

УДК 539.193.194:539.27

## МАСШТАБИРОВАНИЕ КУБИЧЕСКИХ СИЛОВЫХ ПОСТОЯННЫХ В ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОМ СТРУКТУРНОМ АНАЛИЗЕ НА ПРИМЕРЕ МОЛЕКУЛЫ C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S

Ю. И. Тарасов, И. В. Кочиков\*, В. П. Спиридонов, Г. М. Курамшина, А. С. Саакян

(кафедра физической химии)

Рассмотрена возможность применения в газовой электронографии оценок кубических констант внутримолекулярных силовых полей, вычисленных с различной точностью квантово-химическими методами. Выяснена относительная недооценка ангармонических эффектов при использовании простых базисов и в пренебрежении корреляцией электронной плотности. На основе анализа вкладов ангармонических параметров в интенсивность рассеяния электронов показано, что теоретические расчеты являются вполне удовлетворительным источником сведений об ангармоничности, а соответствующее эмпирическое масштабирование кубических силовых констант может частично компенсировать недостаток точности расчетов невысокого уровня.

Наряду с совершенствованием традиционных методов обработки экспериментальных данных в лаборатории электронографии Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова в последние годы развивается процедура совместной обработки структурных и спектроскопических данных [1–3]. При этом в качестве подлежащих уточнению параметров используются значения равновесных геометрических характеристик, а также гармонических и ангармонических констант потенциальной функции.

Основные преимущества этого подхода состоят в следующем:

1) Вместо средних геометрических параметров уточняются равновесные, которые при адекватной модели не должны зависеть от применяемого метода исследования, условий проведения эксперимента и являются характеристиками не ансамбля молекул в термическом равновесии, а отдельной молекулы. Существенно, что именно эти параметры рассчитываются теоретическими методами.

2) Связи между структурными параметрами, вытекающие из геометрических соображений, точны лишь для равновесных расстояний и углов.

3) Соотношения между близкими (экспериментально неразрешимыми) межъядерными расстояниями, обычно накладываемые на основании предсказаний теоретических расчетов, справедливы лишь для равновесных параметров.

На основе подходов к построению силовых полей многоатомных молекул, разработанных в лаборатории молекулярной спектроскопии химического факультета совместно с кафедрой математики физического факультета [4–6], нами в работах [7–9] были исследованы общие проблемы и предложены принципиально новые математические постановки обратной задачи совместного определения равновесной геометрии и параметров молекулярного силового поля, а также разработаны устойчивые численные методы ее решения.

Принципиальное значение для интерпретации электронографического эксперимента в рамках указанного подхода имеет знание ангармонических констант силового поля молекулы.

Выражение для интенсивности рассеяния электронов жесткими молекулами может быть записано в виде

$$sM(s) = \sum_{i>j} \frac{g_{ij}(s)}{r_{ij,c}} \exp \left[ -\frac{s^2}{2} r_{ij,c}^2 \right] \sin \left[ s r_{ij,c} - \frac{s^3}{6} r_{ij,c}^3 \right], \quad (1)$$

где  $\overline{r_{ij,c}^n}$  – так называемые кумулянты, представляющие

собой неприводимую часть моментов межъядерных расстояний соответствующего порядка функции  $P(r)/r$  и связанные с ними хорошо известными соотношениями, а  $g_{ij}(s)$  – табулированные факторы атомного рассеяния каждой пары атомов.

Согласно разработанной нами процедуре [7–9], моменты межъядерных расстояний выражаются через усредненные по внутримолекулярным движениям значения нормальных координат. Последние величины могут быть выражены через гармонические и ангармонические константы потенциальных функций.

Однако сами по себе результаты как спектроскопического, так и электронографического эксперимента в случае относительно сложных молекул не содержат информации, достаточной для определения всех гармонических и ангармонических составляющих потенциальных функций. Таким образом, обратная задача оказывается существенно недоопределенной, и для ее решения требуется привлечение дополнительных данных. Основным источником таких данных в настоящее время являются квантомеханические расчеты. В работах [10, 11] было предложено использовать результаты квантомеханических расчетов для сужения множества возможных решений обратной колебательной задачи в гармоническом приближении.

\* Научно-исследовательский вычислительный центр МГУ.

Квантовомеханические методы исследования строения и силовых полей молекул становятся все более мощными, а их предсказания – все более надежными. Они имеют не только самостоятельную ценность, но все глубже проникают в современные методики структурных исследований. Для успешного сочетания квантовомеханических расчетов и результатов исследований различными экспериментальными методами в рамках совместной процедуры обработки необходимо, во-первых, использовать единую физическую модель молекулы и, во-вторых, разработать расчетную схему, позволяющую учесть ограниченную (и не всегда высокую) точность теоретических расчетов.

Изложенное объясняет повышенный интерес к теоретическому вычислению гармонических и ангармонических параметров потенциальных функций для молекул с числом атомов до полутора–двух десятков, являющихся обычными объектами электронографических исследований. Вместе с тем следует отметить, что наряду с принципиальной возможностью таких расчетов их выполнение в относительно высоких приближениях станет возможным, по-видимому, лишь в будущем, а пока приходится ограничиваться умеренными уровнями расчета. В связи с этим параметры, получаемые из квантовомеханических расчетов, не вполне согласуются с результатами измерений, и их приходится уточнять в ходе решения обратных задач, привлекая имеющиеся экспериментальные данные.

Одним из наиболее распространенных методов уточнения квантовомеханических силовых постоянных является метод масштабирования, предложенный Пулаи [12], в котором вводятся множители, позволяющие приблизить теоретически вычисленные частоты колебательного спектра молекулы к экспериментально измеренным. В частности, для квадратичного силового поля

$$f_{ij}(\text{масш}) = f_{ij}^0 \gamma_i^{1/2} \gamma_j^{1/2}, \quad (2)$$

где  $f_{ij}^0$  – элементы квантовомеханической матрицы, а  $\gamma_i$  – пулаевские множители. Естественно предположить, что теоретически рассчитанные кубические силовые постоянные также нуждаются в уточнении. Поскольку экспериментальные данные об ангармонической составляющей потенциала обычно недостаточны, такое уточнение целесообразно проводить на основе масштабирующих множителей, полученных для квадратичного силового поля. В связи с этим имеет смысл представить кубические постоянные в параметрическом виде, подобном (2).

С точки зрения решения обратных задач методика масштабирования может рассматриваться как введение априорных ограничений на допустимые матрицы силовых постоянных (и квадратичных, и кубических) – а именно, представление их в параметрическом виде с помощью множителей  $\gamma$ . Указанные ограничения позволяют уменьшить число уточняемых параметров и тем самым повысить обусловленность задачи, а также понизить уровень требований к необходимым вычислительным ресурсам.

В работе [13] был предложен регуляризирующий алгоритм для поиска решений обратной колебательной задачи в рамках гармонической модели с помощью мас-

штабирующих множителей. Этот алгоритм был использован нами в [9], где были также рассмотрены некоторые проблемы использования ангармонических силовых полей в электронографическом исследовании.

Цель данной работы заключалась в проведении численного эксперимента для определения наиболее обоснованного способа параметризации кубических силовых постоянных.

### Расчеты и обсуждение

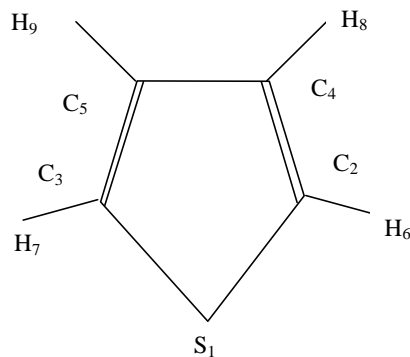
В литературе известны примеры попыток масштабирования кубических силовых постоянных (в координатах симметрии) с помощью множителей квадратичной матрицы. Так, Кондо с соавторами [14, 15] предложили следующую схему

$$f_{ijk}(\text{масш}) = f_{ijk}^0 \gamma_i^{1/2} \gamma_j^{1/2} \gamma_k^{1/2}, \quad (3)$$

где  $f_{ijk}^0$  – исходные кубические постоянные из теоретических расчетов,  $\gamma$  – пулаевские множители. Полученные этим методом силовые константы были использованы для анализа экспериментальных данных молекулы  $\text{CH}_3\text{F}$  [16]. Однако проведенный ниже анализ показывает, что при сохранении общей идеи масштабирования предпочтительным является все же иное выражение для масштабирующих коэффициентов.

В качестве тестового образца для решения задачи нами была выбрана обладающая симметрией  $C_{2v}$  молекула тиофена  $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ , для которой имеются относительно полные экспериментальные исследования [17–23] и теоретический расчет [24]. Молекулярная модель с нумерацией атомов представлена на рисунке.

Теоретические расчеты выполняли с помощью программы Гауссиан–94 [25] в университете Висконсин–Мэдисон (США). Оптимизация геометрии, расчет квадратичных и кубических силовых постоянных в декартовой системе координат были выполнены в приближениях HF/STO–3G, HF/6–31G\*, MP2/6–31G\* и V3LYP/STO–3G, V3LYP/6–31G\*, V3LYP/6–311+G\*. Решение колебательной задачи выполнялось либо в независимых криволинейных внутренних координатах, либо в зависимых линейризованных координатах (в последнем случае для получения единственного набора констант использовалось дополнительное требование минимума внедиагональной нормы).



Нумерация атомов в молекуле тиофена

Т а б л и ц а 1

**Сопоставление диагональных элементов квадратичных и кубических силовых постоянных для растяжения связей по результатам теоретических расчетов**

	Система независимых координат			Система зависимых координат		
	$f_{ii}^{a)}$	$f_{iii}^{б)}$	$a_M^{в)}$	$f_{ii}^{a)}$	$f_{iii}^{б)}$	$a_M^{в)}$
<b>ВЗЛР/6 311+G*</b>						
$Q_C s$	4,90	19,79	1,35	3,49	15,62	1,49
$Q_{C-C}$	8,65	45,01	1,73	7,45	34,41	1,54
$Q_C c$	6,11	32,77	1,79	5,63	26,53	1,57
$q_C H_6$	5,74	32,45	1,88	5,74	32,45	1,88
$q_C H_8$	5,62	31,82	1,89	5,62	31,82	1,89
<b>ВЗЛР/6 31G*</b>						
$Q_C s$	4,95	19,82	1,34	3,55	15,72	1,47
$Q_{C-C}$	8,88	46,83	1,76	7,69	35,95	1,56
$Q_C c$	6,23	33,86	1,81	5,75	27,42	1,59
$q_C H_6$	5,85	33,46	1,91	5,85	33,46	1,91
$q_C H_8$	5,70	33,05	1,93	5,70	33,05	1,93
<b>HF/6 31G*</b>						
$Q_C s$	5,71	21,82	1,27	4,15	17,24	1,39
$Q_{C-C}$	10,63	54,31	1,70	9,26	41,60	1,50
$Q_C c$	6,60	33,91	1,71	6,01	27,24	1,51
$q_C H_6$	6,47	36,43	1,88	6,47	36,43	1,88
$q_C H_8$	6,34	35,72	1,88	6,34	35,72	1,88
<b>MP2/6 31G*</b>						
$Q_C s$	5,48	22,80	1,39	4,06	18,00	1,48
$Q_{C-C}$	8,74	46,17	1,76	7,49	35,21	1,57
$Q_C c$	6,74	36,63	1,81	6,26	29,73	1,58
$q_C H_6$	5,97	34,21	1,91	5,97	34,22	1,91
$q_C H_8$	5,85	33,57	1,91	5,85	33,57	1,91
<b>HF/STO 3G</b>						
$Q_C s$	7,36	25,19	1,14	5,57	19,42	1,16
$Q_{C-C}$	13,10	64,48	1,64	11,56	49,42	1,42
$Q_C c$	7,44	33,56	1,50	6,72	26,95	1,34
$q_C H_6$	7,66	37,51	1,63	7,66	37,51	1,63
$q_C H_8$	7,64	37,37	1,63	7,64	37,37	1,63
<b>ВЗЛР/STO 3G</b>						
$Q_C s$	6,16	22,22	1,20	4,61	17,22	1,25
$Q_{C-C}$	10,14	51,78	1,70	8,84	39,88	1,50
$Q_C c$	6,68	33,45	1,67	6,11	27,20	1,48
$q_C H_6$	6,65	34,72	1,74	6,65	34,72	1,74
$q_C H_8$	6,61	34,42	1,74	6,61	34,42	1,74

Примечания. <sup>a)</sup> В мдин/Е; <sup>б)</sup> В мдин/Е<sup>2</sup>; <sup>в)</sup>  $a_M = -f_{iii}/(3f_{ii})$ , Е<sup>-1</sup>.

Первая система включала 9 связей, 2 угла в кольце, образованных связями C-S и C=C, 4 внешних угла H-C-S и H-C-C в плоскости молекулы, 4 угла выхода связей C-H из плоскости и 2 торсионных колебательных координаты относительно связей C=C (всего 11 неэквивалентных коор-

динат). Система зависимых координат включала все имеющиеся в молекуле связи (9) и валентные углы (13) и те же 6 неплоских координат. Масштабирование производилось по экспериментальным значениям колебательных частот, приведенным в [24].

Колебательные поправки к межъядерным расстояниям и параметры фазового сдвига по масштабированным полным набором множителей ангармоническим силовым полям

	Колебательные поправки к межъядерным расстояниям, $\bar{\Delta}r$						Параметр фазового сдвига, $10^{-3}$					
	HF/STO	HF/6	MP2/6	B3LYP/ST	B3LYP/6	B3LYP/6	HF/STO	HF/6	MP2/6	B3LYP/ST	B3LYP/6	B3LYP/6
	3G	31G*	31G*	О 3G	31G*	311+G*	3G	31G*	31G*	О 3G	31G*	311+G*
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	0,001	0,001	0,001	0,001	0,000	<b>0,020</b>	1,6	0,2	0,0	1,0	0,0	<b>10,8</b>
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0,001	0,001	0,001	0,002	0,000	<b>0,020</b>	1,4	0,1	0,3	0,8	0,4	<b>10,7</b>
C <sub>2</sub> C <sub>4</sub>	0,001	0,000	0,001	0,001	0,000	<b>0,008</b>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	<b>1,3</b>
C <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	<b>0,008</b>	0,4	0,1	0,0	0,2	0,0	<b>1,6</b>
S <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	0,001	0,001	0,000	0,000	0,001	<b>0,009</b>	0,7	0,3	0,1	0,5	0,1	<b>1,8</b>
C <sub>2</sub> H <sub>8</sub>	0,000	0,002	0,001	0,000	0,001	<b>0,015</b>	0,7	0,6	0,0	0,7	0,1	<b>2,0</b>
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	0,001	0,002	0,000	0,001	0,000	<b>0,015</b>	0,8	0,4	0,1	0,7	0,0	<b>2,3</b>
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	0,001	0,001	0,000	0,001	0,001	<b>0,016</b>	1,9	0,0	0,1	1,5	0,2	<b>2,7</b>
C <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	<b>0,011</b>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	<b>0,5</b>
S <sub>1</sub> H <sub>6</sub>	0,004	0,000	0,001	0,001	0,002	<b>0,016</b>	0,6	0,3	0,3	0,5	0,7	<b>0,0</b>
C <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	0,002	0,001	0,000	0,000	0,001	<b>0,013</b>	1,5	0,0	0,0	0,0	0,0	<b>0,7</b>
S <sub>1</sub> C <sub>4</sub>	0,000	0,001	0,001	0,001	0,000	<b>0,009</b>	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	<b>0,5</b>
H <sub>6</sub> H <sub>8</sub>	0,001	0,003	0,001	0,000	0,002	<b>0,018</b>	1,2	2,1	0,0	2,2	0,1	<b>27,6</b>
H <sub>8</sub> H <sub>9</sub>	0,002	0,001	0,000	0,002	0,001	<b>0,021</b>	3,7	0,5	0,3	2,9	0,9	<b>24,1</b>
C <sub>2</sub> H <sub>9</sub>	0,001	0,000	0,000	0,001	0,000	<b>0,017</b>	1,3	0,0	0,3	0,8	0,1	<b>7,0</b>
C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	<b>0,016</b>	1,2	0,1	0,0	0,7	0,1	<b>8,0</b>
C <sub>2</sub> H <sub>7</sub>	0,001	0,000	0,001	0,000	0,001	<b>0,018</b>	0,9	0,1	0,0	0,5	0,3	<b>8,3</b>
S <sub>1</sub> H <sub>8</sub>	0,002	0,000	0,000	0,001	0,000	<b>0,016</b>	0,8	0,2	0,2	0,4	0,5	<b>7,6</b>
H <sub>6</sub> H <sub>9</sub>	0,001	0,002	0,000	0,001	0,001	<b>0,020</b>	2,9	0,1	0,5	2,0	0,0	<b>8,1</b>
H <sub>6</sub> H <sub>7</sub>	0,002	0,001	0,001	0,001	0,002	<b>0,021</b>	1,3	0,4	0,0	0,9	0,3	<b>12,3</b>

Примечание. Для удобства восприятия для всех расчетов, за исключением B3LYP/6-311+G\*, приведены разности между результатами соответствующих расчетов и результатом вышеупомянутого.

Табл. 1 позволяет провести сравнительный анализ наиболее важных диагональных квадратичных и кубических силовых констант, вычисленных в различных приближениях, а также дать относительную оценку ангармонических эффектов. Приведенные в табл. 1 постоянные получены пересчетом теоретических предсказаний в указанные выше координатные системы.

Обращает на себя внимание тот факт, что пренебрежение корреляцией электронов и использование ограниченных наборов базисных функций приводит к переоценке кубических силовых констант, хотя и в меньшей степени, чем квадратичных. Показательными являются значения Морзе параметра  $a_M = -\frac{f_{rrr}}{3f_{rr}}$ , аналогичного константе потен-

циала Морзе для двухатомной молекулы. Значения этой величины достигают своего «насыщения» на уровнях MP2/6-31G\*, B3LYP/6-31G\*, что наводит на мысль о критерии сохранения указанного соотношения в процессе масштабирования, начиная с упомянутых уровней. Этого можно добиться, используя вместо (3) соотношение

$$f_{ijk}(\text{масш}) = f_{ijk}^0 \gamma_i^{1/3} \gamma_j^{1/3} \gamma_k^{1/3}. \quad (4)$$

При этом диагональные квадратичная и кубическая константы для  $i$ -й степени свободы домножаются на один и тот же множитель  $\gamma_i$ .

Вычисление колебательных поправок к межъядерным расстояниям  $\bar{\Delta}r$  и параметров асимметрии  $\kappa_{ij} = \frac{1}{6} r_{ij,c}^3$  для

всех неэквивалентных межъядерных расстояний в молекуле тиофена производилось на основе теоретически рассчитанных силовых полей, масштабированных в системе зависимых координат различными способами:

- 1) квадратичная и кубическая части масштабированы по соотношению (3) полным набором множителей (в данном случае их 15);
- 2) квадратичная и кубическая части масштабированы одним, общим для всех членов, множителем;
- 3) квадратичная и кубическая части фиксированы;
- 4) квадратичная часть масштабирована полным набором множителей, кубическая – фиксирована;
- 5) квадратичная часть масштабирована одним множителем, кубическая – фиксирована.

В табл. 2 помещены результаты для наиболее эффективного первого способа. Для удобства восприятия значения, полученные с кубическим силовым полем на уровне B3LYP/6-311+G\*, как наиболее надежным в отсутствие экспериментальных данных, приняты за основу, а для прочих случаев приведены разности между результатами соответствующих расчетов и результатом, полученным вышеупомянутым первым способом.

Представленные в табл. 2 результаты свидетельствуют о том, что для молекулы тиофена, начиная уже с уровня HF/6-31G\* вычисленные поправки к расстояниям имеют отклонения меньшие, чем экспериментальные погрешности.

Эти отклонения могут быть далее уменьшены за счет применения предложенной процедуры масштабирования кубических силовых констант, даже в случае простых расчетов на уровне HF/STO-3G. Приемлемым оказывается также масштабирование квадратичной и кубической частей одним общим множителем, что в сложных случаях позволяет решать колебательную задачу в декартовых координатах и обойтись без описания внутренних координат. Однако в процедуру масштабирования должна быть вовлечена и кубическая часть силового поля.

Аналогичные результаты были получены нами при использовании системы независимых координат. Отличие заключается лишь в том, что значение Морзе – подобно-го параметра может иметь другое значение, но общая картина для всех использованных уровней теоретического расчета сохраняется.

К сходным выводам нас привел также предпринятый ранее анализ более простых молекул SO<sub>2</sub> [26] и SF<sub>6</sub> [9],

для которых имеются спектроскопические оценки кубических силовых постоянных, а также молекулы CH<sub>3</sub>F [27], теоретические расчеты для которой могут быть выполнены на более высоком уровне.

Результаты численного моделирования показывают преимущества масштабирования кубической части потенциальной функции в виде (4). Для решения обратных задач можно предложить параметризацию силового поля в виде совокупности представлений (2) и (4).

Важный результат настоящего исследования заключается в том, что для расшифровки электронограмм достаточно сложных молекулярных объектов вполне допустима оценка ангармоничности, выполненная на доступных для таких объектов невысоких уровнях теоретических расчетов. В процессе расшифровки необходимо выполнять масштабирование кубической и квадратичной частей силового поля по экспериментальным значениям частот или, при их отсутствии, ограниченным набором множителей на основе дифракционных данных.

Авторы благодарны профессору А.В. Немухину за конструктивную критику. Авторы выражают признательность Л.И. Ермолаевой за помощь в подготовке рукописи.

Работа выполнена при частичной поддержке грантов РФФИ № 00-15-97346 и № 98-03-33166.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tarasov Yu.I., Spiridonov V.P. // J. Mol. Struct. 1996. **376**. P. 207.
2. Spiridonov V.P., Tarasov Yu.I., Novosadov B.K., Maslov I.V. // J. Mol. Struct. 1997. **413–414**. P. 463.
3. Spiridonov V.P. / Advances In Molecular Structure Research. Vol. 3. N.Y., 1997. P. 53.
4. Кочиков И.В., Курамышина Г.М., Пентин Ю.А., Ягола А.Г. // ДАН СССР. 1981.
5. Кочиков И.В., Курамышина Г.М., Пентин Ю.А., Ягола А.Г. Обратные задачи колебательной спектроскопии. М., 1993.
6. Kochikov I.V., Kuramshina G.M., Pentin Yu.A., Yagola A.G. Inverse Problems of Vibrational Spectroscopy. Zeist, 1999.
7. Kochikov I.V., Tarasov Yu.I., Kuramshina G.M., Spiridonov V.P., Yagola A.G., Strand T.G. // J. Mol. Struct. 1998. **445**. P. 243.
8. Kochikov I.V., Tarasov Yu.I., Spiridonov V.P., Kuramshina G.M., Yagola A.G., Saakjan A.S., Popik M.V., Samdal S. // J. Mol. Struct. 1999. P. 485.
9. Kochikov I.V., Tarasov Yu.I., Spiridonov V.P., Kuramshina G.M., Saakjan A.S., Yagola A.G. // J. Mol. Struct. 2000. **550–551**. P. 429.
10. Курамышина Г.М., Ягола А.Г. // Ж. структ. хим. 1997. **38**. P. 221.
11. Kuramshina G.M., Weinhold F. // J. Mol. Struct. 1997. **410**. P. 457.
12. Pulay P., Fogarasi G., Pongor G., Boggs J.E., Vargha A. // J. Am. Chem. Soc. 1983. **105**. P. 7037.
13. Кочиков И.В., Курамышина Г.М., Степанова А.В., Ягола А.Г. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3, Физика. Астрономия. 1997. **38**. P. 21.
14. Kondo S., Koga Y., Nakanaga T. // J. Chem. Phys. 1984. **81**. 1951.
15. Kondo S. // J. Chem. Phys. 1984. **81**. P. 5945.
16. Egawa S., Yamamoto M., Nakata K. // J. Mol. Struct. 1987. 156. P. 213.
17. Bak B., Christensen D., Rastup-Andersen J., Tannenbaum E. // J. Chem. Phys. 1956. **25**. P. 892.
18. Bak B., Christensen D., Hansen-Nygaard L., Rastup-Andersen J. // J. Mol. Spectrosc. 1961. **7**. P. 58.
19. Scott D.W. // J. Mol. Spectrosc. 1969. **31**. P. 451.
20. Jokisaari J., Hiltunen Y. // Mol. Phys. 1983. **50**. P. 1013.
21. Jokisaari J., Hiltunen Y., Voononen T. // Mol. Phys. 1984. **51**. P. 779.
22. Liescheski P.B., Rankin D.W.H. // J. Mol. Struct. 1988. **178**. P. 227.
23. Klots T.D., Steele W.V. // Spectrochim. Acta A. 1994. **50**. P. 765.
24. Kwiatkowski J.S., Leszczynski J., Teca I. // J. Mol. Struct. 1997. **436–437**. P. 451.
25. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. Gaussian 94, Revision C2, Gaussian Inc. Pittsburgh, 1995.
26. Кочиков И.В., Тарасов Ю.И., Спиридонов В.П. // ЖФХ (в печати).
27. Kochikov I.V., Tarasov Yu.I., Kuramshina G.M., Spiridonov V.P., Yagola A.G., Weinhold F. // J. Mol. Struct. (в печати).

Поступила в редакцию 30.03.00