

РАСЧЕТ ИЗОТОПНЫХ ЭФФЕКТОВ МАГНИЯ В ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КРАУН ЭФИРОВ

С. Л. Белопухов¹, Р. Ф. Байбеков¹, А. В. Бочкарев¹, А. В. Жевнеров¹, С. В. Демин²

¹Российский государственный аграрный университет — МСХА имени К.А.Тимирязева,
ул. Тимирязевская, 49. г.Москва, 127550. Россия;

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки, Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН,

119071 Москва, Ленинский проспект, 31 корп. 4; E-mail: belopukhov@mail.ru

Поступила в редакцию 20 октября 2021 г., принята к печати 29 ноября 2021 г.

С учетом рассчитанной нами ранее величины b -фактора аквакомплекса иона магния при различных концентрациях магниевых солей рассчитан однократный коэффициент экстракционного разделения изотопов (α) изотопной пары для ^{24}Mg – ^{26}Mg для экстракционной системы, содержащей в органической фазе комплексы катиона магния с краун-эфирами. Более высокий заряд катиона магния по сравнению с литием и тем самым более прочные связи магний – кислород в кольце макроцикла может объяснить причину отсутствия влияния молекул воды в координационной сфере. Квантово-химические расчеты частот колебаний изотопных форм комплекса с краун-эфиром проводили с помощью программы Firefly. Для расчета всех комплексов применялся базис RHF/6-311++G**. Показано, что наиболее эффективным макроциклическим лигандом для практического разделения изотопов магния является бензо-15-краун-5.

Ключевые слова: неэмпирические квантово-химические методы, магний, аквакомплексы, изотопные эффекты, коэффициенты разделения изотопов, краун-эфиры.

CALCULATION OF ISOTOPIC EFFECTS OF MAGNESIUM IN EXTRACTION SYSTEMS USING CROWN ESTERS

S. L. Belopukhov¹, R. F. Baibekov¹, A. V. Bochkaev¹, A. V. Zhevnerov¹, S. V. Demin²

¹Department of Chemistry, Russian State Agrarian University – Moscow Agricultural Academy named after K.A.Timiryazev. Ul. Timiryazevskaya, 49. Moscow, 127550. Russia.

²Federal State Budgetary Institution of Science, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, 119071 Moscow, Leninsky Prospekt, 31 building 4.

Taking into account the previously calculated value of the b -factor of the magnesium ion aquacomplex at different concentrations of magnesium salts, a single coefficient of isotope extraction separation (α) of an isotope pair for ^{24}Mg – ^{26}Mg for an extraction system containing magnesium cation complexes with crown esters in the organic phase was calculated. A higher charge of the magnesium cation compared to lithium and thus stronger magnesium-oxygen bonds in the macrocycle ring may explain the reason for the lack of influence of water molecules in the coordination sphere.

Quantum chemical calculations of the oscillation frequencies of isotopic forms of the complex with crown ether were carried out using the Firefly program. The RHF/6-311++G** basis was used to calculate all complexes. It is shown that the most effective macrocyclic ligand for practical separation of magnesium isotopes is benzo-15-crown-5.

Keywords: nonempirical quantum chemical methods, magnesium, aquacomplexes, isotope effects, isotope separation coefficients, crown ethers.

ВВЕДЕНИЕ

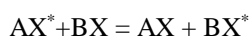
Изотопное поведение магния в природе представляет большой интерес ввиду важной роли, которую этот элемент играет в геохимии и биологии. Однако по причине экспериментальных трудностей до настоящего времени опубликовано сравнительно немного работ, связанных с изучением изотопного поведения магния в природе. Совершенствование масс-спектрометрии сделало доступным изучение изотопных различий магния в природных материалах, вызванных геохимическими и биологическими процессами (Galy et al., 2009). Результаты работ по стабильным изотопам магния в природе еще далеки от полной ясности. Большой разброс в

экспериментальных данных и многочисленные несоответствия в результатах свидетельствуют о том, что необходимо серьезное теоретическое изучение изотопного поведения магния для того, чтобы сделать эти результаты потенциально полезными. Расчет значений b -факторов для аквакомплексов и природных соединений магния поможет выявить природу изотопного фракционирования изотопов магния в природе и позволит использовать данные по изотопному фракционированию магния как метод исследования, в первую очередь в геохимии и биологии, в частности для исследования механизма процесса фотосинтеза.

Кроме использования изотопных данных для интерпретации изотопных эффектов в природных системах, эти данные крайне важны для решения практической задачи разделения изотопов магния с целью производства дешевых препаратов, меченых стабильными изотопами, в первую очередь для использования в биологии, медицине и сельском хозяйстве.

Теоретическая часть

Под равновесным химическим изотопным эффектом понимается отклонение распределения изотопов между химическими формами (компонентами системы) в состоянии термодинамического равновесия от равновероятного. В качестве меры термодинамического изотопного эффекта используется коэффициент разделения α . По определению (Бочкарев, Белопухов, Жевнеров, 2012), при реакции



обмена изотопом элемента X коэффициент разделения изотопов (здесь – тяжелый изотоп элемента X), равен

$$\alpha_{X^*/X} = \frac{\left\{ [X^*] / [X] \right\}_{inA}}{\left\{ [X^*] / [X] \right\}_{inB}}$$

Равновесные (термодинамические) изотопные эффекты являются важнейшим средством исследования в химии, биологии и геохимии. Необходимым условием для всех применений изотопных эффектов является возможность их теоретической количественной оценки. Теория равновесного изотопного эффекта позволяет рассчитать величину изотопного эффекта (коэффициенты разделения изотопов) при равновесном химическом изотопном обмене между двумя веществами, если известны колебательные частоты изотопных форм этих веществ или имеются данные о силовых постоянных, позволяющие рассчитать эти частоты. Точность такого расчета не уступает или даже превосходит точность экспериментального измерения коэффициента разделения изотопов. Именно, коэффициент разделения изотопов может быть рассчитан как

$$\alpha_{X^*/X} = \frac{\beta(A)}{\beta(B)} \quad (1)$$

Здесь $[X]$ и $[X^*]$ – концентрации изотопов в соответствующем веществе, $\beta(A)$ и $\beta(B)$ – так называемые «приведенные отношения статистических сумм по состояниям изотопных форм» или « b -факторы», представляющие собой отношение квантовых статистических сумм для изотопных форм данного вещества, деленное на такое же отношение для классических статистических сумм.

В гармоническом приближении b -фактор определяется только колебательными частотами изотопных форм молекулы и рассчитывается по формуле (Bigeleisen, Mayer, 1947), (Urey H.C., 1947), (Варшавский, Вайсберг, 1957):

$$\ln \beta = \frac{1}{N_{atoms}} \sum_{j=1}^{N_{freq}} \ln \left\{ \frac{sh\left\{\frac{u_j}{2}\right\}}{sh\left\{\frac{u_j^*}{2}\right\}} \left[\frac{u_j^*}{u_j} \right] \right\} \quad (2)$$

В этой формуле N_{atoms} – число эквивалентных атомов в молекуле, замещаемых на изотоп, N_{freq} – число колебательных частот, $u = hc\nu_j/kT$ безразмерные так называемые приведенные частоты, ν_j – колебательные частоты в cm^{-1} , h – постоянная Планка, k – постоянная Больцмана, c – скорость света, T – абсолютная температура.

Величина $b_{A^*/A}$ (« b -фактор») характеризует термодинамическую неравноценность изотопов в молекуле только данного вещества А. b -фактор является основным понятием в теории изотопных эффектов. Преимущество использования b -факторов состоит в том, что, используя вычисленные значения b -факторов молекул, можно по формуле (**Error! Reference source not found.**) рассчитывать коэффициенты разделения составленных из них систем. Понятие b -фактора удобно и для анализа изотопных свойств в терминах строения молекул, так как позволяет ограничить рассмотрение одной молекулой.

Проблема, однако, состоит в том, что использование формулы (2) требует знания всех колебательных частот для обеих изотопных форм, что в большинстве случаев (кроме самых простых молекул) недоступно. Выходом является использование расчетных методов квантовой химии. В работах (Бочкарев, 2001; Бочкарев, Трефилова, Цурков, Клинский, 2003) мы показали, что неэмпирические квантово-химические методы могут быть успешно использованы для расчета b -факторов молекул и ионов. Это особенно важно в тех случаях, когда полный набор колебательных частот изотопных форм не может быть получен спектроскопическими методами в принципе (в частности, для ионов в растворах и гидратированных биомолекул). Настоящая работа представляет результаты расчетов коэффициентов разделения в системах аквакомплекс катиона магния – комплекс катиона магния с краун-эфиром.

Экспериментальная часть

Наиболее перспективным и экологически безопасным методом практического разделения изотопов щелочных и щелочноземельных элементов является использование экстракционных систем (Исупов и др., 2001). В таких системах водный раствор соли металла обменивается с раствором комплекса металла с макроциклическим лигандом в органическом растворителе, который не смешивается с водой. Таким образом, обмен происходит между аквакомплексом металла и его комплексом с макроциклическим лигандом. Поэтому для расчета коэффициента разделения необходимо знать строение этих комплексов и рассчитать их колебательные частоты.

В то время как проблеме разделения изотопов лития с использованием макроциклических соединений, в частности краун-эфиров, посвящено много работ (см. например (Демин, Бочкарев, Цивадзе, 2019) разделение изотопов магния изучено

недостаточно. Имеется только работа (Левкин и др., 1991), в которой изучен обмен в системе бензо-15-краун-5 (органическая фаза) – $Mg(NCS)_2$ (водная фаза). В этой работе найден коэффициент разделения $\ln a = 0,004390348$ для изотопной пары Mg^{24}/Mg^{26} .

Гидратация катиона Mg^{2+} изучалась в экспериментальных работах (Ohtaki, Radnai, 1993) и с помощью неэмпирических квантово-химических расчетов (Markham, Glusker, Vock, 2002). Катион Mg^{2+} в водном растворе прочно гидратирован. Если количество воды в растворе достаточно, координационное число катиона всегда 6, координация октаэдрическая, длина связей $Mg^{2+}-O$ составляет 2,00–2,15 Å. Изучались также колебательные спектры водных растворов солей магния (Ohtaki, Radnai, 1993), (Burgess, 1978). Строение комплексов магния с макроциклами экспериментально не изучалось, расчетные работы также отсутствуют, поэтому геометрические параметры этих комплексов мы определяли расчетным методом.

Расчет геометрических параметров, колебательных частот изотопных форм и величин $\ln a$ для комплексов катиона магния

Экспериментальные данные по колебательным частотам как аквакомплексов магния, так и комплексов магния с краун-эфирами являются неполными и к тому же отсутствуют данные по

Таблица. Величины $\ln b$ и коэффициентов разделения для комплексов катиона с краун-эфирами (T=300K)

Комплекс	$\ln b$	$\ln a$
Бензо-15-краун-5- Mg^{2+}	0,019739881	0,004457007
Бензо-15-краун-5- Mg^{2+}	0,020490292	0,003706596
18-краун-6- Mg^{2+}	0,025581706	-0,001384818
18-краун-6- $Mg^{2+}(H_2O)_2$	0,024845209	-0,000648321

Для изучения возможного влияния внешней координационной сферы на величину b -фактора в разбавленных растворах в работе (Pue, Rudolph, 1998; Ohtaki, Radnai, 1993) наряду с октаэдрическим комплексом $Mg(H_2O)_6^{2+}$ были рассчитаны также частоты для комплекса $Mg(H_2O)_6(H_2O)^{2+}_{12}$ (базис RHF/6-31G); впоследствии в (Markham, Glusker, Vock, 2002) был найден более стабильный по энергии комплекс того же состава, но со слегка отличающейся геометрией. В (Ohtaki, Radnai, 1993) утверждается, что присутствие внешней координационной сферы делает связи $Mg-O$ более прочными и, соответственно, ведет к увеличению колебательных частот. Поскольку это может повлиять на величину b -фактора, для проверки этого предположения мы рассчитали $\ln b$ для комплекса $Mg(H_2O)^{2+}_{10}$ (координационное число 6). Как показал этот расчет (Бочкарев и др., 2017), наличие внешней сферы не влияет существенно на величину $\ln b$. Это подтверждает хорошо известный факт – величина $\ln b$ определяется главным образом ближайшим окружением замещаемого атома («локализация» изотопного эффекта) (Кныазев, Bockkarev, Myasoedov, 2001).

Наряду с расчетом равновесных конфигураций аквакомплексов, мы рассчитывали также $\ln b$ для нестабильных конфигураций, то есть для комплексов,

колебательным частотам изотопных форм. Это делает невозможным расчет b -фактора традиционным путем на основании экспериментальных частот колебаний. Поэтому мы рассчитали $\ln b$ для комплексов, используя частоты изотопных форм, рассчитанные неэмпирическим квантово-химическим методом. Расчеты величин b -фактора аквакомплексов катионов проводились нами ранее в работе (Бочкарев и др., 2017). В настоящей работе мы рассчитали геометрию и колебательные частоты комплексов катиона магния с краун-эфирами.

Для всех расчетов использовался квантово-химический пакет Firefly (ранее назывался PC GAMESS) и базисы RHF/6-311++G(3df,3p) и MP2/6-311++G(3df,3p). Перед расчетом колебательных частот проводилась оптимизация геометрии комплексов в том же базисе, в котором затем рассчитывались частоты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расчетов изотопных эффектов магния в системах с макроциклическими лигандами ранее не проводилось. В настоящей работе мы провели такие расчеты, используя ранее рассчитанные нами величины $\ln b$ аквакомплексов магния (Бочкарев и др., 2017). В качестве величины $\ln b$ аквакомплекса магния была принята величина 0,024196888, полученная в (Бочкарев и др., 2017) для комплекса (изотопная пара Mg^{24}/Mg^{26}). Результаты приведены в таблице.

имеющих геометрию, которая не соответствует локальному минимуму на поверхности потенциальной энергии. Как и в нашей предыдущей работе (Бочкарев, 2001), существенного влияния на величину $\ln b$ выявлено не было. Например, $\ln b$ для модели комплекса с неравновесной геометрией отличается от значения $\ln b$ для равновесной геометрии только на 2,6%. Это свидетельствует о том, что полученные нами данные применимы к реальным растворам, в которых постоянно происходит перестройка внешней координационной сферы ионов за счет теплового движения. В комплексах с макроциклическими лигандами возможно, кроме того, существование различных конформационных форм.

ВЫВОДЫ

Из результатов, приведенных в таблице, очевидно, что наиболее эффективным макроциклом для целей практического разделения изотопов магния, как и в случае изотопов лития (Демин, Бочкарев, Цивадзе, 2019), является бензо-15-краун-5. При этом, в отличие от случая разделения изотопов лития, не прослеживается существенного влияния молекул воды в первой координационной сфере. Вероятной причиной этого является более высокий заряд катиона

магния и тем самым более прочные связи магний – кислород в кольце макроцикла.

В предыдущей работе нами были рассчитаны не только наиболее устойчивый аквакомплекс $Mg(H_2O)^{2+}_6$, но и комплексы с меньшим числом молекул воды $Mg(H_2O)^{2+}_n$, $n = 1, 5$, поскольку соли магния хорошо растворимы в воде и существование таких комплексов возможно в концентрированных растворах, например в природных рассолах. Однако из результатов этой работы ясно, что использование

концентрированных растворов магниевых солей не ведет к увеличению коэффициента разделения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование подготовлено с участием сотрудников и оборудования центра коллективного пользования «Сервисная лаборатория комплексного анализа химических соединений» РГАУ-МСХА имени К. А. Тимирязева.

Список литературы

- Бочкарев А. В., Белопухов С. Л., Жевнеров А. В. Влияние растворителя на изотопные свойства комплексов SiF_4 и BF_3 в процессах разделения изотопов кремния и бора методом химобменной ректификации // *Бутлеровские сообщения*. 2012. Т. 29. № 3. С. 35–43.
- Бочкарев А. В., Белопухов С. Л., Жевнеров А. В., Демин С. В. Расчет отношений приведенных статистических сумм по состояниям изотопных форм (b-факторов) для аквакомплексов катиона магния // *Известия ТСХА*. 2017. № 3. С. 138–145.
- Бочкарев А. В. Расчет b-факторов аква- и аминоккомплексов лития // *Журнал физической химии*. 2001. Т. 75. №9. С. 1713–1716.
- Бочкарев А. В., Трефилова А. Н., Цурков Н. А., Клинский Г. Д. Расчет b-факторов с помощью неэмпирических квантово-химических методов // *Журнал физической химии*. 2003. Т. 77. № 4. С. 701–705.
- Варшавский Я. М., Вайсберг С. Э. Термодинамические и кинетические особенности реакций изотопного обмена водорода // *Успехи химии*. 1957. Т. 26. № 12. С. 1434–1468.
- Демин С.В., Бочкарев А.В., Цивадзе А.Ю. Расчет изотопных эффектов лития в экстракционных системах с бензо-15-краун-5 и его производными // *Журнал неорганической химии*. 2019. Т. 64. № 7. С. 769–773.
- Исупов В. П., Митрофанова Р. П., Чупахина Л. Э., Ляхов Н. З., Александров А. Б., Белозеров И. М. Коэффициенты разделения изотопов лития при химическом изотопном обмене // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2001. Т. 9. № 2. С. 183–198.
- Левкин А. В., Цивадзе А. Ю., Басманов В. В., Демин С. В. Коэффициенты разделения изотопов магния при экстракции $Mg(SCN)_2$ с помощью бензо-15-краун-5 // *Журнал физической химии*. 1991. Т. 65. № 6. С. 1634–1636.
- Granovsky Alex A. Firefly version 8, www <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
- Bigeleisen J., Mayer M.G. Calculation of Equilibrium Constants for Isotopic Exchange Reactions // *Journal of Chemical Physics*, 1947, v. 15, no. 5, pp. 261–267.
- Burgess J. *Metal Ions in Solutions*. N.Y., London: JOHN WILEY & SONS, 1978. 484 pp.
- Galy A., Belshaw N.S., Halicz L., O’Nions R.K. High-precision measurement of magnesium isotopes by multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry // *International Journal of Mass Spectrometry*, 2001, v. 208, no. 1–3, pp. 89–98.
- Knyazev D.A., Bochkarev A.V., Myasoedov N.F. Quantum-Statistical and phenomenological analysis of equilibrium isotope effects // *Separation Science and Technology*, 2001, v. 36, no. 8–9, pp. 1595–1675.
- Markham G.D., Glusker J.P., Bock C.W. The Arrangement of First- and Second-Sphere Water Molecules in Divalent Magnesium Complexes: Results from Molecular Orbital and Density Functional Theory and from Structural Crystallography // *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002. v. 106, no. 19, pp. 5118–5134.
- Ohtaki H., Radnai T. Structure and Dynamics of Hydrated Ions // *Chemical Review*, 1993. v. 93, no. 3, pp. 1157–1204.
- Pye C.C., Rudolph W.W. An ab initio and Raman Investigation of Magnesium (II) Hydration // *The Journal of Physical Chemistry A*, 1998, v. 102, no. 48, pp. 9933–9943.
- Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General atomic and molecular electronic structure system // *Journal of Computational Chemistry*, 1993, v. 14, no. 11, pp. 1347–1363.
- Urey H.C. The Thermodynamic Properties of Isotopic Substances // *Journal of the Chemical Society*, 1947, no. 4, pp. 562–581.

References

- Bochkarev A.V., Belopuhov S.L., Zhevnerov A.V. Vliyanie rastvoritelya na isotopnie svoystva kompleksov SiF_4 i BF_3 v processah rasdeleniya isotopov kremniya i bora metodom himobmennoy rektificacii [Influence of the solvent on the isotopic properties of the SiF_4 and BF_3 complexes in the separation of silicon and boron isotopes by the method of chemical exchange rectification] // *Butlerovskie soobsheniia*, 2012, v. 29, no. 3, pp. 35–43.
- Bochkarev A.V., Belopuhov S.L., Zhevnerov A.V., Demin S.V. Raschet otnocheniy privedennykh statisticheskikh summ po sostoyaniyam isotopnih form (b-factorov) dlya akvakompleksov kationov magniya [Calculation of the ratios of the reduced statistical sums for the states of isotopic forms (β -factors) for aqua complexes of the magnesium cation] // *Isvestiya TSHA*, 2017, v. 3, pp. 138–145.

- Bochkarev A.V. Raschet β -faktorov acva- и aminokompleksov litiya [Calculation of β -factors of lithium aqua and amino complexes] // *Zhurnal fizicheskoy himii*, 2001, v. 75, no. 9, pp. 1713–1716.
- Bochkarev A.V., Trefilova A.N., Tsurkov N.A., Klinskiy G.D. Raschet β -faktorov s pomoshyu neempiricheskikh kvantovo-khimicheskikh metodov [Calculation of β -factors using ab initio quantum chemical methods] // *Zhurnal fizicheskoy himii*, 2003, v. 77, no. 4, pp. 701–705.
- Varchavskiy Ya.M., Vaysberg S.A. Termodinamicheskie i kineticheskie osobennosti reakci' isotopnogo obmena vodoroda [Thermodynamic and kinetic features of hydrogen isotope exchange reactions] // *Uspehi khimii*, 1957, v. 26, no. 12, pp. 1434–1468.
- Demin S.V., Bochkarev A.V., Tsivadze A.U. Raschet isotopnih effectov litiya v ekstrakcionnih sistemah s benzo-15-kraun-5 I ego proisvodimi [Calculation of lithium isotope effects in extraction systems with benzo-15-crown-5 and its derivatives] // *Zhurnal neorganicheskoy himii*, 2019, v. 64, no. 7, pp. 769–773.
- Isupov V.P., Mitrofanova R.P., Tchupakhina L.P., L'akhov N.Z., Aleksandrova A.P., Belosero I.M. Koefficienti raspdeleniya isotopov litiya pri himicheskoi isotopnoi obmene [Separation coefficients of lithium isotopes in chemical isotope exchange] // *Khimiya v interesah ustoychivogo razvitiya*, 2001, v. 9, no. 2, pp. 183–198.
- Levkin A.V., Tsivadze A.U., Basmanov V.V., Demin S.V. Koefficienti raspdeleniya isotopov magniya pri ekstrakcii Mg(SCN)₂ s pomochiu benzo-15-kraun-5 [Magnesium isotope separation factors for Mg (SCN)₂ extraction using benzo-15-crown-5] // *Zhurnal fizicheskoy himii*, 1991, v. 65, no. 6, pp. 1634–1636.
- Granovsky Alex A. Firefly version 8, www <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
- Bigeleisen J., Mayer M.G. Calculation of Equilibrium Constants for Isotopic Exchange Reactions // *Journal of Chemical Physics*, 1947, v. 15, no. 5, pp. 261–267.
- Burgess J. Metal Ions in Solutions. N.Y., London: JOHN WILEY & SONS, 1978. 484 pp.
- Galy A., Belshaw N.S., Halicz L., O'Nions R.K. High-precision measurement of magnesium isotopes by multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry // *International Journal of Mass Spectrometry*, 2001, v. 208, no. 1–3, pp. 89–98.
- Knyazev D.A., Bochkarev A.V., Myasoedov N.F. Quantum-Statistical and phenomenological analysis of equilibrium isotope effects // *Separation Science and Technology*, 2001, v. 36, no. 8–9, pp. 1595–1675.
- Markham G.D., Glusker J.P., Bock C.W. The Arrangement of First- and Second-Sphere Water Molecules in Divalent Magnesium Complexes: Results from Molecular Orbital and Density Functional Theory and from Structural Crystallography // *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002, v. 106, no. 19, pp. 5118–5134.
- Ohtaki H., Radnai T. Structure and Dynamics of Hydrated Ions // *Chemical Review*, 1993, v. 93, no. 3, pp. 1157–1204.
- Pye C.C., Rudolph W.W. An ab initio and Raman Investigation of Magnesium (II) Hydration // *The Journal of Physical Chemistry A*, 1998, v. 102, no. 48, pp. 9933–9943.
- Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General atomic and molecular electronic structure system // *Journal of Computational Chemistry*, 1993, v. 14, no. 11, pp. 1347–1363.
- Urey H.C. The Thermodynamic Properties of Isotopic Substances // *Journal of the Chemical Society*, 1947, no. 4, pp. 562–581.