

Міністерство освіти і науки України
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна
Фізичний факультет
Кафедра теоретичної фізики імені академіка І. М. Ліфшиця

«Допущено до захисту»
Зав. кафедри теоретичної фізики
імені академіка І. М. Ліфшиця
доц. Рашба Г. І. _____
_____ 2025 р.

Оцінка «_____»
Голова ЕК проф. Шевченко С.І.
_____ 2025 р.

ФИЛИПОВА Дарія Кайтанівна

**Проявлення ізотопічного ефекту в структурних
дослідженнях молекулярних кристалів**

Кваліфікаційна робота на здобуття освітньо-
кваліфікаційного рівня «Магістр» за спеціальністю 104 –
«Фізика та астрономія»
Освітньо-професійна програма «фізика»

Науковий керівник - доцент кафедри теоретичної фізики
імені академіка І. М. Ліфшиця, кандидат фізико-
математичних наук
Наталія АКСЬОНОВА

Науковий консультант – м.н.с. ФТІНТ, PhD (104 фізика і
астрономія)

Діана ГУРОВА

Харків 2025

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ	3
ABSTRACT	4
ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ІЗОТОПІЧНОГО ЕФЕКТУ	8
1.1. Поняття ізотопів і ізотопічного ефекту	8
1.2. Механізми прояву ізотопічного ефекту в молекулах	12
1.3. Взаємозв'язок маси ізотопів з коливальними частотами	16
1.4. Квантово-механічне обґрунтування ізотопічного ефекту	21
РОЗДІЛ 2. СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ МОЛЕКУЛЯРНИХ КРИСТАЛІВ	26
2.1. Будова молекулярних кристалів	26
2.2. Методи структурного аналізу (рентгеноструктурний, нейтронографія)	31
2.3. Вплив ізотопічної заміни на параметри кристалічної решітки	35
2.4. Приклади ізотопічних змін у конкретних кристалічних системах....	39
РОЗДІЛ 3. ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ І ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ	45
3.1. Застосування ізотопів у дослідженнях водневих зв'язків	45
3.2. Виявлення ізотопічного ефекту при охолодженні кристалів	48
ВИСНОВКИ	53
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	55

АНОТАЦІЯ

У дипломній роботі розглянуто механізми прояву ізотопічного ефекту в структурних дослідженнях молекулярних кристалів. Аналіз охоплює вплив ізотопної заміни на коливальні частоти, параметри кристалічної решітки та симетрію водневих зв'язків. Вивчено можливості рентгеноструктурного аналізу, нейтронографії та спектроскопічних методів у виявленні ізотопно зумовлених структурних змін. Увагу зосереджено на фізичних закономірностях, що пов'язують масу атомів з енергетичними станами та стабільністю кристалічних систем. Розглянуто також приклади прояву ізотопічного ефекту в астрофізичних спостереженнях та структурних дослідженнях реальних молекулярних кристалів, що дозволяє встановити зв'язок між мікроскопічними параметрами та макроскопічними характеристиками речовини.

Ключові слова: ізотопи, ізотопічний ефект, молекулярні кристали, спектроскопія, рентгеноструктурний аналіз, нейтронографія, водневі зв'язки, коливальні модуси, астрофізика, структурна фізика

ABSTRACT

This thesis explores the mechanisms of isotope effect manifestation in structural studies of molecular crystals. It analyzes how isotopic substitution influences vibrational frequencies, crystal lattice parameters, and the symmetry of hydrogen bonds. The work investigates the application of X-ray diffraction, neutron scattering, and spectroscopic methods in detecting isotope-induced structural differences. Special attention is given to the physical correlations between atomic mass, vibrational states, and the stability of crystalline systems. The thesis also presents examples of isotope effects observed in astrophysical spectra and real molecular crystals, highlighting the connection between microscopic structural features and macroscopic material properties.

Keywords: *isotopes, isotope effect, molecular crystals, spectroscopy, X-ray diffraction, neutron scattering, hydrogen bonding, vibrational modes, astrophysics, structural physics*

ВСТУП

Актуальність теми:

У сучасній науковій парадигмі дослідження ізотопічного ефекту є невід'ємною складовою поглибленого розуміння структури речовини на мікроскопічному рівні. Особливий інтерес до цього явища зумовлений як фундаментальними аспектами фізики, що стосуються взаємодії атомів та молекул у конденсованих середовищах, так і прикладними задачами, пов'язаними з моделюванням структур у молекулярній кристалографії.

Ізотопічний ефект проявляється у змінах фізичних і хімічних властивостей речовин при заміні атомів одного ізотопу на інший, що не змінює електронну конфігурацію, але істотно впливає на масу, а отже — на коливальні характеристики атомів у молекулі та в кристалічній решітці. У молекулярних кристалах, де внутрішньомолекулярні та міжмолекулярні взаємодії визначають геометрію й енергетичну стабільність, навіть незначні варіації мас можуть спричиняти відчутні структурні зміни, що виявляються в дифракційних експериментах та спектроскопічних спостереженнях.

З погляду фізики конденсованого стану, вивчення ізотопічного ефекту дозволяє простежити вплив ядерної маси на квантові характеристики речовин, зокрема на нульову енергію коливань і теплові коливальні зсуви. Це дає змогу виявити тонкі структурні відмінності між ізотопними модифікаціями тієї самої молекули в різних кристалічних середовищах. Зміна частоти коливань, спричинена ізотопною заміною, зумовлює зсуви піків у спектрах інфрачервоної та раманівської спектроскопії, що дозволяє деталізовано аналізувати внутрішньомолекулярні зв'язки, міжмолекулярні взаємодії, а також механізми перенесення енергії в кристалі. Особливо помітно це у випадках легких елементів, таких як водень, де перехід до дейтерієвої форми змінює масу майже вдвічі, що позначається не лише на спектральних характеристиках, а й на геометричних параметрах структури.

У межах астрономічних досліджень ізотопічний ефект має принципове значення для аналізу хімічного складу міжзоряного середовища, планетних атмосфер і метеоритної речовини. Спостереження спектрів далеких космічних

об'єктів здійснюється за допомогою високочутливої спектроскопії, яка дозволяє ідентифікувати наявність ізотопних форм різних сполук. Відмінності у розподілі ізотопів дають змогу реконструювати процеси нуклеосинтезу в зорях, визначати джерела походження газопилових хмар, а також простежити термодинамічні умови формування небесних тіл. Ізотопічні співвідношення, зафіксовані у спектрах молекул, зокрема CO, HCN, H₂O, є свідченням еволюційних етапів зоряних систем, що дозволяє встановити часову шкалу астрономічних подій та уточнювати моделі формування галактик і планетних систем. Оскільки ізотопічний ефект проявляється через зміщення спектральних ліній, це також дозволяє враховувати його при визначенні червоного зсуву і корекції астрономічних вимірювань.

Поєднання фізичних і астрономічних аспектів дослідження ізотопічного ефекту створює методологічну основу для міждисциплінарних досліджень, які охоплюють як фундаментальні принципи квантової механіки, так і прикладні аспекти вивчення матеріалів та процесів у космосі. Застосування структурного аналізу молекулярних кристалів із різним ізотопним складом слугує інструментом для виявлення внутрішніх динамічних процесів і кореляцій у кристалічних системах, які важко ідентифікувати іншими методами. У зв'язку з цим формування нових експериментальних і обчислювальних підходів до аналізу ізотопічного ефекту має велике значення для розширення знань про властивості речовини як на Землі, так і за її межами.

Об'єкт дослідження: ізотопічний ефект у молекулярних кристалах.

Предмет дослідження: прояви ізотопічного ефекту в структурних характеристиках молекулярних кристалів і їх спектроскопічних параметрах.

Мета дослідження: виявити специфіку впливу ізотопічного ефекту на структуру та властивості молекулярних кристалів з фізичної й астрономічної точок зору.

Завдання дослідження:

1. Проаналізувати фізичну природу ізотопічного ефекту в молекулярних структурах.
2. Вивчити вплив маси ізотопів на коливальні характеристики молекул у кристалі.

3. Дослідити зміни параметрів кристалічної решітки при ізотопній заміні.
4. Проаналізувати структурні зміни молекулярних кристалів за спектроскопічними даними.
5. Оцінити прояви ізотопічного ефекту в астрономічних спостереженнях спектрів речовини.
6. Визначити методологічні підходи до виявлення ізотопічного ефекту в міждисциплінарних дослідженнях.

Структура роботи: робота складається з трьох розділів, одинадцяти підрозділів, висновків та списку використаних джерел. Загальний обсяг роботи – 61 сторінка.

РОЗДІЛ 1. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ІЗОТОПІЧНОГО ЕФЕКТУ

1.1. Поняття ізотопів і ізотопічного ефекту

Ізотопи є формами одного й того самого хімічного елемента, які мають однакову кількість протонів у ядрі, але різну кількість нейтронів. Така різниця у нейтронному складі не впливає на електронну конфігурацію, а отже — на хімічні властивості елемента, проте істотно змінює його масу. Саме ця зміна маси, збереження електронної структури та відносна сталість хімічної поведінки створює передумови для вивчення явища, що отримало назву ізотопічного ефекту [2]. З фізичної точки зору ізотопічний ефект полягає у зміні енергетичних, структурних, спектральних або інших властивостей атомів, молекул, речовин чи фізичних систем, спричиненій заміною атома одного ізотопу на інший у межах тієї самої хімічної сполуки або кристалу. Масова відмінність між ізотопами впливає на частоти коливань, швидкість хімічних реакцій, довжини зв'язків у молекулі, теплові властивості речовини, стабільність ізомерних форм та інші параметри.

У молекулярній фізиці зміна маси одного або кількох атомів у структурі спричиняє зсуви в коливальних спектрах, зміну моментів інерції, трансформацію енергетичних рівнів і зміну характеристик тунельного ефекту. На квантовому рівні це пов'язано з тим, що енергія коливань молекул пропорційна оберненому квадратному кореню з маси коливальних компонентів. Таким чином, навіть незначна зміна маси може змінити розподіл енергії між коливальними та оберतालними рівнями [41].

Найбільш помітно це проявляється для легких елементів, таких як водень і його ізотопи дейтерій і тритій, оскільки відносна зміна маси тут найбільша. Для водню перехід до дейтерію означає подвоєння маси, що призводить до помітного зниження частоти коливань і зсуву спектральних ліній, які можуть бути зафіксовані методами інфрачервоної та раманівської спектроскопії [13]. Внаслідок цього з'являється можливість не лише ідентифікувати наявність ізотопів у речовині, але й точно визначати їх

просторове розташування в молекулі, вплив на структурні параметри та характер внутрішньомолекулярних зв'язків.

Таблиця 1.1.

Поняття ізотопів і ізотопічного ефекту [29]

Поняття	Визначення	Приклади / Контекст застосування
Ізотопи	Атоми одного хімічного елемента з однаковим числом протонів, але різною кількістю нейтронів	^1H , ^2H (дейтерій), ^3H (третій); ^{12}C , ^{13}C
Ізотопічна маса	Сумарна маса протонів і нейтронів у ядрі атома	$^1\text{H} \approx 1.0078$ а.о.м., $^2\text{H} \approx 2.0141$ а.о.м.
Ізотопічний ефект	Явище зміни фізичних чи хімічних властивостей речовини внаслідок заміни атомів на їхні ізотопи	Зсув спектральних ліній, зміна довжини зв'язків, фазові переходи
Механізм прояву	Відмінність у масі ізотопів впливає на частоти коливань, енергії нульових коливань та тунелювання	Спектроскопія, рентгеноструктурний аналіз, нейтронографія
Астрономічне значення	Вивчення ізотопних співвідношень у метеоритах, зоряному пилю, крижаних тілах	Визначення еволюції зоряних систем, термічної історії об'єктів
Фізичне значення	Аналіз стабільності фаз, динаміки кристалічної решітки, міжатомної взаємодії	Розрахунки спектрів, фазових діаграм, ефективних мас частинок

У молекулярних кристалах ізотопічний ефект часто проявляється у зміні параметрів кристалічної решітки, розподілу електронної густини, характеру водневих або інших слабких зв'язків, особливо у випадках, коли кристал містить легкі атоми, які беруть участь у гідрогенних взаємодіях. Наприклад, заміна атомів водню на дейтерій у структурах, де водневий зв'язок відіграє стабілізаційну роль, може змінити не лише довжину та енергію самого зв'язку, а й викликати структурні зрушення в усьому кристалічному каркасі.

У ряді випадків така заміна веде до появи нових фазових модифікацій або змінення симетрії решітки [24]. Це надає ізотопічному ефекту статус діагностичного інструменту в структурній хімії та кристалографії. Крім того, ізотопічні відмінності в структурі молекулярних кристалів мають прямий вплив на теплопровідність, коефіцієнти теплового розширення, температуру плавлення, модулі пружності, що дозволяє використовувати ізотопні модифікації в матеріалознавстві для створення функціональних матеріалів із наперед заданими характеристиками.

З фізичної точки зору, явище ізотопічного ефекту є прямим наслідком принципів квантової механіки, зокрема дискретності енергетичних рівнів коливального та обертального руху. Цей ефект також дозволяє емпірично перевіряти точність квантово-механічних моделей, які описують поведінку складних систем, а також визначати потенційні функції міжатомної взаємодії. Ізотопічні зсуви у спектрах можуть бути використані для побудови точних моделей внутрішньомолекулярної динаміки, аналізу механізмів хімічних реакцій, прогнозування стабільності певних молекулярних форм. У твердих тілах ізотопічна маса атомів впливає на фононний спектр кристалу, що, в свою чергу, змінює теплові та акустичні властивості матеріалу. Ізотопна чистота кристалів застосовується у фізиці напівпровідників і квантовій електроніці для зменшення розсіювання фононів, покращення когерентності квантових станів і збільшення тривалості життя збуджених рівнів. У таких застосуваннях особливу роль відіграє можливість ізотопної інженерії, що передбачає контрольоване введення або вилучення певних ізотопів для оптимізації властивостей матеріалу на атомному рівні [16].

З астрономічної точки зору ізотопічний ефект є основою для численних методів вивчення складу, структури та еволюції космічних об'єктів. У спектрах зоряних і міжзоряних середовищ, атмосфер планет, комет і метеоритів виявлення ізотопічних зсувів дозволяє ідентифікувати наявність конкретних ізотопних форм молекул [11]. Відносна кількість ізотопів, зокрема таких пар, як $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$, $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$, $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$, $^1\text{H}/^2\text{H}$, є індикатором астрофізичних процесів, які відбувалися в об'єктах на різних етапах їх еволюції. Наприклад, співвідношення ізотопів кисню у метеоритах використовується для

реконструкції термодинамічних умов у протопланетному диску Сонячної системи. Аналогічно, вивчення ізотопного складу атмосфери Марса або Титана дозволяє отримати дані про фотохімічні реакції, дегазацію поверхні, вплив космічного випромінювання та інші фактори, які формують планетарне середовище [35]. Ізотопічний ефект також лежить в основі вивчення зоряного нуклеосинтезу, оскільки процеси горіння водню, гелію, вуглецю або інших елементів у надрах зір супроводжуються утворенням ізотопів, які потім розсіюються міжзоряним простором і накопичуються в молодих зоряних системах.

Застосування ізотопічного аналізу в астрономії також охоплює дослідження екзопланет, зокрема характеристику їх атмосферного складу. Ізотопічні зсуви в спектрах дозволяють виявити присутність водяної пари, вуглекислого газу, аміаку, метану, водню та його ізотопів у атмосфері планет, що обертаються навколо інших зір. Це відкриває перспективу для оцінки потенційної життєпридатності таких тіл, а також для дослідження хімічної еволюції речовини у Всесвіті. У рамках спостережень за допомогою телескопів високої роздільної здатності, таких як ALMA чи JWST, детектування ізотопічних форм молекул дає змогу уточнювати моделі хімічної динаміки в протозоряних хмарах, слідкувати за обертанням та турбулентністю газових потоків, визначати ізотопний склад комет, що надходять до внутрішньої частини Сонячної системи. Ці дані корелюють із результатами лабораторного моделювання умов міжзоряного середовища, що ґрунтуються на вивченні ізотопічного ефекту в низькотемпературних умовах у молекулярних кристалах.

У контексті сучасної астрофізики прояви ізотопічного ефекту стають індикаторами космохімічної спадковості [19]. Наприклад, збереження ізотопного сліду в зернах силікатів або оксидів, знайдених у метеоритах, дозволяє простежити походження цієї речовини до наднових чи червоних гігантів. Відхилення в ізотопному складі від середньосонячного значення вказує на специфіку ядерних процесів у джерелі. Таким чином, вивчення ізотопічного ефекту має функцію хронологічного і структурного маркера в астрофізичному контексті [34]. У результаті, аналіз ізотопічних ефектів у лабораторних умовах на Землі та паралельне спостереження їхніх проявів у

космосі сприяє уніфікації фізичних моделей, що описують будову матерії на різних масштабах — від субатомного до космічного.

1.2. Механізми прояву ізотопічного ефекту в молекулах

Ізотопічний ефект, що спостерігається в молекулах, зумовлений зміною маси атомів без зміни електронної конфігурації, що призводить до змін у коливальних, обертальних та електронних характеристиках молекул. Механізми прояву цього ефекту ґрунтуються на фундаментальних принципах квантової механіки, згідно з якими енергетичні рівні коливань і обертань залежать не лише від потенціальної енергії взаємодії атомів у молекулі, але й від їхніх мас.

Основний прояв ізотопічного ефекту полягає в тому, що ізотопи одного й того самого елемента мають різні маси, і це безпосередньо змінює частоти нормальних коливань, зокрема коливання зв'язків, у яких бере участь замінений атом. Коли в молекулі один атом замінюється його ізотопом, змінюється *reduced mass* — приведена маса для даного коливального модусу, і, як наслідок, змінюється енергія квантових рівнів [38].

Частоти коливань у молекулі, згідно з гармонічним наближенням, залежать від квадратного кореня з відношення сили зв'язку до приведеної маси. Тому зі зростанням маси зменшується частота коливань, що спостерігається як зсув спектральних ліній у бік нижчих енергій. Ці зсуви відомі як первинний ізотопічний ефект і фіксуються методами інфрачервоної та раманівської спектроскопії [8]. У випадку вторинного ізотопічного ефекту заміна атома впливає на коливальні характеристики сусідніх зв'язків, які не містять ізотоп, але зазнають змін через колективну динаміку молекули.



Рисунок 1.2. Механізми прояву ізотопічного ефекту в молекулах [1]

Коливальна структура молекули визначається потенціальною енергією та масами атомів, що входять до складу молекули. Заміна одного з атомів на його ізотоп не змінює профіль потенціальної енергії, але змінює кінетичну частину гамільтоніана системи, що й спричиняє зміну енергетичних рівнів. Водночас, структура електронної оболонки залишається практично незмінною, тому енергетичні зсуви пов'язані саме з ядерною масою. Це дозволяє ізолювати вплив маси на поведінку молекули без суперпозиції електронних ефектів [2]. Такий підхід широко застосовується в дослідженнях механізмів хімічних реакцій, де аналіз ізотопного ефекту дозволяє визначити, які зв'язки розриваються або формуються в перехідному стані. Якщо в перехідному стані реакції присутній атом, що замінюється ізотопом, швидкість реакції змінюється, і цей ефект отримав назву кінетичного ізотопічного ефекту. Його чисельне значення дозволяє зробити висновки щодо хімічної динаміки та енергетичних бар'єрів реакцій. Таким чином, ізотопічна заміна стає інструментом для експериментального дослідження реакційних механізмів на молекулярному рівні.

Крім впливу на коливальні модуси, ізотопічна заміна впливає на обертальні рівні молекули, оскільки момент інерції прямо залежить від маси та розподілу атомів у просторі. У діатомічних та поліатомічних молекулах момент інерції змінюється з ізотопною підстановкою, що викликає зсув обертальних спектрів [26].

Для лінійних і симетричних топів зміни моментів інерції можуть бути кількісно проаналізовані, що дозволяє використовувати ізотопи для структурної ідентифікації та уточнення геометричних параметрів молекули. Цей підхід застосовується у високоточної мікрохвильовій спектроскопії, яка дозволяє реконструювати структуру молекули на основі експериментальних спектрів її ізотопічних варіантів [33]. Важливим аспектом є той факт, що ізотопічна підстановка не потребує зовнішнього втручання в електронну оболонку, що дозволяє отримати чистий масовий ефект. Модифікація частот коливань і обертань у молекулі під дією ізотопної заміни створює можливості для моделювання термодинамічних властивостей молекулярних систем, зокрема теплоємності, ентальпії, ентропії, рівноважних констант.

У багатьох випадках ізотопічна заміна впливає на механізми внутрішньомолекулярної передачі енергії, оскільки зміна маси змінює резонансні умови між коливальними модусами. Наприклад, в молекулі з кількома зв'язками зміна одного атома на його ізотоп може призвести до декогеренції між модусами, що змінює енергетичний ландшафт системи. Цей ефект використовується в дослідженнях енергетичних перенесень, коливальної релаксації, флуктуаційної динаміки та тунельних переходів. У водневих зв'язках ізотопічна заміна відіграє вирішальну роль у стабілізації або дестабілізації структур, оскільки водень має найбільший відносний ізотопічний ефект. Замінюючи водень на дейтерій, можна спостерігати значні зміни у довжині зв'язку, силі взаємодії та спектральній поведінці молекули. Такі ефекти застосовуються для дослідження структури білків, нуклеїнових кислот, водневих кластерів та біологічно активних молекул [35].

У фізичному контексті ізотопічний ефект в молекулах також пов'язаний із впливом на фононні модуси в твердому тілі. У кристалічних структурах, які складаються з молекул, вібраційні модуси колективно утворюють фононний

спектр, що визначає теплові властивості речовини. Ізотопна заміна в окремих молекулах змінює локальні фононні модуси, які взаємодіють з колективними коливаннями решітки, що веде до зміни теплопровідності, теплового розширення, температури плавлення та інших макроскопічних характеристик. Особливо це актуально для низькотемпературної фізики, де нульова енергія коливань суттєво залежить від маси атомів [12].

У матеріалах, створених для квантових технологій, ізотопна чистота або навпаки, контрольоване введення ізотопів, дозволяє керувати життєвим часом когерентних станів, зменшити теплові втрати або оптимізувати фононне середовище. Вивчення механізмів прояву ізотопічного ефекту на таких масштабах передбачає поєднання експериментальних методів і обчислювального моделювання, зокрема молекулярної динаміки, квантової хімії, теорії функціонала густини [32].

З астрономічної точки зору, механізми ізотопічного ефекту в молекулах мають прикладне значення в аналізі космічних спектрів. Зсув спектральних ліній, спричинений ізотопною заміною, дозволяє виявляти ізотопічні форми молекул у міжзоряному середовищі. Наприклад, ізотопи вуглецю ^{12}C і ^{13}C утворюють молекули CO з різними масами, які випромінюють на різних частотах [40].

Це дозволяє ідентифікувати ці ізотопи в спектрах, отриманих з радіотелескопів. Аналогічним чином аналізується наявність ^{18}O у воді, ^{15}N в аміаках, ^2H у молекулах водню. Ці дані використовуються для оцінки ізотопного складу газопилових хмар, комет, екзопланет і планетарних атмосфер. Співвідношення ізотопів у молекулах дає змогу робити висновки про джерело речовини, її еволюційний вік, вплив радіації, фотохімічних процесів та температурних умов. Наприклад, виявлення підвищеного вмісту дейтерію в атмосфері Марса свідчить про втрату легкої водневої фракції внаслідок космічного випромінювання [17].

В астроспектроскопії механізми ізотопічного ефекту дозволяють вивчати не лише склад, а й динаміку космічних об'єктів. Коливальні та обертальні лінії, модифіковані ізотопною масою, дозволяють визначити температуру, тиск, щільність середовища, де перебувають ці молекули.

Змінюючи моделі молекулярних спектрів із урахуванням ізотопного складу, можна досягти більшої точності при розрахунках атмосфер екзопланет, характеристик протозоряних дисків, потоків матерії в акреційних системах [4]. У деяких випадках ізотопічний ефект дозволяє розділяти спектри молекул, що мають близькі електронні структури, але відрізняються масою, чим розширюється спектроскопічна база даних і підвищується ефективність інтерпретації сигналів.

1.3. Взаємозв'язок маси ізотопів з коливальними частотами

У молекулярній фізиці маса атомів, що входять до складу молекули, визначає характеристики їхнього коливального руху, який описується в межах гармонічного або ангармонічного наближення. Коливальні модуси молекули зумовлені квантовою природою взаємодій між ядрами атомів та електронною оболонкою, яка створює потенціальне поле, у якому здійснюються ядерні коливання [4].

Відповідно до гармонічної моделі, частота нормального коливання прямо пропорційна квадратному кореню з коефіцієнта жорсткості (силової сталої зв'язку) та обернено пропорційна квадратному кореню з приведеної маси системи, що складається з двох зв'язаних атомів. Приведена маса для двохатомної системи визначається як добуток мас обох атомів, поділений на їхню суму. Таким чином, заміна одного атома на його ізотоп, який має ту саму електронну структуру, але іншу масу, веде до зміни приведеної маси, що, своєю чергою, впливає на частоту коливань [9].

Коли один з атомів у молекулі замінюється ізотопом, який має більшу масу, приведена маса системи збільшується, що веде до зниження частоти коливань. Зменшення частоти є наслідком того, що система з більшою масою має нижчу кінетичну енергію при тій самій потенціальній енергії, відповідно рівні енергій зближуються, а коливальний спектр зміщується в бік менших частот. Такий зсув спостерігається у спектрах поглинання або розсіювання світла, зокрема в інфрачервоному або раманівському спектроскопічному діапазон [37]і. Цей ефект називається ізотопічним зсувом і використовується

для вивчення молекулярної структури, підтвердження природи коливальних модусів, аналізу хімічних зв'язків та ідентифікації ізотопних форм сполук. Для одноатомної заміни, наприклад водню на дейтерій, відносна зміна маси становить 100%, що призводить до суттєвого зниження частоти відповідного коливального модусу, приблизно на 30%. Для важчих елементів, таких як вуглець, кисень або азот, ефект менш виражений, але все ж фіксується у високоточних спектроскопічних дослідженнях [32].

Ізотопічний зсув коливальної частоти

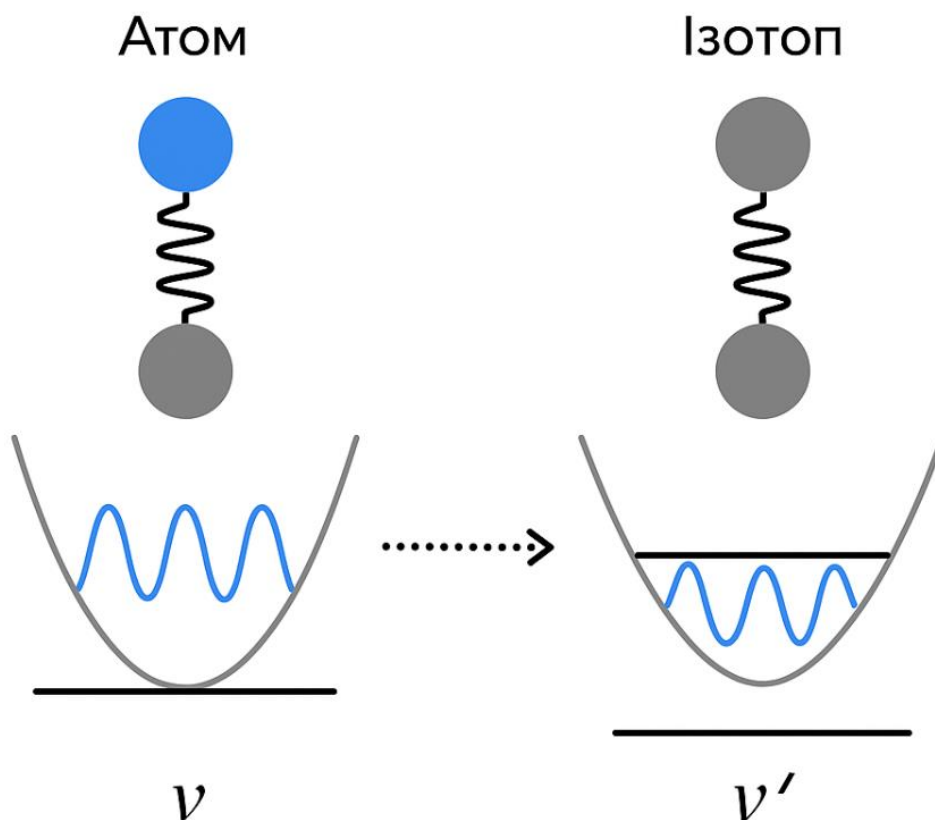


Рисунок 1.3. Ізотопічний зсув коливальної частоти [15]

Зниження коливальних частот внаслідок ізотопної заміни має наслідки не лише на спектральному рівні, але й на термодинамічних і кінетичних характеристиках молекулярних систем. Наприклад, внаслідок зменшення частоти змінюється нульова енергія коливань, яка є енергією найнижчого коливального рівня, доступного навіть при абсолютному нулі температури. Ця

енергія залежить від частоти модусу і тому зменшується при збільшенні маси атома.

В результаті зменшується загальна енергія системи, що може змінювати стабільність певної ізотопної форми молекули. Саме це лежить в основі стабілізації деяких ізотопних ізомерів і пояснює спостережувану термодинамічну перевагу важчих ізотопів у деяких реакціях. Зменшення нульової енергії також впливає на бар'єри хімічних реакцій, оскільки перехідний стан часто має іншу масу приведеної системи. У реакціях, де руйнується або утворюється зв'язок з участю атома, що зазнав ізотопної заміни, зміна коливальної частоти модифікує потенціальну поверхню і змінює швидкість реакції. Цей феномен відомий як кінетичний ізотопічний ефект і широко використовується для вивчення механізмів хімічних реакцій у газовій, рідинній та твердій фазах [21].

Коливальні частоти, які змінюються внаслідок ізотопної заміни, також впливають на обертово-коливальні спектри молекул. Під час обертання молекули змінюється її момент інерції, який залежить від маси та відстані між ядрами. Оскільки маса атома змінюється при ізотопній підстановці, змінюється і момент інерції, що призводить до зсувів обертових рівнів. При цьому обертово-коливальні спектри демонструють зміну як коливального компонента (внаслідок зниження частоти), так і обертового (через зміну інерційних параметрів [42]). Це дозволяє з високою точністю моделювати геометрію молекул та уточнювати параметри потенціальної енергії. Вплив маси ізотопів на спектроскопічні характеристики молекул використовується також для побудови потенціальних функцій міжатомної взаємодії, зокрема функцій Морзе, Леннарда-Джонса та інших, які слугують основою для розрахунків молекулярної динаміки та квантової хімії.

У фізиці конденсованого стану вплив маси ізотопів на коливальні частоти простежується на рівні фононних спектрів у кристалічних решітках. Фонони — це квазічастинки, які описують кванти колективних коливань атомів у кристалі. Частота фонона залежить від маси атомів, що формують кристалічну решітку [19]. Ізотопічна заміна одного або кількох атомів у структурному осередку змінює локальну масу та, відповідно, модифікує

локальні або розподілені фононні модуси. Це веде до зміни теплопровідності, теплоємності, коефіцієнта теплового розширення, акустичних властивостей і температурних залежностей спектральних характеристик. Такі ефекти експериментально підтверджені на кристалах германію, кремнію, алмазу, де контрольована заміна ізотопів дозволяє зменшити розсіювання фононів і збільшити когерентність теплового потоку [14]. Використання ізотопної інженерії дозволяє створювати матеріали з оптимізованими тепловими характеристиками для потреб мікроелектроніки, фотоніки, квантових обчислень.

Ізотопічні зсуви коливальних частот також мають фундаментальне значення в астрономічних дослідженнях. Молекули в міжзоряному середовищі, планетарних атмосферах, кометах і екзопланетах мають спектральні особливості, які дозволяють ідентифікувати їхній ізотопний склад. Спостереження за допомогою радіотелескопів та спектрометрів високої роздільної здатності дозволяє реєструвати характерні частоти коливальних та обертових переходів, які залежать від маси атомів у молекулі. Наприклад, молекули вуглекислого газу, води, аміаку, ціаніду водню мають характерні ізотопічні варіанти, які виявляються завдяки зсувам частот. Таким чином, за спектральними спостереженнями можна визначити співвідношення ізотопів у небесному тілі або регіоні міжзоряного простору [24]. Це дозволяє встановити джерела речовини, умови її утворення, вплив радіації, хімічної еволюції та інших процесів, що формують астрофізичне середовище. Аналіз ізотопічних співвідношень в астрономії дає змогу реконструювати сценарії зоряного нуклеосинтезу, оцінювати ефективність дифузії в газопилових хмарах, аналізувати історію дегазації планет.

Таблиця 1.4.

Астрономічне значення ізотопічного зсуву коливальних частот [5]

Аспект дослідження	Суть явища	Приклад або застосування
Ізотопічний зсув коливальних частот	Зменшення частоти коливань при збільшенні маси ізотопу	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{D}_2\text{O}$: зниження частоти коливань на ~30%

Визначення ізотопного складу молекул	Спектроскопічне розділення ізотопних варіантів у спектрах міжзоряних і планетарних середовищ	Спостереження ^{12}CO і ^{13}CO у молекулярних хмарах
Аналіз походження води у Сонячній системі	Порівняння D/H у воді з комет і земних океанах	Вимірювання HDO у кометному спектрі
Ізотопи як маркери хімічної еволюції	Відмінності у співвідношеннях ізотопів вказують на джерела та історію речовини	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ у CO_2 екзопланет – показник атмосферного розвитку
Атмосферна спектроскопія екзопланет	Виявлення ізотопів за лініями поглинання в спектрі при проходженні світла через атмосферу	Виявлення $^{13}\text{CH}_4$, $^{15}\text{NH}_3$ у транзитних спектрах
Визначення впливу космічного випромінювання	Ізотопне фракціонування як наслідок радіаційної дії	$^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ у газах Титана
Інтерпретація даних з телескопів	Спектральні зсуви в ГЧ та міліметровому діапазоні дозволяють визначати ізотопний склад	ALMA: аналіз HCN, HNC, H_2CO з ^{13}C або ^{15}N
Зв'язок з масою атома	Частоти коливань прямо залежать від оберненого квадратного кореня маси	$\nu \sim 1/\sqrt{\mu}$; зростання маси \rightarrow зменшення ν

Спектроскопічне розділення ізотопів за коливальними частотами дає змогу створити методологію вивчення далеких космічних об'єктів, зокрема екзопланет, які неможливо спостерігати безпосередньо. Атмосферні характеристики таких об'єктів аналізуються через проходження світла від зірки через атмосферу планети, під час якого відбувається поглинання на певних частотах, залежних від коливальних модусів молекул. Ізотопічні варіанти молекул створюють додаткові лінії поглинання, які дозволяють уточнити не лише наявність тієї чи іншої сполуки, а й її ізотопний склад.

Наприклад, співвідношення $^{12}\text{CO}/^{13}\text{CO}$ у спектрах атмосфери екзопланети може вказувати на відмінності в хімічній еволюції порівняно з Землею. Ідентифікація молекул, що містять рідкісні ізотопи, надає можливість

побічно вимірювати інтенсивність космічного випромінювання, яке впливає на фракціонування ізотопів у хмарах і атмосферах [6].

У дослідженнях Сонячної системи зсуви частот коливань ізотопічно заміненних молекул застосовуються для вивчення складу атмосфери Марса, Венери, Титана, а також для аналізу летких сполук, виведених з комет. Наприклад, співвідношення D/H у воді з комети порівнюється з таким же співвідношенням у земних океанах, щоб оцінити ймовірність кометного походження земної води [20].

Оскільки маса дейтерію вдвічі більша за масу водню, відповідна частота коливань в молекулі HDO або D₂O знижується, що дозволяє чітко фіксувати ці ізотопні форми в інфрачервоному діапазоні. Аналогічно, зсуви в коливальних спектрах CO₂ або NH₃, пов'язані з ¹³C або ¹⁵N, дозволяють робити висновки про природу джерел речовини, ступінь її переробки, а також про динамічні процеси в атмосфері [27].

Взаємозв'язок маси ізотопів з коливальними частотами є фундаментальним фізичним механізмом, який виявляється у спектральних характеристиках молекул і має численні прояви в різних галузях науки. На молекулярному рівні цей зв'язок дозволяє деталізувати структуру, динаміку і стабільність хімічних сполук. У фізиці конденсованих середовищ ізотопічна маса змінює фононні спектри та теплові властивості матеріалів. В астрофізиці коливальні частоти молекул із різними ізотопами слугують індикаторами хімічної еволюції, дозволяють моделювати атмосферні характеристики планет, реконструювати умови утворення систем і визначати джерела міжзоряної речовини [9]. Ізотопічний ефект на частоти коливань поєднує атомарну масу, квантову динаміку та макроскопічні спостереження, відкриваючи можливості для інтеграції даних у рамках молекулярної фізики, спектроскопії, матеріалознавства та космохімії.

1.4. Квантово-механічне обґрунтування ізотопічного ефекту

Ізотопічний ефект, який проявляється у зміні фізичних властивостей атомів і молекул при заміні одного з атомів його ізотопом, має безпосереднє

квантово-механічне пояснення, що базується на фундаментальних положеннях теорії квантів [15]. У класичній механіці маса не має істотного впливу на енергію системи, якщо не йдеться про кінетичну складову, однак у квантовій механіці маса є критичним параметром, що впливає на розв'язки рівняння Шредінгера для молекулярних систем. Це зумовлено тим, що енергія коливальних і обертальних рівнів визначається не лише потенціальною енергією взаємодії, яка залишається незмінною при ізотопній заміні, а й масами атомів, що визначають оператор кінетичної енергії. Коли один з атомів у молекулі замінюється ізотопом, який має іншу масу, структура хвильової функції змінюється, і разом із нею змінюється квантовий спектр системи [11].

В описі коливальних станів діатомічної молекули в гармонічному наближенні частота нормального коливання визначається через формулу, яка включає сталу сили зв'язку і приведену масу. Відповідно до формули $\nu = (1/2\pi)\sqrt{(k/\mu)}$, де ν — частота, k — константа жорсткості, а μ — приведена маса, збільшення маси призводить до зменшення частоти.

У квантовій механіці енергія коливального рівня визначається як $E_v = h\nu(v + 1/2)$, де v — квантове число коливального стану, h — стала Планка. Зі зменшенням частоти зменшується і розрив між сусідніми енергетичними рівнями, що, своєю чергою, веде до зміни термодинамічної поведінки молекули [23]. Для ангармонічного потенціалу, наприклад Морзе, ситуація ускладнюється, оскільки енергії рівнів зменшуються не лінійно, і зміна маси додатково модифікує ефективний потенціал, який сприймає атом у коливальному русі. Така зміна є результатом перерозподілу ймовірності знаходження ядра в певній точці простору і пов'язана з хвильовою функцією основного стану, яка у випадку важчого ізотопу стає вужчою, що вказує на зниження амплітуди коливань [40].

У багатьох випадках, зокрема для багатомодових коливань поліатомічних молекул, ізотопічна заміна веде до зміни частот не лише модусу, пов'язаного з масивним атомом, а й до взаємної перетурбації модусів. Це викликає комплексний перерозподіл енергії між модусами, що змінює повний спектр коливань, що фіксується в інфрачервоному або раманівському спектрах. Такий ефект детально описується через матрицю мас та матрицю жорсткості,

які разом формують динамічну матрицю системи. Власні значення цієї матриці відповідають квадратам частот нормальних коливань, тому навіть незначна зміна маси змінює спектр в усіх його елементах. У квантовому контексті це означає, що модифікується сам розподіл ймовірностей переходу між станами, оскільки змінюються як хвильові функції, так і матричні елементи операторів перехідної взаємодії. Це має безпосередній вплив на інтенсивності ліній у спектрах та на селективність переходів між енергетичними рівнями.

З оберतालними рівнями ситуація є подібною: момент інерції молекули залежить від мас і геометрії, тому ізотопна заміна змінює спектр обертальних енергій, який описується рівнянням $E_J = B J(J + 1)$, де J — обертальне квантове число, B — обертальна константа, яка обернено пропорційна моменту інерції. Зі збільшенням маси обертальна константа зменшується, і рівні зближуються [5]. Це змінює як структуру спектру, так і розподіл населеності рівнів при термічному рівновазі, що враховується при розрахунку молекулярної спектроскопії та при моделюванні інтенсивностей спектральних ліній [8].

В астрономічній спектроскопії обертальні переходи є основою для вивчення складу міжзоряного газу, тому точний розрахунок ізотопічних зсувів дозволяє ідентифікувати конкретні ізотопи в далеких об'єктах. Квантово-механічне пояснення ізотопічного ефекту також охоплює зміну нульової енергії коливань [18]. У класичному підході при $T = 0$ система не має коливальної енергії, але в квантовій механіці навіть у основному стані енергія не дорівнює нулю і визначається як $E_0 = (1/2)h\nu$. Ця енергія залежить від маси через частоту ν , тому заміна ізотопа змінює базовий рівень енергії системи. В реакціях, де відбувається руйнування або утворення зв'язків, ця різниця у нульових енергіях призводить до зміни енергетичного профілю потенціальної поверхні. Такий ефект є основою кінетичних і рівноважних ізотопічних ефектів, які спостерігаються в хімічних і біохімічних реакціях. У квантовій термодинаміці врахування нульової енергії обов'язкове для точного розрахунку термохімічних параметрів, зокрема в реакціях дегідрування, ізомеризації або конформаційного переходу, де маса суттєво впливає на розподіл енергії.

У випадку тунельного ефекту маса також відіграє визначальну роль. У квантовій механіці частинка має ненульову ймовірність подолати потенціальний бар'єр, навіть якщо її енергія нижча за висоту бар'єру. Ймовірність тунелювання залежить експоненціально від маси частинки: чим вона більша, тим меншою є ймовірність.

Тому заміна легкого ізотопу, наприклад водню, на дейтерій суттєво знижує частоту тунельного переходу, що має наслідки для протонного транспорту в біологічних системах, твердих тілах, водневих зв'язках. Цей ефект спостерігається в спектрах як розщеплення ліній або зміну їх ширини, що дозволяє експериментально виявити тунельний характер руху. Квантово-механічне обґрунтування включає аналіз потенціальних бар'єрів і розв'язання рівняння Шредінгера для системи з масою, що змінюється, з відповідною оцінкою підбар'єрної проникності [29].

В астрономічному контексті квантово-механічне пояснення ізотопічного ефекту дозволяє інтерпретувати результати спостережень спектрів молекул у міжзоряному просторі. Більшість ізотопічних зсувів у спектрах обумовлені зміною маси, яка впливає на частоти обертових і коливальних переходів.

Ідентифікація ізотопічних форм молекул на основі точних квантових розрахунків дозволяє розшифровувати склад середовища, наприклад, у протозоряних туманностях, зоряних оболонках, атмосферах планет. Квантова модель молекули дозволяє передбачити положення спектральних ліній для різних ізотопів з урахуванням масових відмінностей, що застосовується при моделюванні розподілу ізотопів у галактичних масштабах [33]. Це відкриває можливість для реконструкції сценаріїв нуклеосинтезу та еволюції речовини у Всесвіті, оскільки різні механізми зореутворення та розпаду впливають на співвідношення ізотопів [38].

Ізотопічний ефект також виявляється в розрахунках рівноважного розподілу молекул. У статистичній механіці квантові рівні входять до виразів для функції розподілу, яка визначає термодинамічні властивості системи. Зі зміною маси змінюється густина станів, що безпосередньо впливає на статистичний розподіл. Це змінює теплоємність, ентропію, вільну енергію, зумовлюючи ізотопну фракціонованість при розподілі речовини між фазами

або під час переходу між станами. Такий підхід застосовується в геохімії та атмосферній фізиці для аналізу процесів розсіювання, конденсації, випаровування, хімічних перетворень. Квантові ефекти маси, таким чином, лежать в основі багатьох природних явищ, які можна спостерігати на Землі й у космосі [39].

У космохімії ізотопічні ефекти, пояснені квантово-механічно, дозволяють аналізувати походження метеоритної речовини, зокрема зерен до-сонячного походження, що мають характерний ізотопний склад. Квантовий підхід дозволяє визначити, за яких умов утворювалися ці речовини, які процеси впливали на їх хімічний склад, яка термодинаміка переважала в джерелі. При моделюванні молекул у міжзоряних умовах необхідно враховувати як температурні, так і масові ефекти, які можуть визначати відносну стабільність ізотопних форм [13]. Також при спостереженні екзопланет квантові ізотопічні ефекти дозволяють розрізняти атмосферні профілі з різною історією формування.

РОЗДІЛ 2. СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ МОЛЕКУЛЯРНИХ КРИСТАЛІВ

2.1. Будова молекулярних кристалів

Молекулярні кристали являють собою тип кристалічних тіл, у яких елементарними структурними одиницями є цілі молекули, зв'язані між собою слабкими міжмолекулярними силами, а не ковалентними або металічними зв'язками.

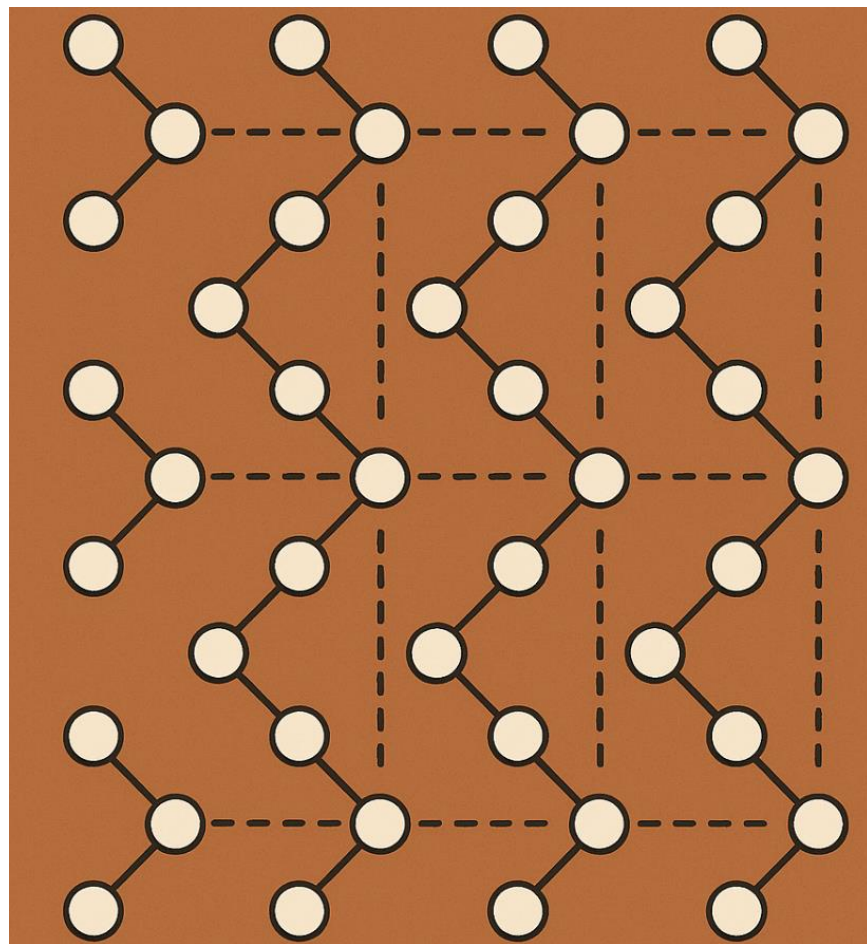


Рисунок 2.1. Будова молекулярних кристалів [16]

На відміну від іонних або атомних кристалів, де решітка формується завдяки електростатичній або сильній ковалентній взаємодії, в молекулярних кристалах переважають ван-дер-ваальсівські, диполь-дипольні, π - π -стекингові взаємодії, а також водневі зв'язки. Кожна молекула, що входить до складу такої структури, зберігає свою індивідуальну внутрішню будову, при цьому взаємне

розташування молекул у просторі визначається мінімізацією потенціальної енергії кристалічної системи. Просторова симетрія молекулярного кристала задається трансляційною періодичністю решітки, яка описується елементарною коміркою та симетрійною групою, що відповідає її орієнтації в тривимірному просторі.

Формування молекулярного кристала відбувається внаслідок самовпорядкування молекул під час конденсації з газової або рідкої фази при досягненні критичної температури або тиску. Процес кристалізації визначається балансом між внутрішньомолекулярними коливаннями та міжмолекулярними взаємодіями. Коли теплова енергія стає недостатньою для подолання сил взаємного тяжіння, молекули утворюють впорядковану структуру [31]. Будова такого кристала описується як сукупність молекул, розміщених у вузлах решітки відповідно до певного симетрійного типу. Молекули можуть бути орієнтовані у просторі випадковим чином або впорядковано, залежно від їхнього симетрійного класу. У випадку анізотропних молекул виникає орієнтаційна впорядкованість, яка також фіксується кристалічною симетрією. При цьому молекули можуть займати еквівалентні або нееквівалентні положення, що веде до утворення поліформних структур, які характеризуються різними фізичними властивостями [12].

У фізичному сенсі молекулярні кристали можна описати як періодичні структури з високим ступенем анізотропії, оскільки сили, що утримують молекули в решітці, мають короткодіючий характер. Це визначає низьку теплопровідність, малі модулі пружності, схильність до сублімації та помітну реакцію на зовнішні поля [8]. Коливання молекул у такій решітці поділяються на внутрішньомолекулярні, що відповідають деформаціям самих молекул, і зовнішньомолекулярні або трансляційно-орієнтаційні, пов'язані з рухами молекул як цілих об'єктів у межах кристалічного об'єму. Вивчення цих коливань дає змогу детально характеризувати динаміку кристалічного стану, а також визначати вплив зовнішніх чинників, таких як температура, тиск, вологість або опромінення. Колективні модуси коливань у молекулярних кристалах формують фононний спектр, який можна описати на основі

квантово-механічного підходу з урахуванням мас молекул, констант сили міжмолекулярної взаємодії та геометрії розміщення. Окрему роль у формуванні структури молекулярних кристалів відіграють водневі зв'язки, що мають напівкласичний характер і поєднують ознаки електростатичної та квантової взаємодії [15]. Наявність таких зв'язків веде до орієнтаційної впорядкованості молекул, утворення димерів, ланцюгів або шаруватих структур [3].

У багатьох випадках водневі зв'язки є відповідальними за утворення надмолекулярних архітектур з великою кількістю симетричних варіацій. Такі структури демонструють специфічну анізотропію механічних та електричних властивостей, яка корелює з напрямком водневих ліній. У кристалах органічних сполук водневі зв'язки часто формують напрямлені канали для перенесення протонів, що може бути використано у створенні протонних провідників. Крім того, водневі зв'язки суттєво впливають на положення спектральних ліній у інфрачервоній області, оскільки їх присутність знижує частоту відповідного коливального модусу.

З позицій електронної структури молекулярні кристали демонструють слабку перекриваність електронних хмар між молекулами, що визначає вузькість зон провідності та заборонених зон. Така електронна структура зумовлює діелектричні властивості, схильність до фотонного збудження, фотолюмінесценцію та нелінійні оптичні ефекти [4].

Електронний перехід у молекулярному кристалі, на відміну від іонних або металічних, переважно локалізований у межах окремих молекул або слабо делокалізований, що унеможливорює ефективну електропровідність без зовнішнього впливу [21]. Це робить молекулярні кристали перспективними матеріалами для створення органічних напівпровідників, фоторезистів, світлочутливих елементів та сенсорних пристроїв. У багатьох випадках кристалічна структура забезпечує необхідну стабільність молекулярного ансамблю, що дозволяє фіксувати оптичні та магнітні властивості на макроскопічному рівні.

Молекулярні кристали демонструють схильність до поліформізму, тобто здатність однієї й тієї самої хімічної сполуки утворювати кілька різних

кристалічних модифікацій при однаковому складі, але різному розташуванні молекул у просторі. Це пов'язано з тим, що міжмолекулярні взаємодії є слабкими і можуть реалізовуватись у різних комбінаціях енергетично подібних конфігурацій [6].

Поліформізм змінює термодинамічні та оптичні характеристики кристалу, що має значення в фармацевтичній, хімічній, та матеріалознавчій промисловості. Також молекулярні кристали чутливі до ізотопної заміни, оскільки заміна атома на інший ізотоп змінює масу молекули, що призводить до зміни частот фононних модусів, зсуву спектральних ліній, зміни теплових властивостей та потенційної появи нових фазових модифікацій [23]. У багатьох випадках ізотопна заміна в кристалі дозволяє модулювати його фізичні властивості без зміни хімічного складу, що актуалізує дослідження таких систем у квантовій термодинаміці.

У фізичному моделюванні будови молекулярних кристалів використовується низка методів, зокрема метод рентгеноструктурного аналізу, нейтронна дифракція, електронна мікроскопія, спектроскопія в широкому діапазоні частот. Рентгеноструктурний аналіз дозволяє визначити просторове розташування атомів у молекулі та її положення в кристалічній решітці, в тому числі виявити орієнтацію молекул, симетрійні елементи, об'єм елементарної комірки. Нейтронна дифракція, чутлива до легких атомів, таких як водень, дозволяє уточнити структури, де водневі зв'язки відіграють визначальну роль. Спектроскопія в твердому тілі, включаючи ІЧ, КР, ЯМР, дає змогу аналізувати не лише структуру, а й динаміку молекулярного ансамблю. Обчислювальні методи, зокрема квантово-механічні розрахунки та молекулярна динаміка, застосовуються для прогнозування стабільних конфігурацій, фазових переходів, реакцій на зовнішні поля [19].

У контексті астрофізичних досліджень молекулярні кристали мають потенціал до існування в умовах міжзоряного простору, зокрема в областях з низькими температурами та високою концентрацією органічних молекул. У таких умовах молекули можуть формувати аморфні або частково кристалічні фази на поверхні пилових зерен або в конденсованих льодах. Формування молекулярних кристалів на космічному пилу розглядається як один із етапів

хімічної еволюції, що веде до утворення складніших органічних сполук [32]. Спостереження в інфрачервоному діапазоні дозволяють виявляти характерні смуги поглинання, які корелюють із коливальними модусами молекул, організованих у кристалічній решітці. Наприклад, структура молекулярного кристала води, вуглекислого газу, метану або формальдегіду на поверхні холодних тіл (Титан, Енцелад, комети) вивчається за допомогою спектроскопічних методів, що дозволяє робити висновки про температуру, тиск, радіаційний вплив, що діє на систему [24].

Молекулярні кристали можуть формуватись і в умовах екзопланетних атмосфер або на поверхні космічних тіл, де температура сприяє конденсації летких сполук. Їхнє виявлення можливе через зсуви у спектрах поглинання та випромінювання, характерні для впорядкованих фаз. Моделювання таких структур допомагає розшифрувати хімічну еволюцію планетних систем, зокрема виявити можливі середовища, здатні до збереження органіки або до утворення прекурсорів життя. Зіставлення даних, отриманих лабораторним шляхом на Землі, з астрономічними спостереженнями дозволяє будувати узгоджені моделі поведінки молекул у твердому стані за умов, близьких до міжзоряних. Це дає підстави для включення молекулярних кристалів до загальних схем хімічної еволюції в космічному масштабі.

Будова молекулярних кристалів охоплює комплексне переплетення геометричних, енергетичних, симетрійних і динамічних чинників, що формують впорядковані структури з молекулярних компонентів. Їхня стабільність, спектральна активність, термодинаміка, чутливість до маси, тиску, температури та випромінювання роблять ці кристали об'єктом дослідження як у лабораторній фізиці, так і в космічній хімії [14]. Їхнє вивчення дозволяє отримувати нові дані про природу міжмолекулярних взаємодій, поведінку речовини в конденсованому стані, моделювати фізико-хімічні процеси, що відбуваються на рівні Всесвіту. Із застосуванням новітніх методів спектроскопії, мікроскопії та обчислювального моделювання структура молекулярних кристалів стає предметом системного аналізу, що поєднує квантові, класичні та астрофізичні підходи [4].

2.2. Методи структурного аналізу (рентгеноструктурний, нейтронографія)

У дослідженні молекулярних кристалів особливу увагу приділяють структурному аналізу, який дозволяє точно визначити просторове розміщення атомів, типи зв'язків між ними, параметри елементарної комірки, симетрію та особливості міжмолекулярної організації. Серед методів, які застосовуються для досягнення цього завдання, провідне місце посідає рентгеноструктурний аналіз, заснований на дифракції рентгенівського випромінювання на кристалічній решітці. Фізичний принцип методу ґрунтується на тому, що рентгенівські промені, довжина хвилі яких порівнянна з міжатомними відстанями в кристалі, взаємодіють з електронною густиною атомів, викликаючи когерентне розсіювання.

При цьому виникає дифракційна картина, яка залежить від симетрії, орієнтації та параметрів кристалічної решітки. Аналізуючи інтенсивність і положення дифракційних рефлексів, можна обчислити розподіл електронної густини в просторі й відтворити тривимірну структуру кристалу з атомною точністю [16].

Для реалізації методу використовуються монохроматичні джерела рентгенівського випромінювання, такі як трубки з мідним або молібденовим анодом, а також синхротронне випромінювання, що забезпечує високу інтенсивність і регульовану довжину хвилі. Зразок готують у вигляді монокристала, орієнтованого в просторовій сітці, або у вигляді порошку, що дозволяє аналізувати полікристалічні матеріали. Метод дозволяє отримувати інформацію про абсолютну конфігурацію молекул, ступінь орієнтаційної впорядкованості, характер водневих зв'язків, ступінь анізотропії термічного руху атомів [7]. У випадку ізотопних заміन, рентгеноструктурний аналіз дозволяє виявити зміни у геометричних параметрах, пов'язані з масовими ефектами, наприклад, скорочення або подовження зв'язків, зменшення амплітуди теплового розмаху, структурні фазові переходи. Оскільки рентгенівське випромінювання взаємодіє переважно з електронами, метод не чутливий до легких атомів, таких як водень або дейтерій, що обмежує його

застосування у дослідженні гідрогенвмісних структур або вивченні водневих зв'язків із високою точністю.

З цієї причини для дослідження структур, де присутні легкі атоми, зокрема ізотопи водню, широко застосовується нейтронографія — метод, заснований на розсіянні нейтронів на ядрах атомів у кристалічній решітці. Нейтрони, будучи електрично нейтральними, не взаємодіють з електронною оболонкою, але сильно взаємодіють з ядрами, що дозволяє отримати комплементарну до рентгенівської дифракції інформацію про розміщення легких елементів. Нейтронне розсіяння чутливе до різниці між ізотопами, оскільки нейтронні перерізи розсіяння суттєво залежать від маси ядра та його спінових характеристик. Це дозволяє розрізняти атоми водню та дейтерію, які є ізотопами одного й того самого елемента, але мають різні ядерні властивості. Таким чином, нейтронографія є ефективним інструментом для дослідження ізотопного ефекту у кристалах, зокрема для вивчення зміни геометрії водневих зв'язків, перенесення протонів, динаміки гідрогенвмісних груп, а також для аналізу мас-специфічних змін у структурі [16].

Нейтронографія вимагає використання спеціалізованих джерел нейтронів, таких як ядерні реактори або спалахи на прискорювачах. Детектори фіксують напрямок і інтенсивність розсіяних нейтронів, що дозволяє реконструювати ядерну густину в межах кристала [41].

На відміну від рентгенівських методів, де інтенсивність розсіяння пропорційна квадрату атомного номера, нейтронна чутливість не має прямої залежності від заряду і є ізотоп-залежною. Це надає нейтронографії перевагу у вивченні молекулярних кристалів з легких елементів, гідратованих структур, органічних сполук з великою кількістю атомів водню [42]. Крім того, завдяки глибокому проникненню нейтронів, метод дозволяє досліджувати об'ємні зразки, проводити аналіз при різних температурах і тисках, що актуалізує його застосування у вивченні фазових переходів, термічних коливань, структурної релаксації, механізмів дифузії.

Інтерпретація даних, отриманих рентгеноструктурним аналізом і нейтронографією, передбачає побудову моделі кристалічної структури на

основі обернення експериментального дифракційного патерну у просторовий розподіл атомів [25].

Цей процес включає математичну процедуру зворотного перетворення Фур'є, обчислення фазових компонент, уточнення атомних координат за методом найменших квадратів. Паралельно з експериментальними методами використовуються квантово-механічні розрахунки, які дозволяють моделювати електронну й ядерну густину, порівнювати теоретичні і експериментальні результати. У дослідженнях ізотопного ефекту така комплементарність є особливо цінною, оскільки дає змогу відстежити зміни у динаміці системи, які не завжди очевидні зі спектроскопічних даних.

В астрономічному контексті структурний аналіз методами дифракції не може застосовуватись безпосередньо, проте результати, отримані у лабораторних умовах, слугують базою для інтерпретації даних спектроскопічних спостережень. Структурні параметри молекулярних кристалів, визначені на Землі, застосовуються для моделювання фізичних умов у міжзор'яному середовищі, зокрема у твердих фазах пилових зерен або льодових мантії комет [29]. Дані про міжмолекулярні відстані, напрямки водневих зв'язків, щільність упаковки молекул у кристалі дозволяють передбачити положення коливальних смуг у спектрі поглинання та порівнювати їх із астрофізичними спостереженнями. Наприклад, спектри льодяних кристалів води, CO₂, CH₃OH, NH₃ на поверхні небесних тіл, таких як Титан або Енцелад, моделюються на основі даних, отриманих методами рентгеноструктурного аналізу. Порівняння таких моделей зі спектрами, зареєстрованими космічними обсерваторіями, дозволяє зробити висновки про структуру конденсованої речовини в далеких об'єктах.

У контексті екзопланетної спектроскопії та аналізу атмосфер планет за межами Сонячної системи, структурні дані, отримані рентгенівськими або нейтронними методами, дозволяють уточнювати моделі поглинання й розсіяння світла молекулами в різних агрегатних станах. Наприклад, фазові переходи, виявлені у молекулярних кристалах внаслідок ізотопної заміни, можуть мати наслідки для атмосферної оптики, спектрального профілю поглинання, характеру теплового випромінювання поверхні. У моделюванні

міжзоряного пилю, структурні характеристики молекулярної фази визначають параметри розсіяння світла, поляризації, поглинання в різних діапазонах довжин хвиль. Відтак результати структурного аналізу набувають значення для побудови теоретичних моделей астрофізичних об'єктів, у яких не можна безпосередньо виміряти кристалічну структуру, але можливо ідентифікувати її через порівняння спектральних характеристик [17].

Інтеграція методів рентгеноструктурного аналізу й нейтронографії в рамках досліджень ізотопного ефекту дозволяє з високою точністю розрізнити масові та електронні ефекти у структурі. Рентгенівський метод дає картину електронної густини, а нейтронний — ядерної густини, що дозволяє розділити внески ізотопної заміни на геометричному рівні. Завдяки цьому можна простежити, як зміна маси впливає на положення атомів у решітці, на амплітуду коливань, на структурну стабільність кристала при зміні температури або зовнішнього тиску [2].

В умовах, де традиційна спектроскопія не дає достатньої роздільної здатності, ці методи забезпечують альтернативне джерело точних даних. Це створює передумови для вивчення маловиражених ізотопічних ефектів, що мають місце в слабко зв'язаних системах або у кристалах зі складною симетрією [14]. Структурні методи аналізу постійно розвиваються з появою нових детекторів, обчислювальних алгоритмів і джерел випромінювання. Сучасні синхротрони та нейтронні джерела дають змогу досліджувати кристали з великою роздільністю у широкому діапазоні умов. Поява методів *in situ* аналізу дозволяє спостерігати структурні перетворення в режимі реального часу, що має значення для дослідження фазових переходів, реакцій твердого тіла, динамічної поведінки молекул у кристалі. Ізотопічна чутливість нейтронографії відкриває можливість систематичного вивчення впливу маси на кристалічну структуру, особливо в умовах низьких температур, де квантові ефекти домінують над класичними [29]. Це поєднання класичних методів дифракційного аналізу з квантовою моделлю коливальних і обертальних рухів забезпечує глибоке розуміння структурної організації молекулярних кристалів та дозволяє розширювати фізичну картину поведінки речовини в конденсованому стані [8].

Отже, рентгеноструктурний аналіз і нейтронографія формують ядро експериментальних методів вивчення будови молекулярних кристалів, зокрема у контексті ізотопного ефекту. Вони забезпечують точне розміщення атомів, дозволяють вивчати слабкі міжмолекулярні взаємодії, виявляти вплив маси на структуру, прогнозувати фазові переходи та моделювати коливальні модуси. Дані, отримані за допомогою цих методів, є основою для побудови об'ємних моделей структури речовини, які знаходять застосування як у фізиці матеріалів, так і в астрофізичних дослідженнях. Структурна інформація, отримана в лабораторних умовах, переноситься в космічний контекст, де вона використовується для інтерпретації спектральних даних, що надходять із телескопів та космічних апаратів [22].

2.3. Вплив ізотопічної заміни на параметри кристалічної решітки

Ізотопічна заміна, яка передбачає заміну одного атома в структурі речовини його ізотопом без зміни електронної оболонки, супроводжується зміною маси ядра, що безпосередньо не впливає на хімічну природу елемента, однак має наслідки для динамічних та структурних характеристик речовини.

У контексті кристалічної решітки така заміна не змінює топології зв'язків між атомами, але змінює поведінку атомів у коливальному режимі, впливає на теплові коливання, об'єм елементарної комірки, параметри симетрії та навіть може викликати фазові переходи. У молекулярних кристалах, де внутрішньомолекулярні зв'язки жорсткі, а міжмолекулярні взаємодії слабкі, зміна маси одного з атомів може викликати зсув рівноважного положення молекул, модифікацію ґраткових параметрів і переорієнтацію структурних одиниць у просторі [24]. Оскільки ізотопна заміна впливає на динамічну складову енергії кристалу, вона змінює мінімум потенціальної енергії в напрямку, який залежить від колективного руху атомів, і призводить до нової конфігурації рівноважного стану.

Фізичний механізм впливу ізотопічної заміни на параметри кристалічної решітки пов'язаний із зменшенням частот коливань для масивніших ізотопів. Це зумовлює зменшення середнього квадратичного відхилення атома від його

положення рівноваги, що, у свою чергу, впливає на ефективне розміщення атомів у решітці [23]. У гармонічному наближенні середній лінійний розмір молекулярного кристалу визначається сумою рівноважних довжин зв'язків і внеском від теплових коливань, які залежать від частот фононів. Ізотопічна заміна призводить до зниження коливальних частот, тому флуктуації координат атомів зменшуються, що може проявлятися як зменшення об'єму кристала або окремих його параметрів. Однак, у деяких випадках, коли існують сильні ангармонічні ефекти або структурна чутливість до орієнтації молекул, ізотопна заміна може викликати зростання об'єму або навіть фазову перебудову, що пов'язано з тим, що змінюється потенціальна енергія взаємодії між сусідніми молекулами.

У молекулярних кристалах з водневими зв'язками ізотопічна заміна водню на дейтерій призводить до зниження амплітуди коливань атомів водню, що змінює симетрію гідрогенних мостів і може спричинити перерозподіл молекулярних орієнтацій [17]. Такі зміни іноді мають каскадний характер, коли локальна зміна в структурі спричиняє глобальне переупорядкування решітки. Відомі випадки, коли ізотопічна заміна Н на D в органічних кристалах призводила до переходу в іншу просторову групу або появи супрамолекулярного впорядкування, якого не існувало в протонованій формі.

Причиною цього є те, що більш масивний дейтерій зміщує положення мінімуму потенціальної енергії водневого зв'язку, що змінює локальну геометрію і стабільність всього кристалічного ансамблю. Такий ефект особливо виражений при низьких температурах, де коливальна енергія домінує в енергетичному балансі кристалу, і навіть незначні зміни коливальних характеристик можуть призвести до суттєвої перебудови структури.

У кристалах з високим ступенем ангармонічності коливань, таких як льоди, органічні речовини або фосфати, зміна маси одного з атомів призводить до зрушення рівноважних міжатомних відстаней, що змінює об'єм елементарної комірки. Це виявляється в експериментах як ізотопічне зміщення ґраткових параметрів [21].

Зменшення частот фононів веде до зниження середньої енергії атомів, і, отже, до їх більш щільного упакування в структурі. Навпаки, в умовах сильно

вираженого квантового розмахування, як у випадку легких атомів при дуже низьких температурах, ефект може мати зворотний характер, де полегшена атомна маса призводить до експансії решітки. В ряді кристалів було виявлено, що ізотопна заміна не лише змінює об'єм, а й змінює температурну залежність параметрів решітки, що вказує на зміну характеру ангармонічності потенціалу міжатомної взаємодії [32].

У системах, що демонструють фазові переходи, ізотопічна заміна може впливати на температуру переходу, симетрію нової фази та стабільність структурного стану. Це пов'язано з тим, що зміна маси модифікує спектр фононів, а саме — ті модуси, які стають м'якими при переході. Якщо ізотопічна заміна зменшує частоту відповідного модусу, то фазовий перехід може відбуватись при нижчій температурі. У деяких випадках спостерігається повне пригнічення фазового переходу або його зміщення в область недосяжних температур. Це демонструє глибоку зв'язок між динамікою решітки та стабільністю кристалічної фази. Також виявлено, що ізотопна заміна може змінювати енергію взаємодії між доменами, змінюючи розмір і характер доменної структури [37]. Таким чином, вплив маси на структурні параметри не обмежується зміною довжин зв'язків, а проникає в саму топологію і симетрію кристалічного простору.

Вивчення ізотопного впливу на параметри решітки здійснюється з використанням рентгеноструктурного аналізу, нейтронографії, спектроскопії, термодинамічних методів, а також моделювання потенціальних поверхонь та квантових коливальних модусів [11]. Рентгенівські методи дозволяють фіксувати зміни в геометрії, тоді як нейтронографія чутлива до водневих та легких елементів, що є критичним у дослідженні систем із водневими зв'язками. Обчислювальні методи, зокрема теорія функціонала густини, застосовуються для оцінки змін у структурі при варіації маси атомів без зміни їхньої електронної конфігурації [14]. Такі дослідження показують, що ефекти можуть бути нелінійними, тобто зміна параметра решітки не завжди пропорційна масі. У складних системах спостерігається колективний ефект, коли заміна одного ізотопу спричиняє адаптацію сусідніх молекул, зміну взаємного розміщення та перерозподіл напружень у кристалі.

Астрономічні аспекти дослідження впливу ізотопічної заміни на параметри кристалічної решітки стосуються аналізу фізичних характеристик речовини в умовах космічного середовища. У міжзоряному просторі, на поверхнях комет, супутників планет і в астероїдному регіоні можуть існувати фази речовини у вигляді молекулярних кристалів, що утворилися при конденсації летких компонентів [21].

Залежно від умов формування та впливу космічної радіації, такі кристали можуть містити ізотопно модифіковані молекули, зокрема сполуки з дейтерієм, ^{13}C , ^{15}N , ^{18}O , які присутні в атмосфері планет або в складі космічного пилу. Спостережувані спектри таких об'єктів демонструють зсуви, які пов'язані з ізотопним складом, і можуть бути інтерпретовані лише за умов наявності точних структурних даних, що враховують вплив ізотопної маси на решіткову геометрію [19]. Наприклад, дані про структуру льоду з HDO або D_2O застосовуються для пояснення особливостей спектрів поглинання у комет, а також для моделювання термічних властивостей поверхонь супутників-гігантів.

Ізотопний склад речовини також впливає на фазові переходи у міжзоряних тілах. Відомо, що температура переходу аморфного льоду у кристалічний залежить від наявності домішок, зокрема ізотопних форм води. У лабораторних умовах було встановлено, що D_2O має іншу температуру кристалізації, ніж H_2O , що відображається на характері спектрів інфрачервоного поглинання. Ці особливості враховуються при інтерпретації спектральних карт поверхонь тіл Сонячної системи. Крім того, ізотопна залежність параметрів кристалічної решітки може впливати на акустичні та теплові властивості пилових зерен, а отже, і на процеси теплової рівноваги в планетарних дисках. Зокрема, фононні характеристики речовини, які визначають її теплопровідність, залежні від маси атомів, і, отже, від ізотопного складу. Це має наслідки для еволюції температурного поля в регіонах з високою концентрацією конденсованої фази [13].

У контексті хронології формування планетних систем ізотопний вплив на структуру молекулярних кристалів може слугувати непрямим показником умов, за яких відбувалась конденсація. Відмінності у ґраткових параметрах

між кристалами з різним ізотопним складом дають змогу ідентифікувати джерело речовини та оцінити її походження [32]. Наприклад, вміст ^{18}O у мінералах дозволяє відрізнити речовину, що походить з внутрішніх зон протопланетного диска, від речовини, яка сформувалась у зовнішніх, холодніших регіонах. Такий підхід базується на припущенні, що температурний градієнт визначає імовірність включення того чи іншого ізотопу в структуру кристалу, що відображається на його геометричних параметрах і термостабільності. Таким чином, ізотопна залежність ґраткових характеристик може бути використана для реконструкції умов космохімічного середовища на ранніх етапах еволюції Сонячної системи [42].

2.4. Приклади ізотопічних змін у конкретних кристалічних системах

Ізотопічні зміни в кристалічних системах вивчаються на прикладах речовин, що утворюють молекулярні або ковалентні решітки, у яких заміна одного або кількох атомів на їхні ізотопи призводить до помітних змін у фізичних параметрах, спектральних характеристиках, термодинамічній поведінці та фазових переходах.

У класичних молекулярних кристалах, таких як вода, метан, бензол, аміак або льоди летких органічних сполук, навіть незначне зростання маси атома спричиняє суттєві зміни в поведінці кристалічної решітки при низьких температурах, у спектрах коливальних і обертальних модусів, в об'ємі кристала та в температурах плавлення. Це пов'язано з квантовими ефектами, які в таких системах проявляються через нульові коливання, залежні від маси ядра. На прикладі кристалів льоду з води та важкої води (D_2O) спостерігається зміна температури плавлення, об'єму решітки, коливальних характеристик, стабільності фаз, що було встановлено за допомогою нейтронографії та інфрачервоної спектроскопії [11].

Кристалічний лід з D_2O має щільнішу упаковку і меншу амплітуду теплових коливань, ніж H_2O -лід, що безпосередньо пов'язано із зменшенням нульової енергії та коливальних частот. Також зафіксовано, що температура фазового переходу між кубічною і гексагональною модифікаціями льоду в

системі D₂O зміщується порівняно з H₂O. У системах, де спостерігається воднево-зв'язана мережа, ізотопічні ефекти проявляються не лише через зміну динаміки водню, а й через зміщення рівноважної геометрії водневого мосту. У кристалічному бензолі спостерігалася зміна симетрії решітки при переході від C₆H₆ до C₆D₆, що супроводжувалося зміною спектру низькочастотних фононних модусів та температури сублімації. Кристалічна структура залишалася ізоморфною, проте змінювались параметри елементарної комірки, що вказує на зміну термічного руху молекул та міжмолекулярної взаємодії внаслідок ізотопної заміни. В аміачному кристалі, де наявні водневі зв'язки між молекулами NH₃, ізотопічна заміна водню на дейтерій (ND₃) призводила до зсувів у спектрах коливальних модусів, змін температури фазового переходу та змін у структурі в області наднизьких температур. Зміна маси водню на 100% модифікує рівноважні положення атомів, що особливо відчутно в системах з малою енергією зв'язку між молекулами.

Таблиця 2.2.

Приклади ізотопічних змін у конкретних кристалічних системах [2]

Кристалічна система	Ізотопна заміна	Виявлені ефекти	Метод дослідження
Лід H ₂ O	H → D	Зменшення частоти коливань, збільшення щільності, зміна температури фазового переходу	Нейтронографія, ІЧ-спектроскопія
K(H ₂ PO ₄)	H → D	Зсув температури фазового переходу фероелектрика (~100 K), зміна симетрії протонного стану	Рентгеноструктурний аналіз
Бензол (C ₆ H ₆)	H → D	Зміна параметрів решітки, спектральне розщеплення коливальних модусів	ІЧ та Раман-спектроскопія
YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} (купрат)	¹⁶ O → ¹⁸ O	Зниження температури	Електропровідність, спектроскопія

		надпровідного переходу	
Гліцин	H → D в аміногрупі	Зміна температури переходу в склоподібний стан, модифікація водневих зв'язків	DSC, спектроскопія
HCN (міжзоряна речовина)	$^{12}\text{C} \rightarrow ^{13}\text{C}$	Зміщення частоти в міліметровому діапазоні, визначення ізотопного складу в хмарах	Радіоспостереження (ALMA)
H ₂ O (у кометах)	H → D (утв. HDO)	Ідентифікація співвідношення D/H для оцінки походження води на Землі	ІЧ-спектроскопія
NH ₃	H → D	Зменшення частоти ν_1 і ν_2 , виявлення ізотопних форм в атмосферах планет	Спектроскопія високої роздільності

У кристалах органічних сполук, таких як хінолін, сечовина, гліцин, цитозин та інші, ізотопічна заміна гідрогену в аміногрупах змінює спектри інфрачервоного поглинання, форму смуг водневого зв'язку, фазову стабільність та реакцію на охолодження. Було встановлено, що в деяких випадках ізотопічна заміна може змінити тип фазового переходу — наприклад, перехід із безперервного в першого роду. Це пов'язано із зміною спектру м'яких модусів, які ініціюють структурну перебудову. У гліцерині виявлено зміни температури склування при заміні H на D, що супроводжувалося змінами у параметрах структурного розширення. У кристалічному тетрахлорметані, де атоми не беруть участі в водневому зв'язку, ізотопічна заміна вуглецю з ^{12}C на ^{13}C не змінює структури решітки, однак призводить до змін у низькочастотних фононних модах, що свідчить про масову чутливість навіть у відносно жорстких молекулярних системах.

Окрему категорію прикладів становлять кристали, в яких ізотопічна заміна призводить до зменшення симетрії або виникнення спонтанної

поляризації. Наприклад, у системі KDP ($K(H_2PO_4)$) та її дейтерованому аналогові DKDP ($K(D_2PO_4)$) встановлено, що температура фазового переходу з параелектричної у фероелектричну змінюється на понад 100 К, а структура кристалу в області низьких температур різко розрізняється [2].

Виникнення фероелектричної фази пов'язано з розташуванням протона в подвійному мінімумі потенціальної поверхні водневого мосту, що зазнає змін при переході до дейтерію. Цей ефект підтверджується як нейтронографічними вимірами, так і квантовими розрахунками потенціальної енергії системи. Аналогічні явища спостерігались у кристалах пірозеленової кислоти, де розташування водню в симетричному положенні стало нестабільним при ізотопній заміні, що призвело до асиметризації структури.

У неорганічних кристалах, зокрема в оксидах металів, ізотопічна заміна кисню ($^{16}O \rightarrow ^{18}O$) призводить до зниження частот фононів, що виявляється в спектрах коливань і в температурних залежностях теплових властивостей [11]. У високотемпературних надпровідниках на основі купратів було показано, що маса кисню суттєво впливає на температуру переходу в надпровідний стан, що свідчить про участь фононів у механізмі спарювання.

При заміні кисню в $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ спостерігалось зниження критичної температури, що пояснюється зменшенням частоти відповідного фононного модусу. Аналогічні ефекти зафіксовані в манганітах, де ізотопічна заміна змінювала температуру переходу у ферромагнітну або металеву фазу, що вказує на важливу роль коливального спектру у стабілізації електронних станів. У перовськітоподібних структурах ізотопічна заміна змінювала симетрію решітки та електронно-фононну взаємодію, що фіксується як зсув смуг у Raman-спектрах і змінення ширини забороненої зони [25].

У кристалах благородних газів, таких як твердий неон або аргон, ізотопічна заміна призводить до зсуву положення максимуму у спектрах інфрачервоного поглинання, зміни температури сублімації, об'єму решітки та кристалографічного симетрійного класу. Оскільки міжатомні взаємодії в таких системах є суто ван-дер-ваальсівськими, а температури кристалізації дуже низькі, квантові ефекти, зокрема нульова енергія коливань, домінують і мають масову залежність. У гелієвих кристалах, де розглядаються ефекти 3He і

^4He , структура суттєво змінюється залежно від маси, незважаючи на однакову електронну конфігурацію. У твердому стані ^4He кристалізується в гексагональну щільноупаковану структуру, тоді як ^3He проявляє більшу чутливість до температурних флуктуацій, що вказує на вплив статистики та маси на стабільність кристалу.

В астрономічному контексті ізотопічні ефекти в кристалічних системах мають значення для інтерпретації спектрів речовини в міжзор'яному просторі. Приклади включають льоди H_2O , CO_2 , CH_4 , NH_3 та інші молекули, які можуть існувати у кристалічному стані на пилових зернах або в кометних ядрах [40]. Ізотопна заміна водню на дейтерій у таких структурах призводить до зсуву коливальних смуг, які можуть бути виявлені в інфрачервоному діапазоні, що дозволяє ідентифікувати ізотопний склад сполук. Наприклад, спектральні лінії HDO та D_2O фіксуються в спектрах комет, що надходять з поясу Койпера, і дозволяють порівняти ізотопне походження води в кометах з водою земного океану. Змінені параметри решітки кристалічних льодів у присутності дейтерію або ^{18}O дозволяють відстежувати температурні умови кристалізації, вплив радіаційного середовища та історію хімічної еволюції об'єкта. Спостереження з телескопів, таких як ALMA або JWST, фіксують характерні зсуви у спектрах, що співвідносяться з лабораторно вивченими ізотопічними структурами [21].

В умовах екзопланетних атмосфер або супутникових оболонок кристали з ізотопною модифікацією можуть відігравати роль у радіаційному балансі поверхні. Наприклад, різна теплопровідність D_2O і H_2O льодів впливає на температуру поверхні та глибину проникнення теплового потоку. Відомо, що в кристалах CO_2 з ізотопом ^{13}C змінюється ширина смуги поглинання в інфрачервоній області, що відображається на енергетичному спектрі планети. Такі зміни моделюються на основі структурної інформації про ізотопічні кристали, що отримана в лабораторних умовах. Структурні особливості впливають і на коефіцієнти заломлення, поляризаційні властивості та спектри розсіяння, що має наслідки для інтерпретації сигналів, які надходять від далеких об'єктів [14]. Ізотопічна варіативність речовини таким чином

забезпечує космохімічну мітку, яка дозволяє відстежувати шлях еволюції конденсованої фази в міжзоряному середовищі.

РОЗДІЛ 3. ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ І ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ

3.1. Застосування ізотопів у дослідженнях водневих зв'язків

Вивчення водневих зв'язків є одним із центральних напрямів досліджень у молекулярній фізиці, хімії конденсованого стану та спектроскопії, оскільки вони відіграють визначальну роль у формуванні структури, стабільності та динаміки великої кількості молекул і молекулярних комплексів. Ізотопи, зокрема водень і його важчі форми — дейтерій та тритій, активно застосовуються як інструменти для з'ясування геометричних, коливальних та електронних характеристик водневих зв'язків.

Заміна легкого ізотопу водню на його важчий аналог змінює масу без модифікації електронної структури атома, що дозволяє ізолювати динамічний внесок водневого зв'язку і виявити тонкі ефекти, які важко спостерігати іншими методами. Ізотопна заміна змінює частоти коливань, положення протона у водневому мосту, потенціальну поверхню, по якій відбувається тунельне переміщення, що робить її дієвим інструментом у дослідженні як простих молекул, так і складних біологічних макромолекул, льодів, органічних кристалів, полімерних матеріалів та астрономічних об'єктів [17].

У фізичних дослідженнях водневих зв'язків використання ізотопів надає змогу змінювати кінетичну енергію протона без порушення його хімічного оточення. Протон, як найлегше атомне ядро, демонструє значний квантовий характер, а отже — схильність до тунельного ефекту, розмитості хвильової функції та широкої амплітуди коливань [28]. При заміні на дейтерій маса збільшується вдвічі, що призводить до зменшення нульової енергії коливань, звуження хвильової функції та зменшення ймовірності тунельних переходів. Ці зміни безпосередньо впливають на положення рівноважної конфігурації у водневому зв'язку: протон займає симетричну позицію між двома електронегативними атомами при малій довжині зв'язку, тоді як дейтерій відхиляється в бік одного з донорів, утворюючи асиметричну структуру. Це явище отримало назву ізотоп-індукованої симетризації або десиметризації

водневого мосту і є предметом інтенсивного теоретичного та експериментального аналізу.

Інфрачервона спектроскопія широко застосовується для фіксації ізотопних зсувів коливальних частот, що виникають унаслідок заміни водню на дейтерій у водневих зв'язках. Коливальні модули, пов'язані з розтягуванням та згинанням Х-Н зв'язку, мають чітко виражені зміщення на десятки або сотні см^{-1} після заміни на Х-D [34].

Це дозволяє однозначно виявляти наявність водневих зв'язків у твердому стані, у рідинах, у біомолекулах. Ізотопічне розщеплення спектральних смуг свідчить про кількість нееквівалентних протонів у системі та їх участь у різних типах зв'язків: симетричних, асиметричних, слабких або сильних. У водневих зв'язках, які характеризуються короткою відстанню між донорами, спостерігається поява бімодального або одновершинного потенціалу, що змінюється залежно від маси протона [32]. Аналіз зміни спектральної смуги в разі дейтерієвої заміни дозволяє реконструювати форму потенціальної поверхні, і таким чином отримати інформацію про внутрішню структуру водневого мосту.

У кристалічних системах, де водневі зв'язки утворюють розгалужені мережі або впорядковані канали, ізотопічна заміна має колективний ефект, що проявляється в зміні всіх параметрів кристала — від об'єму елементарної комірки до симетрії. Наприклад, у кристалах калій дигідрофосфату $\text{K}(\text{H}_2\text{PO}_4)$ та його дейтерованого аналога $\text{K}(\text{D}_2\text{PO}_4)$, температура фазового переходу в фероелектричний стан змінюється на понад сто кельвінів, а саме виникнення фероелектричності залежить від маси частинки, яка бере участь у тунельному переході [30]. Така зміна є наслідком зменшення амплітуди коливань дейтерію та його зменшеної здатності переходити між двома еквівалентними положеннями, що змінює симетрію середовища та потенціал для спонтанної поляризації. У молекулярних кристалах з симетричними водневими зв'язками, ізотопна заміна може спричинити фазові переходи, зміщення положень атомів, розпад димерів, утворення нових конформацій або спонтанну десиметризацію, яка порушує вихідну кристалографічну симетрію [17].

Іншим аспектом використання ізотопів у дослідженні водневих зв'язків є можливість вивчення динаміки переносу протона або дейтерію у твердій фазі. Застосування спектроскопії нейтронного розсіяння дозволяє спостерігати локальні коливання та тунельні переходи, характерні для водневих мостів, і за допомогою порівняння Н і D варіантів оцінити вплив маси на бар'єри переходу [12]. Така інформація критично потрібна для розуміння поведінки систем з протонною провідністю, зокрема в полімерних електролітах, водневих сенсорах, біологічних ферментах, де транспорт протона є основою функціонування. Дейтерієва заміна в цих системах дозволяє знизити ймовірність тунельного переносу і відокремити дифузійні компоненти, що надає можливість з високою точністю відокремлювати механізми транспорту і моделювати їх за допомогою квантової динаміки.

У біофізиці ізотопи застосовуються для аналізу структури та функції водневих зв'язків у білках, нуклеїнових кислотах та мембранних структурах. Водневі зв'язки є основою стабілізації вторинної та третинної структури макромолекул, а ізотопічна заміна дозволяє простежити участь конкретного протона у стабілізації певної ділянки. За допомогою спектроскопії ЯМР, ІЧ, Раман, нейтронографії, методів оберненого розсіяння визначають положення дейтерію в білкових кристалах і проводять порівняння структур до та після заміни. Особливе значення мають дослідження ферментативних систем, де протон переноситься між активними центрами — у таких випадках ізотопна заміна дозволяє оцінити енергію активації, тунельну частоту, ступінь когерентності процесу, тобто відновити квантову поведінку водню в реальному біологічному контексті. Застосування ізотопів дозволяє також контролювати локальне середовище протона в біомолекулі, оскільки дейтерій має дещо інші водневі зв'язки, що позначається на конформаційній рівновазі системи [34].

У космічній хімії водневі зв'язки виявляються в кристалічних та аморфних льодах, які покривають поверхні супутників планет, астероїдів, комет, а також присутні в міжзоряних пилових хмарах. Спектральні дослідження в інфрачервоному діапазоні дозволяють фіксувати наявність молекул H_2O , HDO , D_2O , NH_3 , HF , які формують гідрогенні мережі у конденсованому стані [26]. Ізотопна варіативність виявляється через зсуви

смуг поглинання, які спостерігаються у спектрах зір або планет. Заміна водню на дейтерій у льодах змінює термічну стабільність, температуру кристалізації, інтенсивність фононних модусів.

Наприклад, лід з HDO має вузчі та зміщені смуги поглинання, які дозволяють розрізнити його від звичайного H₂O. Ці спостереження використовуються для визначення ізотопного складу міжзоряної води, що дозволяє робити висновки про історію її утворення, механізми дегазації, взаємодію з космічним випромінюванням. Дейтерієві варіанти води у спектрах комет дозволяють порівнювати ізотопний склад з земними океанами і оцінювати внесок комет у постачання води на планети [11].

У міжзоряному середовищі молекули, що утворюють водневі зв'язки, такі як HCN, HNC, NH₃, формують кластери або адсорбуються на поверхнях пилових частинок. Ізотопи дозволяють аналізувати фізичні умови формування цих структур, оскільки температура формування, щільність середовища, рівень опромінення впливають на фракціонування водню та дейтерію.

За співвідношенням H/D можна робити висновки про історію формування молекули, її походження та участь у хімічному циклі. Ізотопи дозволяють вивчати навіть динаміку водневих зв'язків у космосі, оскільки присутність дейтерію може зменшувати ефективність фотодисоціації, знижувати ймовірність перерозподілу енергії та забезпечувати більшу стабільність гідратних структур [8]. Це має наслідки для оцінки термостійкості молекул у зонах з високим ультрафіолетовим випромінюванням або впливом космічних променів.

3.2. Виявлення ізотопічного ефекту при охолодженні кристалів

Зменшення температури є одним з найефективніших способів виявлення тонких структурних і динамічних змін у кристалічних системах, зокрема при вивченні ізотопічного ефекту. Охолодження дозволяє знизити теплові флуктуації, стабілізувати фазові стани, зменшити розмитість атомних позицій і проявити квантові особливості, які в звичайних умовах маскуються тепловим рухом [5].

Ізотопічна заміна при цьому проявляється через зміну нульової енергії коливань, частот коливального спектра, тунельних властивостей легких частинок, таких як протон, а також через зсув температур фазових переходів, об'ємів елементарної комірки, кристалографічних симетрій та інтенсивностей дифракційних рефлексів. Порівняльне охолодження ізотопних аналогів однієї і тієї ж речовини надає можливість ідентифікувати чисто масові ефекти при однаковому електронному оточенні та виключити вплив хімічних чинників. Таке дослідження дозволяє відокремити вплив маси ядра на структуру та динаміку кристалів, оцінити квантову природу поведінки атомів у твердому стані, а також моделювати еволюцію структур за умов, які близькі до космохімічних [29].

Охолодження молекулярних кристалів з водневими зв'язками, поліатомними радикалами, слабкими ван-дер-ваальсівськими або електростатичними зв'язками дає змогу виявити зміни, спричинені ізотопною заміною [36]. Наприклад, у кристалах з симетричними водневими містками спостерігається переміщення положення протона в центр симетрії при зниженні температури, тоді як у дейтерієвому аналозі ця симетрія часто порушується внаслідок меншої амплітуди коливань. Такий ефект змінює електричну полярність кристала, фазовий стан, структуру водневих мереж. При переході в низькотемпературні області стають помітними аномалії теплоємності, теплопровідності, спектральні зміщення, які мають різну інтенсивність для легких і важких ізотопів. Це дозволяє оцінити нульову енергію коливань, яка відрізняється для різних ізотопів і впливає на положення атомів у потенціальних ямах.

Рентгеноструктурний аналіз при низьких температурах показує більш чіткі атомні позиції, зниження теплових еліпсоїдів і підвищення чутливості до симетричних зсувів [14]. Виявлено, що в багатьох кристалах, таких як KDP ($K(H_2PO_4)$), при охолодженні з'являється фероелектричне впорядкування лише в дейтерієвому варіанті, що свідчить про роль маси у зміні квантового потенціалу. Такі ізотоп-індуковані фазові переходи мають характер квантової критичності, оскільки контрольним параметром виступає не зовнішній тиск чи поле, а маса частинки [8]. Подібна поведінка виявлена і в інших кристалах з

протонною динамікою: ферроелектрики на основі гідрофосфатів, молекулярні кристали з переносом протона, льоди з частковою деутерацією. У цих випадках охолодження дозволяє фіксувати нові кристалографічні фази, в яких розміщення атомів залежить від маси легких ядер.

Охолоджені ізотопні зразки також демонструють відмінності у фононному спектрі, які легко реєструються за допомогою інфрачервоної та комбінаційної спектроскопії. Частоти коливань зміщуються пропорційно до оберненого квадратного кореня з маси, тому перехід від Н до D зменшує частоту на 30–40% [1]. На низьких температурах коливальні смуги звужуються, що дозволяє точніше виміряти спектральні положення і інтенсивності. Це критично для вивчення слабких водневих зв'язків у твердих тілах, де водень бере участь у тетрадних мережах, але не має строго локалізованого положення. У випадку заміни на дейтерій, його менша дельокалізація призводить до зменшення інтегральної інтенсивності смуги, що вказує на зміну форми хвильової функції. Крім того, в охолоджених кристалах спостерігаються інтерференційні ефекти, що залежать від маси ядра, які дозволяють реконструювати потенціальні енергії відповідних модусів.

Низькотемпературна нейтронографія є одним з найбільш чутливих методів для виявлення положень легких атомів у кристалах. Оскільки водень має високу розсіювальну здатність до нейтронів, заміна на дейтерій або тритій змінює контрастність і дозволяє з високою точністю фіксувати зміну положень ядер при охолодженні [13]. У багатьох молекулярних кристалах виявлено, що водень у водневому зв'язку зміщується до центру зв'язку лише при низьких температурах, у той час як дейтерій залишається локалізованим навіть при охолодженні до 10 К. Це вказує на те, що квантові ефекти, зокрема тунелювання, зберігаються для легших ізотопів на значно нижчих енергетичних рівнях [6]. У випадках, коли протон переходить між двома положеннями у подвійній потенціальній ямі, охолодження сприяє виникненню когерентного стану, що змінює симетрію структури. Водночас, дейтерій у такій ямі зафіксований у одному мінімумі, що зберігає асиметричний розподіл зарядів. Це розходження виявляється не лише в геометричних параметрах, а й

у фізичних властивостях: поляризації, діелектричній проникності, коефіцієнті термічного розширення.

При охолодженні кристалів з великими водневими мережами, таких як лід, сорбенти, гідрати, структура виявляє ізотопно залежні перебудови, які мають наслідки для астрофізичних моделей. Наприклад, в аморфному льоді H_2O і D_2O спостерігаються різні температури кристалізації, що впливає на поведінку льодяних оболонок супутників планет [39].

Температура переходу в кубічну або гексагональну фазу залежить від складу, а отже — і від ізотопного складу речовини. У лабораторних експериментах виявлено, що при охолодженні лід D_2O має нижчу швидкість росту кристалітів, ніж H_2O , що призводить до іншого характеру структури. Такі особливості враховуються при аналізі спектрів поглинання, які отримані з телескопів, зокрема в діапазоні 3–5 мкм. Зміна положення смуг у льодах свідчить про ступінь деутерації та історію охолодження об'єкта.

У дослідженнях фазових переходів охолодження часто супроводжується ізотоп-індукованими змінами критичних температур [35]. Наприклад, у деяких органічних кристалах спостерігається зміщення температури переходу в суперіонний стан на десятки кельвінів після заміни Н на D. Це пов'язано зі зміною здатності протона до переміщення між вузлами кристалічної решітки, що, в свою чергу, змінює енергетичний ландшафт системи. Відмінності у поведінці ізотопних аналогів при охолодженні дозволяють виділити роль квантових флуктуацій, які при кімнатних температурах майже непомітні. Охолодження також виявляє ефекти тиску, які у поєднанні з ізотопною заміною можуть змінювати співвідношення між фазами, наприклад перетворювати пластичну фазу в кристалічну або навпаки. При охолодженні зразків із змінною масою водню з'являється можливість створювати фазові діаграми в координатах «маса – температура – симетрія», які описують квантово-кристалографічну поведінку речовини [11].

У космічному контексті ефекти, пов'язані з охолодженням і ізотопною заміною, набувають особливого значення. В умовах міжзоряного простору, де температура наближається до абсолютного нуля, ізотопна залежність фазового стану льодів, гідратів, силікатів і органічних сполук визначає здатність цих

матеріалів до агрегації, реакційного перетворення, розсіювання світла. Ізотопні ефекти при охолодженні впливають на в'язкість міжзоряного пилу, проникність молекулярних хмар, механізми утворення прото-зір [25]. Наприклад, у космохімічних моделях формування планетезималей враховується різна поведінка H_2O і D_2O при температурі нижче 50 К, яка змінює ступінь сорбції газів, теплове розширення, здатність кристалів до накопичення механічної енергії. У спектрах далекого ІЧ-діапазону заморожених кристалів присутні ізотопно зсунутий фонний резонанс, що дозволяє вимірювати D/H співвідношення в міжзоряному льоді і робити висновки про його походження [3].

ВИСНОВКИ

Прояв ізотопічного ефекту у структурних дослідженнях молекулярних кристалів свідчить про глибоку взаємодію між масою атомів, їх квантовими властивостями та топологією твердого стану, що виходить за межі хімічної ідентичності речовини. Ізотопна заміна, яка не змінює електронну оболонку, проте впливає на масу ядра, призводить до тонких, але систематичних змін у геометрії, симетрії, фазовому стані та динаміці кристалів.

Ці ефекти виявляються при охолодженні, підвищенні точності методів структурного аналізу, а також у порівняльному дослідженні парних ізотопних зразків. Сутність цього явища полягає в тому, що зменшення маси спричиняє збільшення нульових коливань атомів у потенціальному полі решітки, що змінює середнє положення ядер, впливає на симетрію водневих зв'язків і визначає характер фазових переходів. Особливо відчутні ізотопні ефекти у кристалах, де присутні легкі елементи, такі як водень, і де міжатомні зв'язки реалізуються через слабкі взаємодії, чутливі до коливальної динаміки.

Виявлення ізотопічного ефекту у молекулярних кристалах можливе за допомогою точного рентгеноструктурного та нейтронографічного аналізу, спектроскопії в інфрачервоній та комбінаційній областях, термодинамічних вимірювань та моделювання фононних властивостей. Зміна частоти коливань унаслідок ізотопної заміни проявляється не лише у зсуві спектральних смуг, але й у модифікації термічних властивостей, таких як теплоємність і коефіцієнт теплового розширення. Ці дані узгоджуються з квантово-механічними моделями, де маса ядра прямо впливає на форму хвильової функції і розподіл ймовірностей присутності атома в просторі. Крім того, ефекти ізотопної заміни проявляються в асиметрії потенціальної енергії водневих зв'язків, що, в свою чергу, визначає термодинамічну стабільність кристалічних фаз, зміну температури фазових переходів та можливість реалізації квантового тунелювання. Саме останнє явище забезпечує глибоку чутливість структур до маси ізотопів, оскільки ймовірність тунелювання залежить експоненціально від маси частинки.

У ряді досліджених систем виявлено, що структурні параметри, такі як довжина водневих зв'язків, положення протона в симетричній або асиметричній потенціальній ямі, величина зсувів атомів у фазових переходах, а також об'єм елементарної комірки, мають чітку кореляцію з масою легкого елемента.

Ці закономірності спостерігаються як у синтетичних кристалах, так і у природних мінералах, і мають пряме відношення до астрофізики, зокрема до дослідження міжзоряного льоду, космічного пилу, гідратів у метеоритах і структури речовини в умовах наднизьких температур. Саме в таких умовах проявляються найбільш виразні квантові ефекти, зокрема зміна типу фазового переходу з класичного на квантовий у присутності ізотопної заміни. З астрономічної точки зору, чутливість структури речовини до маси ізотопів дозволяє через спектральні спостереження реконструювати історію термічного впливу, хімічної еволюції та середовища формування твердих фаз у планетарних і міжзоряних умовах.

Отримані результати доводять, що ізотопічна заміна не є лише інструментом тонкого налаштування, але і чинником, здатним змінити якісний стан системи — симетрію кристала, тип впорядкування, напрямок поляризації, характер фазової стабільності, а в деяких випадках — навіть поведінку електронних або протонно-переносних процесів. Через це вивчення ізотопічного ефекту у молекулярних кристалах виходить за межі класичної кристалографії та наближається до фундаментальних проблем квантової фізики твердого тіла, де маса частинок виступає як керуючий параметр фазових і симетрійних властивостей системи.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Conference on Isotopic Power Development (1964 Germantown, Md.). Conference on Isotopic Power Development, Germantown, Md., May 18-19, 1964. Germantown, Md : U.S. Atomic Energy Commission, Division of Technical information, 1964. 276 p.
2. Crabtree R. H., Habib A. ChemInform abstract: the isotopic trans effect. *ChemInform*. 1987. Vol. 18, no. 6. URL: <https://doi.org/10.1002/chin.198706050>(date of access: 14.06.2025).
3. Crabtree R. H., Habib A. The isotopic trans effect. *Inorganic Chemistry*. 1986. Vol. 25, no. 20. P. 3698–3699. URL: <https://doi.org/10.1021/ic00240a036>(date of access: 14.06.2025).
4. Czapla Z., Pykacz H., Sobczyk L. Ferroelectricity and isotopic effect in NH₄HSeO₄. *Ferroelectrics*. 1987. Vol. 76, no. 1. P. 291–301. URL: <https://doi.org/10.1080/00150198708016949>(date of access: 14.06.2025).
5. Degryse P. Archeometric Applications. *Isotopic Analysis*. Weinheim, Germany, 2012. P. 373–390. URL: <https://doi.org/10.1002/9783527650484.ch13>(date of access: 14.06.2025).
6. Deuterium isotopic effect in pharmacological activity / L. P. Zalukaev et al. *Pharmaceutical Chemistry Journal*. 1979. Vol. 13, no. 2. P. 133–135. URL: <https://doi.org/10.1007/bf00780523>(date of access: 14.06.2025).
7. Fomchenko A. "Expanded" local mode approach and isotopic effect in polyatomic molecules : thesis. 2014. URL: <http://www.theses.fr/2014DIJOS036/document>(date of access: 14.06.2025).
8. Grishin Y. K., Sergeyev N. M., Ustynyuk Y. A. Deuterium isotopic effect in ¹³C-N.M.R. spectra. *Molecular Physics*. 1971. Vol. 22, no. 4. P. 711–714. URL: <https://doi.org/10.1080/00268977100102981>(date of access: 14.06.2025).
9. Isotopic Analysis via Multi-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry in Elemental Speciation / V. N. Epov et al. *Isotopic Analysis*. Weinheim, Germany, 2012. P. 495–517. URL: <https://doi.org/10.1002/9783527650484.ch17>(date of access: 14.06.2025).

10. Isotopic Effect. *Encyclopedia of Astrobiology*. Berlin, Heidelberg, 2015. P. 1282. URL: https://doi.org/10.1007/978-3-662-44185-5_100596(date of access: 14.06.2025).
11. Isotopic Effect. *Encyclopedia of Astrobiology*. Berlin, Heidelberg, 2023. P. 1550. URL: https://doi.org/10.1007/978-3-662-65093-6_300696(date of access: 14.06.2025).
12. Isotopic effect on giant resonances / M. Buenerd et al. *Dynamics of Nuclear Fission and Related Collective Phenomena*. Berlin, Heidelberg, 1983. P. 303–310. URL: <https://doi.org/10.1007/bfb0021530>(date of access: 14.06.2025).
13. Isotopic Fractionation, Fisher–Tropsch Effect. *Encyclopedia of Astrobiology*. Berlin, Heidelberg, 2011. P. 861. URL: https://doi.org/10.1007/978-3-642-11274-4_5032(date of access: 14.06.2025).
14. Isotopic spin formulation of the Josephson effect. URL: <http://hdl.handle.net/2047/d20002233>(date of access: 14.06.2025).
15. Jensen P. Nuclear Photo-Effect and Isotopic Number. *Proceedings of the Physical Society*. 1948. Vol. 61, no. 6. P. 579–580. URL: <https://doi.org/10.1088/0959-5309/61/6/117>(date of access: 14.06.2025).
16. Kozulin A. T., Chebykin N. A. Isotopic effect in antimony trihalides. *Soviet Physics Journal*. 1972. Vol. 15, no. 8. P. 1214–1215. URL: <https://doi.org/10.1007/bf00910319>(date of access: 14.06.2025).
17. Kyser K. Isotopes as Tracers of Elements Across the Geosphere-Biosphere Interface. *Isotopic Analysis*. Weinheim, Germany, 2012. P. 351–372. URL: <https://doi.org/10.1002/9783527650484.ch12>(date of access: 14.06.2025).
18. Liberti A., Cartoni G. P., Bruner F. Isotopic effect in gas–liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*. 1963. Vol. 12. P. 8–14. URL: [https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(01\)83638-4](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(01)83638-4)(date of access: 14.06.2025).
19. Plekhanov V. G. Applications of the Isotopic Effect in Solids. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2004. URL: <https://doi.org/10.1007/978-3-642-18503-8>(date of access: 14.06.2025).
20. Plekhanov V. G. Applications of the Isotopic Effect in Solids. Springer, 2004. 332 p.

21. Plekhanov V. G. Conclusion. *Applications of the Isotopic Effect in Solids*. Berlin, Heidelberg, 2004. P. 289–291. URL: https://doi.org/10.1007/978-3-642-18503-8_10(date of access: 14.06.2025).
22. Plekhanov V. G. Introduction. *Applications of the Isotopic Effect in Solids*. Berlin, Heidelberg, 2004. P. 1–4. URL: https://doi.org/10.1007/978-3-642-18503-8_1(date of access: 14.06.2025).
23. Plekhanov V. G. Isotopic Renormalization of the Electronic Excitation Energy Spectrum. *Applications of the Isotopic Effect in Solids*. Berlin, Heidelberg, 2004. P. 81–109. URL: https://doi.org/10.1007/978-3-642-18503-8_4(date of access: 14.06.2025).
24. Plekhanov V. G. Laser Materials. *Applications of the Isotopic Effect in Solids*. Berlin, Heidelberg, 2004. P. 261–284. URL: https://doi.org/10.1007/978-3-642-18503-8_8(date of access: 14.06.2025).
25. Plekhanov V. G. Neutron Transmutative Doping. *Applications of the Isotopic Effect in Solids*. Berlin, Heidelberg, 2004. P. 155–217. URL: https://doi.org/10.1007/978-3-642-18503-8_6(date of access: 14.06.2025).
26. Plekhanov V. G. Optical Fiber. *Applications of the Isotopic Effect in Solids*. Berlin, Heidelberg, 2004. P. 219–260. URL: https://doi.org/10.1007/978-3-642-18503-8_7(date of access: 14.06.2025).
27. Plekhanov V. G. Other Unexplored Applications of Isotopic Engineering. *Applications of the Isotopic Effect in Solids*. Berlin, Heidelberg, 2004. P. 285–288. URL: https://doi.org/10.1007/978-3-642-18503-8_9(date of access: 14.06.2025).
28. Plekhanov V. G. Phonon Spectra of Solids: Indicator of Their Isotope Purity. *Applications of the Isotopic Effect in Solids*. Berlin, Heidelberg, 2004. P. 5–53. URL: https://doi.org/10.1007/978-3-642-18503-8_2(date of access: 14.06.2025).
29. Plekhanov V. G. Process of Self-Diffusion in Isotopally Pure Materials and Heterostructures. *Applications of the Isotopic Effect in Solids*. Berlin, Heidelberg, 2004. P. 111–153. URL: https://doi.org/10.1007/978-3-642-18503-8_5(date of access: 14.06.2025).

30. Plekhanov V. G. Thermal Properties. *Applications of the Isotopic Effect in Solids*. Berlin, Heidelberg, 2004. P. 55–80. URL: https://doi.org/10.1007/978-3-642-18503-8_3(date of access: 14.06.2025).
31. Quantifying the isotopic ‘continental effect’ / M. J. Winnick et al. *Earth and Planetary Science Letters*. 2014. Vol. 406. P. 123–133. URL: <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.09.005>(date of access: 14.06.2025).
32. Rehkämper M., Schönbacher M., Andreasen R. Application of Multiple-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry to Isotopic Analysis in Cosmochemistry. *Isotopic Analysis*. Weinheim, Germany, 2012. P. 275–315. URL: <https://doi.org/10.1002/9783527650484.ch10>(date of access: 14.06.2025).
33. Resano M., Vanhaecke F. Forensic Applications. *Isotopic Analysis*. Weinheim, Germany, 2012. P. 391–418. URL: <https://doi.org/10.1002/9783527650484.ch14>(date of access: 14.06.2025).
34. Rinkob P. S. The isotopic effect in the band spectra of CO. 1936. URL: <http://catalog.hathitrust.org/api/volumes/oclc/58592436.html>(date of access: 14.06.2025).
35. Soria O. R. Isotopic effect in b-like and be-like argon ions. URL: <http://deposit.d-nb.de/cgi-bin/dokserv?idn=978709837>(date of access: 14.06.2025).
36. Szechenyi S. C., Ketterer M. E. Nuclear Applications. *Isotopic Analysis*. Weinheim, Germany, 2012. P. 419–434. URL: <https://doi.org/10.1002/9783527650484.ch15>(date of access: 14.06.2025).
37. Transverse Thermoelectric Effect of Graphene Isotopic Heterostructures / Y. Mochizuki et al. *2018 International Conference on Solid State Devices and Materials*, Hongo Campus, The University of Tokyo, Tokyo, Japan, 9–13 September 2018. 2018. URL: <https://doi.org/10.7567/ssdm.2018.m-5-02>(date of access: 14.06.2025).
38. Vanhaecke F., Kyser K. The Isotopic Composition of the Elements. *Isotopic Analysis*. Weinheim, Germany, 2012. P. 1–29. URL: <https://doi.org/10.1002/9783527650484.ch1>(date of access: 14.06.2025).

39. Vanhaecke F. Single-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Isotopic Analysis*. Weinheim, Germany, 2012. P. 31–75. URL: <https://doi.org/10.1002/9783527650484.ch2>(date of access: 14.06.2025).
40. Walczyk T. The Use of Stable Isotope Techniques for Studying Mineral and Trace Element Metabolism in Humans. *Isotopic Analysis*. Weinheim, Germany, 2012. P. 435–494. URL: <https://doi.org/10.1002/9783527650484.ch16>(date of access: 14.06.2025).
41. Wasylenki L. E. Establishing the Basis for Using Stable Isotope Ratios of Metals as Paleoredox Proxies. *Isotopic Analysis*. Weinheim, Germany, 2012. P. 317–350. URL: <https://doi.org/10.1002/9783527650484.ch11>(date of access: 14.06.2025).
42. Wieser M., Schwieters J., Douthitt C. Multi-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Isotopic Analysis*. Weinheim, Germany, 2012. P. 77–91. URL: <https://doi.org/10.1002/9783527650484.ch3>(date of access: 14.06.2025).