

УДК 621.039.322

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЗАИМОСВЯЗИ  
ХИМИЧЕСКИХ ИЗОТОПНЫХ  
ЭФФЕКТОВ ВОДОРОДА  $n/D$  И  $n/T$

Д. А. КНЯЗЕВ, А. В. БОЧКАРЕВ, И. В. ШИМАНОГОВА

(Кафедра неорганической и аналитической химии)

С применением предложенного ранее точного представления логарифма отношения приведенных статистических сумм по состояниям изотопных форм ( $\beta$ -фактора) проведен теоретический анализ зависимости отношения  $\gamma = \ln \beta_{T/H} / \ln \beta_{D/H}$  от влияющих на него параметров геометрии и силового поля молекулы. Показано, что величина  $\gamma$  зависит главным образом от двух факторов — типа связи (силовой постоянной) и числа замещаемых на изотоп атомов водорода. Выведена общая формула зависимости  $\gamma$  от молекулярных параметров. Расчеты даны для молекулы  $H_2$ .

В работе [1] было предложено представление логарифма отношения приведенных статистических сумм по состояниям изотопных форм ( $\beta$ -фактора) в виде конечной суммы, члены которой определяются суммами  $\sigma_i$  главных миноров  $i$ -го порядка GF-матрицы молекулы:

$$\ln \beta = \sum_{k=1}^M \ln \beta_k = \frac{1}{x} \sum_{k=1}^M \ln \left[ 1 + \frac{\left(\frac{N}{k}\right)^2 \Delta\sigma_1 + \left(\frac{N}{k}\right)^4 \Delta\sigma_2 + \dots + \left(\frac{N}{k}\right)^{2N} \Delta\sigma_N}{1 + \left(\frac{N}{k}\right)^2 \sigma_1^* + \dots} \right] \quad (1)$$

где  $G$  и  $F$  — матрицы соответствен-

но кинематических коэффициентов и силовых постоянных;  $N$  — число колебательных степеней свободы;  $x$  — число эквивалентных атомов, замещаемых на атомы изотопа;  $\sigma = h/4 \pi^2 k_B T$ ;  $h$  — постоянная Планка;  $k_B$  — постоянная Больцмана; знак \* здесь и ниже означает соответствующую величину для тяжелой изотопной формы. Число суммируемых членов  $M$  зависит от природы исследуемой молекулы, требуемой точности и температуры. При увеличении числа  $M$  погрешность формулы (1) стремится к нулю и формула (1) переходит в точное разложение  $\ln \beta$ .

Рассмотрим применение представления (1) для анализа отношения  $\gamma = \ln \beta_{T/H} / \ln \beta_{D/H}$ , имеющего прак-

тическое значение для оценки тритиевых эффектов по известным дейтериевым и наоборот.

Ранее на основании литературных данных о частотах колебаний и расчетов методов Монте-Карло нами показано, что указанное отношение характеризуется узкой областью изменчивости и при 300 К для большинства молекул  $\gamma = 1,40 \pm 0,02$  [2,3]. Таким образом, в практически важном интервале температур нельзя использовать ни упрощенное соотношение  $\gamma = \Delta\mu_{T/H} / \Delta\mu_{D/H} = 1,33$ , соответствующее высокотемпературному пределу  $\gamma$ , ни применяемый в теории кинетических изотопных эффектов низкотемпературный предел  $\gamma = 1,44$ .

Установлено также, что  $\gamma$  обладает высокой характеристичностью по типу связи, причем характеристичность сильно выражена при  $T=300\text{K}$  и слабо — при температурах, близких к 0 К.

Нуждается в объяснении также то обстоятельство, что величина  $\gamma = \ln \beta_{AT, H_{L-x}} / \ln \beta_{AD, H_{L-x}}$  для произвольной молекулы  $AH_x$  зависит от числа замещаемых атомов  $\bar{x}$ , причем величина этого влияния сравнима с влиянием на  $\gamma$  типа связи. В частности, для практически важной молекулы  $H_2$  значения  $\ln \beta_{HT/H_2} / \ln \beta_{HD/H_2} = 1,3655$  и  $\ln \beta_{T_1/H_2} / \ln \beta_{D_1/H_2} = 1,4274$  при  $T=300\text{K}$  [2] особенно сильно отличаются одно от другого.

Для теоретического объяснения и анализа изложенных свойств величины  $\gamma$  можно использовать приближенное приближенное представление  $\ln \beta_{AX^*} / \ln \beta_{AX}$  как функции  $\Delta\mu = \mu_x^* - \mu_x$ :

$$\ln \beta = C_1 \Delta\mu + C_2 (\Delta\mu)^2 + \dots + C_M (\Delta\mu)^M,$$

где  $C_i$  — некоторые функции, зависящие от силового поля, температуры, геометрии и масс в молекуле  $AH_x$ , но не зависящие от  $\Delta\mu = \mu_x^* - \mu_x$ :

Такое представление всегда возможно и может быть получено с использованием разложения (1). Действительно, разложение (1) позволяет получить в явном аналитическом виде зависимость  $\ln \beta$  от выбранных параметров силового поля и геометрии молекулы путем представления величин  $\sigma_i$  через суммы главных миноров  $GF$ -матрицы. После этого каждый из логарифмических членов полученного выражения может быть разложен в абсолютно сходящийся ряд с последующим приведением подобных членов по  $(\Delta\mu)^i$ . Необходимо отметить, что для молекул с высокими частотами и особенно для молекул, содержащих атомы водорода, величина выражения

$$\left(\frac{\kappa}{k}\right)^2 \Delta \sigma_1 + \dots + \left(\frac{\kappa}{k}\right)^{2N} \Delta \sigma_N + 1 + \left(\frac{\kappa}{k}\right)^2 \sigma^*_1 + \dots + \left(\frac{\kappa}{k}\right)^2 \sigma^*_N$$

в первом логарифмическом члене  $\ln \beta_1$  формулы (1) может быть  $> 1$ , что делает невозможным разложение данного члена в сходящийся ряд Тейлора. Поэтому следует использовать формулу (1) в несколько видоизмененном виде:

$$\ln \beta = -\frac{1}{x} \sum_{k=1}^M \ln \left[ 1 - \frac{\left(\frac{\kappa}{k}\right)^2 \Delta \sigma_1 + \dots + \left(\frac{\kappa}{k}\right)^{2N} \Delta \sigma_N}{1 + \left(\frac{\kappa}{k}\right)^2 \sigma_1 + \dots + \left(\frac{\kappa}{k}\right)^2 \sigma_N} \right] \quad (2)$$

В формуле (2) все выражения, стоящие под знаком логарифма, заключены в пределах от 0 до 1, что гарантирует сходимость. Отметим, что представление  $\ln \beta$  в явном виде через элементы матриц  $G$  и  $F$  не путем применения вышеупомянутого разложения, а путем прямого разложения  $\ln \beta$  в ряд Тейлора невозможно, так как зависимости  $\ln \beta$  от молекулярных параметров имеют ограниченные радиусы сходимости и для практически важных случаев обычно оказываются расходящимися.

Подставляя (2) в выражение для  $\gamma$ , получаем

$$\gamma = \ln \beta_{\text{TH}} / \ln \beta_{\text{DH}} = \frac{\left( \frac{\Delta \mu_{\text{TH}}}{\Delta \mu_{\text{DH}}} \right) \left( 1 + \frac{C_2}{C_1} \frac{\Delta \mu_{\text{TH}} + \dots}{\Delta \mu_{\text{DH}} + \dots} \right)}{\left( 1 + \frac{C_2}{C_1} \frac{\Delta \mu_{\text{DH}} + \dots}{\Delta \mu_{\text{DH}} + \dots} \right)} =$$

$$= 1,33 \left( 1 + \frac{C_2 (\Delta \mu_{\text{T/H}} - \Delta \mu_{\text{D/H}}) + \dots}{1 + \frac{C_2}{C_1} \Delta \mu_{\text{D/H}} + \dots} \right)$$

Численные оценки показывают, что в выражении (2) члены  $C_i$  быстро уменьшаются по величине с ростом  $i$ . Поэтому для объяснения основных закономерностей, связанных с величиной  $\gamma$ , достаточно ограничиться исследованием нескольких первых членов  $C_i$ , которые могут быть построены с использованием представления (1).

Проведем аналитические выкладки для простейшего примера — молекулы  $\text{H}_2$ . Для двухатомной молекулы имеем единственную величину  $\alpha_1 = \lambda_1 = F \mu$ , где  $F$  — силовая постоянная;  $\mu = \mu_1 + \mu_2$  — приведенная масса. Отсюда  $\Delta \sigma_{\text{H/D}} = \sigma_{\text{H}} - \sigma_{\text{D}} = xF (\mu_{\text{A}} - \mu_{\text{D}})$ ,  $\Delta \sigma_{\text{H/T}} = xF (\mu_{\text{H}} - \mu_{\text{T}})$ , где  $x$  — число замещаемых атомов ( $x$  принимает значения 1 и 2). Тогда имеем

$$-\ln \beta_{\text{T/H}} = -\kappa^2 xF (\mu_{\text{H}} - \mu_{\text{T}}) S_1 \times$$

$$\times \sum_{j=1}^{\infty} \left\{ \frac{(\kappa^2)^{j-1} S_j}{j S_1} \right\} (xF)^{j-1} (\mu_{\text{H}} - \mu_{\text{T}})^{j-1} \quad (3)$$

и аналогично для  $-\ln \beta_{\text{D/H}}$  (здесь

$$S_j = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^{2j} \left[ 1 + \left( \frac{\alpha}{k} \right)^2 \sigma_{\text{H}} \right]^j}$$

Величина  $S_k$  быстро уменьшается с ростом  $k$ . Так,  $S_1 = 0,4237$ ,  $S_2 = 0,0168$ ,  $S_3 = 0,0010$ ,  $S_4 = 0,0001$ . При выводе формулы (3) мы взяли в соотношении (2) бесконечное число логарифмических

членов ( $M = \infty$ ). Из (3) получаем для  $\gamma$  выражение

$$\gamma = \left( \frac{\mu_{\text{H}} - \mu_{\text{T}}}{\mu_{\text{H}} - \mu_{\text{D}}} \right) \frac{\left[ 1 + \sum_{j=2}^{\infty} \left\{ \frac{(\kappa^2)^{j-1} S_j}{j S_1} \right\} \right]}{\left[ 1 + \sum_{j=2}^{\infty} \left\{ \frac{(\kappa^2)^{j-1} S_j}{j S_1} \right\} \right]} \times$$

$$\times \frac{(xF)^{j-1} (\mu_{\text{H}} - \mu_{\text{T}})^{j-1}}{(xF)^{j-1} (\mu_{\text{H}} - \mu_{\text{D}})^{j-1}} \quad (4)$$

Стоящие в числителе и знаменателе выражения (4) ряды можно рассматривать как степенные ряды по  $xF$  и выполнить деление числителя на знаменатель, что дает выражение

$$\gamma = \left( \frac{\mu_{\text{H}} - \mu_{\text{T}}}{\mu_{\text{H}} - \mu_{\text{D}}} \right) \left[ 1 + \sum_{j=1}^{\infty} a_j (xF)^j \right],$$

где  $a_j$  аналитически выражается через  $\alpha^2$ ,  $x$ ,  $F$ ,  $S_j$  и  $\Delta \mu$  с помощью формул деления степенных рядов [4], например,

$$a_1 = \frac{\kappa^2 S_2 (\mu_{\text{D}} - \mu_{\text{T}})}{2 S_1},$$

$$a_2 = \frac{\kappa^4 S_3 \{ (\mu_{\text{H}} - \mu_{\text{T}})^2 - (\mu_{\text{H}} - \mu_{\text{D}})^2 \} -$$

$$-\frac{\kappa^4 S_2^2 (\mu_{\text{D}} - \mu_{\text{T}}) (\mu_{\text{H}} - \mu_{\text{D}})}{4 S_1^2}$$

и т. д. Численный расчет  $a_j$  и членов ряда (5) позволяет получить для  $\gamma$  ( $x=1$ ) выражение  $\ln \beta_{\text{HT/H}_2} / \ln \beta_{\text{HD/H}_2} = 1,3328 \cdot (1 + 0,0186 + 0,0040 + 0,0009 + \dots)$ , а для  $x=2$   $\ln \beta_{\text{T/H}_2} / \ln \beta_{\text{D/H}_2} = 1,3328 \cdot (1 + 0,0372 + 0,0158 + 0,0075 + \dots)$ . Видно, что для оценки и анализа отношения  $\gamma$  достаточно нескольких первых членов ряда (5). Видно также, что наличие коэффици-

ента  $x$  в аргументе разложения (5) сразу же объясняет отмеченную ранее в работах [2, 3] сильную зависимость  $\gamma$  от числа замещаемых атомов.

Аналогичный подход может быть применен для случая произвольной молекулы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Князев Д. А., Мясоедов Н. Ф., Бочкарев А. В., Бланк А. Д. Новые соотношения приведенных статистических сумм по состояниям изотопных форм молекул. — Докл. АН СССР, 1986, т. 287, № 6, с. 1415—

1418. — 2. Князев Д. А., Мясоедов Н. Ф., Бочкарев А. В., Мырзалиева С. К. Связь между изотопными эффектами протий-дейтерий и протий-тритий для многоатомных молекул. — Журн. физ. химии, 1984, т. 58, № 9, с. 2260-2264. — 3. Князев Д. А., Мясоедов Н. Ф., Демин С. В., Бочкарев А. В. Связь между равновесными изотопными эффектами протий-дейтерий и протий-тритий для трехатомных молекул. Там же, с. 2265—2267. 4. Фихтенгольц Г. М. Курс дифференциального и интегрального исчисления, т. II. М.: Наука, 1969.

*Статья поступила 15 мая 1993 г.*

#### SUMMARY

Theoretical analysis of the dependence of ratio  $\gamma = \ln \beta_{TH} / \ln \beta_{DH}$  on geometry and force field of the molecule has been carried out with the use of exact representation of reduced partition function ratio developed before. It has been found that value of  $\gamma$  depends mainly upon two parameters — type of bond (force constant) and the number of hydrogen atoms being substituted by isotope. The general formula for  $\gamma$  as a function of molecular parameters has been derived. Numerical calculations are presented for molecule  $H_2$ .