

УДК 539.192:541.65:544.147

**ИНДУЦИРОВАНИЕ ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫХ ЗАПРЕЩЕННЫХ ПЕРЕХОДОВ  
В МОЛЕКУЛЕ КИСЛОРОДА В СТОЛКНОВИТЕЛЬНЫХ КОМПЛЕКСАХ O<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O****А.С. Щепин, Т.В. Пешкова, С.А. Пешков***Оренбургский государственный университет, Россия*

E-mail: thisiscaster@gmail.com

*Статья поступила 24 мая 2016 г.*

В рамках метода DFT/B3LYP рассчитаны равновесные структуры комплексов кислорода с водой в различных геометрических конформациях с симметрией C<sub>2v</sub> и C<sub>s</sub>. Методом MRCI/CASSCF построены сечения поверхностей потенциальных энергий реакции образования комплексов <sup>1,3</sup>[O<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O]. С учетом спин-орбитального взаимодействия рассчитаны значения моментов запрещенных переходов  $a^1\Delta_g$ — $X^3\Sigma_g^-$ ,  $b^1\Sigma_g^+$ — $a^1\Delta_g$ ,  $c^1\Sigma_u^-$ — $a^1\Delta_g$ ,  $A^3\Sigma_u^+$ — $X^3\Sigma_g^-$  комплексов, а также выявлено изменение их интенсивности при различной геометрической конфигурации комплекса.

DOI: 10.15372/JSC20170301

**Ключевые слова:** столкновительные комплексы, возбужденные состояния кислорода, поверхность потенциальной энергии (ППЭ).

**ВВЕДЕНИЕ**

Чтобы понять механизм снятия спиновых запретов в химических реакциях с участием кислорода, необходимо решить проблему снятия спинового запрета в процессе перехода  $a^1\Delta_g$ — $X^3\Sigma_g^-(a-X)$ , а также квадрупольных переходов  $b^1\Sigma_g^+$ — $a^1\Delta_g$  ( $b-a$ ) и  $b^1\Sigma_g^+$ — $X^3\Sigma_g^-(b-X)$ . Следует учесть, что такие электродипольные переходы запрещены: ( $a-X$ ) — орбитально и по спину и четности, ( $b-a$ ) — орбитально и по четности, ( $b-X$ ) — по спину и четности.

Помимо двух первых возбужденных состояний  $a^1\Delta_g$  ( $a^1\Delta'_g$ \*) и  $b^1\Sigma_g^+$ , большой интерес представляют высокоэнергетические состояния, характеризующиеся слабыми полосами поглощения УФ спектра молекулярного кислорода в области 242—290 нм, именуемые состояниями Герцберга I ( $A^3\Sigma_u^+$ ), II ( $c^1\Sigma_u^-$ ), III ( $A'^3\Delta_u$  ( $A'^3\Delta'_u$ \*)). В теоретическом исследовании [2] имеются данные о возможности проявления квадрупольного перехода  $c^1\Sigma_u^-$ — $a^1\Delta_g$  в столкновительных комплексах <sup>1,3</sup>[O<sub>2</sub>—C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]. В экспериментальных работах [3—6] предложен механизм, по которому генерация синглетного кислорода O<sub>2</sub>( $a^1\Delta_g$ ) осуществляется УФ возбуждением в столкновительных комплексах <sup>1,3</sup>[X—O<sub>2</sub>] (где X = O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>) за счет вертикальных запрещенных переходов из состояний Герцберга. Однако возникает проблема объяснения, из какого именно возбужденного состояния Герцберга осуществляется генерация синглетного кислорода, так как энергетически эти состояния находятся очень близко относительно друг друга.

\* Состояния  $a^1\Delta'_g$  и  $A'^3\Delta'_u$  являются "темновыми" (вырожденными по энергии) компонентами термов  $a^1\Delta_g$  и  $A'^3\Delta_u$  соответственно.

Существует незначительное количество теоретических работ, в которых рассмотрены и выявлены механизмы возникновения индуцированных переходов в столкновительных комплексах кислорода с молекулами газов различной природы [ 2, 7—10 ]. В настоящей работе рассматриваются столкновительные комплексы кислорода с молекулой воды в различных конформациях с точечной группой симметрии  $C_{2v}$  и  $C_s$ .

Знания величин моментов запрещенных переходов в столкновительных комплексах с участием молекул кислорода помогут выявить механизмы генерации синглетного кислорода  $O_2(a^1\Delta_g, b^1\Sigma_g^+)$ , а также его "тушения" до основного триплетного состояния  $O_2(X^3\Sigma_g^-)$  при объяснении радиационного баланса атмосферы.

Целью работы было 1) оценить устойчивость основного, первых возбужденных состояний ( $a^1\Delta_g, b^1\Sigma_g^+$ ), а также высоковозбужденных состояний Герцберга I ( $A^3\Sigma_u^+$ ), II ( $c^1\Sigma_u^-$ ), III ( $A'^3\Delta_u$ ) молекулы кислорода в столкновительных комплексах  $^{1,3}[O_2-H_2O]$ ; 2) оценить изменение интенсивностей излучательных запрещенных переходов в молекуле кислорода при различной геометрической конфигурации комплекса.

#### МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Равновесные геометрии столкновительных комплексов кислорода с водой были рассчитаны методом DFT [ 11 ] с использованием гибридного функционала B3LYP. Моделирование межмолекулярных потенциалов взаимодействия кислорода и воды проводили методом CASSCF на векторах DFT при использовании базиса 6-311G++(2p,2d).

В активное пространство комплексов включены 16 электронов на одиннадцати молекулярных орбиталях (МО) — 7 МО молекулы кислорода ( $2\sigma_u, 3\sigma_g, \pi_u, \pi'_u, \pi_g, \pi'_g, 3\sigma_u$ ) и 4 МО молекулы воды ( $2a^1, 3a^1, 1b^2, 4a^1$ ). Для более детального определения устойчивости энергетических состояний комплексов использовали метод MRCI(10) с учетом четырехкратных возбуждений для триплетных состояний и двукратных возбуждений для синглетных. Моменты перехода между основными и возбужденными состояниями рассчитывали методом спин-орбитального взаимодействия (SOC) с учетом четырехкратных возбуждений для триплетных состояний и двукратных возбуждений для синглетных на основе функций MRCI(10)/CASSCF. Число конфигураций CSFs составило для триплетных состояний 465930, а для синглетных — 1951375. Все расчеты проведены в рамках программы Firefly 8.1 [ 12 ], частично основанной на исходном коде GAMESS (US) [ 13 ].

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Геометрические структуры комплексов  $^3[O_2-H_2O]$  приведены на рис. 1. Ранее геометрические характеристики конформаций I и II изучали в работах [ 14, 15 ], они хорошо соотносятся с полученными нами результатами. Однако более интересны комплексы  $^3[O_2-H_2O]$  с симметрией  $C_s$ , в частности конформация III, так как она обладает истинным минимумом энергии [ 16—18 ].

В табл. 1 приведены значения энергий диссоциации столкновительных комплексов кислорода с водой в конформациях I—IV, посчитанные различными методами; результаты хорошо согласуются с работой [ 19 ], где расчет проводили методом MP2/aug-cc-pVTZ.

При построении сечений ППЭ за координату реакции образования столкновительных комплексов кислорода и воды было выбрано расстояние O—H между атомом кислорода молекулы  $O_2$  и ближайшим к нему атомом водорода молекулы  $H_2O$ . В результате построения сечений ППЭ (рис. 2) для комплексов  $^{1,3}[O_2-H_2O]$  в конформациях III и IV выявлены слабосвязанные термы для возбужденных состояний кислорода  $O_2(a^1\Delta_g, a'^1\Delta'_g, b^1\Sigma_g^+, c^1\Sigma_u^-, A'^3\Delta_u, A'^3\Delta'_u, A^3\Sigma_u^+)$ , значения энергий связи которых составляют 1,41—2,73 кДж/моль. Важно заметить, что геометрическая конфигурация комплекса с симметрией  $C_s$  практически не повлияла на значения энергий связи соответствующих возбужденных термов, кроме состояний Герцберга I ( $A^3\Sigma_u^+$ ) и III ( $A'^3\Delta_u$ ), где разница в энергии составила 0,18 и 0,21 кДж/моль соответственно.

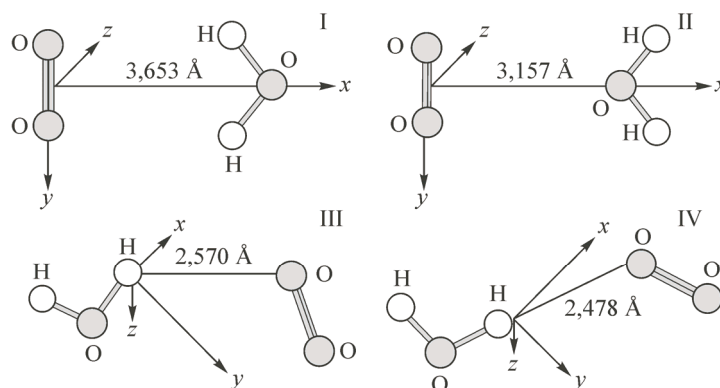


Рис. 1. Структура четырех конформаций I—IV комплексов  ${}^3[\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}]$ , полученных в рамках метода DFT/6-311G++(2p, 2d). Конформации I и II с симметрией  $C_{2v}$ ; III и IV —  $C_s$

Т а б л и ц а 1

Энергия диссоциации (De) комплексов  ${}^3[\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}]$  в конформациях I—IV

Конформация ${}^3[\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}]$	Метод расчета	De, кДж/моль
I	MP2/aug-cc-pVTZ	1,56
	MRCI(10)/CASSCF(16,11)/6-311++(2p, 2d)	1,66
II	MP2/aug-cc-pVTZ	2,00
	MRCI(10)/CASSCF(16,11)/6-311++(2p, 2d)	2,12
III	MP2/aug-cc-pVTZ	2,25
	QCISD/6-311++G(2d, 2p)	2,91
	MRCI(10)/CASSCF(16,11)/6-311++(2p, 2d)	2,68
IV	MP2/aug-cc-pVTZ	2,39
	MRCI(10)/CASSCF(16,11)/6-311++(2p, 2d)	2,41

Примечание: энергии диссоциации комплексов  ${}^3[\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}]$ , рассчитанные методами QCISD/6-311++G(2d, 2p) и MP2/aug-cc-pVTZ, приведены на основании работ [ 18 ] и [ 19 ] соответственно.

Рассчитанные значения энергий переходов  $\text{O}_2$  в комплексах  ${}^{1,3}[\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}]$  (табл. 2) хорошо согласуются с экспериментальными данными [ 20 ] и данными теоретических исследований [ 2, 7, 25 ]. К примеру, энергии переходов из основного триплетного состояния  $\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$  в два первых возбужденных состояния  $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$  и  $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$  составили 0,98 (0,98) и 1,59 (1,63) эВ соответственно (в скобках приведены экспериментальные значения). Геометрическая конфигурация комплекса практически не влияет на значения энергий вертикальных переходов из энергетических состояний кислорода Герцберга I, II, III в основное триплетное, так как их разница для соответствующих переходов равна 0,01—0,04 эВ.

Тенденция роста моментов переходов при уменьшении расстояния между молекулами  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  замечена для всех конформаций I—IV столкновительных комплексов  ${}^{1,3}[\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}]$ , в особенности для синглет-синглетных переходов:  $b^1\Sigma_g^+ \rightarrow a^1\Delta_g$  и  $c^1\Sigma_u^- \rightarrow a^1\Delta_g$  в молекуле кислорода (табл. 3).

Впервые квадрупольный переход  $b^1\Sigma_g^+ \rightarrow a^1\Delta_g$  был обнаружен Ноксоном в отдельной молекуле  $\text{O}_2$  и имел малую вероятность перехода ( $A(b \rightarrow a) = 0,0017 \text{ c}^{-1}$ ,  $M(b \rightarrow a) = 3,6 \cdot 10^{-10} \text{ ea}_0$ ) [ 21 ]. Из наших результатов видно, что в столкновительных комплексах  ${}^{1,3}[\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}]$  даже на рас-

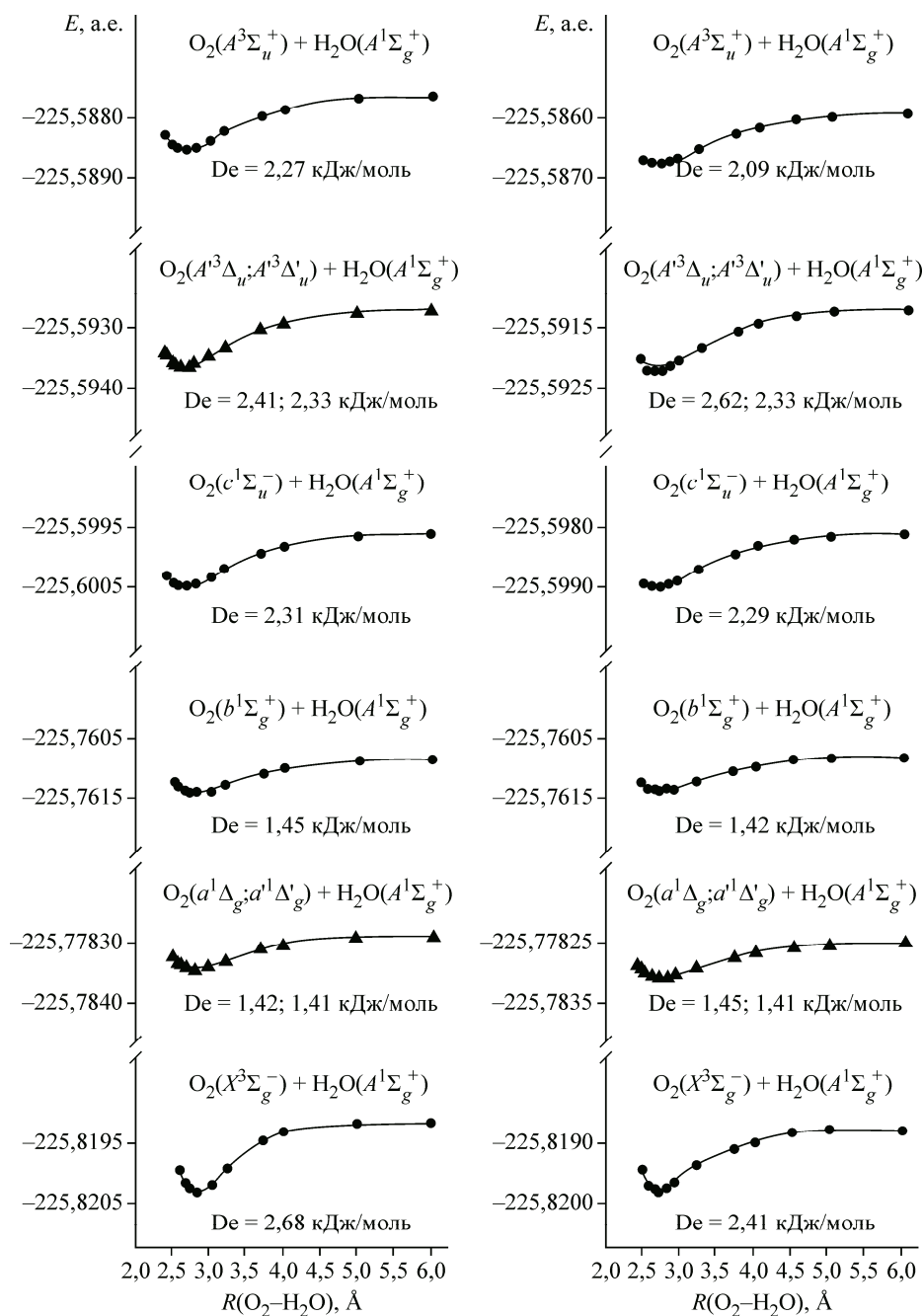


Рис. 2. Сечения ППЭ образования комплексов  $^{1,3}[O_2-H_2O]$  в конформациях III и IV, рассчитанные методом MRCI(10)/CASSCF(16,11)/6-311G++(2p,2d)

стояниях между молекулой кислорода и воды ( $R = 6 \text{ \AA}$ ) величины моментов переходов  $M(b-a)$  характеризуются большими значениями порядка  $10^{-4} e a_0$ . При сближении молекул происходит возрастание значений  $M(b-a)$  до  $10^{-2} - 10^{-3} e a_0$ .

На основе полученных значений моментов переходов  $M(c-a)$  можно сделать вывод о том, что синглет-синглетный квадрупольный переход  $c^1\Sigma_u^- - a^1\Delta_g$  молекулы  $O_2$  в комплексах с водой является интенсивным. Предполагается, что интенсивность перехода  $c^1\Sigma_u^- - a^1\Delta_g$  заимствуется из интенсивностей моментов переходов системы Шумана—Рунге [22]. Следует заметить, что значения моментов переходов  $M(c-a)$  зависят от геометрической конфигурации комплекса:

Т а б л и ц а 2

Энергии вертикальных переходов  $\Delta E$  в  $O_2$  в комплексах  $^{1,3}[O_2-H_2O]$ ,  
в конформациях I—IV, рассчитанные методом  
MRCI(10)/CASSCF(16,11)/6-311G++(2p,2d)

Переход	$\Delta E$ для комплексов $^{1,3}[O_2-H_2O]$ , эВ			
	I	II	III	IV
$O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-)$	0,98	0,98	0,98	0,98
$O_2(b^1\Sigma_g^+) \rightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-)$	1,59	1,59	1,59	1,59
$O_2(c^1\Sigma_g^+) \rightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-)$	5,99	5,97	5,96	5,99
$O_2(A'^3\Delta_u) \rightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-)$	6,17	6,16	6,15	6,18
$O_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-)$	6,33	6,32	6,29	6,32

Т а б л и ц а 3

Моменты переходов ( $ea_0$ ):  $a^1\Delta_g-X^3\Sigma_g^-$   $M(a-X)$ ,  $A^3\Sigma_u^+-X^3\Sigma_g^-$   $M(A-X)$ ,  $b^1\Sigma_g^+-a^1\Delta_g$   $M(b-a)$ ,  
 $c^1\Sigma_u^+-a^1\Delta_g$   $M(c-a)$ , в комплексах  $^{1,3}[O_2-H_2O]$  в конформациях I—IV, рассчитанные методом  
спин-орбитального взаимодействия (SOC) на основе MRCI(10)/CASSCF(16,11)/6-311G++(2p,2d)

Конформация комплекса	Момент переходов, $ea_0$	$R(O_2-H_2O)$ , Å					
		2,7	2,8	3,3	3,6	4,5	6,0
I	$M(a-X)$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-5}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
	$M(A-X)$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
	$M(b-a)$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$5,8 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$
	$M(c-a)$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$5,1 \cdot 10^{-5}$
II	$M(a-X)$	$9,5 \cdot 10^{-5}$	$8,5 \cdot 10^{-5}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
	$M(A-X)$	$1 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
	$M(b-a)$	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$
	$M(c-a)$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$5,1 \cdot 10^{-5}$
III	$M(a-X)$	$6,4 \cdot 10^{-5}$	$5,8 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	0
	$M(A-X)$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$
	$M(b-a)$	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$
	$M(c-a)$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$8,7 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
IV	$M(a-X)$	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$5,1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	0	0
	$M(A-X)$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$9,3 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$
	$M(b-a)$	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$5,8 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
	$M(c-a)$	$4,1 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$

так в конформациях I и II (симметрия  $C_{2v}$ ) соответствующие значения  $M(c-a)$  ниже, чем в конформациях III и IV (симметрия  $C_s$ ) на  $10^{-1} ea_0$ .

Помимо синглет-синглетных переходов, в комплексах  $^{1,3}[O_2-H_2O]$  при столкновении  $O_2$  и  $H_2O$  проявляются синглет-триплетные ( $a^1\Delta_g-X^3\Sigma_g^-$ ) и триплет-триплетные ( $A^3\Sigma_u^+-X^3\Sigma_g^-$ ) переходы.

Известно, что переход  $a^1\Delta_g-X^3\Sigma_g^-$  в молекуле  $O_2$  является дипольным. В отдельной молекуле кислорода он практически не проявляется ( $A(a-X) = 5 \cdot 10^{-7} c^{-1}$ ), но значения коэффициентов Эйнштейна резко возрастают в системах комплексов кислорода с молекулой столкновения

[ 23 ]. Полученные численные значения  $A(a-X)$  комплексов  $^{1,3}[\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}]$  в конформациях I—IV при равновесных расстояниях комплекса равны  $2,9 \cdot 10^{-3}$ ,  $2,9 \cdot 10^{-3}$ ,  $4,1 \cdot 10^{-3}$  и  $3,7 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  соответственно.

Ранее в литературе [ 2 ] упоминается о существовании триплет-триплетного перехода  $A^3\Sigma_u^+ - X^3\Sigma_g^-$ , который, в свою очередь, в чистой молекуле кислорода не должен проявляться, так как на него налагается запрет по четности. В нашей работе обнаружено проявление данного перехода в столкновительных комплексах  $^{1,3}[\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}]$ , причем в конформациях III и IV (симметрия  $C_s$ ) значения моментов переходов гораздо выше, нежели в конформациях I, II (симметрия  $C_{2v}$ ) и численно соизмеримы с синглет-синглетными переходами  $b^1\Sigma_g^+ - a^1\Delta_g$  и  $c^1\Delta_u^- - a^1\Delta_g$ . Это говорит о том, что при УФ фотовозбуждении комплексов  $^{1,3}[\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}]$  с симметрией  $C_s$  помимо генерации синглетного кислорода  $a^1\Delta_g$  может в приблизительно равной степени осуществляться и его "тушение" до основного триплетного состояния  $X^3\Sigma_g^-$ .

В экспериментальных [ 24 ] и теоретических [ 2 ] работах говорится о том, что квадрупольный переход  $A'^3\Delta_u - X^3\Sigma_g^-$  является интенсивным, и значения  $M(A'-X)$  практически не зависят от увеличения расстояния между молекулами столкновения в комплексах  $[\text{O}_2-X]$ . В наших системах столкновительных комплексов  $^{1,3}[\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}]$  переход  $A'^3\Delta_u - X^3\Sigma_g^-$  обладает низкой интенсивностью (порядка  $1 \cdot 10^{-5} ea_0$ ) на расстояниях между молекулами кислорода и воды  $2,7 \text{ \AA}$  во всех конформациях (I—IV) комплекса. При увеличении координаты реакции до  $3 \text{ \AA}$  значения  $M(A'-X)$  приближенно равны нулю.

В дальнейшем на основании результатов экспериментальных работ систем столкновительных комплексов  $^{1,3}[\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}]$  появится возможность оценить, насколько верны полученные нами результаты касательно интенсивности проявления квадрупольного перехода  $A'^3\Delta_u - X^3\Sigma_g^-$  в молекуле кислорода под действием молекулы воды.

### ВЫВОДЫ

Выявлены слабосвязанные термы основного и возбужденных состояний комплексов кислорода с молекулой воды.

Показано, что под влиянием молекулы воды в кислороде индуцируются излучательные запрещенные переходы  $a^1\Delta_g - X^3\Sigma_g^-$ ,  $b^1\Sigma_g^+ - a^1\Delta_g$ ,  $c^1\Delta_u^- - a^1\Delta_g$ .

Впервые определен триплет-триплетный переход  $A^3\Sigma_u^+ - X^3\Sigma_g^-$ , проявляемый в молекуле  $\text{O}_2$  под действием молекулы столкновения  $\text{H}_2\text{O}$ .

Установлено, что от геометрической конформации комплекса  $^{1,3}[\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}]$  напрямую зависят значения интенсивности моментов запрещенных излучательных переходов.

Выражаем огромную благодарность профессору кафедры химии Г.И. Кобзеву за помощь при написании работы.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schweitzer C., Schmidt R. // Chem. Rev. – 2003. – **103**. – P. 1685 – 1757.
2. Minaev B.F., Kukueva V.V. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1994. – **90**, N 11. – P. 1479 – 1486.
3. Baklanov A.V., Bogomolov A.S., Pyryaeva A.P. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2015. – **17**. – P. 28565 – 28573.
4. Trushina A.P., Goldort V.G., Kochubei S.A. et al. // Chem. Phys. Lett. – 2010. – **485**. – P. 11 – 15.
5. Trushina A.P., Goldort V.G., Kochubei S.A. et al. // J. Phys. Chem. A. – 2012. – **116**, N 25. – P. 6621 – 6629.
6. Pyryaeva A.P., Goldort V.G., Kochubei S.A. et al. // Chem. Phys. Lett. – 2014. – **610-611**, N 28. – P. 8 – 13.
7. Кобзев Г.И., Казаева А.Н., Фюттеркнехт З. // Журн. структур. химии. – 2014. – **55**, N 1. – С. 14 – 19.
8. Кобзев Г.И. // Вестн. ОГУ. – 2005. – № 1. – С. 150 – 156.
9. Minaev B.F., Kobzev G.I. // Spectrochim. Acta, Part A. – 2003. – **59**. – P. 3387 – 3410.

10. *Minaev B.F., Lunell S., Kobzev G.I.* // Intern. J. Quant. Chem. – 1994. – **50**. – P. 279 – 292.
11. *Kohn W., Sham L.J.* // Phys. Rev. A. – 1965. – **140**. – P. 1133 – 1138.
12. *Granovsky A.A.* Firefly version 8.1.G, www <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
13. *Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al.* // J. Comput. Chem. – 1993. – **14**. – P. 1347 – 1363.
14. *Svishchev I.M., Boyd R.J.* // J. Phys. Chem. A. – 1998. – **102**, N 37. – P. 7294 – 7296.
15. *Palmer I.J., Byers B.W., Hillier I.H.* // J. Chem. Phys. – 1996. – **104**, N 9. – P. 3198 – 3204.
16. *Kasai Y., Dupuy E., Saito R. et al.* // Atmos. Chem. Phys. – 2011. – **11**. – P. 8607 – 8612.
17. *Kjaergaard H.G., Robinson T.W., Howard D.L.* // J. Phys. Chem. A. – 2003. – **107**. – P. 10680 – 10686.
18. *Sennikov P.G., Ignatov S.K., Schrems O.* // ChemPhysChem. – 2005. – **6**. – P. 392 – 412.
19. *Sabu A., Kondo S., Miura N. et al.* // Chem. Phys. Lett. – 2004. – **391**. – P. 101 – 105.
20. *Schweitzer C., Schmidt R.* // J. Chem. Rev. – 2003. – **103**. – P. 1685 – 1757.
21. *Huber K.P., Herzberg G.* Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules. – New York: Van Nostrand, 1979. – P. 716.
22. *Minaev B.F.* // Chem. Phys. – 2000. – **252**. – P. 25 – 46.
23. *Bregnhøj M., Ogilby P.R.* // J. Phys. Chem. A. – 2015. – **35**, N 119. – P. 9236 – 9243.
24. *Coquart B., Ramsay D.A.* // Can. J. Phys. – 1986. – **64**, N 6. – P. 726 – 732.
25. *Щетин А.С., Пешков С.А., Пеškoва Т.В.* // Вестн. ОГУ. – 2016. – № 3. – С. 92 – 97.