

УДК 539.194

**СТРОЕНИЕ И СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ ТРИФТОРИДОВ МАРГАНЦА, ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА: ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ CCSD(T) В ПОЛНОМ БАЗИСЕ\*****В.Г. Соломоник, А.А. Муханов***Ивановский государственный химико-технологический университет, e-mail: sol@isuct.ru**Статья поступила 19 февраля 2012 г.*

Методом связанных кластеров CCSD(T) в трех-, четырех- и пятиэкспонентных базисах с экстраполяцией к пределу полного базисного набора исследованы свойства молекул  $MnF_3$ ,  $FeF_3$  и  $CoF_3$ . Определены относительные энергии низколежащих электронных состояний. Изучен эффект Яна—Теллера в основном электронном состоянии  ${}^5E'$  молекулы  $MnF_3$  и первом возбужденном электронном состоянии  ${}^5E''$  молекулы  $CoF_3$ . С высокой точностью определены геометрические параметры, энтальпии атомизации, частоты колебаний, интенсивности в инфракрасном спектре и спектре комбинационного рассеяния. Пересмотрены отнесения полос, наблюдаемых в низкочастотной области ИК и КР спектров молекул  $MnF_3$  и  $CoF_3$ .

**Ключевые слова:** трифторид марганца, трифторид железа, трифторид кобальта, строение молекул, эффект Яна—Теллера, частоты колебаний, энтальпия атомизации, метод связанных кластеров, экстраполяция к пределу полного базисного набора.

**ВВЕДЕНИЕ**

В недавних исследованиях молекул фторидов переходных металлов  $ScF_3$ ,  $FeF_3$  [ 1 ],  $FeF_2$  [ 2 ],  $LaF$ ,  $LaF_3$  [ 3 ],  $ScF_k$ ,  $k = 1, 2, 3$  [ 4 ] была показана способность метода связанных кластеров CCSD(T), сочетаемого с техникой экстраполяции результатов вычислений к пределу полного базисного набора (CBS), с высокой точностью описывать свойства молекул соединений переходных металлов. В продолжение исследований [ 1—4 ] в настоящей работе методом CCSD(T)/CBS впервые изучены молекулы  $MnF_3$ ,  $CoF_3$  и повторно, но с применением базисов гораздо более высокого качества, чем в предыдущей работе [ 1 ], изучена молекула  $FeF_3$ . Цель работы: во-первых, на примере  $MnF_3$  и  $CoF_3$  выяснить возможность описания методом CCSD(T)/CBS молекул, обладающих орбитально-вырожденными электронными состояниями и посему подверженных эффекту Яна—Теллера; во-вторых, существенно пополнить или уточнить имеющиеся в литературе сведения о структурных, спектроскопических и термодинамических характеристиках молекул  $MnF_3$ ,  $FeF_3$  и  $CoF_3$ .

**ДЕТАЛИ РАСЧЕТОВ**

Важнейшие свойства молекул, в том числе равновесные геометрические параметры, квадратичные силовые поля, относительные энергии возбужденных электронных состояний и энтальпии атомизации, вычислены с помощью программы Molpro [ 5 ] методом связанных кластеров в приближении CCSD(T), учитывающем однократные и двукратные возбуждения электронов и поправку по теории возмущений на трехкратные возбуждения. В качестве исходного детерминанта при построении волновой функции служил ограниченный по спине хартри-

\* Результаты работы впервые опубликованы в пленарном докладе на 14-м Европейском симпозиуме по газовой электронографии. – М., 24 июня 2011 г.

© Соломоник В.Г., Муханов А.А., 2012

фоковский детерминант (ROHF). Применен реализованный в программе [ 5 ] спин-адаптированный вариант RCCSD(T) метода связанных кластеров, сводящий к минимуму спиновые примеси в волновой функции  $\Psi^{CCSD}$  (о влиянии "спинового загрязнения" волновой функции на результаты вычисления методом CCSD(T) свойств молекул с открытыми электронными оболочками см. в работе [ 2 ]). Скалярные релятивистские эффекты учтены с помощью гамильтониана Дугласа—Кролла—Гесса (DK). Для атомов Mn, Fe и Co использованы корреляционно-согласованные трех-, четырех- и пятиэкспонентные базисные наборы гауссовых функций cc-pwCVnZ-DK,  $n = T, Q, 5$  [ 6 ]. Для атомов фтора использованы аналогичные базисы, дополненные диффузными функциями: aug-cc-pVnZ-DK [ 7, 8 ]. Далее эти базисные наборы обозначены сокращениями TZ, QZ и 5Z. Некоторые вычисления были проведены в нерелятивистском приближении с нерелятивистским вариантом базиса TZ, который далее будет обозначен как TZ-NR. В постхартри-фоковских расчетах не были учтены возбуждения электронов с  $1s$ -,  $2s$ -,  $2p$ -орбиталей атомов Mn, Fe, Co и  $1s$ -орбиталей атомов F. Экстраполяция результатов вычислений к пределу полного базисного набора проведена на основе предположения об экспоненциальной зависимости хартри-фоковской энергии и обратной кубической зависимости корреляционной энергии от главного базисного числа  $n$ . Детальное описание процедур экстраполяции к CBS пределу, оптимизации геометрии и вычисления силовых полей молекул см. в работах [ 1—4 ].

Частоты колебаний  $\omega_i$  и интенсивности  $A_i$  в инфракрасном (ИК) спектре были рассчитаны в гармоническом приближении при равновесной геометрии и по силовым постоянным приближения CCSD(T)/CBS. Необходимые для расчета ИК интенсивностей производные дипольного момента молекул по колебательным координатам были найдены методом CISD/5Z. Коэффициенты ангармоничности  $\chi_{ij}$ , необходимые для перехода от частот гармонических колебаний  $\omega_i$  к частотам наблюдаемых на опыте фундаментальных переходов  $\nu_i$ , были рассчитаны по колебательной теории возмущений второго порядка VPT2 с помощью программы CFOUR [ 9 ] при равновесной геометрии и с ангармоническим силовым полем, найденными в приближении MP2/TZ-NR. Активности колебательных переходов  $I_i$  в спектре комбинационного рассеяния (КР) были вычислены с помощью программы GAMESS [ 10 ] в гармоническом приближении методом MP2 с базисным набором TZ-NR, из которого по причине ограничений программы [ 10 ] были исключены функции g-типа.

Энергии атомизации молекул  $MF_3 \rightarrow M + 3F$  были найдены по уравнению:

$$\Delta E_{\text{ат}} = E(M^{3+}) + 3E(F^-) - E(MF_3) - \sum IP_n(M) + 3EA(F) + E_{\text{SO}}(M^{3+}) - E_{\text{SO}}(MF_3).$$

Здесь  $E$  — рассчитанные методом CCSD(T)/CBS энергии основных электронных состояний ионов  $F^-$  ( $^1S$ ),  $M^{3+}$  ( $Mn^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ — $^5D$ ,  $Fe^{3+}$ — $^6S$ ) и молекул  $MF_3$ ;  $EA(F) = 27432,4 \text{ см}^{-1}$  [ 11 ] — сродство к электрону атома фтора;  $\sum IP_n(M)$  — сумма по  $n$  ( $n = 1, 2, 3$ ) потенциалов ионизации  $M^{(n-1)+} \rightarrow M^{n+}$  атома  $M$  [ 12 ]:  $\sum IP_n(Mn) = 59\,959,40 + 126\,145,0 + 271\,550 = 457\,654,4 \text{ см}^{-1}$ ;  $\sum IP_n(Fe) = 63\,737 + 130\,563 + 247\,220 = 441\,520 \text{ см}^{-1}$ ;  $\sum IP_n(Co) = 63\,430 + 137\,795 + 270\,200 = 471\,425 \text{ см}^{-1}$ ;  $E_{\text{SO}}$  — понижение энергии иона  $M^{3+}$  и молекулы  $MF_3$  в результате учета спин-орбитального (SO) взаимодействия. Спин-орбитальные поправки  $E_{\text{SO}} = -517$  ( $Mn^{3+}$ ),  $-642$  ( $Co^{3+}$ ),  $-10$  ( $MnF_3$ ),  $-176 \text{ см}^{-1}$  ( $CoF_3$ ) вычислены с применением полного двухэлектронного спин-орбитального оператора Брейта—Паули методом SO-MCQDPT2/TZ—DK с исходной волновой функцией, полученной в приближении CASSCF с активным пространством, построенным на молекулярных орбиталях, соответствующих  $3d$  и  $4s$  орбиталям атома металла.

Энтальпии атомизации молекул  $MF_3$  были вычислены по уравнениям  $\Delta_{\text{ат}} H_0^\circ = \Delta E_{\text{ат}} - ZPE(MF_3)$ ,  $\Delta_{\text{ат}} H_{298}^\circ = \Delta_{\text{ат}} H_0^\circ + 3(H_{298}^\circ - H_0^\circ)[F, \text{газ}] + (H_{298}^\circ - H_0^\circ)[M, \text{газ}] - (H_{298}^\circ - H_0^\circ)[MF_3, \text{газ}]$ . Инкременты  $H_{298}^\circ - H_0^\circ$  для одноатомных газов заимствованы из [ 13 ]: 1,56, 1,48, 1,64, 1,52 ккал/моль для F, Mn, Fe, Co соответственно. Для молекул  $MF_3$  величины  $H_{298}^\circ - H_0^\circ$  рассчитаны нами в приближении жесткий ротатор — гармонический осциллятор по молекулярным константам, найденным методом CCSD(T)/CBS. Нулевая энергия колебаний (ZPE) молекул вычислена по частотам гармонических колебаний  $\omega_i$  в приближении CCSD(T)/CBS и ангармоническим поправкам  $\chi_{ij}$  приближения MP2/TZ-NR.

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты вычислений молекулярных параметров представлены в табл. 1—7. В ряду базисов TZ → QZ → 5Z → ... → CBS наблюдается быстрая и плавная сходимость к CBS пределу вычисляемых методом CCSD(T) молекулярных параметров, в том числе равновесных межъядерных расстояний  $r_e$  и относительных энергий возбужденных электронных состояний  $T_e$ , энергий диссоциации на ионы  $\Delta E_{\text{ион}}$ . Поправка к свойствам молекул, получаемая при расширении базиса от QZ к 5Z, как правило, весьма невелика (около 0,001 Å для  $r_e$ , менее 5 % для  $T_e$ , около 2 ккал/моль для  $\Delta E_{\text{ион}}$ ) и очень близка к величине поправки CBS—5Z. Исключением является картина сходимости к CBS пределу энергии диссоциации молекулы MnF<sub>3</sub>. По-видимому, это связано с тем, что, в отличие от других молекул, для MnF<sub>3</sub> вычисление энергии  $\Delta E_{\text{ион}}$  во всех базисах было выполнено при одной и той же равновесной геометрии приближения CCSD(T)/CBS, а не при разных геометриях, оптимальных для каждого из рассмотренных базисов.

**Эффект Яна—Теллера.** Мы изучили эффект Яна—Теллера (ЯТ) в основном электронном состоянии  ${}^5E'$  молекулы MnF<sub>3</sub> и первом возбужденном электронном состоянии  ${}^5E''$  молекулы CoF<sub>3</sub>. В предыдущих неэмпирических исследованиях этих молекул [14—19] эффект ЯТ либо не был рассмотрен, либо рассмотрение было проведено на невысоком теоретическом уровне — с гораздо менее полными базисами и без учета электронной корреляции или с недостаточно полным ее учетом. В нашей работе методом CCSD(T)/CBS были вычислены важнейшие характеристики ян-теллеровской системы адиабатических поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) молекул MnF<sub>3</sub> и CoF<sub>3</sub>, в том числе энергия ян-теллеровской стабилизации  $E_{\text{JT}}$  и высота энергетического барьера ян-теллеровского псевдовращения  $\Delta$  (см. табл. 2). Величина  $E_{\text{JT}}$  представляет собой понижение энергии молекулы в результате ян-теллеровского искажения  $D_{3h}$  структуры, соответствующей точке конического пересечения ППЭ, до конфигурации  $C_{2v}$ , отвечающей точке минимума на ППЭ (см. рисунок):  $E_{\text{JT}}(\text{MnF}_3) = E(D_{3h}, {}^5E') - E(C_{2v}, {}^5A_1)$ ,  $E_{\text{JT}}(\text{CoF}_3) = E(D_{3h}, {}^5E'') - E(C_{2v}, {}^5B_1)$ . Барьеры ян-теллеровского псевдовращения, вершины которых соответствуют конфигурациям симметрии  $C_{2v}$  в электронных состояниях  ${}^5B_2$  (MnF<sub>3</sub>) или  ${}^5A_2$  (CoF<sub>3</sub>), отделяют друг от друга три симметрично-эквивалентных минимума на нижнем листе ян-теллеровской системы ППЭ:  $\Delta(\text{MnF}_3) = E(C_{2v}, {}^5B_2) - E(C_{2v}, {}^5A_1)$ ,  $\Delta(\text{CoF}_3) = E(C_{2v}, {}^5A_2) - E(C_{2v}, {}^5B_1)$ .

Т а б л и ц а 1

Межъядерные расстояния  $r_e(\text{M—F})$  (Å) и относительные энергии  $T_e$  (см<sup>-1</sup>) низших электронных состояний молекул MF<sub>3</sub> ( $D_{3h}$ ), вычисленные методом CCSD(T) в разных базисах

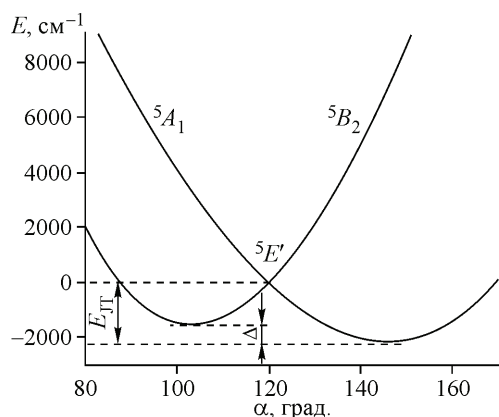
MF <sub>3</sub>			TZ	QZ—TZ	5Z—QZ	CBS—5Z	CBS
MnF <sub>3</sub>	${}^5E'$	$r_e$	1,7441	-0,0025	-0,0010	-0,0011	1,7395
		$T_e$	14777	66	21	23	14887
	${}^5E''$	$r_e$	1,7761	-0,0024	-0,0011	-0,0011	1,7715
		$r_e$	1,7836	-0,0025	-0,0011	-0,0011	1,7789
		$T_e$	18419	5	-1	-3	18420
FeF <sub>3</sub>	${}^6A'_1$	$r_e$	1,7521	-0,0024	-0,0012	-0,0012	1,7473
	CoF <sub>3</sub>	${}^5A'_1$	$r_e$	1,7157	-0,0024	-0,0012	-0,0012
${}^5E''$		$r_e$	1,7291	-0,0025	-0,0013	-0,0014	1,7239
		$T_e$	3578	-25	-12	-15	3526
${}^5E'$	$r_e$	1,7577	-0,0025	-0,0013	-0,0014	1,7525	
	$T_e$	16406	76	31	33	16546	

Т а б л и ц а 2

Вычисленные методом CCSD(T) характеристики эффекта Яна—Теллера в молекулах MnF<sub>3</sub> ( $\tilde{X} {}^5E'$ ) и CoF<sub>3</sub> ( $\tilde{A} {}^5E''$ )

Свойство	MnF <sub>3</sub>		CoF <sub>3</sub>	
	${}^5A_1$	${}^5B_2$	${}^5B_1$	${}^5A_2$
$r_{1e}$	1,7155	1,7604	1,7516	1,6990
$r_{2e} = r_{3e}$	1,7411	1,7218	1,7089	1,7353
$\alpha_e$	147,4	101,8	130,1	110,6
$E_{\text{JT}}$	2177		414	
$\Delta$	0	640	0	26

Примечание. Использованы обозначения:  $r_{1e} = r_e(\text{M—F}_1)$ ,  $r_{2e} = r_e(\text{M—F}_2)$ ,  $r_{3e} = r_e(\text{M—F}_3)$ ,  $\alpha_e = \alpha_e(\text{F}_2\text{—M—F}_3)$ . Единицы измерения:  $r_e$  — Å,  $\alpha_e$  — град.,  $E_{\text{JT}}$  и  $\Delta$  — см<sup>-1</sup>.



Сечения ян-теллеровских поверхностей потенциальной энергии молекулы  $\text{MnF}_3$  вдоль координаты  $\alpha(\text{F—Mn—F})$

В молекуле  $\text{CoF}_3$  эффект ЯТ очень слаб: энергия стабилизации  $E_{\text{JT}}$  составляет всего лишь  $414 \text{ см}^{-1}$ . В отличие от  $\text{CoF}_3$ , эффект ЯТ в молекуле  $\text{MnF}_3$  велик: энергия ЯТ стабилизации составляет  $2177 \text{ см}^{-1}$ , а искаженная вследствие эффекта ЯТ конфигурация молекулы близка к T-образной. Высота барьера ЯТ псевдовращения  $\Delta = 640 \text{ см}^{-1}$  почти в 4 раза превосходит величину кванта энергии  $\nu_5(b_2) = 172 \text{ см}^{-1}$  деформационного колебания, форма которого соответствует пути внутри-

молекулярной перегруппировки (нормальная координата  $Q_5(b_2)$  направлена вдоль координаты ян-теллеровского псевдовращения, не учтенного в наших вычислениях). Однако большая величина энергии стабилизации  $E_{\text{JT}}$  и достаточно высокий барьер псевдовращения  $\Delta$  позволяют провести приближенное вычисление спектра низлежащих колебательных состояний молекулы  $\text{MnF}_3$ , не прибегая к учету электронно-колебательного взаимодействия.

Теория предсказывает, что энергия адиабатического перехода молекулы  $\text{CoF}_3$  из основного  $\tilde{X}^5 A'_1$  в первое возбужденное электронное состояние  $\tilde{A}^5 B_1$  достаточно велика: более  $3000 \text{ см}^{-1}$ . Это позволяет провести вычисление колебательного спектра молекулы  $\text{CoF}_3$  ( $\tilde{X}^5 A'_1$ ) в адиабатическом приближении.

**Колебательные спектры.** Вычисленные характеристики колебательных спектров молекул представлены в табл. 3. Для молекул  $\text{MnF}_3$  и  $\text{CoF}_3$  они сопоставлены с имеющимися экспериментальными данными в табл. 4 и 5. ИК спектры молекул  $\text{MnF}_3$  и  $\text{CoF}_3$ , изолированных в твердых матрицах из атомов инертных газов, изучили С.Б. Осин с сотр. [20, 21] ( $\text{MnF}_3$ ), [20] ( $\text{CoF}_3$ ) в матрицах Ar и Kr и Ю.Б. Предтеченский с сотр. [22] ( $\text{MnF}_3$ ), [23] ( $\text{CoF}_3$ ) в матрицах Ne, Ar, Kr. В работах [22, 23] был также изучен спектр КР молекул  $\text{MnF}_3$  и  $\text{CoF}_3$ , изолированных в аргоновой матрице.

**$\text{MnF}_3$ .** В отсутствие информации о строении молекулы  $\text{MnF}_3$  авторам [20—22] не удалось провести уверенное отнесение наблюдаемых спектров. Отнесение спектров [20—22] было сделано в работах [16—18] на основании результатов квантово-химических вычислений колебательного спектра молекулы  $\text{MnF}_3$ . Предложенные в [16—18] отнесения полос, наблюдаемых в высокочастотной области ИК и КР спектров [20—22], вполне подтверждаются нашими расчетами: эти полосы соответствуют валентным колебаниям  $\nu_1(a_1)$ ,  $\nu_2(a_1)$  и  $\nu_4(b_2)$ .

Менее ясна ситуация с отнесением полос в той спектральной области, в которой должны проявляться деформационные колебания молекулы  $\text{MnF}_3$ . В низкочастотной области ИК спектра в неоновой матрице наблюдается единственная полоса  $185 \text{ см}^{-1}$  [22], а в аргоновой и криптоновой матрицах наблюдается дублет  $182/186 \text{ см}^{-1}$  [20, 22]\*. Судя по рисункам ИК спектров в статьях [20] и [22], интенсивность полосы  $186 \text{ см}^{-1}$  в 2-3 раза меньше интенсивности полосы  $182 \text{ см}^{-1}$ . В спектре КР в аргоновой матрице зарегистрирована одна полоса с максимумом  $182 \text{ см}^{-1}$  [22]. Поскольку результаты квантово-химических расчетов [16—18] показали, что наиболее интенсивным в ИК спектре среди низкочастотных колебаний молекулы является неплоское деформационное колебание  $\nu_6(b_1)$ , полосу  $185 \text{ см}^{-1}$  (в Ne),  $182 \text{ см}^{-1}$  (в Ar и Kr) авторы работ [16—18] отнесли к  $\nu_6(b_1)$ . В дискуссионной статье [25] Предтеченский и др. возразили против такого отнесения, заметив, что полносимметричное деформационное колебание  $\nu_3(a_1)$  должно иметь большую интенсивность в спектре КР, чем другие два низкочастотных колеба-

\* Отметим, что в более позднем исследовании ИК спектров молекул фторидов марганца, изолированных в аргоновой матрице [24], в низкочастотной области спектра молекулы  $\text{MnF}_3$  была зарегистрирована лишь одна полоса  $181,9 \text{ см}^{-1}$ . Авторы работы [24] не прокомментировали отсутствие в полученном ими спектре еще одной полосы  $186 \text{ см}^{-1}$ , наблюдавшейся в предшествующих работах [20—22].

Т а б л и ц а 3

Вычисленные *ab initio* частоты колебаний и интенсивности в ИК и КР спектрах молекул MF<sub>3</sub>

MF <sub>3</sub>		<i>i</i>	$\omega_i$	$\nu_i - \omega_i$	$\nu_i$	$A_i$	$I_i$
MnF <sub>3</sub>	<i>a</i> <sub>1</sub>	1	751,1	-7,8	743,3	174,1	1,34
		2	672,1	-6,1	666,0	14,5	8,41
		3	188,2	-3,7	184,5	36,9	3,32
	<i>b</i> <sub>2</sub>	4	790,4	-9,3	781,1	306,4	0,63
		5	176,2	-4,1	172,1	7,9	0,84
		6	188,7	-2,3	186,4	91,1	0,04
FeF <sub>3</sub>	<i>a</i> ' <sub>1</sub>	1	676,6	-5,2	671,4	0,0	230,70
		2	152,4	-1,6	150,8	106,5	0,00
	<i>e</i> '	3	766,6	-7,9	758,7	423,5	0,00
CoF <sub>3</sub>	<i>a</i> ' <sub>1</sub>	1	690,8	-5,7	685,2	0,0	91,30
		2	173,5	-1,8	171,7	84,0	0,00
	<i>e</i> '	3	772,2	-8,4	763,8	432,4	0,12
		4	170,6	-1,9	168,7	61,2	2,20

Примечание. Единицы измерения частот нормальных колебаний  $\omega_i$ , ангармонических поправок  $\nu_i - \omega_i$  и частот фундаментальных переходов  $\nu_i$  — см<sup>-1</sup>; интенсивностей в ИК спектре  $A_i$  — км/моль; интенсивностей в КР спектре  $I_i$  — Å<sup>4</sup>/а.е.м.

Результаты наших вычислений заставляют пересмотреть предложенные ранее отнесения полос, наблюдаемых в низкочастотной области ИК и КР спектров молекулы MnF<sub>3</sub>.

Результаты наших вычислений заставляют пересмотреть предложенные ранее отнесения полос, наблюдаемых в низкочастотной области ИК и КР спектров молекулы MnF<sub>3</sub>.

Т а б л и ц а 5

Рассчитанные и наблюдаемые частоты колебаний  $\nu_i$  (см<sup>-1</sup>) и интенсивности  $A_i$  и  $I_i$  (отн. ед.) в ИК и КР спектрах молекулы CoF<sub>3</sub>

<i>i</i>	Эксперимент <sup>a,b</sup> $\nu_i$			Расчет <i>ab initio</i>			
	Ne	Ar	Kr	$\nu_i$	$A_i$	$I_i$	
<i>a</i> ' <sub>1</sub>	1	КР 671 <sup>a</sup>	КР 663 <sup>a</sup>		685	0	1,000
<i>a</i> " <sub>2</sub>	2		ИК 160,0 <sup>b,c</sup>	ИК 157,7 <sup>b,c</sup>	172	0,194	0
<i>e</i> '	3	ИК 748,2 <sup>a</sup>	ИК 737,2 <sup>a</sup> 738,0/736,5 <sup>b</sup>	ИК 736,4/733,7 <sup>b</sup>	764	1,000	0,001
	4	КР 166 <sup>a</sup>	ИК 160,0 <sup>b,c</sup> КР 162 <sup>a</sup>	ИК 157,7 <sup>b,c</sup>	169	0,141	0,024

<sup>a</sup> Работа [ 23 ].

<sup>b</sup> Работа [ 20 ].

<sup>c</sup> Наше отнесение (см. текст).

\* Интенсивности в спектре КР молекулы MnF<sub>3</sub> в предыдущих квантово-химических исследованиях не были рассчитаны.

Т а б л и ц а 4

Рассчитанные и наблюдаемые частоты колебаний  $\nu_i$  (см<sup>-1</sup>) и интенсивности  $A_i$  и  $I_i$  (отн. ед.) в ИК и КР спектрах молекулы MnF<sub>3</sub>

<i>i</i>	Эксперимент <sup>a</sup>					Расчет <i>ab initio</i>			
	ИК			КР					
	Ne	Ar		Kr	Ar	$\nu_i$	$A_i$	$I_i$	
	$\nu_i$	$\nu_i$	$A_i$	$\nu_i$	$\nu_i$				
<i>a</i> <sub>1</sub>	1	728	712	0,5	705		743	0,568	0,159
	2		644	0,05—0,1		644	666	0,047	1,000
	3	185	182	0,5 <sup>b</sup>	182	182	185	0,120	0,395
<i>b</i> <sub>2</sub>	4	774	759	1,0	752		781	1,000	0,075
	5						172	0,026	0,100
<i>b</i> <sub>1</sub>	6	185	182	0,5 <sup>b</sup>	182		186	0,297	0,005

<sup>a</sup> Наше отнесение спектров [ 22 ].

<sup>b</sup> Сумма интенсивностей  $A_3 + A_6$  (см. текст).

ния молекулы\*. Они приписали полосу 182 см<sup>-1</sup> в спектре КР и соответствующую полосу в ИК спектре к колебанию  $\nu_3$ . Менее интенсивную полосу 186 см<sup>-1</sup>, наблюдаемую в ИК спектрах молекул MnF<sub>3</sub>, изолированных в аргоновой и криптоновой матрицах, Харгиттаи с сотр. [ 18 ] отнесли к колебанию  $\nu_3$ . Однако Предтеченский и др. [ 25 ] полагают, что полоса 186 см<sup>-1</sup> является следствием влияния на молекулярный спектр аргоновой и криптоновой матриц, поскольку в ИК спектре в неоновой матрице аналогичная полоса отсутствует.



Колебание  $\nu_6(b_1)$ , к которому была отнесена в работах [16—18] единственная полоса, наблюдаемая в этой области КР спектра, обладает, как показывают расчеты, ничтожно малой КР активностью. Остальные два деформационных колебания молекулы весьма активны в КР, однако интенсивность полностью симметричного колебания  $\nu_3(a_1)$  в 4 раза выше интенсивности  $\nu_5(b_2)$ . На этом основании единственную полосу ( $182 \text{ см}^{-1}$ ) в спектре КР [22] следует отнести к  $\nu_3(a_1)$ .

Сопоставление наблюдаемых ИК спектров [20, 22] с вычисленными частотами и ИК интенсивностями деформационных колебаний молекулы  $\text{MnF}_3$  показывает, что наиболее разумным объяснением происхождения дублета  $182/186 \text{ см}^{-1}$  в ИК спектре в аргоновой и криптоновой матрицах [20, 22] является матричный эффект. Отнесение компонент этого дублета к разным колебаниям молекулы  $\text{MnF}_3$  противоречит и результатам наших вычислений, и экспериментальным данным. Действительно, при таком отнесении более интенсивную компоненту  $182 \text{ см}^{-1}$  дублета  $182/186 \text{ см}^{-1}$  следует приписать к колебанию  $\nu_6(b_1)$ , а менее интенсивную компоненту  $186 \text{ см}^{-1}$  — к колебанию  $\nu_3(a_1)$ . Такое отнесение не согласуется с отнесением к колебанию  $\nu_3(a_1)$  полосы  $182 \text{ см}^{-1}$  в спектре КР, а также с тем, что в ИК спектре в неоновой матрице наблюдается не дублет, а единственная полоса с волновым числом  $185 \text{ см}^{-1}$ . Итак, при интерпретации ИК спектров [20, 22] мы полагаем, что менее интенсивная компонента дублета является следствием матричного эффекта.

Расчеты показывают, что ИК интенсивность деформационных колебаний  $\nu_6(b_1)$  и  $\nu_3(a_1)$  достаточно высока для того, чтобы оба колебания можно было наблюдать в ИК спектре. Поскольку в низкочастотной области ИК спектров [20, 22] наблюдается лишь одна полоса, принадлежащая колебаниям молекулы  $\text{MnF}_3$  ( $185 \text{ см}^{-1}$  в Ne,  $182 \text{ см}^{-1}$  в Ar и Kr), следует признать, что волновые числа двух достаточно активных в ИК спектре колебаний молекулы  $\text{MnF}_3$  совпадают:  $\nu_6 \approx \nu_3$ . Результаты наших расчетов действительно указывают на приблизительное равенство частот  $\nu_6$  и  $\nu_3$ : вычисленные величины  $\nu_6 = 186,4 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_3 = 184,5 \text{ см}^{-1}$  отличаются друг от друга всего лишь на  $1,9 \text{ см}^{-1}$ . Возможно, отличие  $\nu_3$  от  $\nu_6$  станет еще меньше при проведении вычислений на более высоких уровнях теории. В этой связи заметим, что исследования низкочастотной области ИК спектра молекулы  $\text{MnF}_3$  были проведены со спектральной шириной щели спектрофотометра  $1\text{—}3 \text{ см}^{-1}$  в работе [20] и  $2 \text{ см}^{-1}$  в работе [22] (см. [25]). При такой разрешающей способности спектрофотометра две полосы с разностью волновых чисел менее  $2 \text{ см}^{-1}$  могли предстать в ИК спектрах [20, 22] в виде одной полосы. Вывод о том, что наблюдаемая в ИК спектре полоса  $185 \text{ см}^{-1}$  (Ne) и  $182 \text{ см}^{-1}$  (Ar, Kr) представляет собой суперпозицию колебаний  $\nu_6$  и  $\nu_3$ , подтверждается при сравнении теоретических и экспериментальных ИК интенсивностей. Сумма вычисленных ИК интенсивностей  $A_6 + A_3$  согласуется с ИК интенсивностью полосы  $182 \text{ см}^{-1}$ , измеренной в работе [22]: теория дает  $(A_6 + A_3):A_4 = 0,42:1$ , а эксперимент [22] —  $A_{182}:A_{759} = 0,5:1$ .

Возвращаясь к обсуждению низкочастотной области спектра КР, напомним, что результаты наших вычислений предсказывают наличие в ней еще одной полосы, соответствующей колебанию  $\nu_5(b_2) = 172 \text{ см}^{-1}$ . Хотя КР активность этого колебания в 4 раза меньше активности колебания  $\nu_3(a_1)$ , полоса  $\nu_5$  должна быть наблюдаема в спектре КР. Однако в низкочастотном диапазоне КР спектра молекулы  $\text{MnF}_3$  авторы работы [22] наблюдали лишь одну полосу  $182 \text{ см}^{-1}$ , которая, очевидно, принадлежит колебанию  $\nu_3(a_1)$ . Обсуждая в свете результатов наших вычислений возможность наблюдения в спектре КР молекулы  $\text{MnF}_3$  частоты  $\nu_5$ , следует отметить, что точность предсказания частоты колебания  $\nu_5$  и КР активности  $I_5$ , по-видимому, несколько ниже точности предсказания остальных величин  $\nu_i$  и  $I_i$  вследствие пренебрежения в наших вычислениях возможностью ян-теллеровского псевдовращения этой молекулы. Тем не менее, поскольку барьер псевдовращения достаточно высок (под барьером укладываются четыре энергетических уровня), можно надеяться, что полученные величины волнового числа фундаментального перехода  $\nu_5$  и КР активности  $I_5$  правдоподобны. Приняв в качестве оценки погрешности определения  $\nu_5$  величину  $\pm 15 \text{ см}^{-1}$ , проявление  $\nu_5$  следует ожидать в диапазоне  $187\text{—}157 \text{ см}^{-1}$ . Заметим, что полоса с максимумом при  $182 \text{ см}^{-1}$  была зарегистрирована в спектре КР [22] при низкой разрешающей способности спектрометра (с шириной щели  $8 \text{ см}^{-1}$ ).

Приведенный в статье [22] рисунок спектра КР свидетельствует о том, что эта полоса очень широкая, и что в сторону меньших волновых чисел она простирается до  $\sim 175 \text{ см}^{-1}$ . Поэтому не исключено, что свой вклад в эту полосу наряду с колебанием  $\nu_3(a_1)$  вносит фундаментальный переход  $\nu_3(b_2)$ . Для проверки этого предположения было бы очень полезно провести дополнительные, прецизионные исследования спектра КР молекулы  $\text{MnF}_3$ .

**CoF<sub>3</sub>.** Результаты наших расчетов подтверждают отнесение полосы  $671 \text{ см}^{-1}$  (Ne),  $663 \text{ см}^{-1}$  (Ar) в КР спектре [23] к колебанию  $\nu_1(a'_1)$ , а полосы  $748,2 \text{ см}^{-1}$  (Ne),  $737,2 \text{ см}^{-1}$  (Ar) в ИК спектре [23] к колебанию  $\nu_3(e')$  молекулы  $\text{CoF}_3$ . В ИК спектрах молекулы  $\text{CoF}_3$  в аргоновой и криптоновой матрицах, полученных Осиным с сотр. [20], полоса  $\nu_3(e')$  предстает в виде дублета (см. табл. 5). Очевидно, следует согласиться с утверждением авторов работы [20] о том, что наблюдаемое расщепление этой полосы является следствием матричного эффекта. В низкочастотной области спектра КР [23], исследованной, как и в случае  $\text{MnF}_3$  [22], при спектральной ширине щели спектрометра  $8 \text{ см}^{-1}$ , была наблюдаема полоса  $166 \text{ см}^{-1}$  (Ne),  $162 \text{ см}^{-1}$  (Ar). Отнесение этой полосы к колебанию  $\nu_4(e')$  молекулы  $\text{CoF}_3$  [23] вполне подтверждается нашими расчетами. В низкочастотной области ИК спектра [20] была обнаружена полоса  $160 \text{ см}^{-1}$  (Ar),  $158 \text{ см}^{-1}$  (Kr). Она была отнесена авторами [20] "к одному из деформационных колебаний" молекулы  $\text{CoF}_3$ . Наши вычисления свидетельствуют о том, что оба деформационных колебания молекулы  $\text{CoF}_3$  ( $\nu_2$  и  $\nu_4$ ) обладают весьма высокой и приблизительно одинаковой ИК интенсивностью ( $A_2:A_4 = 1,00:0,73$ ), и поэтому оба должны быть наблюдаемы в ИК спектре. Наличие в низкочастотной области ИК спектра молекулы  $\text{CoF}_3$  [20] лишь одной полосы свидетельствует о перекрывании спектральных полос  $\nu_2$  и  $\nu_4^*$ . Результаты вычислений частот колебаний молекулы  $\text{CoF}_3$  не противоречат такому выводу: теоретические величины  $\nu_2$  и  $\nu_4$  отличаются друг от друга всего лишь на  $3 \text{ см}^{-1}$ , и эта разность может стать еще меньше при переходе к более высоким уровням теории. Напомним, что спектр КР молекулы  $\text{CoF}_3$  [23] в низкочастотной области был исследован при низкой разрешающей способности спектрометра. Возможно, это обстоятельство является одной из причин небольшого рассогласования волновых чисел максимума полосы ( $162 \text{ см}^{-1}$ ) в спектре КР [23] и полосы  $160 \text{ см}^{-1}$  в ИК спектре [20].

В видимой области спектра поглощения молекул  $\text{CoF}_3$  [23] была зарегистрирована широкая полоса с максимумом  $19400 \text{ см}^{-1}$  в неоновой матрице и  $19350 \text{ см}^{-1}$  в аргоновой матрице. Авторы [23] высказали предположение, что эта полоса принадлежит электронному переходу  ${}^5A'_1 \rightarrow {}^5E'$  в молекуле  $\text{CoF}_3$ . Согласно результатам нашей работы, такого рода переход действительно является наиболее вероятным кандидатом для наблюдения в видимой области спектра  $\text{CoF}_3$ . Однако теория предсказывает гораздо меньшую величину энергии электронного возбуждения: относительная энергия состояния  ${}^5E'$  равна  $\sim 16500 \text{ см}^{-1}$ , и при учете ян-теллеровской стабилизации этого состояния ( $E_{\text{JT}} \approx 1400 \text{ см}^{-1}$  в приближении CCSD(T)/CBS) энергия адиабатического электронного перехода составит около  $15000 \text{ см}^{-1}$ . Существенное рассогласование теории и результатов спектроскопических экспериментов с молекулами, помещенными в кристаллическую матрицу [23], может свидетельствовать о заметном влиянии матричного окружения на электронный спектр молекул  $\text{CoF}_3$ .

**FeF<sub>3</sub>.** Из опыта для молекулы  $\text{FeF}_3$  известна лишь частота валентного асимметричного колебания  $\nu_3(e')$ , измеренная методом ИК спектроскопии с применением техники матричной изоляции:  $\nu_3(e') = 743,6 \text{ см}^{-1}$  (матрица Ne) [26],  $728,5 \text{ см}^{-1}$  (матрица Ar) [27]. Отличие предсказываемого теорией волнового числа  $\nu_3^{\text{теор}} = 759 \text{ см}^{-1}$  от частоты  $\nu_3^{\text{Ne}}$  составляет  $16 \text{ см}^{-1}$ . Такое же различие  $\nu^{\text{теор}}$  и  $\nu^{\text{Ne}}$  ( $14\text{--}16 \text{ см}^{-1}$ ) имеет место для валентных колебаний  $\nu_1$  и  $\nu_3$   $\text{CoF}_3$  и  $\nu_1$   $\text{MnF}_3$ , и вдвое меньшее ( $7 \text{ см}^{-1}$ ) — для  $\nu_4$  молекулы  $\text{MnF}_3$ .

Главной причиной этих различий является "матричный эффект", т.е. влияние матричного окружения молекулы на ее спектр. Кроме того, некоторый вклад в расхождение теории и экспе-

\* Отметим, что на рисунке ИК спектра  $\text{CoF}_3$  из работы [20] достаточно отчетливо видна асимметрия (плечо) полосы, имеющей максимум при  $160 \text{ см}^{-1}$ .

Равновесные  $r_e$  и эффективные  $r_g$  межъядерные расстояния в молекулах  $MF_3$  (Å), вычисленные *ab initio* и найденные методом газовой электронографии

Молекула	Расстояние	Расчет <i>ab initio</i>			ЭГ
		$r_e$	$r_g - r_e$	$r_g$	$r_g$
MnF <sub>3</sub>	Mn—F <sub>1</sub>	1,7155	0,0122	1,7277	1,728 ± 0,014
	Mn—F <sub>2</sub> , Mn—F <sub>3</sub>	1,7411	0,0142	1,7553	1,754 ± 0,008
	F <sub>1</sub> —F <sub>2</sub> , F <sub>1</sub> —F <sub>3</sub>	2,7665	0,0419	2,8084	2,771 ± 0,016
	F <sub>2</sub> —F <sub>3</sub>	3,3419	-0,0357	3,3062	3,298 ± 0,017
FeF <sub>3</sub>	Fe—F	1,7473	0,0142	1,7615	1,763 ± 0,004
	F—F	3,0264	-0,0135	3,0129	2,991 ± 0,012
CoF <sub>3</sub>	Co—F	1,7101	0,0102	1,7203	1,732 ± 0,004
	F—F	2,9620	-0,0046	2,9574	2,970 ± 0,014

Примечание: даны величины  $r_g$  при температуре газа MnF<sub>3</sub> 1000 К, FeF<sub>3</sub> 1260 К, CoF<sub>3</sub> 812 К. Электронографические данные из работ [ 18 ] (MnF<sub>3</sub>), [ 28 ] (FeF<sub>3</sub>), [ 29 ] (CoF<sub>3</sub>).

римента здесь вносят неточности, связанные с несовершенством применяемой теоретической модели, в том числе с все еще неполным учетом электронной корреляции на уровне CCSD(T) и с погрешностями процедуры экстраполяции к пределу CBS. Малые величины отклонений вычисленных колебательных частот от частот, наблюдаемых в неоновой матрице, свидетельствуют о небольшом влиянии неоновой матрицы на колебательные спектры рассматриваемых молекул, а также о незначительности остаточных неточностей в модели CCSD(T)/CBS при ее применении к вычислению спектров молекул галогенидов 3*d*-металлов.

**Межъядерные расстояния.** В табл. 6 предсказываемые теорией равновесные  $r_e$  и эффективные  $r_g$  межъядерные расстояния в молекулах трифторидов марганца, железа и кобальта сопоставлены с величинами  $r_g$ , найденными методом электронографии (ЭГ) газовой фазы соответствующих веществ [ 18, 28, 29 ]. Равновесные расстояния найдены методом CCSD(T)/CBS, а поправки  $r_g - r_e$ , учитывающие заселенность колебательных и вращательных состояний молекул при температуре газа, вычислены в приближении MP2/TZ-NR с помощью программы CFOUR [ 9 ]. Поскольку при определении методом газовой электронографии межъядерных расстояний в молекулах фторидов *d*-металлов расстояния металл—фтор удается определить с существенно большей надежностью, чем расстояния фтор—фтор, наибольший интерес представляет сопоставление теоретических и экспериментальных величин  $r_g(M-F)$ . Предсказываемые теорией расстояния  $r_g(M-F)$  в молекулах FeF<sub>3</sub> и MnF<sub>3</sub> согласуются с данными электронографии в пределах погрешности эксперимента. В то же время теоретическое расстояние  $r_g(Co-F)$  в молекуле CoF<sub>3</sub> отличается от расстояния, измеренного в работе [ 29 ], на 0,012 Å, что в 3 раза превышает сделанную авторами [ 29 ] оценку погрешности измерения этой величины (±0,004 Å). Причиной столь заметного расхождения теории и опыта могут быть не только недостатки применяемых нами теоретических моделей, но и возможные погрешности, не учтенные при анализе электронограмм в работе [ 29 ]. В этой связи следует отметить, что результаты электронографических исследований строения молекул FeF<sub>3</sub> [ 30 ] и MnF<sub>3</sub> [ 31 ], выполненных в той же ЭГ лаборатории, что и работа [ 29 ], оказались тоже недостаточно точны (см. дискуссию в работах [ 1 ] и [ 18 ]).

**Термохимические свойства.** Вычисленные энергии распада молекулы на ионы  $\Delta E_{\text{ион}}$ , энергии атомизации  $\Delta E_{\text{ат}}$  и стандартные энтальпии атомизации  $\Delta_{\text{ат}}H^{\circ}$  молекул MnF<sub>3</sub>, FeF<sub>3</sub> и CoF<sub>3</sub> представлены в табл. 7. Там же приведены энтальпии атомизации, найденные из экспериментальных данных [ 32, 33 ]. Указанная со ссылкой на работу [ 33 ] величина  $\Delta_{\text{ат}}H_{298}^{\circ}(\text{CoF}_3, \text{газ})$  найдена нами по энтальпии  $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{CoF}_3, \text{газ}) = 133,1 \pm 2,4$  ккал/моль. Последняя была рас-



Т а б л и ц а 7

Вычисленные методом CCSD(T) энергии диссоциации на ионы  $\Delta E_{\text{ион}}(\text{MF}_3 \rightarrow \text{M}^+ + 3\text{F}^-)$   
и на атомы  $\Delta E_{\text{ат}}(\text{MF}_3 \rightarrow \text{M} + 3\text{F})$  и энтальпии атомизации  $\Delta_{\text{ат}}H_{\text{T}}^{\circ}$  молекул  $\text{MF}_3$  (ккал/моль)

Параметр		MnF <sub>3</sub>	FeF <sub>3</sub>	CoF <sub>3</sub>	Параметр	MnF <sub>3</sub>	FeF <sub>3</sub>	CoF <sub>3</sub>
$\Delta E_{\text{ион}}$	TZ	1372,55	1342,83	1398,21	$\Delta E_{\text{ат}}$	302,66	324,54	293,05
	QZ—TZ	4,00	4,35	4,88	ZPE	3,94	3,84	3,92
	5Z—QZ	1,54	1,80	2,06	$(H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ})[\text{MF}_3, \text{газ}]$	3,66	3,74	3,69
	CBS—5Z	-0,77	1,62	1,82	$\Delta_{\text{ат}}H_0^{\circ}$	298,7	320,7	289,1
	CBS	1377,31	1350,60	1406,97	$\Delta_{\text{ат}}H_{298}^{\circ}$	301,1	323,2	291,5
	CBS + $\sum E_{\text{So}}$	1375,86	1350,60	1405,63	$\Delta_{\text{ат}}H_{298}^{\circ}$ опыт	$293,6 \pm 10^a$	$330,3 \pm 17^a$	$292,0 \pm 3^b$

<sup>a</sup> [ 32 ].

<sup>b</sup> [ 33 ].

считана авторами работы [ 33 ] по измеренной ими энтальпии сублимации кристаллического трифторида кобальта. Величины  $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{Co}, \text{газ})$  и  $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{F}, \text{газ})$  были взяты нами из справочника [ 13 ].

Теоретические величины энтальпии атомизации согласуются с экспериментальными [ 32, 33 ] в пределах погрешности измерений. Для  $\text{CoF}_3$  энтальпия атомизации  $\Delta_{\text{ат}}H_{298}^{\circ}$  известна из опыта [ 33 ] с высокой точностью, и результат теоретического предсказания энтальпии  $\Delta_{\text{ат}}H_{298}^{\circ}$  отличается от экспериментальной величины всего лишь на 0,5 ккал/моль. Погрешность экспериментального определения энтальпий атомизации молекул  $\text{MnF}_3$  и  $\text{FeF}_3$  в работах [ 32 ] была весьма велика, и вычисленные величины  $\Delta_{\text{ат}}H_{298}^{\circ}$  для этих молекул, по-видимому, более надежны, чем экспериментальные.

### ВЫВОДЫ

В исследованиях молекул  $\text{MnF}_3$ ,  $\text{FeF}_3$  и  $\text{CoF}_3$  методом связанных кластеров CCSD(T) наблюдается достаточно быстрая сходимости результатов вычислений к пределу полного базисного набора при использовании последовательности базисов TZ, QZ, 5Z. Показано, что метод CCSD(T) способен с высокой точностью описывать свойства рассмотренных молекул, в том числе геометрические параметры, частоты колебаний, энтальпии атомизации, энергии возбужденных электронных состояний, характеристики эффекта Яна—Теллера. Результаты теоретического анализа колебательных спектров молекул позволили уточнить отнесения полос, наблюдаемых в ИК спектрах и спектрах КР молекул  $\text{MnF}_3$  и  $\text{CoF}_3$ .

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований за поддержку этой работы (проект № 09-03-01032).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Solomonik V.G., Stanton J.F., Boggs J.E. // J. Chem Phys. – 2005. – **122**, N 9. – 094322.
2. Solomonik V.G., Stanton J.F., Boggs J.E. // J. Chem. Phys. – 2008. – **128**, N 24. – 244104.
3. Соломоник В.Г., Смирнов А.Н., Васильев О.А. // Изв. вузов. Химия и хим. техн. – 2011. – **54**, № 2. – С. 38. Solomonik V.G., Smirnov A.N., Vasiliev O.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khimiya i Khim. Technologiya. – 2011. – **54**, N 2. – P. 38.
4. Соломоник В.Г., Муханов А.А. // Журн. структур. химии. – 2012. – **53**, № 1. – С. 24.
5. Werner H.-J., Knowles P.J., Lindh R. et al. MOLPRO, version 2009.1, a package of *ab initio* programs; <http://www.molpro.net>.
6. Balabanov N.B., Peterson K.A. // J. Chem. Phys. – 2005. – **123**, N 6. – 064107.

7. *Dunning T.H.* // J. Chem. Phys. – 1989. – **90**, N 2. – P. 1007.
8. *Kendall R.A., Dunning T.H., Harrison R.J.* // J. Chem. Phys. – 1992. – **96**, N 9. – P. 6796.
9. *Stanton J.F., Gauss J., Harding M.E. et al.* CFOUR, a quantum chemical program package; <http://www.cfour.de>.
10. *Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al.* // J. Comput. Chem. – 1993. – **14**. – P. 1347.
11. *Blondel C., Cacciani P., Delsart C., Trainham R.* // Phys. Rev. A. – 1989. – **40**, N 7. – P. 3698.
12. *Ralchenko Yu., Kramida A.E., Reader J.* 40 ASD Team. 40 Atomic Spectra Database. Version 3.1.5. 2008; <http://physics.40.gov/asd3>.
13. NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4-th Ed. Part I, Monograph 9. – 1998.
14. *Yates J.H., Pitzer R.M.* // J. Chem. Phys. – 1979. – **70**, N 9. – P. 4049.
15. *Соломолик В.Г., Слизнев В.В., Балабанов Н.Б.* // Журн. неорганической химии. – 1997. – **42**, № 3. – С. 496.  
*Solomonik V.G., Sliznev V.V., Balabanov N.B.* // Russian J. Inorg. Chem. – 1997. – **42**, N 3. – P. 430.
16. *Solomonik V.G., Sliznev V.V., Balabanov N.B.* // Z. Phys. Chem. – 1997. – **200**. – S. 77.
17. *Соломолик В.Г., Слизнев В.В., Балабанов Н.Б.* // Журн. неорганической химии. – 1998. – **43**, № 7. – С. 1172.  
*Solomonik V.G., Sliznev V.V., Balabanov N.B.* // Russian J. Inorg. Chem. – 1998. – **43**, N 7. – P. 1077.
18. *Hargittai M., Reffy B., Kolonits M., Marsden C.J., Heully J.-L.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1997. – **119**, N 38. – P. 9042.
19. *Mondal P., Opalka D., Poluyanov L.V., Domcke W.* // Chem. Phys. – 2011. – **387**. – P. 5665.
20. *Давлятин Д.И., Осин С.Б., Шевельков В.Ф.* // Межвуз. сб. научных трудов "Структура и энергетика молекул". Труды V Всесоюз. совещ. по изучению структуры молекул в газовой фазе. – Иваново, 1990. – С. 60 – 65.
21. *Осин С.Б., Давлятин Д.И., Шевельков В.Ф., Митькин В.Н.* // Журн. физ. химии. – 1995. – **69**, № 5. – С. 876.
22. *Бухмарина В.Н., Предтеченский Ю.Б.* // Оптика и спектроскопия. – 1996. – **80**, № 5. – С. 762. *Bukhmarina V.N., Predtechenskii Yu.B.* // Optics and Spectroscopy. – 1996. – **80**, N 5. – P. 684.
23. *Bukhmarina V.N., Gerasimov A.Yu., Predtechenskii Yu.B.* // Vibrational Spectroscopy. – 1992. – **4**. – P. 91.
24. *Cesaro S.N., Rau J.V., Chilingarov N.S., Balducci G., Sidorov L.N.* // Inorg. Chem. – 2001. – **40**, N 1. – P. 179.
25. *Предтеченский Ю.Б., Душин Р.Б., Нехорошков С.Н.* // Оптика и спектроскопия. – 2000. – **88**, № 6. – С. 948. *Predtechenskii Yu.B., Dushin R.B., Nekhoroshkov S.N.* // Optics and Spectroscopy. – 2000. – **88**, N 6. – P. 862.
26. *Предтеченский Ю.Б., Щерба Л.Д.* // Тез. докл. 12-го Всесоюз. симпозиума "Применение колебательных спектров в неорганической и координационной химии". – Минск, 1989. – С. 75.
27. *Osin S.B., Davlatshin D.I., Ogdin J.S.* // J. Fluor. Chem. – 1996. – **76**. – P. 187.
28. *Hargittai M., Kolonits M., Tremmel J., Fourquet J.-L., Ferey G.* // Struct. Chem. – 1990. – **1**. – P. 75.
29. *Гуричев Г.В., Гуричева Н.И., Краснова О.Г., Краснов А.В., Шлыков С.А., Раков Э.Г., Хаустов С.В.* // Журн. структур. химии. – 1992. – **33**, № 6. – С. 84. *Girichev G.V., Giricheva N.I., Krasnova O.G., Krasnov A.V., Shlykov S.A., Rakov E.G., Khaustov S.V.* // J. Struct. Chem. – 1992. – **33**, N 6. – P. 838.
30. *Гуричев Г.В., Костюшин Д.А., Петрова В.Н., Шлыков С.А.* // Журн. структур. химии. – 1991. – **32**, № 4. – С. 62. *Girichev G.V., Kostyushin D.A., Petrova V.N., Shlykov S.A.* // J. Struct. Chem. – 1991. – **32**, N 4. – P. 503.
31. *Гуричев Г.В., Гуричева Н.И., Петрова В.Н., Шлыков С.А., Раков Э.Г.* // Журн. структур. химии. – 1994. – **35**, № 4. – С. 61. *Girichev G.V., Giricheva N.I., Petrova V.N., Shlykov S.A., Rakov E.G.* // J. Struct. Chem. – 1994. – **35**, N 4. – P. 478.
32. *Zmbov K.F., Margrave J.L.* // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1967. – **29**. – P. 673.
33. *Balducci G., Brunetti B., Piacente V.* // J. Alloys Comp. – 1997. – **260**. – P. 56.