A$ , тангенс угла наклона дает  $B$ ) и рассчитать моменты  $\mu_2$ ,  $\mu_4$  и  $\mu_6$ .

Вопрос о точности определения моментов с помощью формулы (4) исследован в работе [5]; показано, что относительная погрешность определения  $\mu_2$  из термодинамических данных не превосходит 2%,  $\mu_4$  — 5% и  $\mu_6$  — 20%. Ошибка, связанная с использованием в расчетах экспериментальных данных по  $C_p$  (вместо  $C_v$ ), в большинстве случаев не превосходит 1%. Учитывая, что согласно формуле (2) величина  $\ln\beta$  определяется в основном величинами  $\mu_2$  и что погрешность гармонического приближения, положенного в основу самого определения понятия Р-фактора, также составляет около 1—2%, мы не вносили поправку на термическое расширение и использовали литературные данные по температурным зависимостям  $C_p$ .

### Соотношения между моментами изотопных форм кристалла

Расчет величины  $\ln\beta$  по уравнению (2) требует знания моментов для обеих изотопных форм кристалла. Поскольку 2п-й момент является следом п-й степени динамической матрицы кристалла, моменты изотопных форм связаны соотношениями, зависящими в общем случае от стехиометрии кристалла, типа решетки и силовых постоянных. Однако для кристаллов типа 1:1 и для кристаллов многих других типов можно рассчитать изменение моментов при изотопном замещении, не имея данных ни по силовым постоянным, ни по межатомным расстояниям в кристалле.

Моменты представляют собой симметрические функции характеристического уравнения (функции « $s$ » в принятых в алгебре обозначениях), деленные на общее число частот:

$$\mu_{2n} = \frac{s_n}{N_{freq}} \text{ и связаны с элементарными симметрическими}$$

функциями  $\sigma_n$  формулами Ньютона [10]:

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= s_1 = N_{freq} \mu_2 & \mu_2 &= \frac{1}{N_{freq}} \sigma_1 \\ \sigma_2 &= \frac{s_1^2}{2} - \frac{s_2}{2} = \frac{N_{freq}^2 \mu_2^2}{2} - \frac{N_{freq} \mu_4}{2} & \mu_4 &= \frac{1}{N_{freq}} (\sigma_1^2 - 2\sigma_2) \\ \sigma_3 &= \frac{s_1^3}{6} - \frac{s_1 s_2}{2} + \frac{s_3}{3} = & \mu_6 &= \frac{1}{N_{freq}} (\sigma_1^3 - 3\sigma_1 \sigma_2 + 3\sigma_3) \\ &= \frac{N_{freq}^3 \mu_2^3}{6} - \frac{N_{freq}^2 \mu_2 \mu_4}{2} + \frac{N_{freq} \mu_6}{3} \\ \sigma_4 &= \frac{s_1^4}{24} - \frac{s_1^2 s_2}{4} + \frac{s_2^2}{8} + \frac{s_1 s_3}{3} - \frac{s_4}{4} = & \mu_8 &= \frac{1}{N_{freq}} (\sigma_1^4 - 4\sigma_1^2 \sigma_2 + 4\sigma_1 \sigma_3 + \\ &= \frac{N_{freq}^4 \mu_2^4}{24} - \frac{N_{freq}^3 \mu_2^2 \mu_4}{4} + \frac{N_{freq}^2 \mu_4^2}{8} + & & + 2\sigma_2^2 - 4\sigma_4) \\ &+ \frac{N_{freq}^2 \mu_2 \mu_6}{3} - \frac{N_{freq} \mu_8}{4} \end{aligned} \tag{5}$$

Величины по крайней мере 3 первых четных моментов для одной из изотопных форм (для природного кристалла) определяются из термохимических данных как описано выше. Формулы (5) позволяют определить нужную для расчета  $\ln \beta$  величину — изотопное отношение величин  $\mu_{2n}$  и  $\mu_{2n}$ . Поскольку число частот кристалла  $N_{frag}$  огромно (равно утро-

енному числу атомов в кристалле), для любой пары  $\sigma_1$  и  $\sigma_{2i}^*$  (например, для  $\sigma_3$ ), можно записать:

$$\begin{aligned} \frac{\sigma_3^*}{\sigma_3} &= \lim_{N_{freq} \rightarrow \infty} \left\{ \left( \frac{N_{freq}^3 \mu_2^{*3}}{6} - \frac{N_{freq}^2 \mu_2^* \mu_4^*}{2} + \frac{N_{freq} \mu_6^*}{3} \right) / \left( \frac{N_{freq}^3 \mu_2^3}{6} - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{N_{freq}^2 \mu_2 \mu_4}{2} + \frac{N_{freq} \mu_6}{3} \right) \right\} = \\ &= \lim_{N_{freq} \rightarrow \infty} \left\{ \left( \frac{\mu_2^{*3}}{6} - \frac{\mu_2^* \mu_4^*}{2N_{freq}} + \frac{\mu_6^*}{3N_{freq}^2} \right) / \left( \frac{\mu_2^3}{6} - \frac{\mu_2 \mu_4}{2N_{freq}} + \frac{\mu_6}{3N_{freq}^2} \right) \right\} = \\ &= \frac{\mu_2^{*3}}{\mu_2^3} = \left( \frac{\sigma_1^*}{\sigma_1} \right)^3. \end{aligned}$$

При этом предельном переходе члены типа  $\frac{\mu_2 \mu_4}{2N_{freq}}$ ,  $\frac{\mu_6}{3N_{freq}^2}$

и все другие члены, содержащие  $N_{freq}$  в знаменателе, стремятся к нулю, поскольку величина любого момента  $|\sigma_{2n}|$  частотного спектра кристалла есть величина, ограниченная сверху:

$$\mu_{2n} = \frac{1}{N_{freq}} \sum_{t=1}^{N_{freq}} v_t^{2n} \leq \frac{1}{N_{freq}} \sum_{t=1}^{N_{freq}} v_{\max}^{2n} = v_{\max}^{2n},$$

где  $\mu_{\max}$  — максимальная частота в фононном спектре кристалла, т. е. любой момент  $\mu_{2n}$  всегда меньше или равен  $2n$ -й степени максимальной частоты. Поэтому для кристалла мы можем записать

$$\frac{\sigma_n^*}{\sigma_n} \cong \left( \frac{\sigma_1^*}{\sigma_1} \right)^n. \quad (6)$$

Именно уравнение (6) делает расчет возможным. Соотношения (5), представляющие моменты  $\mu_{2n}$  как функции  $\sigma_1$ , представляют собой суммы членов, соизмеримых по величине. Однако в силу соотношения (6) каждый момент  $\mu_{2n}^*$  равен



моменту  $\mu_{2n}$ , умноженному на  $\left(\frac{\sigma_1^*}{\sigma_1}\right)^n$ . Например, для  $\mu_6$  мы имеем

$$\frac{\mu_6^*}{\mu_6} = \frac{\sigma_1^{*3} - 3\sigma_1^*\sigma_2^* + 3\sigma_3^*}{\sigma_1^3 - 3\sigma_1\sigma_2 + 3\sigma_3} = \frac{\left(\frac{\sigma_1^*}{\sigma_1}\right)^3 (\sigma_1^3 - 3\sigma_1\sigma_2 + 3\sigma_3)}{(\sigma_1^3 - 3\sigma_1\sigma_2 + 3\sigma_3)} = \left(\frac{\sigma_1^*}{\sigma_1}\right)^3 = \left(\frac{\mu_2^*}{\mu_2}\right)^3$$

и аналогично для всех других  $\mu_{2n}$ ,  $n > 1$ :

$$\frac{\mu_{2n}^*}{\mu_{2n}} = \left(\frac{\mu_2^*}{\mu_2}\right)^n. \quad (7)$$

В свою очередь, величины  $\mu_2 = \sigma$ , представляют собой следы соответствующих динамических матриц и связаны между собой простыми и хорошо известными соотношениями, приведенными в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

**Соотношения между изотопными моментами  $\mu_2$  и  $\mu_2^*$   
для кристаллических решеток.  
Изотопное замещение происходит по атому А.**

Тип решетки и стехиометрия	Соотношение $\mu_2^*/\mu_2$
Моноатомные решетки всех типов*	$\left(\frac{1}{m_A^*}\right) / \left(\frac{1}{m_A}\right)$
Двухатомные решетки типа АВ	$\left(\frac{1}{m_A^*} + \frac{1}{m_B}\right) / \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}\right)$

\* Для моноатомных решеток эти соотношения являются строгими равенствами.

Таким образом, определив из эксперимента несколько первых моментов функции распределения колебательных час-

тот кристалла для одной изотопной формы или для природной смеси изотопов, можно по формуле (7) рассчитать моменты изотопнозамещенного кристалла и затем рассчитать искомую величину  $\text{In}\beta$  по формуле (2).

### Примеры конкретных расчетов

Приведенные в литературе для подавляющего большинства веществ теплоемкости представляют собой усредненные величины, определенные для природного изотопного состава. Поэтому требуемые для расчета Р-фактора моменты изотопных форм кристалла определяются по формулам, приведенным в табл. 2, причем в качестве  $m_A$ , соответствующего экспериментальным моментам, берется атомный вес, соответствующий природной смеси изотопов.

Для кристаллов типа NaCl замещаемые атомы составля-

ют половину всех атомов в решетке, поэтому величина  $\frac{N_{freq}}{N_{atoms}}$

в формуле (2) равна 6. В кристаллах простых веществ заме-

щаются все атомы, и величина  $\frac{N_{freq}}{N_{atoms}}$  равна 3. Результа-

ты расчета  $\text{In}\beta$  для кристаллов LiF, MgO и В приведены в табл. 3. Для иллюстрации сходимости приведены также 3 первых члена ряда (2). При расчете использовались данные о температурной зависимости теплоемкости для LiF из [9], из этих данных по описанной выше методике были определены следующие величины моментов:  $\mu_2 = 150759,04 \text{ cm}^{-2}$ ,  $\mu_4 = 3,0748 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-4}$ ,  $\mu_6 = 7,0425 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-6}$ . При расчете бора использовались данные о температурной зависимости теплоемкости  $C_v$  для  $\beta$ -ромбоэдрического бора из [1], определены следующие величины моментов для природной смеси изотопов:  $\mu_2 = 478958,1 \text{ cm}^{-2}$ ,  $\mu_4 = 2,81 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-4}$ ,  $\mu_6 = 1,81 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-6}$ . При расчете Р-фактора для MgO использовались значения моментов, определенные в [6]:  $\mu_2 = 175910 \text{ cm}^{-2}$ ,  $\mu_4 = 4,12 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-4}$ ,  $\mu_6 = 1,18 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-6}$ .

Результаты расчета  $\ln\beta$  для кристаллов MgO, LiF и В.  $M_1, M_2, M_3$  — первый, второй и третий члены ряда (2)

Т, К	MgO ( $^{26}\text{MgO}/^{24}\text{MgO}$ )			LiF ( $^7\text{LiF}/^6\text{LiF}$ )			В ( $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ )					
	$M_1$	$M_2$	$M_3$	$\ln\beta$	$M_1$	$M_2$	$M_3$	$\ln\beta$	$M_1$	$M_2$	$M_3$	$\ln\beta$
100	0,282	-0,225	0,316	0,372	0,941	-0,697	0,829	1,073	1,211	-2,531	8,298	6,978
150	0,125	-0,045	0,028	0,108	0,418	-0,138	0,073	0,353	0,538	-0,500	0,728	0,767
200	0,0704	-0,0141	0,0049	0,0612	0,235	-0,044	0,013	0,205	0,303	-0,158	0,130	0,274
250	0,0450	-0,0058	0,0013	0,0406	0,151	-0,018	0,003	0,136	0,194	-0,065	0,034	0,163
300	0,0313	-0,0028	0,0004	0,0289	0,1045	-0,0086	0,0011	0,0971	0,135	-0,031	0,011	0,115
350	0,0230	-0,0015	0,0002	0,0217	0,0768	-0,0046	0,0005	0,0726	0,099	-0,017	0,005	0,0865
400	0,0176	-0,0009	$8 \cdot 10^{-5}$	0,0168	0,0588	-0,0027	0,0002	0,0563	0,076	-0,010	0,002	0,0678
450	0,0139	-0,0005	$4 \cdot 10^{-5}$	0,0134	0,0465	-0,0017	0,0001	0,0449	0,060	-0,006	0,001	0,0546
500	0,0113	-0,0004	$2 \cdot 10^{-5}$	0,0109	0,0376	-0,0011	0,0001	0,0366	0,048	-0,004	0,001	0,0449
550	0,00931	-0,0002	$1 \cdot 10^{-5}$	0,00907	0,03110	-0,0008	$3 \cdot 10^{-5}$	0,0304	0,040	-0,003	0,0003	0,0376
600	0,00782	-0,0002	$7 \cdot 10^{-6}$	0,00765	0,0261	-0,0005	$2 \cdot 10^{-5}$	0,0256	0,0336	-0,0020	0,0002	0,0319
650	0,00666	-0,0001	$4 \cdot 10^{-6}$	0,00654	0,0223	-0,0004	$1 \cdot 10^{-5}$	0,0219	0,0287	-0,0014	0,0001	0,0274
700	0,00575	- $9 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-6}$	0,00565	0,0192	-0,0003	$7 \cdot 10^{-6}$	0,0189	0,0247	-0,0011	$7 \cdot 10^{-5}$	0,0237
750	0,00501	- $7 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$	0,00494	0,0167	-0,0002	$5 \cdot 10^{-6}$	0,0165	0,0215	-0,0008	$5 \cdot 10^{-5}$	0,0208
800	0,0044	- $6 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	0,00435	0,0147	-0,0002	$3 \cdot 10^{-6}$	0,0145	0,0189	-0,0006	$3 \cdot 10^{-5}$	0,0183
850	0,00390	- $4 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-7}$	0,00385	0,0130	-0,0001	$2 \cdot 10^{-6}$	0,0129	0,0168	-0,0005	$2 \cdot 10^{-5}$	0,0163
900	0,00348	- $3 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-7}$	0,00344	0,0116	-0,0001	$2 \cdot 10^{-6}$	0,0115	0,0150	-0,0004	$2 \cdot 10^{-5}$	0,0146
950	0,00312	- $3 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-7}$	0,00309	0,0104	- $9 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	0,0103	0,0134	-0,0003	$1 \cdot 10^{-5}$	0,0131
1000	0,00282	- $2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-7}$	0,00279	0,00941	- $7 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-7}$	0,00934	0,0121	-0,0003	$8 \cdot 10^{-6}$	0,0119

## Заключение

Учитывая, что в литературе имеются многочисленные данные по температурным зависимостям теплоемкости твердых тел, в том числе минералов, можно считать предлагаемый нами метод расчета на сегодняшний день наиболее точным и доступным методом расчета  $\beta$ -факторов твердых тел. Следует также отметить, что предлагаемый метод может быть применен не только для кристаллов, но и для аморфных твердых тел и полимеров.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Богданов В. И., Векилов Ю. Х., Цагарейшвили Г. В., Жгенти Н. М. Температурная зависимость теплоемкости Р-ромбоздрического бора. — Физика твердого тела, 1970, т. 12, вып. 11, с. 3333—3336. — 2. Князев Д. А., Мясоедов Н. Ф., Бочкарев А. В. Теория равновесных изотопных эффектов водорода. — Успехи химии, 1992, т. 61, вып. 2, с. 384—414. — 3. Поляков В. Б. Равновесное распределение изотопов в системе  $\text{CO}_2$  — графит. — Журн. физической химии, 1996, т. 70, № 2, с. 346—350. — 4. Сазонов А. В., Бочкарев А. В., Магомедбеков Э. П., Озеров Р. П. Расчет методом моментов коэффициента разделения изотопов в системах, содержащих твердую фазу. — Журн. физической химии, 1996, т. 70, № 10, с. 1903—1907. — 5. Barron T. H. K., Berg W. T., Morrison J. A. Proc. Royal Soc., 1957, vol. 250, No. 1260, p. 70—83. — 6. Barron T. H. K., Berg W. T., Morrison J. A. Proc. Royal Soc., 1957, vol. 242, No. 1231, p. 478—492. — 7. Bigeleisen J., Mayer M.-G. J. Chem. Phys., 1947, vol. 15, No. 5, p. 261—267. — 8. Bigeleisen J. Proc. Intern. Symp. Isotope Separation. Amsterdam, 1957, p. 121 (1958). — 9. Clusius K., Eichenauer W. Ergebnisse der Tieftemperaturforschung. XVII. T3- und Pseudo-T3-Gebiet beim Lithiumfluorid. Z. Naturforsch., 1956, Band All, Heft 9, S. 715—718. — 10. Korn G. A., Korn T. M. Mathematical handbook for scientists and engineers. 2nd ed. McGraw-Hill: NY, 1968. — 11. Polyakov V. B., Kharlashina N. N. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, vol. 59, No. 12, p. 2561—2572. — 12. Urey H. C. Journal of the Chemical Society, 1947, No. 4 (April), p. 562—581.

Статья поступила 22 мая 1999 г.

## SUMMARY

A new method for calculation of  $\ln(s/s')f$  for ionic crystals has been elaborated. It has been shown that there exist simple relations between the moments of phonon spectrum of isotopic crystals. These relations depend upon the type of primitive cell of crystal lattice and stoichiometry of crystal. With the use of these relations, the moments of isotopic crystals can be easily calculated from the moments of the natural crystal determined from thermochemical data, and then the value of  $\ln(s/s')f$  can be calculated. The method needs neither data on force constants of the crystal nor it uses any specific model of interatomic forces. High precision of available thermochemical data makes this method the most preferable for calculation of  $\ln(s/s')f$  for ionic crystals. It has been shown that it is sufficient to determine 1—3 first even moments  $\mu_2$ . Precision of calculated  $\ln(s/s')f$  value depends mainly upon precision of determination of first even moment ( $\mu_2$ ) from experimental data.

---

Один из авторов (А. В. Бочкарев) выражает признательность Международной соросовской программе образования в области точных наук (ISSEP) за финансовую поддержку (гранты «Соросовский доцент» № 723d и d98-646).