

НЕЭМПИРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ СТРУКТУРЫ И СТАБИЛЬНОСТИ БОРОГИДРИДОВ ЦИНКА, КАДМИЯ, РТУТИ ТИПА MVH_4 И $NMVH_4$

© 1993 г. А. С. Зюбин, М. Каупл, О. П. Чаркин, П. ф. Р. Шлойер

В рамках неэмпирического подхода с использованием квазирелятивистского эффективного псевдопотенциала с явным учетом двадцати электронов (20ve-ECP) рассчитаны геометрические параметры, гармонические частоты, характеристики распределения электронной плотности, относительные стабильности би- и тридентатной конфигураций и энергии отрыва VH_3 и H_2 для молекул $NMVH_4$ и радикалов MVH_4 ($M = Zn, Cd, Hg$). Оптимизация геометрических параметров выполнена с учетом электронной корреляции в рамках второго порядка теории возмущений по схеме Меллера-Плессета (МП2) с частично поляризованными базисами, включающими d -АО на атомах бора и металлов. Энергетические характеристики уточнялись в рамках четвертого порядка теории возмущений (МП4) с более гибкими базисами, включающими p -АО на атомах водорода и f -АО на атомах металлов. В данной работе опробован также псевдопотенциал 2ve-ECP с явным учетом только двух электронов атома M . Это приближение правильно воспроизводит тенденции изменений рассчитанных свойств в рассмотренной группе соединений, но погрешности определения молекулярных характеристик, прежде всего энергетических, достаточно существенны, особенно для борогидридов ртути.

Найдено, что геометрические параметры и характеристики ИК спектров для рассмотренных систем и однотипных борогидридов ряда $Be - Ba$ имеют много общего. При условии одинаковой координации $M-VH_4$ замена атома металла существенно сказывается лишь на значениях равновесных расстояний $R(BM)$ и соответствующих частот $f(BM)$, а также частот, связанных с вращением аниона VH_4^- в поле катиона металла. Остальные характеристики весьма консервативны и меняются в пределах нескольких процентов. В то же время поведение энергетических свойств в рядах борогидридов подгрупп IА и IБ оказывается существенно различным: если для первых характерна тридентатная структура основного изомера, увеличение устойчивости к отрыву молекулы VH_3 и возрастание энергетической разницы между би- (b) и тридентатной (t) конфигурациями при движении вниз по подгруппе, то для последних устойчивость к отщеплению VH_3 падает, особенно существенно для борогидридов ртути, конфигурация (t) дестабилизируется, энергетическая разница между структурами (b) и (t) для борогидридов Zn и Cd мала (т.е. обмен концевых и мостиковых протонов должен идти в них без существенных затрат энергии), и, начиная с $HgCdVH_4$, конфигурация (b) оказывается предпочтительной. Все эти закономерности определяются особенностями электронного строения металлов подгруппы IБ: высокими значениями потенциалов ионизации и энергий промотирования $E(s-p)$, $E(s-d)$.

ВВЕДЕНИЕ

На основании многочисленных данных эксперимента, полученных как для кристаллических веществ и растворов, так и для соединений в газовой фазе [1 - 13], а также с помощью прецизионных квантово-химических расчетов [14 - 28], выявлена достаточно полная картина геометрического и электронного строения и стабильности борогидридов щелочных и щелочно-земельных металлов главных подгрупп. Для первых характерна тридентатная (t) координация аниона VH_4^- к катиону металла; бидентатная (b) конфигурация отвечает вершине барьера на пути обмена концевых и мостиковых протонов, причем энергетическая разница $\Delta E(bt)$ между структурами (b) и (t) монотонно уменьшается при движении вниз по подгруппе. У борогидридов щелочно-зе-

мельных металлов тридентатная координация $M-VH_4$ также является предпочтительной, но характер изменения $\Delta E(bt)$ и устойчивости отдельных молекул к распаду оказывается более сложным [19 - 28], что связано с особенностями строения электронной оболочки металла, прежде всего с уменьшением энергии промотирования электрона с s - на d -АО при движении вниз по подгруппе от Be к Ba . У металлов подгрупп IБ, IБ закономерности строения электронных оболочек существенно иные, что должно приводить к отличиям в строении и стабильности их борогидридов по сравнению с однотипными соединениями подгрупп IА и IА. Действительно, согласно данным, представленным в обзоре [2], для $CuVH_4$ наиболее стабильна бидентатная конфигурация; этот результат был получен и в расчетах, представлен-

ных в [5]. Аналогичная координация предсказана и для $Zn-BH_4$ [19], однако расчеты [19] были выполнены без учета электронной корреляции, которая в данном случае может привести к инверсии конфигураций (*b*) и (*t*) на энергетической шкале вследствие малой величины $\Delta E(bt)$. Тем не менее нежесткий характер вращения BH_4 -группы скорее всего сохранится и при уточнении результатов. Вероятнее всего, именно это является причиной необычного характера ИК спектра CH_3ZnBH_4 [2]. Неясно, однако, как будут меняться величины $\Delta E(bt)$ и стабильность молекул при движении вниз по подгруппе. Можно ожидать, что закономерности, характерные для ряда $Be - Ba$ [28], в этом случае не будут иметь места. Поэтому целью данной работы является выяснение структуры и строения, стабильности и величин барьеров на пути обмена концевых и мостиковых протонов у борогидридов Zn, Cd, Hg на примере неэмпирических расчетов простейших систем с одной BH_4 -группой: радикалов MBH_4 и молекул $HMBH_4$.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Все расчеты рассмотренных в данной работе соединений были выполнены с помощью программного комплекса ГАУССИАН-90 [29]. При этом для атомов Zn, Cd, Hg использовали два типа квазирелятивистских полулокальных псевдопотенциалов: с явным учетом двадцати "валентных" электронов (20ve-ECP), т.е. находящихся на ns -, $(n-1)s$ -, $(n-1)p$ - и $(n-1)d$ - АО, с базисом $8s7p6d1f$ [30, 31], и 2ve-ECP, в котором в остов не включены только электроны ns -оболочки, с

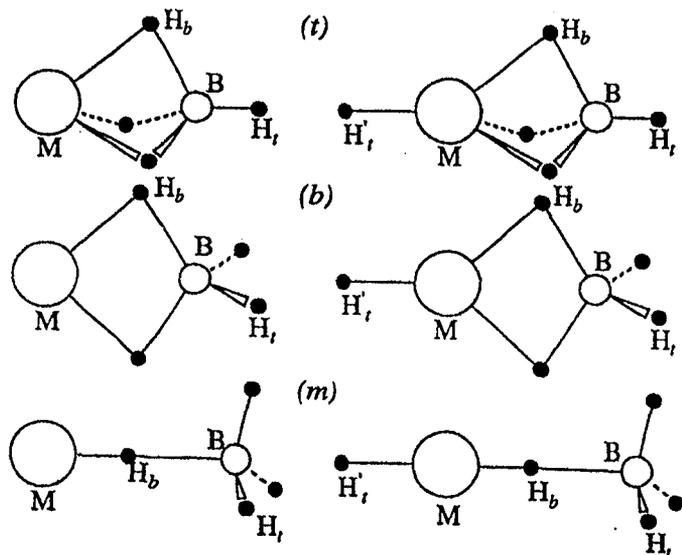


Рис. 1. Три- (*t*), би- (*b*) и монодентатная (*m*) конфигурации систем MBH_4 и $HMBH_4$.

базисом $4s2p1d$ [30, 32, 33]. Для BH_4 -группы использовали псевдопотенциал 3ve-ECP (В) [34] со стандартным базисным набором 6-31G** [35 - 37], из которого исключены базисные функции, описывающие остовные АО. Экспоненциальные множители *f*-АО (20ve-ECP) и *d*-АО (2ve-ECP) были оптимизированы в данной работе с помощью МП2-расчетов (т.е. с учетом электронной корреляции в рамках второго порядка теории возмущений по схеме Меллера-Плессета [38, 39]) изолированных атомов в первом случае и дигидридов MH_2 во втором. Найденные значения для Zn, Cd, Hg равны соответственно 4.09; 1.71; 1.10 (*f*-АО) и 0.20; 0.154; 0.162 (*d*-АО).

По аналогии с [28], продолжением которой является данная работа, мы использовали следующие обозначения базисных наборов:

2ve-ECP:

$b1 - (4s2p1d/3s2p1d)M, (4s4p/2s2p)B, (4s/2s)H;$

$b2 - b1 + d(B); b3 - b2 + p(H).$

20ve-ECP:

$b1 - (8s7p6d/6s6p3d)M, (4s4p/2s2p)B, (4s/2s)H;$

$b3 - b1 + d(B); b5 - b3 + f(M) + p(H).$

Как и в [28], сокращения типа МП4/*b5*//МП2/*b3* обозначают расчет на уровне МП4ОДТЧ (т.е. в рамках четвертого порядка теории возмущений по схеме Меллера-Плессета с учетом одно-, двух-, трех- и четырехкратных возбуждений из основного детерминанта) с базисом *b5* и геометрическими параметрами, оптимизированными в рамках МП2/*b3*, а МП4/*b5*//МП2/*b5*//МП2/*b3* – расчет того же уровня, но с уточнением расстояний М-В с помощью его сканирования в рамках МП2/*b5* (как и в [28], с шагом 0.05 Å). При этом лишь в расчетах МП2/*b3* электронную корреляцию учитывали для всех электронов; в рамках МП2/*b5* наиболее низколежащие $(n-1)s$ - и *p*-АО атома М в активное пространство не включали, поскольку на примере расчетов $ZnBH_4$ было найдено, что их влияние незначительно: 0.1 - 0.2 ккал/моль для $\Delta E(bt)$ и 0.3 - 0.4 ккал/моль для $DE(BH_3)$.

Как правило, частоты колебаний и их интенсивности вычисляли на уровне ССП/*b1* в гармоническом приближении, затем геометрические параметры уточняли в рамках МП2/*b3* с последующим сканированием расстояния М-В в базисе *b5* и расчетом энергетических характеристик на уровне МП4/*b5*. Найденные таким образом для изучаемых систем геометрические параметры, гармонические частоты и интенсивности колебаний, а также энергетические характеристики приведены в табл. 1 - 5, их би- и тридентатные конфигурации изображены на рис. 1.

Как и у борогидридов ряда $Be - Ba$ [28], геометрические параметры BH_4 -группы очень слабо меняются как при расширении базисного набора от *b1* к *b3*, так и при учете электронной корреляции:

вариации расстояний В–Н не превышают 0.01 Å, а валентных углов Н–В–Н – 0.5° - 1.0° (табл. 1). Нежесткое расстояние В–М более чувствительно к качеству приближения, причем результаты существенно зависят от типа использованного псевдопотенциала. Для соединений цинка и кадмия расчеты в рамках 20ve-ЕСР и 2ve-ЕСР дают практически совпадающие геометрические параметры; для борогидридов ртути различия в равновесных расстояниях $R(\text{ВМ})$ достаточно заметны (0.05 Å, табл. 1), т.е. качество псевдопотенциала 2ve-ЕСР для ртути оказывается заметно ниже,

чем для Zn и Cd. При учете электронной корреляции в расчетах с псевдопотенциалом 2ve-ЕСР сокращение $R(\text{ВМ})$ имеет величину 0.03 - 0.05 Å, тогда как при использовании 20ve-ЕСР оно составляет 0.05 - 0.09 Å, а при учете еще и f -АО – 0.10 - 0.13 Å (табл. 1), т.е. влияние поляризации $(n-1)d$ -оболочки оказывается весьма существенным.

Соединения данного типа являются нежесткими по отношению к вращению фрагмента ВН_4 , и по этой причине характер стационарных точек потенциальной поверхности (ПП) весьма чув-

Таблица 1. Геометрические параметры, энергии нулевых колебаний (ЭНК, ккал/моль) и количество мнимых частот n_i для b - и t -конфигураций радикалов МВН_4 и молекул НМВН_4 ($\text{M} = \text{Zn, Cd, Hg}$) в различных приближениях (см. обозначения в тексте)

Система, структура, базис		$R(AB), \text{Å}$				$\theta(ABC), \text{град}$		n_i	ЭНК
		МВ	ВН_b	ВН_t	$\text{МН}'_t$	МВН_b	МВН_t		
ZnBH₄, 2ve-ЕСР									
t	ССП/ b_1	2.12	1.25	1.19	–	68.6	180.0	0	24.1
	МП2/ b_2	2.09	1.25	1.20	–	68.8	180.0	0	24.1
b	ССП/ b_1	2.28	1.28	1.20	–	54.3	120.6	0	24.1
	МП2/ b_2	2.24	1.27	1.20	–	55.5	120.3	1	23.9
ZnBH₄, 20ve-ЕСР									
t	ССП/ b_1	2.11	1.25	1.19	–	68.6	180.0	0	23.8
	МП2/ b_3	2.03	1.25	1.19	–	68.8	180.0	–	–
	МП2/ b_5	2.01	1.25*	1.19*	–	68.8*	180.0*	–	–
b	ССП/ b_1	2.26	1.29	1.20	–	54.2	120.4	0	24.2
	МП2/ b_3	2.17	1.28	1.20	–	55.6	119.9	–	–
	МП2/ b_5	2.15	1.28*	1.20*	–	55.6*	119.9*	–	–
HZnBH₄, 2ve-ЕСР									
t	ССП/ b_1	2.06	1.25	1.18	1.56	68.7	180.0	0	28.4
	МП2/ b_2	2.04	1.25	1.19	1.56	68.8	180.0	–	–
b	ССП/ b_1	2.22	1.29	1.20	1.56	54.6	120.6	0	28.4
	МП2/ b_2	2.19	1.28	1.20	1.56	55.8	120.5	–	–
HZnBH₄, 20ve-ЕСР									
t	ССП/ b_1	2.05	1.25	1.18	1.54	68.6	180.0	0	28.1
	МП2/ b_3	1.98	1.26	1.19	1.51	68.6	180.0	–	–
	МП2/ b_5	1.96	1.26*	1.19*	1.51*	68.6*	180.0*	–	–
b	ССП/ b_1	2.20	1.29	1.19	1.55	54.5	120.4	0	28.8
	МП2/ b_3	2.12	1.28	1.20	1.52	55.8	120.8	–	–
	МП2/ b_5	2.09	1.28*	1.20*	1.52*	55.8*	120.8*	–	–
CdBH₄, 2ve-ЕСР									
t	ССП/ b_1	2.34	1.25	1.19	–	70.1	180.0	0	23.6
	МП2/ b_2	2.32	1.25	1.20	–	70.6	180.0	–	–
b	ССП/ b_1	2.50	1.28	1.20	–	55.1	121.0	1	23.1
	МП2/ b_2	2.46	1.27	1.21	–	56.5	120.7	–	–
CdBH₄, 20ve-ЕСР									
t	ССП/ b_1	2.34	1.25	1.19	–	70.1	180.0	0	23.5
	МП2/ b_3	2.26	1.25	1.20	–	70.9	180.0	–	–

Таблица 1. Окончание

Система, структура, базис		R(AB), Å				θ(ABC), град		n _i	ЭНК
		MB	BH _b	BH _t	MH _t	MBH _b	MBH _t		
t	МП2/b5	2.22	1.25*	1.20*	—	70.9*	180.0*	—	—
b	ССП/b1	2.48	1.28	1.20	—	55.3	120.7	0	23.8
	МП2/b3	2.40	1.27	1.20	—	56.8	120.2	—	—
	МП2/b5	2.36	1.27*	1.20*	—	56.8*	120.2*	—	—
HCdBH ₄ , 2ve-ECP									
t	ССП/b1	2.27	1.25	1.19	1.70	70.3	180.0	0	27.4
	МП2/b2	2.25	1.25	1.20	1.71	70.8	180.0	—	—
b	ССП/b1	2.42	1.28	1.20	1.70	55.3	120.8	0	27.5
	МП2/b2	2.39	1.27	1.20	1.71	56.8	120.8	—	—
HCdBH ₄ , 20ve-ECP									
t	ССП/b1	2.27	1.25	1.19	1.69	70.4	180.0	2	27.2
	МП2/b3	2.20	1.25	1.19	1.67	70.9	180.0	—	—
	МП2/b5	2.16	1.25*	1.19*	1.67*	70.9*	180.0*	—	—
b	ССП/b1	2.42	1.29	1.20	1.70	55.5	120.6	0	27.9
	МП2/b3	2.33	1.28	1.20	1.68	57.0	120.3	—	—
	МП2/b5	2.29	1.28*	1.20*	1.68*	57.0*	120.3*	—	—
HgBH ₄ , 2ve-ECP									
t	ССП/b1	2.32	1.25	1.20	—	71.3	180.0	2	22.9
	МП2/b2	2.29	1.25	1.21	—	72.2	180.0	—	—
b	ССП/b1	2.46	1.28	1.20	—	55.9	120.1	0	23.3
	МП2/b2	2.44	1.27	1.21	—	57.4	119.7	—	—
HgBH ₄ , 20ve-ECP									
t	ССП/b1	2.37	1.25	1.20	—	72.2	180.0	2	22.8
	МП2/b3	2.26	1.24	1.21	—	75.0	180.0	—	—
	МП2/b5	2.23	1.24*	1.21*	—	75.0*	180.0*	—	—
b	ССП/b1	2.51	1.28	1.20	—	56.4	119.7	1	22.7
	МП2/b3	2.41	1.28	1.20	—	58.6	118.8	—	—
	МП2/b5	2.36	1.28*	1.20*	—	58.6*	118.8*	—	—
m	ССП/b1	3.62	1.82	1.19	—	94.2	0.0	—	—
	МП2/b3	3.28	1.51	1.20	—	96.5	0.0	—	—
HHgBH ₄ , 2ve-ECP									
t	ССП/b1	2.24	1.25	1.19	1.66	70.9	180.0	2	27.3
	МП2/b2	2.22	1.25	1.20	1.67	71.4	180.0	—	—
b	ССП/b1	2.38	1.29	1.20	1.66	55.8	120.5	0	28.0
	МП2/b2	2.35	1.27	1.20	1.67	57.1	120.4	—	—
HHgBH ₄ , 20ve-ECP									
t	ССП/b1	2.29	1.25	1.19	1.64	71.8	180.0	2	27.7
	МП2/b3	2.21	1.25	1.20	1.62	72.8	180.0	—	—
	МП2/b5	2.18	1.25*	1.20*	1.62*	72.8*	180.0*	—	—
b	ССП/b1	2.43	1.29	1.20	1.64	56.1	120.1	1	28.0
	МП2/b3	2.34	1.28	1.20	1.63	57.7	119.7	—	—
	МП2/b5	2.30	1.28*	1.20*	1.63*	57.7*	119.7*	—	—
m	ССП/b1	3.93	2.26	1.19	1.67	91.4	0.0	—	—
	МП2/b3	3.22	1.55	1.20	1.64	96.6	0.0	—	—

* Параметры фиксированы.

ствителен к уровню приближения. Например, для $ZnBH_4$ и $CdBH_4$ в рамках $2ve$ -ЕСР конфигурация (t) является локальным минимумом, а (b) – седловой точкой, тогда как при использовании $20ve$ -ЕСР обе эти структуры становятся локальными минимумами (табл. 1). Однако соответствующие частоты очень малы (~ 100 cm^{-1} , табл. 2, 3), и вполне можно ожидать, что при учете электронной корреляции энергетически менее выгодная конфигурация трансформируется в седловую точку, как это имело место для $HBeBH_4$ и $BeBH_4$ [22, 28]. Для $HgBH_4$ и $NHgBH_4$ на ССП-уровне конфигурация (t) имеет две мнимые частоты, а (b) – одну; единственным минимумом ПП оказывается наиболее стабильная на этом уровне приближения структура (m), соответствующая комплексу BH_3-NHg или BH_3-NHgH . Однако при учете электронной корреляции относительное положение этих конфигураций на энергетической шкале становится иным: бидентатная структура является основной, а (m) оказывается наименее выгодной и лежит выше на 7 ккал/моль для $HgBH_4$ и 10 ккал/моль для $NHgBH_4$. Соответ-

ственно (b) должна превратиться в минимум, а (m) – в седловую точку ПП. Для рассмотренной группы соединений частотный анализ полезен в основном для оценки изменений энергии нулевых колебаний (ЭНК) при распаде системы: в этом случае они достаточно существенны и достигают 3 - 4 ккал/моль (табл. 4). При определении энергетической разницы между би- и тридентатной структурами ($\Delta E(bt)$) влияние ЭНК невелико (0.2 - 0.5 ккал/моль) и сопоставимо с погрешностью определения разности самих ЭНК.

Если отбросить наиболее низкочастотные колебания, связанные с вращением фрагмента BH_3 , то рассчитанные в рамках $2ve$ -ЕСР и $20ve$ -ЕСР интенсивности и положение линий в ИК спектрах вполне удовлетворительно согласуются между собой (табл. 2), и их можно использовать для интерпретации экспериментальных данных подобных систем.

Влияние электронной корреляции на рассчитанные энергетические характеристики для рассмотренных систем оказывается примерно таким

Таблица 2. Гармонические частоты f (cm^{-1}) и относительные интенсивности линий RI (%) в ИК спектрах t - и b -конфигураций радикалов MBH_4 ($M = Zn, Cd, Hg$)

Конфигурация. Неприводимое представление	Базис														
	2ve-ЕСР								20ve-ЕСР						
	$ZnBH_4$				$CdBH_4$		$HgBH_4$		$ZnBH_4$		$CdBH_4$		$HgBH_4$		
	ССП/ $b1$		МП2/ $b2$		ССП/ $b1$										
	f	RI													
t	E	232	7	302	9	197	3	–	–	154	8	125	6	–	–
	A_1	475	58	493	73	399	54	415	61	481	66	422	59	405	80
	E	1223	8	1152	5	1214	10	1203	10	1215	10	1213	10	1197	11
	A_1	1252	38	1193	25	1210	18	1131	1	1242	48	1216	31	1087	1
	E	1355	3	1312	1	1342	5	1330	7	1350	4	1341	4	1318	6
	E	2234	50	2308	34	2224	75	2223	100	2227	51	2215	64	2232	100
	A_1	2314	100	2321	100	2303	100	2299	89	2305	100	2294	100	2295	81
A_1	2733	48	2701	35	2674	54	2636	26	2742	53	2696	53	2628	22	
b	B_1	70	1	–	–	–	–	140	0	110	1	86	0	186	0
	A_1	419	12	426	17	357	11	369	0	432	14	383	12	369	14
	B_2	589	2	639	3	487	1	343	1	598	2	499	1	–	–
	B_1	1108	2	999	0	1106	2	1057	1	1103	2	1094	2	1025	1
	A_1	1208	19	1159	15	1197	21	1183	33	1209	22	1202	23	1182	43
	A_2	1256	0	1186	0	1263	0	1258	0	1250	0	1255	0	1249	0
	B_2	1348	7	1309	4	1292	6	1288	7	1368	8	1319	6	1287	7
	A_1	1483	32	1442	23	1419	14	1379	9	1510	49	1458	25	1358	12
	B_2	1957	14	2110	8	1971	20	1920	24	1939	13	1945	15	1895	20
	A_1	2095	100	2156	100	2102	100	2073	100	2080	100	2077	100	2048	100
	A_1	2627	21	2604	21	2595	21	2599	21	2636	22	2611	21	2608	23
	B_1	2705	30	2694	24	2668	29	2683	32	2715	34	2687	31	2697	36

Таблица 3. Гармонические частоты f (см^{-1}) и относительные интенсивности линий в ИК спектрах RI (%) для t - и b -конфигураций молекул MVBH_4 ($M = \text{Zn, Cd, Hg}$), рассчитанные в рамках ССП/б1

Конфигурация. Неприводимое представление	Базис							
	2ve-ЕСР						20ve-ЕСР	
	HZnBH_4		HCdBH_4		HHgBH_4		HZnBH_4	
	f	RI	f	RI	f	RI	f	RI
E	224	18	162	11	—	—	88	17
E^*	450	39	389	38	436	25	463	38
A_1	525	33	448	23	473	29	534	38
E	1228	9	1220	8	1212	7	1219	9
A_1	1288	34	1234	11	1205	7	1274	40
E	1376	8	1359	8	1355	9	1370	10
A_1^*	1887	53	1728	45	1937	49	1988	62
E	2254	100	2239	100	2242	100	2250	100
A_1	2308	79	2297	63	2293	67	2301	77
A_1	2776	34	2726	29	2725	28	2786	36
B_1	94	2	70	1	132	2	137	4
B_2^*	362	24	302	22	261	13	352	28
B_1^*	420	39	370	35	433	24	454	46
A_1	454	9	394	8	415	9	468	12
B_2	706	5	604	6	623	6	728	7
B_1	1111	3	1108	3	1085	3	1102	4
A_1	1217	21	1205	22	1203	30	1220	31
A_2	1258	0	1264	0	1259	0	1251	0
B_2	1378	7	1317	8	1329	8	1400	9
A_1	1547	46	1479	19	1501	27	1576	84
A_1^*	1872	43	1714	34	1912	55	1969	84
B_2	2006	73	2001	78	1989	75	1997	89
A_1	2083	100	2082	100	2068	100	2075	100
A_1	2650	22	2624	21	2632	26	2657	31
B_1	2730	39	2700	34	2713	40	2738	56

* Колебание $M-H'$.

же, как и у борогидридов подгруппы ПА [29]: тридентатная конфигурация стабилизируется на 1 - 2 ккал/моль сильнее бидентатной, энергия, необходимая для разделения системы на фрагменты, увеличивается на 10 - 15 ккал/моль (табл. 4, 5). При этом различия значений, рассчитанных в рамках второго, третьего и четвертого порядков теории возмущений, а также с базисами $b3$ и $b5$, невелики - 0.2 - 0.5 ккал/моль для величин $\Delta E(bt)$ и 1 - 2 ккал/моль для энергий разделения на фрагменты, т.е. вполне удовлетворительные результаты для более сложных соединений подобного типа можно получать уже на уровне МП12/б3.

Использование для энергетических характеристик псевдопотенциала 2ve-ЕСР приводит к достаточно заметным погрешностям: для соединений цинка, кадмия стабильность бидентатной структуры завышается на 1 - 2 ккал/моль, а затраты энергии, необходимые для отрыва VBH_3 , - на 3 - 4 ккал/моль. Для соединений ртути эти погрешности растут до 3 и 10 ккал/моль соответственно, т.е. приближение 2ve-ЕСР оказывается слишком грубым (табл. 4).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Электронная структура рассмотренных соединений достаточно проста. У радикалов MBH_4 неспаренный электрон расположен на молекулярной орбитали a_1 , состоящей в основном из $s(M)$ -АО. В рамках анализа заселенностей по Малликену атом металла имеет небольшой положительный заряд (0.1 - 0.3 e) и образует двухэлектронные трехцентровые мостиковые связи $M-H_b-B$: плотности перекрываний $Q(M-H_b)$ составляют 0.15 - 0.35 e (они уменьшаются от ZnBH_4 к HgBH_4), а $Q(B-H_b)$ - 0.40 - 0.60 e, т.е. вполне сопоставимы по величине. Мостиковые связи не образуются лишь у монодентатной (m) конфигурации частицы HgBH_4 , представляющей собой донорно-акцепторный комплекс $\text{HgH} \cdot \text{VBH}_3$, в котором плотность перекрывания $Q(B-H_b)$ составляет лишь 0.1 e. При переходе от радикалов MBH_4 к молекулам MVBH_4 (т.е. при замене неспаренного электрона связью MH) характеристики распределения электронной плотности фрагмента MBH_4 меняются слабо.

Закономерности изменений геометрического строения у борогидридов ряда $\text{Zn} - \text{Hg}$ оказываются примерно такими же, как и у борогидридов $\text{Be} - \text{Ba}$ [28]: переход от радикалов MBH_4 к молекулам MVBH_4 мало сказывается на значениях геометрических параметров фрагмента $M-VH_4$, расстояния $B-H_b$ на 0.06 - 0.09 Å длиннее, чем $B-H_a$, причем в бидентатной конфигурации поляризация VBH_4 -группы немного сильнее (табл. 1). Имеются, однако, и некоторые отличия: если в ряду $\text{Be} - \text{Ba}$ расстояние $M-B$ монотонно растет, то у борогидридов $\text{Zn} - \text{Hg}$ такой рост имеет место лишь при переходе от Zn к Cd , тогда как у соединений Cd и Hg оно практически одинаково вследствие эффекта лантанидного сжатия; у молекул MVBH_4 расстояние $R(BM)$ на 0.05 - 0.06 Å короче, чем у радикалов MBH_4 , т.е. связь $M-H$ ослабляет взаимодействие $M^+-VBH_4^-$ менее существенно, чем мало поляризуемая "жесткая" $s(M)$ -АО. Еще одно отличие - если у борогидридов ряда $\text{Be} - \text{Ba}$ величины углов H_bVBH_b чуть меньше значения для тетраэдрического угла, то в ряду $\text{Zn} - \text{Hg}$ они могут быть и немного больше, особенно для соединений

Таблица 4. Энергетические характеристики *b*- и *t*-конфигураций радикалов $M\dot{B}H_4$ и молекул $HMBH_4$ ($M = Zn, Cd, Hg$) в различных приближениях (см. текст): $E_{полн}$ – полная энергия (ат. ед.) основной структуры (тип указан в скобках), ΔE – относительные энергии возбужденной конфигурации, DE, DE' – энергии отрыва BH_3 для основной структуры (без и с учетом ЭНК, ккал/моль)

	$-E_{полн}$	ΔE	DE	DE'		$-E_{полн}$	ΔE	DE	DE'
2ve-ECP $ZnBH_4(t)$					20ve-ECP				
ССП/ <i>b1</i>	5.8480	0.3	18.2	13.5	ССП/ <i>b1</i>	230.9119	-0.7	16.0	11.8
МП2/ <i>b2</i>	5.9780	2.1	34.0	29.3	МП2/ <i>b3</i>	231.3681	1.2	30.5	26.2
		/ <i>b3</i> //МП2/ <i>b2</i>					/ <i>b5</i> //МП2/ <i>b5</i> //МП2/ <i>b3</i>		
ССП	5.8663	0.5	19.6	14.9	ССП	230.9302	-0.1	17.5	13.3
МП2	6.0094	1.9	35.7	31.0	МП2	231.3676	1.0	32.2	28.0
МП3	6.0320	1.8	34.8	30.1	МП3	231.3559	1.1	32.1	27.8
МП4	6.0388	1.8	34.9	30.2	МП4	231.3967	0.8	31.4	27.2
$HZnBH_4(t)$					$HZnBH_4(t)$				
ССП/ <i>b1</i>	6.4337	0.0	18.7	13.8	ССП/ <i>b1</i>	231.5012	-1.3	14.9	11.3
МП2/ <i>b2</i>	6.5798	2.2	35.3	30.3	МП2/ <i>b3</i>	231.9805	0.8	31.3	27.7
		/ <i>b3</i> //МП2/ <i>b2</i>					/ <i>b5</i> //МП2/ <i>b5</i> //МП2/ <i>b3</i>		
ССП	6.4536	0.3	20.2	15.2	ССП	231.5211	-0.6	16.6	13.0
МП2	6.6179	1.9	36.4	31.4	МП2	231.9884	0.6	32.5	28.9
МП3	6.6451	1.8	35.9	30.9	МП3	231.9769	0.8	32.5	29.0
МП4	6.6529	1.8	36.2	31.2	МП4	232.0233	0.5	32.4	28.8
$CdBH_4(t)$					$CdBH_4(t)$				
ССП/ <i>b1</i>	5.7760	0.8	18.2	13.5	ССП/ <i>b1</i>	171.7863	-0.4	15.5	11.5
МП2/ <i>b2</i>	5.9020	1.7	33.3	28.6	МП2/ <i>b3</i>	172.0118	0.6	29.4	25.4
		/ <i>b3</i> //МП2/ <i>b2</i>					/ <i>b5</i> //МП2/ <i>b5</i> //МП2/ <i>b3</i>		
ССП	5.7935	0.4	18.9	14.2	ССП	171.8035	-0.4	15.9	11.9
МП2	5.9337	1.5	35.0	30.3	МП2	172.2020	0.3	30.6	26.7
МП3	5.9558	1.4	34.0	29.3	МП3	172.2119	0.2	30.0	26.0
МП4	5.9624	1.4	34.1	29.3	МП4	172.2251	0.2	30.0	26.0
$HCdBH_4(t)$					$HCdBH_4(b)$				
ССП/ <i>b1</i>	6.3440	0.3	17.7	13.7	ССП/ <i>b1</i>	172.3641	1.4	13.6	9.8
МП2/ <i>b2</i>	6.4860	1.8	33.2	29.2	МП2/ <i>b3</i>	172.6088	0.1	28.1	24.3
		/ <i>b3</i> //МП2/ <i>b2</i>					/ <i>b5</i> //МП2/ <i>b5</i> //МП2/ <i>b3</i>		
ССП	6.3640	0.0	18.6	14.6	ССП	172.3835	0.4	14.2	10.4
МП2	6.5250	1.2	34.3	30.3	МП2	172.8080	1.3	29.8	26.0
МП3	6.5515	1.2	33.8	29.8	МП3	172.8202	0.8	29.2	25.4
МП4	6.5593	1.2	34.1	30.1	МП4	172.8355	1.0	29.6	25.8
$HgBH_4(b)$					$HgBH_4(b)$				
ССП/ <i>b1</i>	5.8388	1.7	7.2	2.3	ССП/ <i>b1</i>	157.4469	3.3	1.1	-2.6
МП2/ <i>b2</i>	5.9650	0.6	22.5	17.6	МП2/ <i>b3</i>	157.6855	2.8	14.4	10.6
		/ <i>b3</i> //МП2/ <i>b2</i>					/ <i>b5</i> //МП2/ <i>b5</i> //МП2/ <i>b3</i>		
ССП	5.8569	2.2	8.6	3.7	ССП	157.4639	4.2	1.0	-2.8
МП2	5.9969	0.8	25.6	20.7	МП2	157.8993	3.5	14.2	10.4
МП3	6.0190	0.9	24.9	20.0	МП3	157.8984	3.5	14.2	10.4
МП4	6.0257	0.9	24.9	20.0	МП4	157.9152	3.4	14.5	10.8
$HHgBH_4(b)$					$HHgBH_4(b)$				
ССП/ <i>b1</i>	6.4155	1.7	7.2	3.4	ССП/ <i>b1</i>	158.0310	4.3	0.7	-2.2
МП2/ <i>b2</i>	6.5568	0.3	26.1	22.3	МП2/ <i>b3</i>	158.2924	3.2	16.5	13.6
		/ <i>b3</i> //МП2/ <i>b2</i>					/ <i>b5</i> //МП2/ <i>b5</i> //МП2/ <i>b3</i>		
ССП	6.4366	2.5	12.3	8.5	ССП	158.0530	4.8	0.7	-2.2
МП2	6.5964	0.9	27.8	24.0	МП2	158.5174	4.0	17.4	14.5
МП3	6.6226	0.9	27.1	23.3	МП3	158.5165	4.1	16.1	13.2
МП4	6.6302	0.9	27.5	23.7	МП4	158.5356	3.9	17.1	14.2

ртути (на $4^\circ - 5^\circ$, табл. 1), что, вероятно, вызвано влиянием остовных электронов атома металла.

Характеристики ИК спектров, рассчитанные в гармоническом приближении для борогидридов Zn, Cd, Hg, различаются в этом ряду довольно мало (табл. 2, 3) и при условии одинаковой координации $M-BH_4$ оказываются весьма сходными с аналогичными данными, полученными в [28] для борогидридов Be - Ba. Различия существенны лишь для низкочастотных колебаний, связанных с вращением BH_4 -группы (линии E, B_1, B_2), и валентного колебания $M-BH_4$ (A_1). Здесь следует отметить, что при переходе от борогидридов кадмия к борогидридам ртути эта частота почти не уменьшается, т.е. силовая постоянная $f(BM)$, как и расстояние $R(BM)$, при этом мало меняется.

Энергетические характеристики борогидридов Zn, Cd, Hg оказываются существенно иными, чем у аналогичных соединений Be - Ba [28].

Таблица 5. Энергии отрыва молекулы H_2 DE, DE' (без и с учетом ЭНК, ккал/моль) для радикалов MBH_4 и молекул $HMBH_4$ в различных приближениях (см. текст)

20ve-ЕСР	ZnBH ₄		CdBH ₄		HgBH ₄ *		HZnBH ₄	HCdBH ₄	HHgBH ₄
	DE	DE'	DE	DE'	DE	DE'	DE	DE	DE
ССП/b1	29.2	23.7	27.7	22.4	9.1	2.5	29.0	26.6	10.7
МП2/b3	37.9	32.4	35.8	30.5	-	-	39.6	35.0	19.6
	/b5//МП2/b5//МП2/b3								
ССП	31.5	25.9	29.0	23.7	9.4	2.8	31.8	28.3	12.3
МП2	40.7	35.2	37.2	31.9	19.6	13.1	42.3	37.6	22.1
МП3	40.8	35.3	37.1	31.8	21.6	15.1	42.9	37.7	22.7
МП4	38.8	33.2	36.3	31.0	22.2	15.6	41.3	37.5	22.7

* Разложение на $H_2 + Hg + BH_2$.

Таблица 6. Потенциалы ионизации (ПИ), энергии промотирования $E(s-p), E(s-d)$ для атомов металлов M и их катионов M^+ [40, 41], энергии атомизации $D_0(MH)$ для двухатомных гидридов щелочноземельных металлов [42] (все величины в ккал/моль)

Атом	M			M ⁺		D ₀ (MH)
	ПИ	E(s-p)	E(s-d)	E(s-p)	E(s-d)	
Be	215	63	-	91	-	47
Mg	176	63	137	102	204	31
Ca	141	43	58	72	39	39
Sr	131	41	52	68	42	38
Ba	120	35	26	58	14	45
Zn	217	92	179	138	276	20
Cd	207	86	169	125	256	16
Hg	241	107	204	147	299	8

Прежде всего это касается характера изменения энергетической разницы между би- и тридентатной конфигурациями $\Delta E(bt)$: если в ряду Be - Ba структура (t) всегда была основной, а $\Delta E(bt)$ монотонно возрастала, то в ряду Zn - Hg эта величина мала и относительная стабильность конфигурации (t) для более тяжелых M падает. Это приводит к инверсии конфигураций (b) и (t) на энергетической шкале: если для ZnBH₄, HZnBH₄ основной была структура (t), то для HgBH₄, HHgBH₄ - (b) (табл. 4). При этом для борогидридов Zn, Cd величина $\Delta E(bt)$ мала и они должны быть нежесткими к вращению BH_4 -группы. Конечно, при столь малой разнице нельзя гарантировать надежность определения типа основной конфигурации, однако тенденции изменения величины $\Delta E(bt)$ в ряду и нежесткий характер вращения аниона BH_4^- должны быть выявлены правильно.

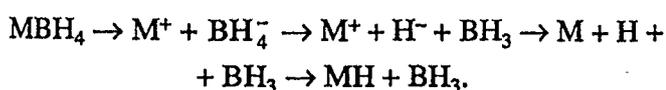
Обычно монодентатная конфигурация (m) на 15 - 20 ккал/моль менее стабильна, чем (b) или (t) [14, 15], однако для борогидридов ртути эта разница оказывается заметно меньше (7 - 10 ккал/моль). При этом, как уже отмечалось выше, связь B-H, в этой структуре резко ослаблена и ее электронное строение соответствует молекулярному комплексу $HgH \cdot BH_3$ или $HHgH \cdot BH_3$.

Как и для других борогидридов щелочных и щелочноземельных металлов, для рассмотренных соединений отрыв BH_3 требует меньших энергетических затрат, чем отщепление молекулы водорода (табл. 4 и 5). При движении вниз по подгруппе величина $DE'(BH_3)$ падает, причем особенно резко для борогидридов ртути (табл. 4). Для HgBH₄ и HHgBH₄ удвоенная величина $DE'(BH_3)$ оказывается ниже энергии образования диборана из двух молекул BH_3 [22], поэтому данные системы должны быть термодинамически неустойчивыми к распаду с выделением B_2H_6 .

Таким образом, для одностипных борогидридов щелочноземельных металлов главной и побочной подгрупп наблюдается сходство структурных параметров и характеристик ИК спектров при условии одинаковой координации $M-BH_4$. В то же время характер изменения энергетических свойств - устойчивости молекул к распаду и энергетической разницы между би- и тридентатной конфигурациями - оказывается существенно иным. Как было показано в [28], особенности энергетических характеристик борогидридов Ca, Sr, Ba объясняются наличием низколежащих вакантных d-АО, что делает ионы этих металлов хорошими π-акцепторами. Для ионов Zn, Cd, Hg не только d-АО, но и p-АО лежат на энергетической шкале гораздо выше, чем s-АО (табл. 6), поэтому донорно-акцепторное взаимодействие между ионами M^+ и BH_4^- идет в основном по σ-системе и не различается существенно для би- и тридентатной конфигураций (см. подробнее [28]). С учетом этого понятна небольшая величина $\Delta E(bt)$ для этих систем, однако увеличение отно-

сительной стабильности бидентатной конфигурации в ряду Zn - Hg требует дополнительных объяснений. По нашему мнению, этот эффект связан с увеличением поляризуемости остова металла в этом ряду (согласно [34] соответствующие значения для Zn, Cd, Hg равны 2.30; 4.98; 8.42 а. е.), которое для бидентатной структуры должно приводить к большему понижению энергии в связи с менее симметричным окружением иона M^+ . Действительно, в приближении 2ve-ЕСР, где поляризуемость иона M^+ учитывается гораздо менее полно, стабилизация бидентатной конфигурации менее существенна (табл. 4).

Для того чтобы понять причины неодинакового поведения $DE(BH_3)$ в рядах борогидридов подгрупп IА и IБ, представим процесс отщепления BH_3 на примере систем MBH_4 следующим образом:



Тогда

$$DE(BH_3) = DE(M^+ + BH_4^-) + DE(BH_3 + H^-) + CЭ(H) - ПИ(M) - D_0(MH) = DE(M^+ + BH_4^-) - ПИ(M) - D_0(MH) + const,$$

где $CЭ$ – сродство к электрону, $ПИ$ – потенциал ионизации, $D_0(MH)$ – энергия диссоциации для двухатомной молекулы, $DE(M^+ + BH_4^-)$ – энергия, необходимая для разделения системы MBH_4 на ионы. К сожалению, в конечном выражении лишь величины $ПИ(M)$ определены достаточно надежно. Конечно, значения $DE(M^+ + BH_4^-)$ можно было бы вычислить с помощью полученных в наших расчетах полных энергий для систем MBH_4 , однако вряд ли имеет смысл объяснять поведение одной расчетной величины с помощью другой того же уровня сложности. Поэтому для получения качественной картины мы попытались оценить поведение $DE(M^+ + BH_4^-)$ на основе электростатической модели, приняв заряды ионов равными ± 1 , ионные радиусы $R(M^+)$ для катионов металла по Полингу и $R(BH_4^-) = 1.40 \text{ \AA}$ в соответствии с расстоянием Li-B в $LiBH_4$. В этом случае $DE(M^+ + BH_4^-)$ для $M = Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg$ равны соответственно 149, 162, 139, 131, 121, 149, 140, 133 ккал/моль. Наиболее надежные данные для $D_0(MH)$ представлены в [42] (табл. 6). Объединяя эти величины, получаем в ряду $BeBH_4 - BaBH_4$ сначала существенное, а затем медленное увеличение $DE(BH_3)$; переход к борогидридам Zn, Cd и особенно Hg ведет к резкому снижению $DE(BH_3)$. Эта картина находится в качественном согласии с результатами неэмпирических расчетов. Наиболее серьезное расхождение проявляется в том, что модель предсказывает увеличение $DE(BH_3)$ при переходе от $BeBH_4$ к $MgBH_4$, тогда как оно имеет место между $MgBH_4$ и $CaBH_4$. Очевидно, причиной этого является не-

точность оценки $DE(M^+ + BH_4^-)$. Тем не менее эта простая модель воспроизводит основные тенденции изменений $DE(BH_3)$ для рассмотренных систем. На ее основе можно заключить, что наиболее существенным фактором, определяющим изменения $DE(BH_3)$ в рассмотренных рядах, является $ПИ(M)$, и резкая дестабилизация борогидридов подгруппы IБ связана с высокими значениями потенциалов ионизации для этих металлов.

Таким образом, данные расчеты демонстрируют существенные различия в поведении энергетических характеристик у борогидридов щелочноземельных металлов главной и побочной подгрупп: относительной стабильности би- и тридентатной конфигураций и энергии, необходимой для отрыва BH_3 . Для ряда Be - Ba характерна тридентатная координация $M-BH_4$ и величина $\Delta E(bt)$ растет при движении вниз по подгруппе. Значения $DE(BH_3)$ также растут, хотя и немонокотно, причем наиболее существенный скачок имеет место между $M = Mg$ и $M = Ca$. У борогидридов Zn, Cd, Hg величины $DE(BH_3)$ снижаются, причем особенно резко для ртути. Тридентатная конфигурация дестабилизируется наиболее существенно, в результате чего основной становится бидентатная структура; энергетическая разница $\Delta E(bt)$ мала, в особенности для $M = Zn, Cd$, т.е. обмен концевых и мостиковых протонов в борогидридах этих металлов должен идти без существенных энергетических затрат. Все эти особенности связаны с различием в строении электронных оболочек у металлов подгрупп IА и IБ: быстрым снижением энергий промотирования $E(s-p)$, $E(s-d)$ и $ПИ$ в ряду Be - Ba и высокими значениями этих величин для Zn, Cd, Hg. Такие же закономерности изменения энергетических характеристик должны иметь место и для борогидридов Cu, Ag, Au, поскольку энергии промотирования и потенциалы ионизации для этих металлов столь же высоки. В то же время структурные параметры и характеристики ИК спектров при условии одинаковой координации $M-BH_4$ различаются далеко не столь существенно и имеют много общих черт для всей рассмотренной группы систем. Замена одного атома металла другим приводит в основном к изменению расстояния $R(BM)$ и соответствующей частоты $\nu(BM)$. Можно ожидать, что такие же особенности будут иметь место и для более сложных борогидридов типа $M(BH_4)_2$ и $M(BH_4)_3$, но взаимное влияние BH_4 -групп может привести к снижению $DE(BH_3)$ и небольшой дестабилизации тридентатной конфигурации, вследствие чего и для борогидридов цинка бидентатная координация $M-BH_4$ может стать предпочтительной. Структурные параметры и характеристики ИК спектров, вероятно, изменятся слабо.

В заключение авторы считают своим приятным долгом поблагодарить Немецкое исследовательское общество (DFG) за финансовую поддержку этих исследований. Все расчеты были выполнены в Институте органической химии Университета Эрлангена-Нюрнберга на ЭВМ Convex C-220s и на ВЦ им. Лейбница в Мюнхене на ЭВМ Cray Y-MP4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жигач А.Ф., Стасиневич Д.С. // Химия гидридов. Л.: Химия, 1969. 676 с.
2. Marx T.J., Kolb J.R. // Chem. Rev. 1977. V. 3. N. 2. P. 263.
3. Muetterties E.L. // Boron Hydride Chemistry. Academic: N. Y., 1975. 445 p.
4. Housecroft C.E., Fehler T.P. // Advances in Organomet. Chem. 1981. V. 21. P. 57.
5. Химия неорганических гидридов / Под ред. Кузнецова Н.Т. М.: Наука, 1990. 287 с.
6. Electron deficient boron and carbon clusters / Olah G.A., Wade K., Williams R.E. ed. r. Wiley-Interscience Publ.: N. Y., 1990. 379 p.
7. Tung Tsang, Farrar T.C. // J. Chem. Phys. 1969. V. 50. N. 8. P. 3498.
8. Тарасов В.П., Бакум С.И., Привалов В.И., Шамонов А.А. // Журн. неорган. химии. 1990. Т. 35. № 7. С. 1815.
9. Bauer S.M. // J. Am. Chem. Soc. 1950. V. 72. N. 1. P. 622.
10. Cook T.H., Morgan G.L. // J. Am. Chem. Soc. 1970. V. 92. N. 22. P. 6493.
11. Gundersen G., Hedberg L., Hedberg K. // J. Chem. Phys. 1973. V. 59. N. 7. P. 3777.
12. Kamashima Y., Yamada C., Hirota E. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. N. 12. P. 7702.
13. Pianalto F.S., Boppegdera A.M.R.P., Fernando W.T.M.L. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. N. 22. P. 7900.
14. Boldyrev A.I., Charkin O.P., Rambidi N.G., Avdeev V.I. // Chem. Phys. Letters. 1976. V. 44. N. 1. P. 20.
15. Болдырев А.И., Чаркин О.П., Рамбиди Н.Г., Авдеев В.И. // Журн. структур. химии. 1977. Т. 18. № 1. С. 16; 1978. Т. 19. № 2. С. 203.
16. Baranov L.Ya., Boldyrev A.I. // Chem. Phys. Letters. 1983. V. 96. N. 2. P. 218.
17. Bonaccorsi R., Scrocco E., Tomasi J. // Theor. Chim. Acta. 1979. V. 52. N. 1. P. 113.
18. Dill J.B., Schleyer P.v.R., Binkley J.S., Pople J.A. // J. Am. Chem. Soc. 1977. V. 79. N. 19. P. 6159.
19. Зюбин А.С., Мусаев Д.Г., Чаркин О.П. // Координац. химия. 1987. Т. 13. № 10. С. 1329.
20. Зюбин А.С., Чабан Г.М., Горбик А.А., Чаркин О.П. // Журн. структур. химии. 1985. Т. 26. Т. 5. С. 12.
21. Ahlrichs R. // Chem. Phys. Letters. 1977. V. 19. N. 1. P. 14.
22. DeFrees D.J., Raghavachari K., Schlegel H.B. et al. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. N. 7. P. 1857.
23. Чаркин О.П., Бонаккорси Р., Томази Я., Зюбин А.С. // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. № 2. С. 322.
24. Чаркин О.П., Бонаккорси Р., Томази Я., Зюбин А.С., Мусаев Д.Г. // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. № 11. С. 2644. № 12. С. 2907.
25. Stanton J.F., Lipscomb W.N., Bartlett R.J. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. N. 9. P. 5726.
26. Bonaccorsi R., Charkin O.P., Tomasi J. // Inorg. Chem. 1991. V. 30. N. 15. P. 2964.
27. Ortiz J.V. // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. N. 4. P. 1102.
28. Зюбин А.С., Каупп М., Чаркин О.П., Шлойер П.Ф. // Журн. неорган. химии. 1993. Т. 38. № 4. С. 677.
29. Frisch M.J., Head-Gordon M., Trucks G.W. et al. Pittsburgh. Gaussian Inc., PA 1990.
30. Каупп М., Столл Н., Преусс Н. // J. Comput. Chem. 1990. V. 11. N. 9. P. 1029.
31. Andrae D., Haussermann U., Dolg M. et al. // Theor. Chim. Acta. 1990. V. 77. N. 1. P. 123.
32. Fuentealba P. Diss. Universitat Erlangen-Nurnberg, 1984.
33. Schwerdfeger P. Diss. Universitat Erlangen-Nurnberg, 1986.
34. Preuss H., Hoss W., Igel-Mann G. et al. // Inst. Theor. Chem. Univ. Stuttgart. 1990. Arbeitsbericht 27. 417 p.
35. Hariharan P.C., Pople J.A. // Theor. Chim. Acta. 1973. V. 25. N. 2. P. 213.
36. Francl M.M., Pietro W.J., Hehre W.J. et al. // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. N. 7. P. 3654.
37. Frisch M.J., Pople J.A., Binkley J.S. // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. N. 7. P. 3265.
38. Möller C., Plesset M.J. // Phys. Rev. 1934. V. 46. P. 618.
39. Pulay P. Modern Theoretical Chemistry / Ed. Schaefer H.F. Plenum: N.Y., 1977. V. 4. P. 153.
40. Moore C.E. Atomic Energy Levels. Wash.: Nat. Bur. Stands US. Circ. 467. 1949. V. 1. 309 p.; 1952. V. 2. 229 p.; 1958. V. 3. 246 p.
41. Чаркин О.П. Структура и стабильность изолированных неорганич. молекул. Молекулярная структура и хим. связь. М.: ВИНТИ, 1976. Т. 4. 110 с.
42. Huber K.P., Herzberg G. Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules. N. Y., 1979. 716 p.