

УДК 621.039

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИНОМИАЛЬНОЙ АППРОКСИМАЦИИ ИЗОТОПНЫХ ЭФФЕКТОВ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ОЦЕНКА ЕЕ ТОЧНОСТИ

Л. В. ГЛАДУН, Д. А. КНЯЗЕВ, А. В. БОЧКАРЕВ  
(Кафедра неорганической и аналитической химии)

Комплексные соединения биогенных элементов, в частности, многообразные ферменты, играют важную роль в жизнедеятельности животных и растительных организмов. В настоящее время меченные стабильными изотопами комплексные соединения находят все более широкое применение в сельскохозяйственных исследованиях. Особое внимание уделяется изучению термодинамических и кинетических изотопных эффектов. Применение координационных соединений обуславливает необходимость теоретического прогноза и интерпретации их изотопных эффектов.

Настоящая работа посвящена изучению свойств известного способа аппроксимации приведенных отношений статистических сумм изотопных форм ( $\beta$ -фактора) [1] применительно к многоатомным соединениям координационной природы и оценке его точности в целях установления возможности интерпретации изотопных эффектов.

Количественный анализ изотопных эффектов координационных соединений сложнее, чем простых неорганических соединений, что связано с ростом числа колебательных степеней свободы. Кроме того, значения изотопных эффектов и структура вкладов в полный эффект по частотам зависят также не только от низкочастотных колебаний остова комплексного соединения, но и от колебаний лигандов, которые имеют высокие частоты, и как видно из уравнения (1), могут вносить заметный вклад в изотопный эффект:

$$\ln \beta = \sum_{i=1}^N d_i \ln \left[ \frac{\text{sh} \frac{U_i}{2}}{U_i} \left/ \frac{\text{sh} \frac{U'_i}{2}}{U'_i} \right. \right]. \quad (1)$$

Здесь  $U_i = \frac{hc}{kT} \nu_i$  — приведенная частота;

$h$  — постоянная Планка;  $k$  — постоянная Больцмана;  $c$  — скорость света;  $T$  — абсолютная температура;  $\nu_i$  — волновое число  $i$ -го колебания;  $N$  — число колебательных степеней свободы.

Известно несколько приближений для расчета  $\ln \beta$  как в терминах приведенных частот, так и в терминах внутримолекулярного силового поля. Одним из наиболее удачных является представление [1], имеющее вид

$$\ln \beta = \sum_{k=1}^m a(m, k, U_{max}) \sum_{i=1}^N \delta \left( \frac{U'_i}{U_{max}} \right)^{2k}, \quad (2)$$

$$\delta \left( \frac{U'_i}{U_{max}} \right)^{2k} = \frac{U_i^{2k} - (U'_i)^{2k}}{U_{max}^{2k}}.$$

Здесь  $a(m, k, U_{max})$  — коэффициенты аппроксимации;  $U_{max}$  — наибольшая из приведенных частот соединения.

Выражение (2) существенно упрощается, если в соответствии с [2] заменить симметри-

Явный вид выражений (3) для степеней полинома  $m = 1 + 4$ 

Степень полинома $m$	$\ln \beta$
1	$b_1 \Delta \sigma_1$
2	$(b_1 + 2b_2 \sigma_1) \Delta \sigma_1 - 2b_2 \Delta \sigma_2 + b_2 \Delta \sigma_1^2$
3	$(b_1 + 2b_2 \sigma_1 + 3b_3 \sigma_1^2 - 3b_3 \sigma_2) \Delta \sigma_1 + (-2b_2 - 3b_3 \sigma_1) \Delta \sigma_2 + 3b_3 \Delta \sigma_3 + (b_2 + 3b_3 \sigma_1) \Delta \sigma_1^2 + b_3 \Delta \sigma_1^3 - 3b_3 \Delta \sigma_1 \Delta \sigma_2$
4	$(b_1 + 2b_2 \sigma_1 + 3b_3 \sigma_1^2 - 3b_3 \sigma_2 + 4b_4 \sigma_1^3 - 8b_4 \sigma_1 \sigma_2 + 4b_4 \sigma_3) \Delta \sigma_1 + (-2b_2 - 3b_3 \sigma_1 - 4b_4 \sigma_1^2 + 4b_4 \sigma_2) \Delta \sigma_2 + (3b_3 + 4b_4 \sigma_1) \Delta \sigma_3 - 4b_4 \Delta \sigma_4 + (b_2 + 3b_3 \sigma_1 + 6b_4 \sigma_1^2 - 4b_4 \sigma_2) \Delta \sigma_1^2 + (-3b_3 - 8b_4 \sigma_1) \Delta \sigma_1 \Delta \sigma_2 + 4b_4 \Delta \sigma_1 \Delta \sigma_3 + 2b_4 \Delta \sigma_2^2 + (b_3 + 4b_4 \sigma_1) \Delta \sigma_1^3 - 4b_4 \Delta \sigma_1^2 \Delta \sigma_2 + b_4 \Delta \sigma_1^4$

ческие многочлены степенными суммами, используя формулы Варинга. В общем виде результирующее выражение имеет форму

$$\ln \beta = \frac{1}{n_j} \sum_{i=1}^m \Phi_i \Delta \sigma_i + \sum_{i,j} \Phi_{ij} \Delta \sigma_i \Delta \sigma_j + \dots \quad (3)$$

Здесь  $n_j$  — число эквивалентных атомов. Для степеней полиномов  $m=1, 2, 3, 4$  получаются выражения, приведенные в табл. 1. Роль коэффициентов аппроксимации при этом играют значения

$$b_i = (\sqrt{\kappa} / U_{max})^{2i} a_i(m, k, U_{max}),$$

где  $\kappa = h/4\pi^2 kT$ . Коэффициенты  $a(m, k, U_{max})$  вычислены и протабулированы в работе [2] для разных степеней полинома и приведенных частот.

Значения  $\sigma_i$  представляют собой коэффициенты характеристического многочлена векового уравнения

$$\lambda^n - \sigma_1 \lambda^{n-1} + \dots + (-1)^k \sigma_k \lambda^{n-k} + \dots + (-1)^n \sigma_n = 0$$

и могут быть выражены через суммы произведений значений  $\sigma_k = \sum_{i_1 < \dots < i_k} \lambda_{i_1} \dots \lambda_{i_k}$

или через суммы главных миноров  $k$ -го порядка матрицы векового уравнения молекулы.

Как было показано в [1], уравнение (3) позволяет вычислять  $\ln \beta$  трехатомных молекул с погрешностью  $\pm 2,5\%$ , что не превышает уровень точности исходного уравнения (1) и приближения (2).

В качестве объектов настоящей работы были выбраны координационные соединения высокой степени симметрии:  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ;  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ ;  $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , которые различаются составом, геометрией, зарядами центрального иона и лигандами. Выбор этих соединений обусловлен наличием инфракрасных спектров изотопных форм, кроме того, известны для них достаточно точные силовые поля [2, 4, 5].

Рассмотрим точность приближения (3), которая достигается при аппроксимации изотопных эффектов комплексных соединений:

а) при замещении атомов лигандов, б) при замещении центрального атома. Точность аппроксимации  $\ln \beta$  уравнением (3) зависит от трех выбираемых параметров — степени полинома  $m$ , числа учитываемых колебательных частот в каждом из блоков и значения  $U$ .

Выбор степени полинома  $m$  определяется требуемой точностью и соображениями простоты вычисления. Вопрос о влиянии степени  $m$  на точность аппроксимации ранее исследован применительно к простым соединениям, у которых значения частот не очень сильно различаются [1, 2]. Погрешности аппроксимации не превышают нескольких процентов.

При изотопном замещении атомов лигандов изотопическое смещение могут испытывать частоты всех блоков векового уравнения, кратность вырождения которых различна. В целом это означает, что  $\ln \beta$  выражается следующим образом:

$$\ln \beta = \sum_k \sum_{i \in k} d_i \ln \beta_i,$$

где  $\sum_{i \in k} d_i \ln \beta_i$  — вклад  $k$ -го блока. Вклад

каждого блока в величину  $\ln \beta$  можно аппроксимировать полиномами различной степени  $m$ . Отметим недостаток разложения (3) по сравнению с исходным выражением (2). Для того, чтобы значения  $\sigma_i$  имели обычный физический смысл, степень полинома должна соответствовать числу частот в рассматриваемом блоке. Однако для соединений, имеющих одновременно низкие и высокие частоты, возможно уменьшение числа учитываемых частот, не испытывающих изотопических смещений. При этом упрощается анализ изотопных эффектов, но неопределенным образом изменяется точность вычисления  $\ln \beta$ .

Точность аппроксимации также зависит от выбора  $U$ . Поскольку коэффициенты аппроксимации  $a(m, k, U_{max})$  незначительно зависят от  $U$ , возможен выбор значения  $U$ , общего для всех блоков, что может существенно упростить последующую интерпретацию  $\ln \beta$ .

Рассмотрим результаты анализа изотопных эффектов атомов углерода и кислорода

Вклады  $\frac{1}{n} d_k \sum_{i \in k} \ln \beta_i$ , найденные по уравнению (1) и (3) для  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ,  $T = 300 \text{ K}$

Вклад в $\ln \beta$	$A_{1g}$	$E_g$	$T_{1g}$	$F_{1u}$	$T_{2g}, T_{2u}$
	частоты*				
	$\nu_{\text{CO}}, \nu_{\text{MC}}$	$\nu_{\text{CO}}, \nu_{\text{MC}}$	$\delta_{\text{MCO}}$	$\nu_{\text{CO}}, \nu_{\text{MC}}, \delta_{\text{MCO}}, \delta_{\text{CMC}}$	$\delta_{\text{MCO}}, \delta_{\text{CMC}}$
$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$					
По уравнению (1)	0,016107	0,030625	0,003749	0,051938	0,014826
По уравнению (2)	0,013828	0,026630	0,003749	0,054023	0,014844
$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$					
По уравнению (1)	0,016310	0,31925	0,001584	0,049944	0,002299
По уравнению (3)	0,014019	0,027824	0,001679	0,052106	0,002302

\* Используются следующие значения частот ( $\text{см}^{-1}$ ):  $A_{1g} - 2118,3; 379,2; E_g - 2026,7; 390,6; T_{1g} - 364,1; F_{1u} - 2000,4; 568,1; 440,5; 97,2; T_2 - 532,1; 89,7; T_{2a} - 510,9; 67,9.$

лиганда  $\text{CO}$  комплексного соединения  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ . Для данной молекулы имеются экспериментально измеренные частоты всех блоков неприводимого представления (табл. 2). Изотопные смещения неизвестны для частот  $\nu_9$  и  $\nu_{13}$ , но в силу малости последних их вкладом в суммарный изотопный эффект можно пренебречь. Поэтому указанные частоты в настоящей работе не учитывались.

Степени полиномов  $m$  для блоков  $A_{1g}, E_g, T_{1g}$  были выбраны равными размерности блоков. Для трижды вырожденного блока  $F_{1u}$  выбрано  $m=3$ , что означает неучет частоты  $\nu_9$ . Для суммы блоков  $T_{2u}$  и  $T_{2g}$  также выбрано  $m=3$ , что соответствует неучету частоты  $\nu_{13}$ .

В табл. 3 представлены результаты вычисления вкладов различных блоков  $\sum_{i \in k} d_i \ln \beta_i$ . Расчет выполнен для широкого интервала  $U$  с тем, чтобы выявить влияние выбора  $U$  для каждого блока.

Основные вклады в  $\ln \beta$  вносят блоки, включающие валентные частоты лиганда  $\text{CO}$  — это блоки  $A_{1g}$ , дважды вырожденный блок  $E_g$  и трижды вырожденный блок  $F_{1u}$ . Их вклады в  $\ln \beta$  приблизительно относятся 1 : 2 : 3. В области точных значений  $U$  для блоков  $A_{1g}$  и  $E_g$  аппроксимируемые вклады заметно занижены. Для блока  $F_{1u}$ , напротив, вклады по сравнению с точными вкладом, вычисленными по (1), несколько завышены. Для блоков, включающих высокую частоту лиганда  $\text{CO}$ , влияние выбора  $U$  на точность аппроксимации оказывается неожиданным — малая погрешность аппроксимации наблюдается до значений  $U$ , существенно отличающихся от максимальной приведенной частоты соединения. Рассмотрение зависимости вкладов различных блоков от  $U$  показывает, что более близкое соответствие точным вкладом наблюдается при  $U=12-15$ . Суммарная погрешность при выборе значения  $U$ , равного максимальной

Таблица 3

Вклады блоков  $d_k \sum_{i \in k} \ln \beta_i$  в зависимости от  $U_{\text{max}}$  для  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ,  $T = 300 \text{ K}$

$U_{\text{max}}$	$A_{1g}$	$E_g$	$T_{1g}$	$T_{1u}$	$T_{2g}; T_{2u}$	$\frac{\Delta \ln \beta}{\ln \beta} \cdot 100 \%$
1	-0,020189	-0,028233	0,003816	0,228239	0,014866	
2	-0,016732	-0,022383	0,003727	0,202211	0,014847	
3	-0,011911	-0,014377	0,003594	0,168801	0,014842	
4	-0,006633	-0,005632	0,003435	0,135462	0,014847	-20,76
5	-0,001582	0,002709	0,003265	0,107350	0,014577	-8,06
6	0,002867	0,010024	0,003093	0,086132	0,014860	0,16
7	0,006568	0,016074	0,002927	0,071366	0,014839	4,60
8	0,009534	0,020888	0,002770	0,061772	0,014787	6,32
9	0,011858	0,024623	0,002625	0,055943	0,014699	1,27
10	0,013614	0,027411	0,002490	0,052689	0,014578	0,44
11	0,014949	0,029485	0,002367	0,051110	0,014426	4,11
12	0,015906	0,030952	0,002254	0,050561	0,014250	2,76
13	0,016593	0,031962	0,002150	0,050611	0,014052	1,53
14	0,017061	0,032612	0,002054	0,050971	0,013837	0,53
15	0,017061	0,032612	0,002054	0,051457	0,013614	0,18

Структура значения  $\ln \beta$  по уравнению (3)

$U$	$\varphi_1 \Delta \sigma_1$	$\varphi_2 \Delta \sigma_2$	$\varphi_3 \Delta \sigma_3$	$\varphi_4 \Delta \sigma_4$	Нелинейный член уравнения	Вклад в $\ln \beta, \Delta \sigma_i$
$\text{Cr}(\text{CO})_6; {}^{52}\text{Cr}/{}^{50}\text{Cr}$						
$m = 4$						
6	-0,009294	0,031064	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-6}$	$-4,1 \cdot 10^{-5}$	
8	0,006521	0,014284	$0,59 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$-5,5 \cdot 10^{-5}$	29,96
10	0,010257	0,010437	$1,06 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$-2,6 \cdot 10^{-5}$	47,14
12	0,010528	0,010235	$8,91 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$-2,7 \cdot 10^{-5}$	48,61
14	0,010292	0,010467	$6,84 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$-2,3 \cdot 10^{-5}$	47,99
$m = 3$						
6	0,019836	0,001847	$0,55 \cdot 10^{-5}$	$-2,8 \cdot 10^{-5}$		91,08
8	0,020129	0,001626	$0,32 \cdot 10^{-5}$		$-2,5 \cdot 10^{-5}$	92,50
10	0,020193	0,001363	$0,19 \cdot 10^{-5}$		$-1,9 \cdot 10^{-5}$	93,67
12	0,020048	0,001118	$0,12 \cdot 10^{-5}$		$-1,7 \cdot 10^{-5}$	94,71
14	0,019723	0,000912	$0,07 \cdot 10^{-5}$		$-1,4 \cdot 10^{-5}$	95,58
$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}; {}^{68}\text{Zn}/{}^{64}\text{Zn}$						
$m = 4$						
2	-0,000917	0,059720	-0,051281	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$-3,5 \cdot 10^{-6}$	
4	-0,022420	0,030326	$-9,55 \cdot 10^{-4}$	$7,6 \cdot 10^{-6}$	$-3,5 \cdot 10^{-6}$	
6	-0,005115	0,012515	$-1,3 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$-3,5 \cdot 10^{-6}$	
8	0,001453	0,005749	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$-3,2 \cdot 10^{-6}$	19,72
10	0,003204	0,003925	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$-2,9 \cdot 10^{-6}$	43,81
$m = 3$						
2	0,007017	0,000368	$5 \cdot 10^{-6}$		$-3,7 \cdot 10^{-6}$	94,91
4	0,007026	0,000362	$3 \cdot 10^{-6}$		$-3,6 \cdot 10^{-6}$	95,06
6	0,007037	0,000328	$2 \cdot 10^{-6}$		$-3,1 \cdot 10^{-6}$	95,52
8	0,007003	0,000279	$1 \cdot 10^{-6}$		$-2,6 \cdot 10^{-6}$	96,16
10	0,006403	0,000229	$7 \cdot 10^{-7}$		$-2,1 \cdot 10^{-6}$	89,78
$[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6]^{2+}; {}^{26}\text{Mg}/{}^{24}\text{Mg}$						
$m = 4$						
2	0,018365	0,002526	0,000527	$8 \cdot 10^{-7}$	$-1,1 \cdot 10^{-4}$	87,69
4	0,018383	0,002476	0,000541	$5 \cdot 10^{-7}$	$-7,9 \cdot 10^{-5}$	87,90
6	0,018385	0,002458	0,000461	$2 \cdot 10^{-7}$	$-5,3 \cdot 10^{-5}$	88,01
8	0,018461	0,002364	0,000345	$-1 \cdot 10^{-7}$	$-3,8 \cdot 10^{-5}$	88,50
10	0,018517	0,002176	0,000242	$0,5 \cdot 10^{-7}$	$-3,0 \cdot 10^{-5}$	89,16

приведенной частоте каждого из блоков, составляет 3,5—4,0 %.

Погрешность расчета возрастает, если вместо точных значений каждого из блоков используется общее значение  $U$ , равное 9 или 10 ( $\frac{\Delta \ln \beta}{\ln \beta}$  при  $U = 9$  составляет 6,32 %, при  $U = 10$  — 5,44 % для замещения  ${}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$ ). Достижимая точность аппроксимации  $\ln \beta$  недостаточна для целей как интерпретации, так и приближенного расчета. Поэтому исследование при других выборах  $m$  и искусственном уменьшении числа частот в блоках при рассмотрении эффектов атомов лигандов не проводилось.

Применение приближения (3) для аппроксимации изотопных эффектов центральных атомов комплексных соединений  $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ;  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ ;  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  существенно упрощается, так как от массы центральных атомов зависит частота только одного блока — блок  $F_2$  для  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ , блок  $F_{1u}$  для  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  и  $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ .

В этом случае при использовании полиномов степени  $m=4$ , отвечающей размерности блоков для  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  и  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$  достигается вполне удовлетворительная точность. Относительная погрешность расчета

$\ln \beta$ , как показано в табл. 4, мало зависит от выбора  $U$  и колеблется в пределах  $\pm 1$  %. Поскольку частоты колебаний лигандов (валентные частоты CO, NH, CN) не испытывают заметных смещений при изотопном замещении атомов металлов, степень аппроксимирующего полинома может быть снижена до  $m=3$  путем отказа от учета названных частот. При этом погрешность не возрастает сколько-нибудь существенно и по-прежнему мало зависит от  $U$  (табл. 3). Что же касается частоты, отвечающей деформационному колебанию углов  $\text{CrCO}$ ,  $\text{MgNH}$ ,  $\text{ZnCN}$ , то ее неучет (что соответствовало бы переходу к модели простого октаэдра) и соответствующее уменьшение степени аппроксимирующего полинома до  $m=2$  физически необоснованы, так как эти частоты заметно смещаются при изотопном замещении центрального атома их исключение сильно искажает значение  $\ln \beta$ . Однако точность воспроизведения редуцированного значения  $\ln \beta$  полиномом с  $m=2$  сохраняется. Наконец, следует отметить, что точность рассматриваемого приближения (3) может заметно отличаться от точности приближения (2), так как оно получается в результате отбрасывания членов высших порядков малости.

При переходе к координационным соединениям с многоатомными лигандами увеличивается размер блока неприводимого представления и аппроксимация центрального изотопного эффекта с учетом всех частот блока требует применения полиномов более высоких степеней, что связано с большей вычислительной сложностью задачи. Поэтому при расчете изотопного эффекта  $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$  частоты валентных колебаний групп N—H не были рассмотрены.

Таким образом, приближение (3), несмотря на неудовлетворительное описание изотопных эффектов лигандов, обеспечивает вполне приемлемую точность аппроксимации центрального изотопного эффекта.

Рассмотрев вопрос о точности приближения (3), остановимся на интерпретации сего помощью изотопных эффектов. Следует отметить, что понятие интерпретации может применяться в двух значениях. Во-первых, значения  $\ln \beta$  могут служить источником информации для получения характеристик силового поля или для выявления неизвестных особенностей структуры. Эта задача является сложной и требует специального рассмотрения. Во-вторых, существует задача отнесения наблюдаемых значений  $\ln \beta$  к тем или иным координатам молекулы, которые возмущаются или не возмущаются при изотопном замещении различных атомов. Иными словами, при изотопном замещении одного из атомов комплексного соединения или молекулы возмущение сильно сказывается на одних частотах и сопряженных с ними колебательных координатах и гораздо меньше на других частотах и соответствующих им колебательных координатах.

Интерпретация изотопных эффектов в этом смысле означает, что значение  $\ln \beta$  является функцией значений  $\Delta\sigma_i$ , которые можно рассматривать в качестве меры протяженности изотопных возмущений.

Остановимся на причинах различия  $\Delta\sigma_1$ ,  $\Delta\sigma_2$  и  $\Delta\sigma_4$ . Значение  $\Delta\sigma_1$  равно сумме  $\sum_{i,j} F_{ij} \Delta\sigma_{ij}$  и включает только кинемати-

ческие коэффициенты и силовые постоянные, относящиеся к связям и углам атомов, непосредственно связанным с изотопнозамещаемым атомом. Таким образом,  $\Delta\sigma_1$  отра-

жает вклад колебательных координат изотопнозамещаемого атома и наиболее близких к ним, то есть узко локализованного фрагмента молекулы,сосредоточенного около замещаемого атома.

Значение  $\Delta\sigma_2$  и  $\Delta\sigma_4$  представим в виде сумм главных миноров матриц  $G$  и  $F$  порядков соответственно 2 и  $i$ . Чем больше  $i$ , тем сильнее  $\Delta\sigma_i$  отражают делокализацию изотопного эффекта, поскольку с увеличением  $i$  вклад удаленных колебательных координат в  $\Delta\sigma_i$  возрастает.

Интерпретация  $\ln \beta$  может считаться однозначной и достоверной, если относительные вклады  $\varphi_i \Delta\sigma_i$  уравнения (3) зависят не от параметров аппроксимации — степеней полинома и числа включаемых в каждом из блоков неприводимого представления частот, а только от природы молекулы.

Рассмотрим с этих позиций данные табл. 4. Вклады  $\varphi_2 \Delta\sigma_2$  и  $\varphi_4 \Delta\sigma_4$  настолько малы, что роль входящих в  $\Delta\sigma_2$  и  $\Delta\sigma_4$  колебательных координат должна предполагаться несущественной. С другой стороны, при изменении  $m$  от 4 до 3 для  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  и  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$  вклад  $\varphi_1 \Delta\sigma_1$  увеличивается с 48 до 90—95%. Иными словами, «протяженность» изотопного возмущения оказывается функцией  $m$ , выбор которой в обоих рассматриваемых случаях достаточно хорошо обоснован, при этом сохраняется точность аппроксимации  $\ln \beta$ .

Из-за указанной особенности приближения (3) невозможно рассмотрение его как приемлемого инструмента интерпретации изотопных эффектов с оговоренных позиций. Невысокая точность аппроксимации изотопных эффектов атомов лигандов также является негативным качеством приближения (3). В силу свойств полиномиальной аппроксимации это замечание относится не только к приближению (3), но и к другим методам аппроксимации  $\ln \beta$  с помощью ортогональных полиномов.

Таким образом, для интерпретации причин возникновения изотопных эффектов следует отказаться от аппроксимации  $\ln \beta$  ортогональными полиномами и искать другие, более точные и однозначные способы представления значений  $\ln \beta$  в параметрах силовых постоянных и кинематических коэффициентов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Князев Д. А., Бланк Т. Л., Ивлева А. А., Бланк А. Д. Новое приближенное выражение для отношений статистических сумм по состояниям изотопных форм. — Докл. АН СССР, 1977, т. 233 (1), с. 126—128. — 2. Jones L. H., McDowell R. S., Goldblatt M. — Inorganic Chem., 1969, 8, p. 2349—2363. — 3. Nemeth G., Gellai B., Jancso G. —

Application of the minimax approximation to the reduced partition function of isotopic molecules. Hung. Acad. Sci., Budapest. — 4. Plus R. — Spectrochim. Acta, 1976, 32 A, p. 263—268. — 5. Tevault D., Nakamoto K. — Inorganic Chem., 1975, 14 (10), p. 2371—2373.

Статья поступила 22 июня 1984 г.

## SUMMARY

The polynomial expansion has been used for the reduced partition function ( $\beta$ -factor) of complex compounds  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ,  $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ ,  $\text{Mg}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ .

Accuracy of the method and possibility of applying it for interpretation of isotopic effects has been studied.

The polynomial expansion has been found to approximate exactly the isotopic effects of central atoms of complex compounds; however it cannot be used for approximation of isotopic effects of atoms of ligands.