

УДК 539.19:544.15

ПОВЕРХНОСТЬ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ И КОНСТАНТЫ ПРОТОННОГО СТВ КАТИОН-РАДИКАЛА ЦИКЛОПЕНТАНА

© 2012 И.В. Береговая*, Л.Н. Щеголева

*Учреждение Российской академии наук Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН**Статья поступила 15 декабря 2010 г.**С доработки — 14 октября 2011 г.*

По данным UB3LYP/6-31G* и UMP2/сс-pVTZ расчетов адиабатическая поверхность потенциальной энергии катион-радикала циклопентана очень сложна и объединяет шесть видов стационарных структур симметрии C_s и C_2 . Глобальным минимумам отвечают 10 эквивалентных структур C_s с полносимметричным электронным состоянием, C_s (${}^2A'$). Конформационные переходы между глобальными минимумами осуществляются по координатам инверсии и псевдовращения, причем для каждой пары минимумов конформационный переход может быть осуществлен в одну стадию (через единственное переходное состояние). Барьер инверсии составляет ~2 ккал/моль, барьеры псевдовращения ~4—8 ккал/моль. Строение потенциальной поверхности позволяет интерпретировать данные ЭПР как результат динамического усреднения по двадцати стационарным структурам C_s (${}^2A'$) и C_2 (2A).

Ключевые слова: квантово-химические расчеты, поверхность потенциальной энергии, псевдовращение, катион-радикалы, константы СТВ.

ВВЕДЕНИЕ

Молекула циклопентана (**ЦП**) — классический пример структурно нежесткой системы. Конформационное поведение **ЦП** представляет собой процесс непрерывного перехода между конформациями симметрии C_s (*конверт*, *E*-конформация) и C_2 (скошенная, *T*-конформация) — так называемое псевдовращение [1, 2], которое, согласно последним данным [2], осуществляется практически безбарьерно (свободное псевдовращение). Структурная нежесткость **ЦП** по отношению к псевдовращению является следствием псевдоэффекта Яна—Теллера [3]: вибронное взаимодействие полносимметричного ${}^1A'$ основного состояния молекулы **ЦП** с низколежащим возбужденным состоянием ${}^2E''$ (переход электрона с ВЗМО e_2'' на НСМО a_1') приводит к неустойчивости высокосимметричной D_{5h} конфигурации по отношению к понижению симметрии до C_s и C_2 .

Ионизация **ЦП** приводит к образованию катион-радикала (КР) **ЦП**⁺, который также может иметь конформации C_s и C_2 . Спектр ЭПР этого КР был получен около 30 лет назад [4], однако до настоящего момента его интерпретация неоднозначна [5, 6]. Температурная зависимость спектра ЭПР в матрице CF₃CCl₃ в интервале 5—108 К детально изучена в работе [7]. В области 4—62 К спектр катиона практически не меняется и представляет собой триплет со сверхтонким расщеплением 24 Гс (2Н). Изменения его при повышении температуры обусловлены динамическим усреднением СТВ в результате внутримолекулярных движений. При 108 К наблюдается СТВ с десятью эквивалентными протонами, $a(H) = 6,3(10 \text{ Н})$ Гс. Полученные данные могут быть описаны путем учета двух независимых динамических процессов — складчатого ис-

* E-mail: ivb@nioch.nsc.ru

кажения кольца (псевдовращение) и его инверсии (предполагается, что минимуму энергии отвечает конформация C_s) с энергиями активации 3,6 и 1,2 ккал/моль соответственно. Заметим, что эти данные предоставляют редкую возможность для сопоставления с результатами квантово-химического исследования потенциальной поверхности КР. Однако такие исследования ранее не проводились.

Разногласия в интерпретации констант СТВ $\text{ЦП}^{+\bullet}$ связаны с определением структуры минимальной энергии. Данные низкотемпературных спектров ЭПР не противоречат распределению спиновой плотности как в C_s (${}^2A'$), так и в C_2 (2A) конформации. Несмотря на меньшую энергетическую стабильность скошенной конформации* и завышенное по сравнению с экспериментальным значение $a(\text{H})$, динамика спектров в диапазоне 67—108 К склонила авторов [5, 6] сопоставить эту конформацию основному состоянию $\text{ЦП}^{+\bullet}$. Варьирование угла "скручивания" позволило получить значение $a(\text{H})$, равное экспериментальному. Заметим, однако, что это потребовало значительного ($\sim 9^\circ$) отклонения угла от величины, полученной при оптимизации геометрии. Также в [5] было сделано предположение о зависимости основного электронного состояния $\text{ЦП}^{+\bullet}$ от матрицы, используемой в ЭПР экспериментах.

Введение заместителя может стабилизировать одну из конформаций. Так, по данным теоретической (INDO//UHF/STO-3G) интерпретации спектров ЭПР КР метилзамещенных циклопентанов [8] конформацию *конверт* имеет КР 1-цис-3-диметилциклопентана, в то время как его *транс*-аналог имеет скошенную форму. Однако для КР большого ряда метилзамещенных ЦП однозначное определение конформации оказалось невозможным.

В последние годы для теоретического изучения строения и свойств органических и биоорганических соединений, в том числе радикальных частиц, широко используется метод DFT с функционалом B3LYP. В работе [6] этот метод был успешно применен для расчета протонных констант изотропного сверхтонкого взаимодействия $a(\text{H})$ широкого ряда углеводородных катион-радикалов. Зависимость между экспериментальными и рассчитанными значениями $a(\text{H})$, построенная на основании данных [6], характеризуется высоким коэффициентом корреляции. В случае, когда для $\text{ЦП}^{+\bullet}$ используется величина, полученная для скошенной структуры, $R = 0,979$, применение же данных для структуры *конверт* $\text{ЦП}^{+\bullet}$ приводит к заметному улучшению корреляционной зависимости, $R = 0,991$. Таким образом, пригодность функционала B3LYP для изучения рассмотренного класса радикалов очевидна, что заставляет искать причины неоднозначности интерпретации спектров ЭПР $\text{ЦП}^{+\bullet}$ и его метилзамещенных не в погрешностях метода расчета, а в принципиальных особенностях строения этих частиц, включая молекулярную динамику.

Согласно данным [9, 10] верхние заполненные орбитали высокосимметричной D_{5h} конформации ЦП вырождены, причем уровни энергии трех из них лежат в интервале 0,3 эВ. При переходе ЦП в *E*- или *T*-конформацию эти уровни расщепляются лишь на несколько сотых электрон-вольт [9, 10]. В результате в $\text{ЦП}^{+\bullet}$ возникает ряд близкорасположенных электронных состояний разной симметрии. Вибронные взаимодействия этих состояний должны приводить к сложной структуре поверхности потенциальной энергии (ППЭ). Знание особенностей строения ППЭ является необходимым условием правильной интерпретации спектральных данных.

В данной работе нами проведено квантово-химическое исследование адиабатической потенциальной поверхности $\text{ЦП}^{+\bullet}$. Для понимания происхождения стационарных структур ППЭ на ХФ уровне расчетов (ROHF/6-31G*) рассмотрено последовательное понижение симметрии D_{5h} конфигурации КР в результате эффекта и псевдоэффекта Яна—Теллера. Исследование стационарных структур нижнего листа ППЭ и их взаимосвязей проводили методом DFT с функционалом B3LYP и базисным набором 6-31G*. Тип стационарных точек определен на основе анализа нормальных колебаний. Взаимосвязи между точками ППЭ установлены при помощи IRC-расчетов. Для исследования зависимости полученных результатов от метода расчетов найденные стационарные структуры были реоптимизированы на уровне UMP2/cc-pVTZ. Все рас-

* По данным B3LYP/6-311G(*d,p*) расчетов [6] конформация *конверт* стабильнее скошенной конформации на 1,9 ккал/моль.

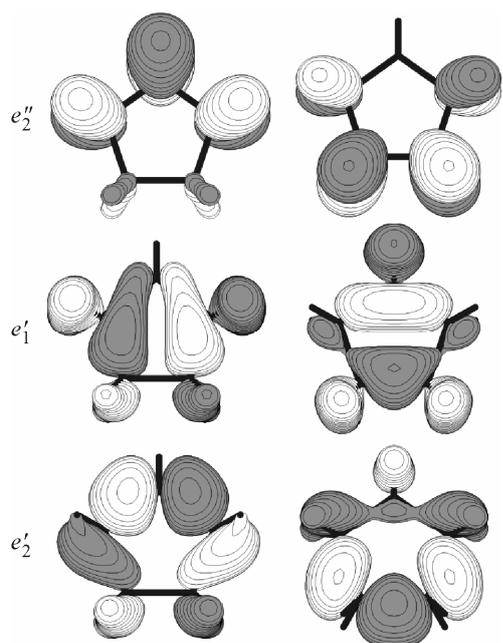


Рис. 1. Верхние занятые молекулярные орбитали высокосимметричной D_{5h} структуры цикlopentана по данным ROHF/6-31G* расчетов

четы выполнены по программе GAMESS [11]. Изображения структур и молекулярных орбиталей (МО) получены с помощью программы MOLDEN [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как отмечалось выше, расщепление вырожденных в структуре D_{5h} верхних заполненных уровней при переходе ЦП в E - или T -конформацию незначительно [9, 10]. Учитывая малую информативность симметричного анализа в рамках точечных групп C_s и C_2 , рассмотрим последовательное понижение симметрии ЦП⁺, начиная от высокосимметричной D_{5h} конфигурации.

По данным ROHF/6-31G* расчетов уровни трех низших электронных состояний D_{5h} конфигурации

ЦП⁺, ${}^2E_2''$ (π), ${}^2E_1'$ (σ) и ${}^2E_2'$ (σ), отвечающих вертикальной ионизации с верхних заполненных МО молекулы ЦП (рис. 1), лежат в пределах 0,13 эВ (табл. 1), что создает предпосылки для пересечений термов и сильного вибронного взаимодействия этих состояний. Корректное описание системы в окрестности точек пересечения требует выхода за рамки адиабатического приближения. Однако структуры с пониженной симметрией, как правило, достаточно удалены от пересечений.

Оптимизация геометрии в рамках симметрии D_{5h} соответствует релаксации геометрии КР вдоль полносимметричных мод и (при разных начальных приближениях) приводит к трем катион-радикальным структурам с вырожденным основным состоянием, D_{5h} (${}^2E_2'$), D_{5h} (${}^2E_2''$) и D_{5h} (${}^2E_1'$) (табл. 2), которые отвечают точкам конических пересечений на адиабатической ППЭ ЦП⁺. Эти структуры неустойчивы вследствие эффекта Яна—Теллера. Активные моды также двукратно вырождены, т.е. имеем три так называемых $E \times e$ задачи [13].

Поскольку снятие вырождения в рассматриваемой системе связано с исчезновением оси симметрии пятого порядка, движение вдоль активных мод во всех трех случаях приводит к по-

Т а б л и ц а 2

Полные энергии оптимизированных D_{5h} структур $C_5H_{10}^+$ и порожденных их ян-теллеровскими искажениями структур симметрии C_{2v} (ROHF/6-31G*)

Т а б л и ц а 1

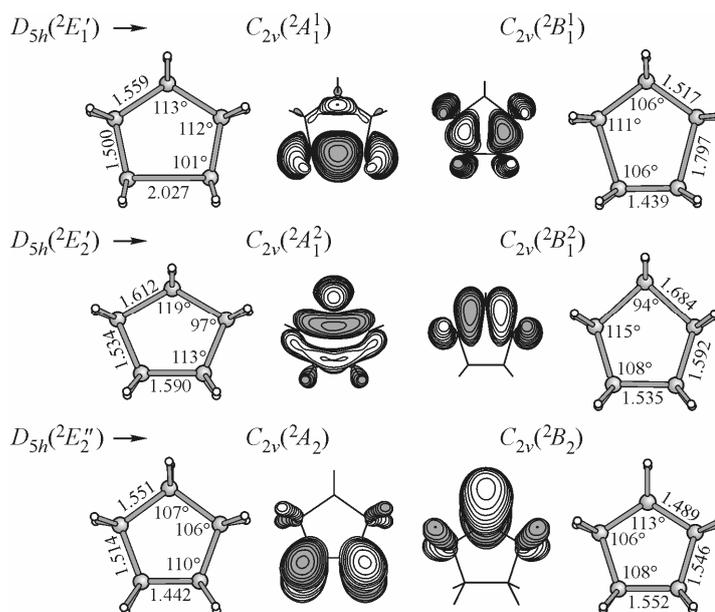
Низшие вертикальные катионные состояния высокосимметричной (D_{5h}) конфигурации молекулы цикlopentана (HF/6-31G*)

Состояние	E , а.е.	$E_{\text{отн}}$, эВ
${}^2E_1'$	-194,727781	0
${}^2E_2'$	-194,724885	0,08
${}^2E_2''$	-194,722923	0,13

D_{5h} структуры			C_{2v} структуры			
Состояние	R_{CC} , Å	E , а.е.	Состояние*	E , а.е.	Состояние*	E , а.е.
${}^2E_1'$	1,576	-194,737876	${}^2A_1^1$	-194,814779	${}^2B_1^1$	-194,786541
${}^2E_2'$	1,588	-194,730054	${}^2A_1^2$	-194,776938	${}^2B_1^2$	-194,791337
${}^2E_2''$	1,507	-194,735317	2A_2	-194,762839	2B_2	-194,773930

* Дополнительный верхний индекс использован, чтобы подчеркнуть различие C_{2v} структур, имеющих одинаковую симметрию основного состояния, но происходящих от разных высокосимметричных структур D_{5h} (${}^2E_1'$) и D_{5h} (${}^2E_2'$).

Рис. 2. Геометрические параметры и вид ОЗМО структур симметрии C_{2v} , возникающих в результате ян-теллеровских искажений высокосимметричных структур катион-радикала цикlopентана по данным ROHF/6-31G* расчетов



нижению симметрии до C_{2v} — единственной подгруппы группы D_{5h} первого порядка, не имеющей этого элемента симметрии. Таким образом, на ППЭ имеются три цикла псевдотворения, образованные C_{2v} структурами с разным электронным состоянием (см. табл. 2). Ввиду значительного различия активных мод и, следовательно, результирующей геометрии, все шесть C_{2v} структур удается получить в ROHF расчетах путем изменения начального приближения. Геометрические параметры и вид однократно заполненных МО (ОЗМО) этих структур показаны на рис. 2. Согласно результатам расчетов гессианов, все найденные структуры симметрии C_{2v} неустойчивы по отношению к дальнейшему (псевдо-ян-теллеровскому) понижению симметрии до C_s и C_2 . Поиск низкосимметричных стационарных структур ЦП⁺ проводили на уровне UB3LYP/6-31G*, который приводит к более реальной высоте энергетических барьеров в сравнении с методом ХФ. Далее геометрии найденных структур были оптимизированы также на уровне UMP2/сс-pVTZ. Результаты расчетов представлены в табл. 3 и на рис. 3. Для удобства обсуждения результатов введены обозначения стационарных структур, основанные на принятых в литературе для насыщенных пятичленных систем (см., например, [14]). Введенные обозначения показаны на рис. 3 и поясняются ниже.

Конформация конверта E характеризуется плоскостью, образованной четырьмя атомами углерода. В скошенной конформации T плоскость образуется тремя смежными атомами углерода и центром противоположающей связи С—С. Структуры, отвечающие этим конформациям,

Т а б л и ц а 3

Стационарные структуры нижнего листа адиабатической ППЭ катион-радикала цикlopентана по данным UB3LYP/6-31G* и UMP2/сс-pVTZ расчетов

N	Структура	Симметрия (состояние)	UB3LYP/6-31G*				UMP2/сс-pVTZ	
			E_{tot} , а.е.	E_{rel} , ккал/моль	Тип точки*	$a(H)$, Гс	E_{tot} , а.е.	E_{rel} , ккал/моль
1	iE	$C_s ({}^2A')$	-196,04762	0,	0	-2,8 (2H), -3,2 (2H), 19,4 (2H), -1,5, 8,9	-195,71621	0,
2	iE	$C_s ({}^2A'')$	-196,03542	7,65	1	—	-195,70768	5,35
3	ie	$C_s ({}^2A'')$	-196,03823	5,89	1	—	-195,70996	3,92
4	iT_j	$C_2 ({}^2A)$	-196,04467	1,85	1**	-5,0 (2H), 4,7 (2H), 2,4 (2H), 39,3 (2H)	-195,71297	2,04
5	iT_j	$C_2 ({}^2B)$	-196,03862	5,64	1	—	-195,70676	5,93
6	it_j	$C_2 ({}^2B)$	-196,03618	7,17	1	—	-195,70745	5,50

* Количество отрицательных собственных значений матрицы силовых постоянных.

** Тип точки определен на основе дополнительных расчетов (см. текст).

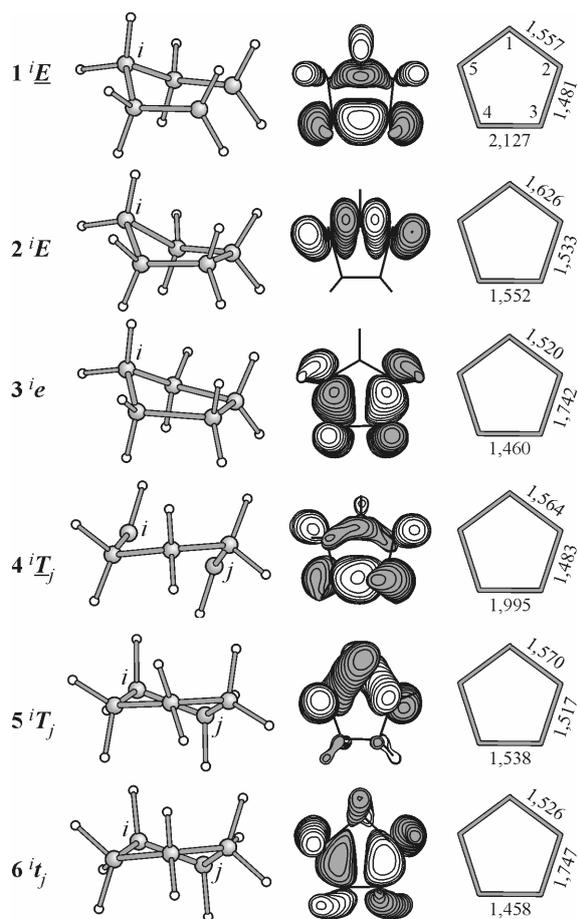


Рис. 3. Стационарные структуры КР циклопентана: изображение структуры, вид ОЗМО и длины связей С—С в Å

будем обозначать iE (ie) и iT_j (it_j) соответственно, где i и j — номера атомов углерода, расположенных соответственно выше (надстрочный индекс) или ниже (подстрочный индекс) характеристической плоскости. Перестановка верхних индексов с нижними (iE и E_i , iT_j и jT_i) соответствует инверсии структуры. Далее прописные буквы E и T будут относиться к структурам 1, 2, 4, 5, а строчные, e и t , — к структурам 3 и 6. Структуры с полностью симметричным электронным состоянием будем выделять подчеркиванием (iE , iT_j). Следует отметить, что из шести фигурирующих в табл. 3 структур четыре (E , E , T и T) были описаны ранее [5, 6], однако определение типа соответствующих точек ППЭ и установление взаимосвязей между ними сделано нами впервые.

Физическая неразличимость углеродных атомов и зеркальная симметрия внеплоскостных искажений обуславливают наличие десяти структур каждого вида. В результате ППЭ ЦП^+ объединяет 60 стационарных структур! Глобальным минимумам отвечают структуры конвертов с полностью симметричным основным состоянием, iE или $C_s(2A')$. Скошенные структуры с полностью симметричным основным состоянием, iT_j или $C_2(2A)$, ~ на 2 ккал/моль выше по энергии и по данным расчета гессиана также являются минимумами ППЭ. Оба эти типа структур характеризуются наличием заметно удлиненной связи С—С (около 2 Å), на которой локализована значительная часть плотности ОЗМО (на рис. 3 эта связь для наглядности не прорисована). Для каждой конформации, E и T , существует также по две структуры с неполностью симметричным основным состоянием: две $C_s(2A'')$, iE и ie , и две $C_2(2B)$, iT_j и it_j , различающиеся локализацией ОЗМО (см. рис. 3). Все эти структуры имеют заметно более высокие энергии (см. табл. 3) и являются седловыми точками первого порядка, т.е. переходными состояниями (ПС). Однако ни одно из этих ПС не связывает локальные минимумы iT_j с глобальными iE . Попытки найти ПС между этими минимумами не имели успеха.

Заметим, что по данным UB3LYP/6-31G* потенциальная поверхность в окрестности точек iT_j весьма пологая (см. также [5, 6]), минимальная колебательная частота всего 104 см^{-1} . Стандартные процедуры расчетов гессиана, в частности, гармоническое приближение, в этом случае могут давать ошибочные результаты. Действительно, при использовании ограниченного по спине метода ROB3LYP/6-31G* гессиан имеет одно отрицательное собственное значение, соответствующая мнимая частота $81i \text{ см}^{-1}$. Форма колебания в обоих случаях одна и та же, спуск по IRC в приближении ROB3LYP приводит к инвертированным структурам iE , E_j .

Отмеченное противоречие результатов указывает на некорректность расчетов гессиана. В связи с этим мы провели UB3LYP расчеты пути инверсии структуры iE методом координаты реакции (в качестве координаты реакции использовали двугранный угол $\Theta_1(4,5,1,2)$). Согласно полученным данным, структуры kT_j , lT_k являются переходными состояниями инверсии структур iE , т.е. путь инверсии включает два зеркально-симметричных ПС: ${}^iE \rightarrow {}^kT_j/{}^lT_k \rightarrow E_j$. Барьер инверсии по данным UB3LYP и MP2 расчетов низок, около 2 ккал/моль, что не намного пре-

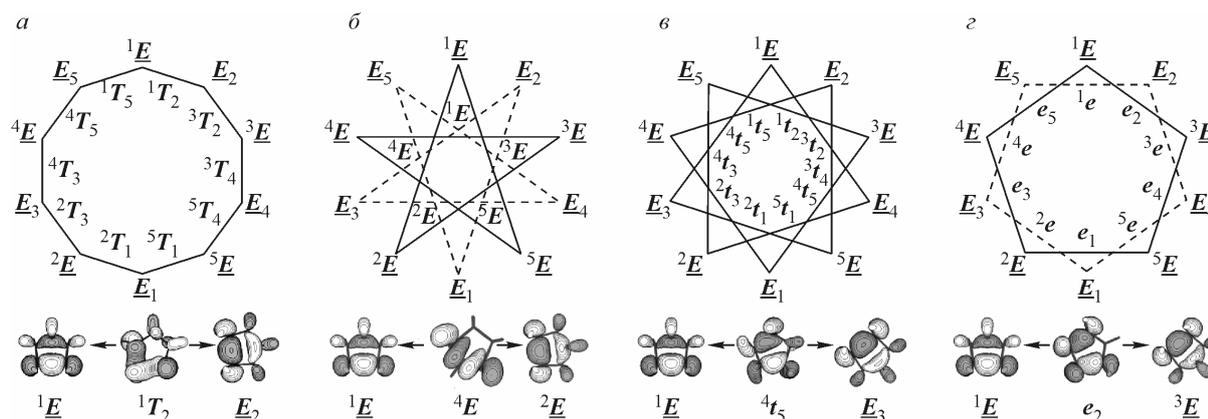


Рис. 4. Циклы псевдовращения ЦП⁺.

Вершины многоугольников соответствуют минимумам, центры сторон — ПС

вышает величину 1,2 ккал/моль, определенную из данных ЭПР в [7]. Заметим, что взаимодействие с матрицей может стабилизировать конформацию T вплоть до появления мелкого минимума на потенциальной кривой инверсии.

Остальные четыре найденные ПС, ⁱE, ⁱe, и ⁱT_j, ⁱt_j (см. табл. 3, рис. 3), являются ПС четырех разных циклов псевдовращения, каждый из которых описывает взаимопревращения структур ⁱE, ^E_j. Все они происходят от циклов псевдовращения структур симметрии C_{2v}, (см. рис. 2). Цикл, изображенный на рис. 4, а, является аналогом "складчатого" псевдовращения в нейтральной молекуле ЦП [2]. В КР ЦП⁺ этот тип псевдовращения осуществляется через ПС ⁱT_j, общее число стационарных структур цикла равно 20. Барьер псевдовращения достаточно высок (~6 ккал/моль), значительным изменениям при движении вдоль координаты псевдовращения подвергаются не только двугранные углы, но и длины связей, что является следствием изменения электронного состояния КР.

В изображенном на рис. 4, а "складчатом" псевдовращении конформации ⁱE и ^E_j переходят друг в друга таким образом, что индексы *i* и *j* принадлежат соседним атомам углерода. По этой же закономерности в ЦП⁺ осуществляется еще один вид псевдовращения, в котором взаимопревращения конвертов ⁱE, и ^E_j происходят независимо через ПС ^jE и ^E_j соответственно. Существует два зеркально-симметричных цикла: ¹E, ⁴E, ²E, ⁵E, ³E, ¹E, ⁴E, ²E, ⁵E, ³E и ^E₁, ^E₄, ^E₂, ^E₅, ^E₃, ^E₁, ^E₄, ^E₂, ^E₅, ^E₃ (см. рис. 4, б), связанных между собой ПС инверсии. При замыкании каждого цикла происходит скачок фазы электронной волновой функции, что является указанием на обход точки конического пересечения. Барьер псевдовращения составляет 7,7 ккал/моль по данным ВЗЛР-расчетов. Метод МР2 дает меньшую величину — 5,4 ккал/моль. Это псевдовращение аналогично тому, что имеет место в ионах высокосимметричных ян-теллеровских молекул.

Закономерность изменения индексов структур при первых двух типах конформационных превращений обусловлена строением ОЗМО их ПС: они локализованы на соседних связях С—С (см. рис. 3). Другой вид имеют ОЗМО ПС следующих двух типов псевдовращения. Связи С—С, на которых преимущественно локализованы ОЗМО структур ⁱe и ⁱt_j, не являются соседними (см. рис. 3), а индексы, определяющие структуры ^E_j, связанные этими ПС, также относятся к несоседним атомам углерода.

В случае конформационных переходов, осуществляющихся через ПС ⁱt_j (см. рис. 4, в) атомы С через один оказываются "над" и "под" плоскостью, образованной остальными атомами углерода. Этот цикл включает все десять структур ⁱE, ^E_j, при его замыкании электронная волновая функция меняется гладко.

Схема псевдовращения, происходящего через ПС ⁱe и ^e_j изображена на рис. 4, г. Это опять же два цикла — взаимопревращения "конвертов" ⁱE, и ^E_j осуществляются независимо. Но поскольку ПС первого цикла (сплошная линия на рис. 4, г) являются структуры ^e_i, а второго

(пунктирная линия на рис. 4, ε) — структуры ${}^i e$, в каждом цикле атомы углерода последовательно оказываются "над" и "под" плоскостью, подобно "складчатому" псевдovращению. Замыкание каждого цикла, как и в случае \bar{b} , сопровождается скачком фазы электронной волновой функции. Данный тип псевдovращения имеет самый низкий энергетический барьер по данным MP2 расчетов — 3,9 ккал/моль. Это значение близко величине 3,6 ккал/моль, определенной в [7] для динамического процесса с поочередным отклонением атомов углерода от плоскости кольца.

ППЭ ЦП⁺ многомерна, ее полная схема объединяет четыре схемы псевдovращения (см. рис. 4) и пять путей инверсии и может быть изображена в виде полного графа с десятью вершинами — K_{10} .

Энергетическая предпочтительность псевдovращения, осуществляющегося в виде двух независимых циклов (см. рис. 4, ε), приводит к принципиальному отличию конформационного поведения ЦП⁺ по сравнению с нейтральной молекулой. В случае катион-радикала инверсия и псевдovращение являются независимыми процессами, протекающими через разные ПС.

При интерпретации спектральных данных необходимо учитывать оба типа структурной нежесткости ЦП⁺, приводящих к динамическому усреднению констант протонного СТВ. Получить значение протонной константы СТВ, соответствующее спектральным данным при высоких температурах, удастся, проведя усреднение по двадцати структурам ${}^i E$, E_j и ${}^i T_j$. Из данных табл. 3 получаем величину 5,9 Гс, которая достаточно близка экспериментальному значению 6,3 Гс. Использование для усреднения величин, полученных в [6] с базисным набором 6-311G**, приводит к значению, в точности равному экспериментальному.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование показало, что адиабатическая ППЭ катион-радикала циклопентана имеет очень сложное строение и объединяет 60 стационарных структур. Катион-радикал является структурно нежестким по отношению к инверсии и псевдovращению и только учет обоих типов движения позволяет удовлетворительно описать экспериментальные параметры протонного СТВ. Структурой минимальной энергии является конформация *конверта*. Рассчитанные в приближении MP2 величины барьеров инверсии и нижнего цикла псевдovращения близки к оцененным в [7] из экспериментальных данных ЭПР.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 08-03-00495.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Legon A.C. // Chem. Rev. — 1980. — **80**. — P. 231 — 262
2. Sax A.F. // Chem. Phys. — 2008. — **349**. — P. 9 — 31.
3. Bersuker I.B. // Chem. Rev. — 2001. — **101**. — P. 1067 — 1114.
4. Tabata M., Lund A. // Chem. Phys. — 1983. — **75**. — P. 379 — 388.
5. Lunnell S., Eriksson L.A., Fängström T. et al. // Chem. Phys. — 1993. — **171**. — P. 119 — 131.
6. Liu Y.-J., Huang M.-B. // J. Mol. Structure (Theochem). — 2001. — **536**. — P. 133 — 142.
7. Sjöqvist L., Lund A., Maruani J. // Chem. Phys. — 1988. — **125**. — P. 293 — 298.
8. Lindgren M., Komaguchi K., Shiotani M., Sasaki K. // J. Phys. Chem. — 1994. — **98**. — P. 8331 — 8338.
9. Deleuze M.S., Delhalle J. // J. Phys. Chem. A. — 2001. — **105**. — P. 6695 — 6702.
10. Deleuze M.S., Delhalle J., Pickup B.T. // J. Phys. Chem. — 1994. — **98**. — P. 2382 — 2396.
11. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. — 1993. — **14**. — P. 1347 — 1363.
12. Schaftenaar G., Noordik J.H. // J. Comput. — Aided Mol. Des. — 2000. — **14**. — P. 123 — 134.
13. Берсукер И.Б., Полингер В.З. Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах. — М.: Наука, 1983.
14. Siri D., Gaudel-Siri A., Tordo P. // J. Mol. Structure (Theochem). — 2002. — **582**. — P. 171 — 185.