

УДК 539.194

В.Г. СОЛОМОНИК, В.В. СЛИЗНЕВ

**НЕЭМПИРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ, ИЗОМЕРИИ  
И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ МОЛЕКУЛ  $MAF_4$  ( $M = Li, Na, K$ ;  
 $A = Al, Ga$ )**

Методами Хартри—Фока и теории возмущений Меллера—Плессета 2-го порядка в базисах сгруппированных гауссовых функций Li ( $9s3p1d/4s3p1d$ ), Na, Al ( $12s8p1d/6s4p1d$ ), K ( $14s11p3d/9s8p3d$ ), F ( $9s5p1d/4s2p1d$ ), Ga ( $13s10p5d/6s5p2d$ ) рассчитаны равновесные геометрические параметры, силовые постоянные, частоты колебаний и ИК интенсивности, энергии изомеризации и энергии диссоциации молекул  $MAF_4$ . Расчеты показали, что структуры, соответствующие би- ( $b$ ) и тридентатной ( $t$ ) координациям катиона  $M^+$  анионом  $AF_4^-$ , являются изомерами. У молекул  $LiAF_4$  наиболее энергетически выгодной является конфигурация  $b$ . У молекул  $NaAF_4$  структуры  $b$  и  $t$  близки по энергии, а у молекул  $KAF_4$  основной является конфигурация  $t$ . Найдены простые эмпирические соотношения между молекулярными постоянными в рядах молекул  $LiAF_4 \rightarrow NaAF_4 \rightarrow KAF_4$  и оценены параметры молекул  $RbAF_4$  и  $CsAF_4$ . Выполнен совместный анализ неэмпирических и имеющихся в литературе экспериментальных данных по молекулам  $MAF_4$ . Ряд полос, наблюдавшихся в ИК спектре матрично изолированных молекул  $MAIF_4$ , отнесен к тридентатному изомеру этих молекул.

Комплексные молекулы типа  $MAX_4$  ( $M = Li, Na, K, Rb, Cs$ ;  $A = Al, Ga$ ;  $X = F, Cl$ ) согласно данным масс-спектральных исследований (см. работу [ 1 ] и ссылки в ней) являются одним из основных компонентов газовой фазы над бинарными смесями твердых веществ  $MX$  и  $AX_3$ . Строение и спектры таких молекул давно вызывают интерес исследователей. Опубликованы результаты электронографических исследований строения молекул тетрафторалюминатов [ 2— 4 ] и тетрахлоралюминатов [ 5 — 9 ] натрия, калия, рубидия и цезия. Изучены ИК спектры молекул тетрафторалюминатов, изолированных в матрицах из неона [ 10 ] ( $LiAlF_4$ ,  $NaAlF_4$ ), аргона и азота [ 11 ] ( $MAIF_4$ ). В работах [ 12—17 ] неэмпирическим методом Хартри—Фока (HF) проведена оптимизация геометрических параметров трех наиболее вероятных структур (моно ( $m$ ), би ( $b$ ) и тридентатной ( $t$ )) молекул  $LiAlF_4$  [ 12—16 ],  $NaAlF_4$  [ 15—17 ] и  $NaAlCl_4$  [ 17 ]. Рассчитаны относительные энергии и определен характер точек на поверхности потенциальной энергии (ППЭ), соответствующих конфигурациям  $m$ ,  $b$  и  $t$ .

Анализ результатов теоретических исследований строения молекул  $MAF_4$  указывает на существование противоречий между этими результатами и опубликованными экспериментальными данными. Отнесение наблюдаемых ИК спектров и расшифровка электронографических данных проведены в предположении существования у всех молекул  $MAX_4$  лишь одной структуры. В то же время данные теоретических работ свидетельствуют о наличии у молекул  $LiAlF_4$ ,  $NaAlF_4$  и  $NaAlCl_4$  двух изомеров, соответствующих би- и тридентатной структурам. Энергия изоме-

ризации молекулы  $LiAlF_4$  составляет 20—25 кДж/моль [16], бидентатная конфигурация является у этой молекулы основной. При переходе к молекулам  $NaAlX_4$  разность энергий структур  $b$  и  $t$  уменьшается и величина энергии изомеризации становится равной 5—8 кДж/моль. В зависимости от используемого базиса и приближения наиболее энергетической выгодной у соединений  $NaAlX_4$  является конфигурация  $b$  или  $t$  [16, 17]. По-видимому, молекулы, содержащие атомы еще более тяжелых щелочных металлов, также имеют два изомера. Не исключено, что наиболее стабильным у таких молекул окажется тридентатный изомер.

В настоящей работе представлены результаты неэмпирического исследования свойств молекул тетрафторалюминатов и тетрафторгаллатов лития, натрия и калия. Цели работы: во-первых — установить геометрическое строение, силовые поля и колебательные спектры молекул; во-вторых — выяснить особенности минимальных энергетических путей (МЭП) и определить величины барьеров внутримолекулярных перегруппировок; в-третьих — выявить закономерности изменения молекулярных параметров в рядах  $LiAF_4 \rightarrow NaAF_4 \rightarrow KAF_4 \rightarrow \dots$ ; в-четвертых — на основе сопоставления полученных результатов и известных экспериментальных данных разрешить ныне существующие противоречия относительно структуры и спектров этого важного для развития теории химической связи и для практики класса соединений.

#### ДЕТАЛИ РАСЧЕТОВ

Расчеты проведены по программе GAMESS [18] в базисах Хузинаги—Даннинга [19, 20] ( $9s5p/4s2p$ ) для атома фтора и Маклина—Чандлера [21] ( $12s8p/6s4p$ ) для атомов натрия и алюминия, дополненных поляризационными шестикомпонентными  $d$ -функциями с экспонентами 0,9 (F) [22] и 0,09 (Na), 0,44 (Al) [23]. Для атома Ga использован частично разгруппированный базис Хузинаги ( $433111/43111/4$ ), дополненный  $d$ -функцией с экспонентой 0,207 [24]. Базис на атоме лития ( $9s/4s$ ) ([25], табл. 3.22.1 там же) был дополнен встроенным в программу GAMESS неконтрактированным набором трех  $p$ -функций с экспонентами 1,0254; 0,2637; 0,0678 (базис TZV) и одной  $d$ -функцией с экспонентой 0,09, оптимизированной нами в хартри-фоковских расчетах молекул  $LiF$ ,  $Li_2F_2$  и  $LiNaF_2$  [26]. Для атома калия за основу был взят базис Вахтерса ( $14s9p$ ) [27], дополненный двумя  $p$ -функциями с экспонентами, взятыми из работы [27] и умноженными на коэффициент 1,5. Схема контракции —  $61111111/41111111$ . Экспонента поляризационной  $d$ -функции (0,31) в базисе на атоме K была оптимизирована нами в расчетах молекулы  $KF$  и преобразована затем в трехэкспонентный набор  $d$ -функций с использованием множителей 4,0; 1,0 и 0,25 [28]. В итоге для атомов Li и K были использованы базисы ( $9s3p1d/4s3p1d$ ) и ( $14s11p3d/9s8p3d$ ) соответственно.

По данным всех известных экспериментальных и теоретических работ строение молекул  $MAX_4$  можно представить схемой  $M^+[AX_4]^-$ , в которой ион  $AX_4^-$  представляет собой искаженный тетраэдр. Наиболее энергетически выгодными являются структуры, соответствующие моно- (симметрия  $C_{3v}$ ), би- ( $C_{2v}$ ) и тридентатной ( $C_{3v}$ ) координациям катиона  $M^+$  анионом  $AX_4^-$ . Для каждой конфигурации молекул  $MAF_4$ , а также для молекул  $AF_3$  (симметрия  $D_{3h}$ ) и свободных анионов  $AF_4^-$  ( $T_d$ ) в приближении Хартри—Фока (HF) градиентным методом проведена оптимизация геометрических параметров и аналитически вычислены силовые постоянные и частоты нормальных колебаний.

Вычисления с учетом корреляции электронов проведены по теории возмущений Меллера—Плессета 2-го порядка (MP2) в приближении "замороженных" орбиталей. В состав орбиталей были включены молекулярные орбитали, соответствующие  $1s$ -орбиталям атомов F, Na, Al и  $1s$ -,  $2s$ -,  $2p$ -орбиталям атомов K, Ga. Равновесные геометрические параметры, силовые постоянные, частоты нормальных колебаний и интенсивности полос в ИК спектрах двух наиболее энергетически выгодных структур  $b$  и  $t$  молекул  $\text{MAF}_4$ , а также анионов  $\text{AF}_4^-$  и молекул  $\text{AF}_3$  найдены в приближении MP2 численным методом с использованием координат симметрии [ 11 ] по методике и программам, описанным в работе [ 29 ]. Результаты расчетов представлены в табл. 1—3.

Т а б л и ц а 1

Равновесные геометрические параметры, частоты колебаний ( $\omega_i$ ) и интенсивности полос в ИК спектре ( $A_i$ ) молекул  $\text{AF}_3$  ( $D_{3h}$ ) и анионов  $\text{AF}_4^-$  ( $T_d$ )

Свойство	$\text{AlF}_3$	$\text{GaF}_3$	$\text{AlF}_4^-$	$\text{GaF}_4^-$
$R_e$	1,6412	1,7349	1,7003	1,7955
$\omega_1$	698	666	623	600
$\omega_2$	301	214	210	166
$\omega_3$	971	752	806	632
$\omega_4$	258	195	315	234
$A_2$	201	97	—	—
$A_3$	482	248	752	405
$A_4$	93	85	170	195

П р и м е ч а н и е. Единицы измерения:  $R_e$  — Å,  $\omega_i$  —  $\text{см}^{-1}$ ,  $A_i$  —  $\text{км/моль}$ . Частоты и интенсивности колебаний пронумерованы в соответствии с колебательными представлениями:  $T_d - \Gamma_{\text{кол}} = A_1 + E + 2F_2$ ;  $D_{3h} - \Gamma_{\text{кол}} = A'_1 + A'_2 + 2E'$ .

Т а б л и ц а 2

Равновесные геометрические параметры, дипольные моменты и относительные энергии альтернативных структур молекул  $\text{MAF}_4$

Параметр	$\text{LiAlF}_4$	$\text{NaAlF}_4$	$\text{KAlF}_4$	$\text{LiGaF}_4$	$\text{NaGaF}_4$	$\text{KGaF}_4$
1	2	3	4	5	6	7
Бидентатная конфигурация ( $b$ ). Симметрия $C_{2v}$						
$R_e(\text{AF}_b)$	1,7626	1,7455	1,7373	1,8660	1,8467	1,8377
$R_e(\text{AF}_t)$	1,6595	1,6670	1,6706	1,7495	1,7576	1,7619
$R_e(\text{MF}_b)$	1,7989	2,1631	2,4747	1,7851	2,1527	2,4648
$\alpha_e(\text{F}_b\text{AF}_b)$	88,8	93,8	96,1	85,5	90,8	93,5
$\alpha_e(\text{F}_b\text{AF}_t)$	111,3	110,8	110,5	111,1	110,7	110,5
$h$	0	0	4,72	0	2,07	10,41
$\mu_e$	7,56	10,37	11,93	6,93	9,89	11,54
$\Delta_r E(1)$	311,5	357,4	368,6	290,0	330,3	340,2
$\Delta_r E(2)$	618,5	518,4	463,2	629,1	523,5	467,0
Триденатная конфигурация ( $t$ ). Симметрия $C_{3v}$						
$R_e(\text{AF}_b)$	1,7284	1,7216	1,7185	1,8296	1,8213	1,8160
$R_e(\text{AF}_t)$	1,6477	1,6547	1,6589	1,7344	1,7419	1,7476

О к о н ч а н и е т а б л . 2

1	2	3	4	5	6	7
$R_e(MF_b)$	1,9929	2,3290	2,6262	1,9739	2,3126	2,6106
$\alpha_e(F_bAF_b)$	93,5	97,7	99,7	90,0	94,9	97,5
$\alpha_e(F_bAF_t)$	122,8	119,6	118,0	125,3	121,7	119,7
$h$	20,91	2,89	0	16,41	0	0
$\mu_e$	5,13	8,02	9,77	4,27	7,28	9,06
Монодентатная конфигурация ( $m$ ). Симметрия $C_{3v}$						
$R_e(AF_b)$	1,7693	1,7414	1,7304	1,8814	1,8475	1,8346
$R_e(AF_t)$	1,6491	1,6544	1,6568	1,7420	1,7480	1,7509
$R_e(MF_b)$	1,6320	2,0006	2,3354	1,6272	1,9985	2,3307
$\alpha_e(F_bAF_t)$	103,1	104,4	104,9	101,8	103,3	104,0
$h$	71,13	60,68	50,26	75,47	63,19	53,08
$\mu_e$	12,43	14,94	16,37	12,13	14,80	16,28

П р и м е ч а н и е. Единицы измерения:  $R_e$  — Å,  $\alpha_e$  — град,  $h$  — кДж/моль,  $\mu_e$  — D. Равновесные геометрические параметры структур  $b$  и  $t$  получены в приближении MP2, а параметры структуры  $m$  и дипольные моменты для всех конфигураций — в приближении HF.

Т а б л и ц а 3

Частоты колебаний  $\omega_i$  и ИК интенсивности  $A_i$  (приведены в скобках) би- и тридентатных структур молекул  $MAF_4$ , вычисленные в приближении MP2

	$i$	LiAlF <sub>4</sub>	NaAlF <sub>4</sub>	KAlF <sub>4</sub>	LiGaF <sub>4</sub>	NaGaF <sub>4</sub>	KGaF <sub>4</sub>
Бидентатная конфигурация ( $b$ ). Симметрия $C_2$							
$A_1$	1	824 (198)	817 (248)	814 (270)	678 (41)	666 (81)	660 (92)
	2	605 (30)	611 (28)	615 (23)	581 (136)	567 (71)	575 (68)
	3	576 (216)	387 (82)	357 (83)	556 (144)	368 (86)	319 (89)
	4	395 (17)	316 (0,5)	279 (0,8)	324 (13)	252 (4)	223 (8)
	5	223 (34)	200 (34)	176 (31)	178 (41)	167 (36)	151 (28)
$A_2$	6	182 (0)	190 (0)	194 (0)	147 (0)	153 (0)	155 (0)
	7	925 (246)	903 (244)	893 (240)	730 (132)	712 (132)	703 (130)
$B_1$	8	318 (98)	309 (65)	308 (56)	259 (118)	238 (73)	234 (62)
	9	107 (34)	53 (14)	35 (7)	93 (20)	45 (11)	25 (5)
	10	641 (302)	667 (238)	686 (218)	550 (227)	526 (124)	540 (110)
$B_2$	11	469 (43)	334 (77)	324 (75)	461 (2)	309 (71)	273 (80)
	12	272 (28)	223 (0,3)	182 (0,5)	201 (37)	185 (16)	163 (4)
Тридентатная конфигурация ( $t$ ). Симметрия $C_{3v}$							
$A_1$	1	958 (230)	929 (265)	914 (283)	752 (106)	733 (133)	721 (104)
	2	633 (14)	626 (8)	626 (5)	606 (21)	600 (17)	600 (14)
	3	535 (151)	360 (41)	346 (70)	531 (169)	297 (107)	284 (105)
	4	372 (94)	277 (76)	221 (45)	316 (69)	269 (15)	209 (15)
$E$	5	710 (503)	725 (471)	737 (444)	574 (291)	578 (248)	587 (234)
	6	338 (192)	317 (139)	312 (128)	295 (226)	252 (146)	242 (138)
	7	221 (39)	221 (16)	222 (11)	215 (24)	197 (34)	196 (21)
	8	162 (25)	112 (18)	102 (11)	149 (3)	115 (3)	103 (3)

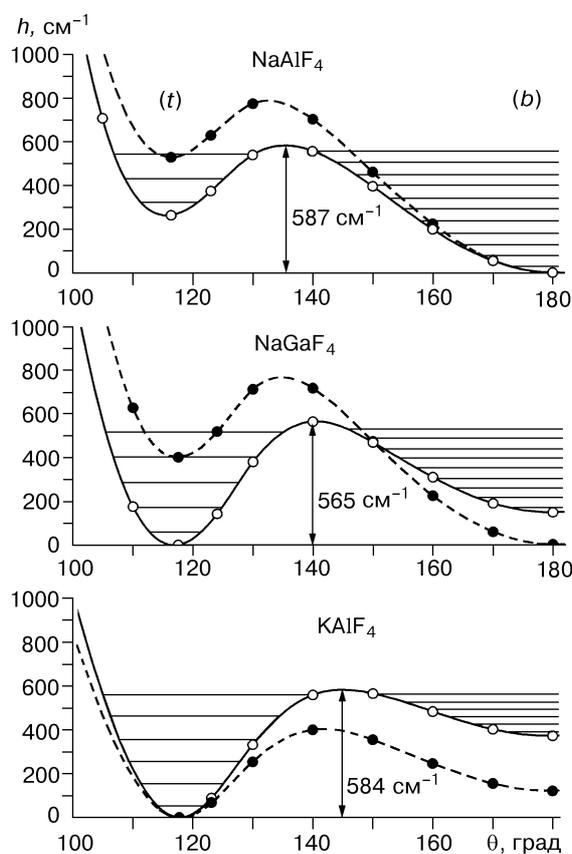


Рис. 1. Минимальные энергетические пути внутримолекулярной перегруппировки  $b \rightarrow t$  молекул  $\text{NaAlF}_4$ ,  $\text{NaGaF}_4$  и  $\text{KAlF}_4$ , соответствующие миграции катиона  $\text{M}^+$  относительно фрагмента  $[\text{AF}_4]^-$  с сохранением симметрии  $C_s$ .

$\theta$  — двугранный угол между плоскостями  $(\text{M} < \text{F}_F)$  и  $(\text{F}_F > \text{A})$ ; сплошная линия — расчет методом MP2; штриховая — расчет методом HF; горизонтальные линии соответствуют уровням колебательной энергии, рассчитанным в гармоническом приближении

Минимальные энергетические пути перегруппировки  $b \rightarrow t \rightarrow m \rightarrow b'$  были найдены для молекул  $\text{NaAlF}_4$ ,  $\text{NaGaF}_4$  и  $\text{KAlF}_4$ . При построении МЭП была выполнена оптимизация всех геометрических параметров молекулы  $\text{MAF}_4$  в приближении HF при различных значениях двугранного угла  $\theta$  между плоскостями  $(\text{M} < \text{F}_F)$  и  $(\text{F}_F > \text{A})$  с сохранением симметрии  $C_s$ . Уточнение формы потенциальной кривой, соответствующей МЭП, было проведено в приближении MP2 с использованием геометрических параметров, оптимизированных методом Хартри—Фока. Участки МЭП, соответствующие перегруппировке  $b \rightarrow t$ , представлены на рис. 1.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТОВ

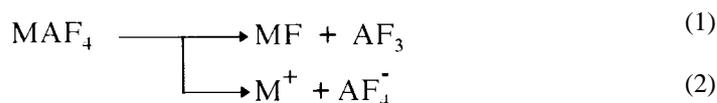
**Корреляционные эффекты.** Учет корреляции электронов приводит к увеличению теоретических величин равновесных межъядерных расстояний  $\text{Li—F}$ ,  $\text{Na—F}$ ,  $\text{Al—F}$  и  $\text{Ga—F}$  и уменьшению расстояния  $\text{K—F}$ . Величина корреляционной поправки к  $R_e$  растет в ряду  $R_e(\text{LiF}) \rightarrow R_e(\text{NaF}) \rightarrow R_e(\text{KF})$  и остается неизменной для расстояний  $R_e(\text{AlF})$  и  $R_e(\text{GaF})$ . Усредненная по всем типам межъядерных расстояний величина корреляционной поправки составляет  $0,024 \text{ \AA}$ . Максимальная

поправка равна  $0,047 \text{ \AA}$  ( $R_c(KF)$  в  $KGaF_4(t)$ ). Различие равновесных значений валентных углов, полученных в приближениях MP2 и HF, не превышает  $1,0^\circ$ , в среднем составляет  $0,3^\circ$  и не является систематическим.

Величины частот нормальных колебаний, полученные в приближении HF, как правило, выше частот, рассчитанных с использованием метода MP2. Исключением из этого правила являются частоты, соответствующие валентным колебаниям связей Li—F и K—F. Среднее относительное отклонение хартри-фоковских значений  $\omega_i$  от результатов MP2 расчетов составляет  $5,1 \%$ .

Результаты сравнения полных энергий структур  $m$ ,  $b$  и  $t$ , рассчитанных в приближениях MP2 и HF, показывают, что величина корреляционной поправки к энергии тем выше, чем больше число мостиковых связей M—F<sub>b</sub> в данной структуре. Наибольшие корреляционные поправки к относительным энергиям ( $3,3$ — $10,7$  кДж/моль) наблюдаются для литийсодержащих молекул  $LiAlF_4$ . Величины поправок возрастают при переходе от молекул фторалюминатов к молекулам фторгаллатов. Относительные энергии альтернативных конфигураций молекул  $MAx_4$ , найденные в приближении MP2, по-видимому, не должны существенно измениться при еще более полном учете электронной корреляции. Об этом свидетельствуют результаты расчетов [15] относительных энергий альтернативных конфигураций молекул  $LiAlF_4$  и  $NaAlF_4$  в приближениях MP2, MP3 и MP4.

Величины энергии диссоциации ( $\Delta_r E$ ) молекул  $MAF_4$  ( $b$ ) по каналам (1) и (2) были получены методами HF и MP2:



Наиболее энергетически выгодной является диссоциация по уравнению (1). При учете корреляционных эффектов величины  $\Delta_r E$  (2) возрастают на  $15,6$ — $26,7$  кДж/моль. Значительно меньшие корреляционные поправки найдены для величин  $\Delta_r E$  (1): при переходе от приближения HF к MP2 энергии диссоциации  $\Delta_r E$  (1) молекул  $MAIF_4$  убывают на  $2,0$ — $5,6$  кДж/моль, а молекул  $MGaF_4$  — возрастают на  $0,5$ — $5,6$  кДж/моль. В дальнейшем обсуждении будут использованы результаты расчетов в приближении MP2.

**Строение и свойства молекул  $MAF_4$ .** Конфигурации  $b$  и  $t$  соответствуют минимумам на ППЭ молекул  $MAF_4$ . Монодентатная структура по энергии располагается значительно выше конфигураций  $t$  и  $b$  и соответствует на ППЭ седловой точке 2-го порядка. Структура  $b$  является основной у молекул  $LiAlF_4$ . Замена катиона  $Li^+$  и атома Al их более тяжелыми аналогами по Периодической таблице элементов Д.И. Менделеева приводит к стабилизации тридентатной конфигурации, и у молекул  $KAlF_4$  эта структура уже становится основной. Судя по результатам работы [17], переход от фторидов  $MAF_4$  к соответствующим хлоридам  $MAlCl_4$  должен также приводить к относительной стабилизации тридентатного изомера.

Наименьшие значения разностей энергий структур  $b$  и  $t$  наблюдаются для молекул  $NaAlF_4$ ,  $NaGaF_4$  и  $KAlF_4$ . Сопоставление высот барьеров и положений уровней колебательной энергии (см. рис. 1) показывает, что структуры  $b$  и  $t$  можно считать изомерами (в потенциальных ямах укладывается несколько колебательных энергетических уровней), и эти изомеры должны наблюдаться в эксперименте.

Деформация и поляризация фрагмента  $[AF_4]^-$ , положение конфигураций  $b$  и  $t$  на энергетической шкале и величины энергий диссоциации (см. табл. 2) в значительной мере зависят от природы внешнесферного катиона. Искажающее влияние

катиона ослабевает с увеличением его радиуса. Мы провели поиск простых двух-параметрических зависимостей, связывающих геометрические параметры, диагональные силовые постоянные, энергии изомеризации и энергии диссоциации молекул  $MAF_4$  с величиной ионного радиуса катиона  $M^+$ . Значения ионных радиусов ( $R$ ) взяты из работы [30].

Наилучшая аппроксимация результатов неэмпирических расчетов была достигнута при использовании уравнений (3) и (4):

$$V = a + b \cdot R^{-1}, \quad (3)$$

$$V^{-1} = a + b \cdot R^{-1}. \quad (4)$$

В уравнении (3)  $V = R_e(MF_b)$ ,  $h$ ,  $\Delta_r E(1)$ ; в уравнении (4)  $V = R_e(AF_b)$ ,  $R_e(AF_l)$ ,  $\alpha_e(F_bAF_b)$ ,  $\alpha_e(F_bAF_l)$ . Графики зависимостей типа (3) для величин  $h$  и  $\Delta_r E(1)$  представлены на рис. 2. Аналогичные соотношения оказались пригодными для аппроксимации рассчитанных *ab initio* величин диагональных силовых постоянных, представленных в естественных координатах. Коэффициент корреляции ( $r$ ) во всех случаях оказался близок к единице ( $r = 0,99 \div 1,00$ ). Зависимости вида (3) или (4) были использованы нами для оценки величин равновесных геометрических параметров, энергий изомеризации, энергий диссоциации (табл. 4) и диагональных силовых постоянных молекул  $RbAlF_4$  и  $CsAlF_4$ .

Частоты колебаний структур  $b$  и  $t$  молекул  $RbAlF_4$  и  $CsAlF_4$  были оценены с использованием неэмпирического силового поля, перенесенного из молекулы  $KAlF_4$  и скорректированного затем при помощи масштабирующих коэффициентов в рамках метода масштабирования Пулаи [31]. Величины масштабирующих коэффициентов приняты равными отношению диагональных силовых постоянных, оцененных по зависимостям (3) или (4) для молекул  $RbAlF_4$  и  $CsAlF_4$ , к рассчитанным *ab initio* диагональным силовым постоянным молекулы  $KAlF_4$ . Точность принятого нами способа оценки полного силового поля по известным диагональным

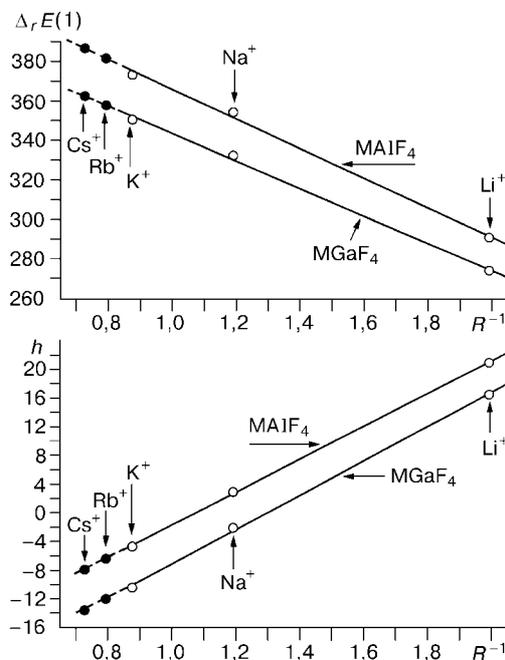


Рис. 2. Зависимости энергий (кДж/моль) диссоциации  $\Delta_r E(1)$  тридентатной структуры и изомеризации  $h$  молекул  $MAIF_4$  от обратной величины ( $\text{\AA}^{-1}$ ) радиуса катиона  $M^+$

силовым постоянным и по силовому полю сходственной молекулы была проверена на примере молекул  $NaAlF_4$  и  $KAlF_4$  с применением силовых полей молекул  $LiAlF_4$  и  $NaAlF_4$  соответственно. Вычисленные с использованием силового поля, оцененного по описанной выше схеме, величины частот колебаний отличаются от рассчитанных по неэмпирическому силовому полю в среднем на 3,2 % (максимальное расхождение 18 %) для  $NaAlF_4$  и на 2,3 % (максимальное расхождение 4,2 %) для  $KAlF_4$ . Оцененные величины частот колебаний молекул  $RbAlF_4$  и  $CsAlF_4$  приведены в табл. 4.

#### СРАВНЕНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

**Данные метода газовой электронографии.** При интерпретации результатов электронографических исследований строения молекул  $MAIF_4$  [ 2—4 ] и  $MAICl_4$  [ 5—9 ] были поочередно рассмотрены конфигурации симметрии  $C_{3v}$  ( $m$  или  $t$ ),  $C_{2v}$  ( $b$ ) и  $C_s$  (бидентатная структура с неплоским циклом  $M < \overset{F}{F} > Al$ ). Наилучшее согласие экспериментальных и теоретических кривых молекулярного рассеяния в случае молекул  $NaAlF_4$  и  $KAlF_4$  достигнуто при использовании в качестве теоретической модели структуры симметрии  $C_s$  [ 2, 3 ]. В случае молекул  $RbAlF_4$ ,  $CsAlF_4$  [ 4 ],  $KAlCl_4$  [ 7 ],  $RbAlCl_4$  и  $CsAlCl_4$  [ 8 ] для двух конфигураций — для  $C_{2v}$  ( $b$ ) и для  $C_{3v}$  ( $t$ ) — была получена одинаковая величина фактора рассогласования. Тем не менее в итоге исследований авторы [ 4, 7, 8 ] отдали предпочтение бидентатной структуре этих молекул.

Результаты теоретических исследований показывают, что в равновесных условиях в газовой фазе соединения  $MAX_4$  могут существовать в виде двух изомеров. Проведенные нами расчеты равновесного состава пара\* показали, что содержание тридентатного изомера при температуре электронографического эксперимента составляет 28 % для газообразного  $NaAlF_4$  ( $T = 1150$  К), 35 % для  $KAlF_4$  ( $T = 1000$  К), 41 % для  $RbAlF_4$  ( $T = 983$  К) и 44 % для  $CsAlF_4$  ( $T = 963$  К). Зависи-

Т а б л и ц а 4

Оцененные величины равновесных геометрических параметров, частот колебаний, относительных энергий изомеров и энергий диссоциации молекул  $RbAlF_4$  и  $CsAlF_4$

Параметр	$RbAlF_4$	$CsAlF_4$	$RbAlF_4$	$CsAlF_4$
Бидентатная конфигурация ( $b$ )		Тридентатная конфигурация ( $t$ )		
$R_e(AF_b)$	1,736	1,734	1,717	1,716
$R_e(AF_t)$	1,671	1,672	1,659	1,660
$R_e(MF_b)$	2,602	2,723	2,744	2,857
$\alpha_e(F_bAF_b)$	98,6	99,8	101,8	102,7
$\alpha_e(F_bAF_t)$	110,3	110,2	116,3	115,6
$h$	6,4	7,9	0	0
$\Delta_r E(1)$	—	—	381,5	386,5
$\omega_1$	816	816	901	895
$\omega_2$	619	621	624	624
$\omega_3$	345	338	334	326
$\omega_4$	259	254	168	150
$\omega_5$	147	133	745	748
$\omega_6$	199	202	317	320
$\omega_7$	888	885	222	222
$\omega_8$	308	306	91	87
$\omega_9$	29	26		
$\omega_{10}$	704	713		
$\omega_{11}$	330	333		
$\omega_{12}$	167	159		

\* Расчеты проведены по термодинамическим функциям, найденным в приближении "гармонический осциллятор—жесткий ротатор" с использованием молекулярных постоянных, вычисленных методом MP2.

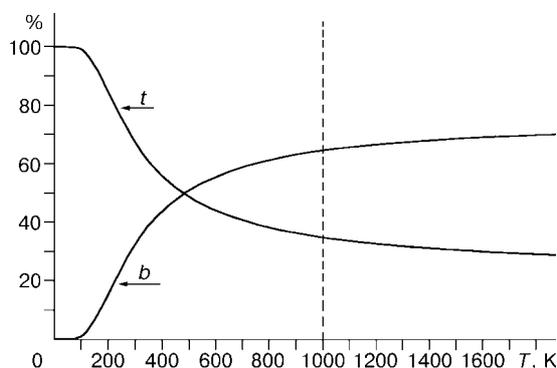


Рис. 3. Зависимость от температуры относительного содержания в газовой фазе бидентатного и тридентатного изомеров молекулы  $\text{KAlF}_4$  в равновесных условиях. Штриховая линия соответствует температуре электронографического эксперимента [3]

мость от температуры относительного содержания в равновесном паре изомеров молекулы  $\text{KAlF}_4$  представлена на рис. 3. Меньшее содержание тридентатных изомеров в газовой фазе тетрафторалюминатов калия, рубидия и цезия обусловлено влиянием энтропийного фактора: прирост энтропии в реакции изомеризации  $\text{MAIF}_4(t) \rightleftharpoons \text{MAIF}_4(b)$  положителен, и, следовательно, при достаточно высоких температурах вклад слагаемого  $T\Delta S^0(T)$  в величину  $-RT \ln k_p = \Delta H^0(T) - T\Delta S^0(T)$  будет преобладать над изменением энтальпии  $\Delta H^0(T)$ . Очевидно, аналогичная ситуация будет наблюдаться и для тетрахлоралюминатов щелочных металлов. Ни в одном электронографическом исследовании до сих пор не учитывались ни сложный характер ППЭ этих молекул, ни возможность одновременного существования в паре двух изомеров. На наш взгляд, было бы интересно пересмотреть интерпретацию результатов электронографических работ с учетом особенностей строения молекул  $\text{MAX}_4$ , выявленных в настоящем исследовании.

**Метод матричной ИК спектроскопии.** Отнесение экспериментальных ИК спектров молекул  $\text{MAIF}_4$  [10, 11] было проведено авторами работ на основе предположения о бидентатной ( $C_{2v}$ ) равновесной конфигурации молекул  $\text{MAIF}_4$ . Результаты неэмпирических расчетов характеристик ИК спектров бидентатных структур молекул  $\text{MAIF}_4$  подтверждают отнесение наблюдаемых спектров, предложенное в работе [11]. Наиболее детально методом матричной изоляции исследованы ИК спектры смеси  $\text{LiF}-\text{AlF}_3$  [10]. Критерием отнесения полос к молекуле  $\text{LiAlF}_4$  служило стандартное отклонение относительной интенсивности рассматриваемой полосы в серии из 12 опытов:  $\Delta I \leq \pm 7\%$ . В последующем исследовании [11] отмечена невысокая точность измерения относительных интенсивностей полос в такого рода спектральных экспериментах. Увеличив порог отбора по критерию  $\Delta I$ , авторы [11] отнесли к молекуле  $\text{LiAlF}_4$  еще одну наблюдавшуюся в работе [10] полосу:  $611 \text{ см}^{-1}$  ( $\Delta I = \pm 17,4\%$ ). В работе [10] наблюдалась полоса  $393 \text{ см}^{-1}$ , изменение относительной интенсивности которой ( $\Delta I = \pm 13\%$ ) было меньше вариации интенсивности полосы  $611 \text{ см}^{-1}$ , отнесенной в работе [11] к молекуле  $\text{LiAlF}_4$ . Наши расчеты показывают, что полосу  $393 \text{ см}^{-1}$  можно отнести к колебанию  $\nu_4(A_1)$  бидентатного изомера молекулы  $\text{LiAlF}_4$ . Интенсивность этого колебания соизмерима с интенсивностью полос  $\nu_5$  и  $\nu_{12}$ , наблюдавшихся в ИК спектре [10].

Измеренные в работах [10, 11] частоты колебаний, в том числе отнесенная нами частота  $393 \text{ см}^{-1}$  [10] ( $387 \text{ см}^{-1}$ , [11]), были использованы при масштабиро-

вании теоретических силовых полей конфигурации  $b$  молекул  $MAIF_4$  по методу [ 31 ]. Масштабирование проведено с использованием шести коэффициентов  $c_d, c_t, c_{MF}, c_\alpha, c_\phi$  и  $c_\chi$ , соответствующих колебательным координатам, описывающим растяжения связей  $Al-F_b, Al-F_t, M-F_b$ , изменения валентных углов  $\alpha_e(F_bAlF_b), \alpha_e(F_bAlF_t)$  и неплоскую деформацию цикла. Для молекул  $KAlF_4, RbAlF_4$  и  $CsAlF_4$  коэффициент  $c_\chi$  был зафиксирован на значении, полученном для  $NaAlF_4$ . Результаты масштабирования представлены в табл. 5.

Проведенный нами по теоретическим молекулярным константам расчет равновесного состава газовой фазы при температурах испарения исследованных в работе [ 11 ] соединений показал, что содержание бидентатного изомера в паре составляет 94, 73, 63, 57 и 50 % для молекул  $LiAlF_4, NaAlF_4, KAlF_4, RbAlF_4$  и  $CsAlF_4$  соответственно. Согласно нашим расчетам наиболее сильные полосы в ИК спектре тридентатного изомера молекул  $MAIF_4$  должны наблюдаться в районе  $720 - 740 \text{ см}^{-1} (\nu_5)$  и около  $900 \text{ см}^{-1} (\nu_1)$ . В соответствии с увеличением содержания тридентатного изомера интенсивность полос должна возрастать в ряду  $LiAlF_4 \rightarrow NaAlF_4 \rightarrow KAlF_4 \rightarrow RbAlF_4 \rightarrow CsAlF_4$ . Рисунки ИК спектров, приведенные в работе [ 11 ], в указанном выше диапазоне частот содержат ряд пиков, отнесенных авторами [ 11 ] к полимерным молекулам или агломератам. Высоты этих пиков возрастают при переходе от  $LiAlF_4$  к  $CsAlF_4$ . Интересно проверить, можно ли эти полосы отнести к тридентатному изомеру. Для этого мы провели расчет колебательного спектра тридентатного изомера с масштабированным силовым полем. Величины масштабирующих коэффициентов были перенесены из бидентатного изомера с введением поправок к значениям  $c_d$  и  $c_t$ . Поправки были сделаны на основе предположения о линейной зависимости величин  $c_d$  и  $c_t$  от соответствующих величин равновесных расстояний  $R_e(Al-F)$ . Рассчитанные значения частот колебаний и коэффициенты масштабирования силовых полей представлены в табл. 6.

Полученные с масштабированным силовым полем частоты колебаний бидентатного (см. табл. 5) и тридентатного (см. табл. 6) изомеров использованы нами для моделирования спектров молекул  $MAIF_4$ , изолированных в аргонной матрице. При моделировании принималось, что соотношение интенсивностей полос  $\nu_7(C_{2v})$  и  $\nu_5(C_{3v})$  равно соотношению высот соответствующих пиков на рис. IV.4 — IV.8, приведенных в работе [ 11 ]. Полученные изображения модельных ИК спектров\* даны на рис. 4. В спектрах наблюдаются две характерные группы полос в диапазонах  $290 - 350$  и  $700 - 900 \text{ см}^{-1}$ , относящихся к деформационным и валентным колебаниям фрагментов  $[AlF_4]^-$ . Расположение и высоты пиков в модельных спектрах схожи с наблюдаемыми в работе [ 11, рис. IV.4 — IV.8 ].

Подобие модельных и наблюдаемых спектров [ 11 ] свидетельствует о том, что полосы в области  $700-900$  и  $290-350 \text{ см}^{-1}$  можно отнести к тридентатному изомеру молекул  $MAIF_4$ . Тем не менее остается неясным, почему интенсивность полос, принадлежащих тридентатному изомеру, заметно ниже интенсивности полос бидентатного изомера, тогда как исходя из результатов наших расчетов следу-

---

\* Поскольку неэмпирические данные об ИК интенсивностях для молекул  $RbAlF_4$  и  $CsAlF_4$  отсутствовали, при построении спектров этих молекул принято, что ИК интенсивность любой полосы в спектре молекул  $RbAlF_4$  и  $CsAlF_4$  равна интенсивности соответствующей полосы молекулы  $KAlF_4$ .

Т а б л и ц а 5

Частоты колебаний  $b$  изомеров ( $C_{2v}$ ) молекул  $MAlF_4$ , изолированных в инертной матрице, вычисленные по масштабированному квантовомеханическому силовому полю, и соответствующие масштабирующие коэффициенты

	${}^7LiAlF_4$		${}^6LiAlF_4$		${}^7LiAlF_4$		NaAlF <sub>4</sub>		NaAlF <sub>4</sub>		KAlF <sub>4</sub>		RbAlF <sub>4</sub>		CsAlF <sub>4</sub>	
	Ne				Ar		Ne		Ar		Ar		Ar		Ar	
$c_d$	1,047				1,077		1,033		1,062		1,070		1,021		1,005	
$c_t$	0,951				0,934		0,962		0,944		0,929		0,938		0,936	
$c_{MF}$	0,864				0,777		0,877		0,784		0,785		0,782		0,780	
$c_\alpha$	0,984				0,956		0,954		0,936		0,949		0,951		0,945	
$c_\varphi$	0,977				0,943		0,960		0,947		0,941		0,910		0,895	
$c_\chi$	0,955				0,937		0,940		0,932		(0,932)		(0,932)		(0,932)	
$\nu_1$	814, <b>817</b>	814, <b>818</b>	812, <b>817</b>	810, <b>811</b>	809, <b>808</b>	806, <b>805</b>	802, <b>801</b>	800, <b>798</b>								
$\nu_2$	611, <b>611</b>	612, <b>611</b>	616, <b>616</b>	614, <b>616</b>	617, <b>619</b>	620, <b>626</b>	616, <b>624</b>	615, <b>623</b>								
$\nu_3$	534, <b>541</b>	569, <b>577</b>	506, <b>517</b>	372, <b>372</b>	364, <b>364</b>	343, <b>343</b>	334, <b>334</b>	326, <b>326</b>								
$\nu_4$	392, <b>393</b>	394, <b>393</b>	387, <b>387</b>	302	292	258	240	235								
$\nu_5$	220, <b>221</b>	221, <b>222</b>	217	195	192	166	135	121								
$\nu_6$	180	180	176	186	185	188	190	191								
$\nu_7$	903, <b>900</b>	903, <b>901</b>	894, <b>891</b>	886, <b>884</b>	877, <b>877</b>	861, <b>859</b>	860, <b>858</b>	856, <b>854</b>								
$\nu_8$	313, <b>313</b>	316, <b>316</b>	309, <b>310</b>	302, <b>302</b>	300, <b>300</b>	299, <b>301</b>	294, <b>301</b>	291, <b>301</b>								
$\nu_9$	105	111	104	52	51	33	28	25								
$\nu_{10}$	649, <b>649</b>	652, <b>651</b>	654, <b>652</b>	676, <b>674</b>	685, <b>684</b>	708, <b>705</b>	710, <b>706</b>	713, <b>709</b>								
$\nu_{11}$	443, <b>443</b>	464, <b>453</b>	423, <b>409</b>	323, <b>323</b>	316, <b>316</b>	310, <b>308</b>	312, <b>307</b>	313, <b>305</b>								
$\nu_{12}$	268, <b>268</b>	270, <b>269</b>	263	213	204	164	150	142								

П р и м е ч а н и е. Указан материал матрицы. Выделены жирным шрифтом использованные при масштабировании экспериментальные частоты колебаний (в неоновой матрице — из работы [ 10 ], в аргоновой — из [ 11 ].

Т а б л и ц а 6

Частоты колебаний тридентатных изомеров ( $C_{3v}$ ) молекул  $MAF_4$ , изолированных в аргоновой матрице, вычисленные по масштабированному квантовомеханическому силовому полю, и соответствующие масштабирующие коэффициенты

Параметр	LiAlF <sub>4</sub>	NaAlF <sub>4</sub>	KAlF <sub>4</sub>	RbAlF <sub>4</sub>	CsAlF <sub>4</sub>
$c_d$	1,029	1,026	1,029	0,996	0,985
$c_t$	0,918	0,926	0,905	0,922	0,922
$c_{MF}$	0,780	0,780	0,780	0,780	0,780
$c_\alpha$	0,950	0,940	0,950	0,930	0,920
$c_\phi$	0,950	0,940	0,950	0,930	0,920
$\nu_1$	930	905	884	873	865
$\nu_2$	635	627	625	618	615
$\nu_3$	480	350	337	322	312
$\nu_4$	357	244	195	149	133
$\nu_5$	715	<b>732, 721</b>	<b>746, 734</b>	<b>742, 744</b>	<b>741, 748</b>
$\nu_6$	328	308	304	306	307
$\nu_7$	213	213	214	212	212
$\nu_8$	146	100	92	81	78

П р и м е ч а н и е. Жирным шрифтом выделены экспериментальные частоты, измеренные методом изоляции в аргоновой матрице [11].

ет ожидать большую интенсивность полос тридентатного изомера. Например, отношении ИК интенсивностей наиболее сильных полос изомеров  $t$  и  $b$  молекулы  $KAlF_4$  равно  $A_5(t)/A_1(b) = 1,64$ . Содержание изомеров в паре при температуре испарения 873 К исследуемого образца в работе [11] согласно результатам наших расчетов составляет 37 % ( $t$ ) и 63 % ( $b$ ). Следовательно, в ИК спектре равновесной смеси двух изомеров молекулы  $KAlF_4$  отношение интенсивностей полос  $\nu_5(t)$  и  $\nu_1(b)$  должно быть равно 0,97. В опыте же [11] это отношение составляет приблизительно 0,16 (отношение интенсивностей оценено нами по рис. IV.6 из работы Хаглена [11]). Такое рассогласование данных теории и эксперимента может быть следствием различного влияния матрицы на энергетическую стабильность би- и тридентатного изомера молекул  $MAF_4$ , изолированных в матрице. Об этом говорят результаты выполненных нами расчетов энергий изомеров  $b$  и  $t$  с учетом влияния матрицы. Для моделирования взаимодействия молекул с аргоновой матрицей мы применили модель самосогласованного реакционного поля (см. [32] и ссылки в ней), в которой рассматривается взаимодействие молекулы, помещенной в сферическую полость радиуса  $r$  в однородной среде, обладающей диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$  с этой средой. В качестве диэлектрической проницаемости аргоновой матрицы мы использовали величину  $\epsilon = 1,54$  для жидкого аргона [33]. Радиус ячейки был вычислен по формуле  $r = R_{\max}/2 + R_F$ , где  $R_{\max}$  — максимальное межъядерное расстояние в соответствующем изомере,  $R_F = 1,032 \text{ \AA}$  — радиус иона  $F^-$  [30]. Расчеты, проведенные с хартри-фоковской волновой функцией при геометрии, оптимизированной в приближении MP2, показали, что влияние среды приводит к понижению энергии бидентатного изомера относительно энергии тридентатного изомера на 11,6 (LiAlF<sub>4</sub>), 14,2 (NaAlF<sub>4</sub>) и 13,8 кДж/моль (KAlF<sub>4</sub>). Сле-

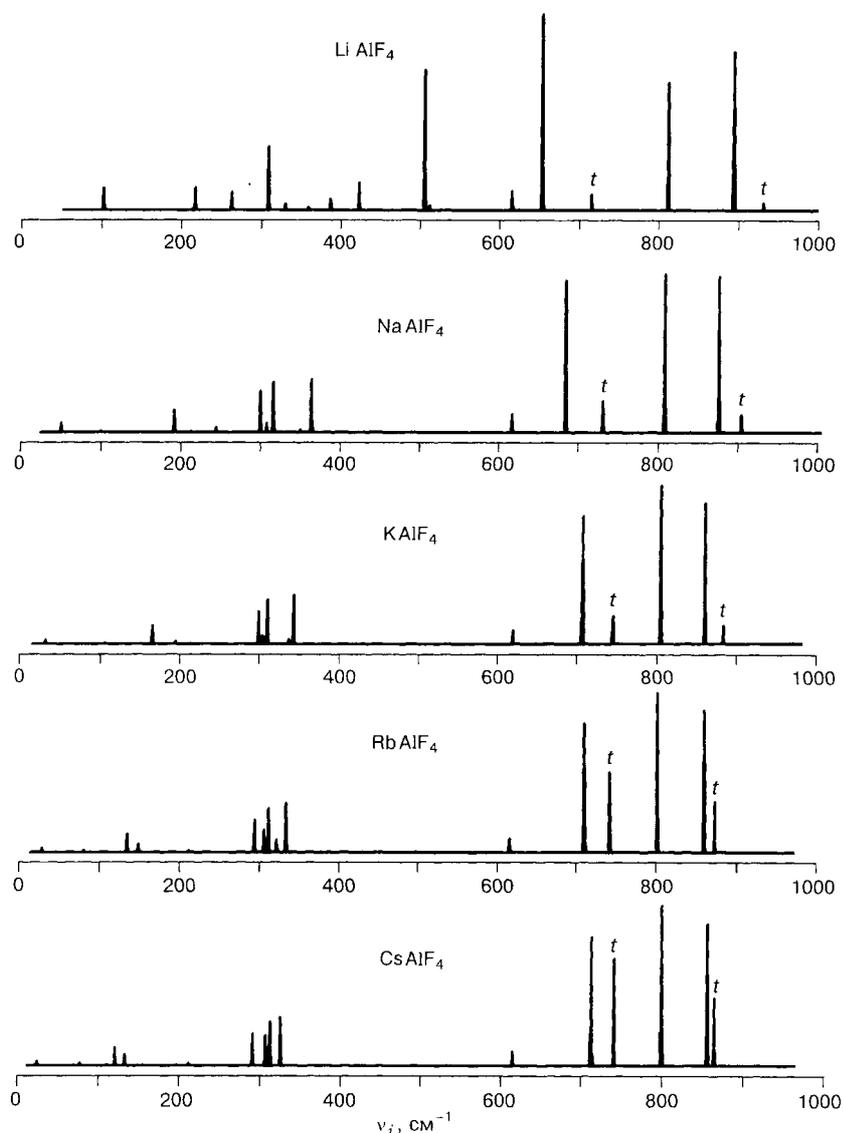


Рис. 4. Модельные ИК спектры смесей бидентатного и тридентатного изомеров молекул  $MAlF_4$ , символом  $t$  отмечены наиболее интенсивные полосы в ИК спектре тридентатного изомера

довательно, относительная энергия тридентатного изомера  $h = E(t) - E(b)$  молекул  $LiAlF_4$ ,  $NaAlF_4$  и  $KAlF_4$  в аргоновой матрице должна быть равна 32,5, 17,1 и 9,1 кДж/моль соответственно. Таким образом, модельные расчеты указывают на то, что относительная энергетическая стабильность двух изомеров молекулы  $MAlF_4$  в матрице и в газовой фазе может быть существенно различной. Например, у молекулы  $KAlF_4$  в матрице наиболее стабилен бидентатный изомер, а в газовой фазе — тридентатный. Для молекул  $RbAlF_4$  и  $CsAlF_4$  тоже следует ожидать относительную стабилизацию бидентатного изомера в матрице и его большую энергетическую стабильность по сравнению с тридентатным. Это обстоятельство следу-

ет учитывать при интерпретации результатов экспериментальных исследований строения и спектров таких молекул.

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научного фонда (грант NND000), а также Международного научного фонда и правительства Российской Федерации (грант NND300).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhuravleva L.V., Nikitin M.I., Sorokin I.D., Sidorov L.N. // Int. J. Mass Spectr. and Ion Process. – 1985. – **65**, N 3. – P. 253 – 261.
2. Спиридонов В.П., Ерохин Е.В. // Докл. АН СССР. Химия. – 1968. – **180**, №1. – С. 161 – 163.
3. Vajda E., Hargittai I., Tremmel J. // Inorg. Chim. Acta. – 1977. – **25**. – P. L143 – L145.
4. Калайчев Ю.Ш., Петров К.П., Угаров В.В. // Журн. структур. химии. – 1983. – **24**, № 5. – С. 176 – 179.
5. Деянов Р.З., Калайчев Ю.Ш., Угаров В.В. // Там же. – 1988. – **29**, № 1. – С. 176 – 179.
6. Спиридонов В.П., Ерохин Е.В., Лутошкин Б.И. // Вестник МГУ. Сер. Химия. – 1971. – **12**, № 3. – С. 296 – 299.
7. Калайчев Ю.Ш., Петров К.П., Угаров В.В. // Журн. структур. химии. – 1983. – **24**, № 5. – С. 173 – 176.
8. Калайчев Ю.Ш., Петров К.П., Угаров В.В. // Там же. – С. 179 – 181.
9. Угаров В.В., Калайчев Ю.Ш., Колесников А.И. // Там же. – 1985. – **26**, № 3. – С. 47 – 52.
10. Cyvin S.J., Cyvin B.N., Snelson A. // J. Phys. Chem. – 1971. – **75**, N 17. – P. 2609 – 2615.
11. Huglen R. Gaseous aluminium and iron fluoride complexes. A matrix isolation study. Thesis N 32. – Norway: Institutt for Uorganisk kjemi, Norges Tekniske Høgskole, Universitetet i Trondheim, 1976. – 132 p.
12. Curtis L.A. // Chem. Phys. Lett. – 1979. – **68**, N 1. – P. 225 – 231.
13. Curtis L.A. // Inorg. Chem. – 1982. – **21**. – P. 4100 – 4101.
14. Слизнев В.В., Соломоник В.Г. // Журн. структур. химии. – 1985. – **26**, № 5. – С. 19 – 26.
15. Ramondo F., Bencivenni L., Martino V.Di. // Chem. Phys. – 1991. – **158**, N 1. – P. 41 – 57.
16. Scholz G., Curtis L.A. // J. Mol. Struct. (Theochem). – 1992. – **258**, N 3–4. – P. 251 – 260.
17. Bock C.W., Trachtman M., Mains G.J. // J. Phys. Chem. – 1994. – **98**, N 2. – P. 478 – 485.
18. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. – 1993. – **14**, N 11. – P. 1347 – 1363.
19. Huzinaga S. // J. Chem. Phys. – 1965. – **42**, N 4. – P. 1293 – 1302.
20. Dunning T.H. // Ibid. – 1970. – **53**, N 7. – P. 2823 – 2833.
21. McLean A.D., Chandler G.S. // Ibid. – 1980. – **72**, N 10. – P. 5639 – 5648.
22. Dunning T.H., Hay P.J. // Methods of electronic structure theory / Ed. by H.F. Schaefer. – N.Y. etc.: Plenum Publishing Corporation, 1977. – **1**. – P. 1 – 27.
23. Соломоник В.Г., Озерова В.М., Слизнев В.В., Погребная Т.П. // Журн. физ. химии. – 1985. – **59**, № 2. – С. 371 – 376.
24. Huzinaga S., Andzelm J., Klobukowski M. et al. // Gaussian basis sets for molecular calculations. – Amsterdam etc.: Elsevier, 1984. – 426 p. (Phys. Sci. Data. **16**).
25. Poirier R., Kari R., Csizmadia I.G. // Handbook of gaussian basis sets: A compendium for *ab initio* molecular orbital calculations. – Amsterdam e.a.: Elsevier, 1985. – 674 p. (Phys. Sci. Data. **24**).
26. Соломоник В.Г., Слизнев В.В. // Журн. структур. химии. – 1998. – **39**, № 2. – С. 196 – 209.
27. Wachters A.J.H. // J. Chem. Phys. – 1970. – **52**, N 3. – P. 1033 – 1036.
28. Frisch M.J., Pople J.A., Binkley J.S. // Ibid. – 1984. – **80**, N 7. – P. 3265 – 3269.

29. Соломоник В.Г., Озерова В.М., Слизнев В.В. // Журн. неорганической химии. – 1982. – **27**, № 7. – С. 1636 – 1642.
30. Dunbar J.H., MacLagan R.G.A.R., Parr R.G. // J. Mol. Struct. – 1974. – **23**, N 1. – P. 121 – 129.
31. Pulay P., Fogarasi G., Pongor P. et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 1983. – **105**, N 24. – P. 7037 – 7047.
32. Симкин Б.Я., Шейхет И.И. Квантовохимическая и статистическая теория растворов. Вычислительные методы и их применение. – М.: Химия, 1989. – 256 с.
33. Wadt W.R., Hay P.J. // J. Amer. Chem. Soc. – 1979. – **101**, N 18. – P. 5198 – 5206.

*Ивановская государственная  
химико-технологическая академия*

*Статья поступила  
25 февраля 1998 г.*

---