

УДК 546.562:544.18:544.147

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ И УСТОЙЧИВОСТИ ДИМЕРОВ *бис*-ДИКЕТОНАТОВ МЕДИ(II)

© 2021 г. А. Г. Стариков¹, А. А. Старикова¹ *, В. И. Минкин¹

¹Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

*e-mail: aastarikova@sfnu.ru

Поступила в редакцию 29.09.2020 г.

После доработки 09.10.2020 г.

Принята к публикации 13.10.2020 г.

Выполнено квантово-химическое исследование димеров дикетонатов меди ($[\text{Cu}(\text{Acac})_2]_2$ и $[\text{Cu}(\text{Acac})\text{Hfac}]_2$) с использованием различных функционалов (B3LYP, TPSSh, PBE0 и B2PLYP) и базисных наборов (6-311++G(d,p) и Def2-TZVP), а также с учетом дисперсионных взаимодействий (D3BJ). Показано, что расчеты с применением функционалов B3LYP и TPSSh в сочетании с базисом Def2-TZVP дают наилучшее согласие с экспериментом. Установлено, что величины ошибок, обусловленных выбранными базисными наборами (BSSE), не вносят существенных изменений в энергии стабилизации рассмотренных систем. Полученные результаты позволяют заключить, что квантово-химическое изучение аналогичных ассоциатов переходных металлов следует проводить без включения эмпирических дисперсионных поправок D3BJ.

Ключевые слова: дикетонаты меди(II), димеры, квантово-химические расчеты, теория функционала плотности, дисперсионные взаимодействия

DOI: 10.31857/S0132344X21030063

Координационные соединения переходных металлов с β -дикетонами привлекают повышенное внимание специалистов различных областей с момента их получения [1]. Они используются в качестве катализаторов ряда промышленно важных органических реакций, например изомеризации алкенов и эпоксирирования по Мукояма [2–4], являются прекурсорами для создания металлосодержащих покрытий [5, 6]. В последнее время возрастающий интерес к комплексам с β -дикетонатыми лигандами обусловлен возможностью получения моно- и полиядерных систем, демонстрирующих необычные магнитные свойства [7–13]. Недавно была показана перспективность соединений данного класса как мономолекулярных магнитов (single-molecule magnet – SMM) [11, 12, 14, 15]. Выявленная возможность механического и электрического манипулирования молекулярным магнетизмом позволяет найти им применение в устройствах наномехатроники и спинтроники [16]. Значительную группу магнитно-активных структур на основе *бис*-дикетонатов представляют комплексы меди с радикал-содержащими лигандами [17–19]. Для объяснения магнитного поведения таких гетеролигандных соединений привлекают методы квантовой химии, достоверность результатов которых во многом определяется типом использованного приближения. При изучении строения,

механизмов реакций и объяснения физико-химических свойств комплексов переходных металлов, содержащих большое количество атомов (>100), наиболее часто применяют метод теории функционала плотности (DFT), однако необоснованные сочетания функционалов и базисных наборов могут приводить к получению некорректных данных [20].

Ранее мы выполнили квантово-химическое (DFT B3LYP/6-311++G(d,p)) изучение строения и энергетических характеристик олигомеров дикетонатов Co(II), Ni(II) и Zn(II) [21]. Также были рассмотрены неформирующие полиядерные структуры *бис*-дикетонаты Cu(II), димеры которых обнаружены только в кристаллах разнолигандных комплексов [22–24]. Показано, что расчетные схемы, учитывающие дисперсионные взаимодействия, существенно завышают устойчивость изученных координационных соединений [21]. Поскольку этот результат расходится с примерами успешного применения дисперсионных поправок при изучении комплексов, не содержащих переходные металлы с открытой электронной оболочкой [25, 26], в настоящей работе выполнено расширенное теоретическое исследование биядерных структур $[\text{Cu}(\text{Acac})_2]_2$ и $[\text{Cu}(\text{Acac})(\text{Pfac})]_2$ (Acac = ацетилацетонат, Hfac = гексафторацетилацето-

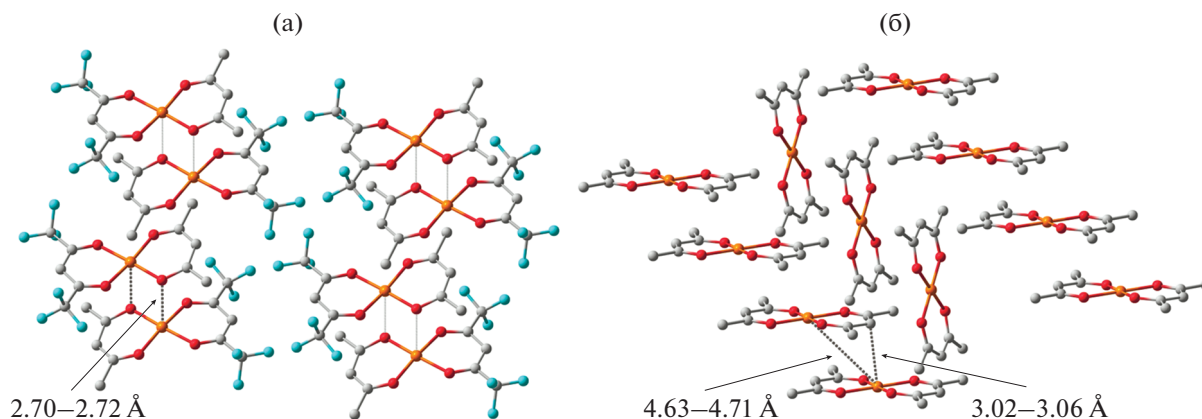


Рис. 1. Упаковка молекул $\text{Cu}(\text{Asc})(\text{Hfac})$ (а) и $\text{Cu}(\text{Asc})_2$ (б) в кристалле по данным РСА [22, 23, 42–44].

нат) с использованием четырех функционалов и двух базисных наборов, а также рассмотрено влияние дисперсионных поправок D3BJ [27], применяемых при изучении магнитно-активных соединений. Выбор в качестве объектов исследования димеров *bis*-дикетонатов меди обусловлен тем, что их образование не сопровождается значительным изменением геометрии мономеров, в отличие от аналогичных комплексов кобальта, никеля и цинка [21], вследствие чего на реакционном пути отсутствуют переходные состояния, способные оказать влияние на энергетические характеристики изучаемого процесса димеризации.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Расчеты проводили с помощью программы Gaussian 16 [28] методом DFT с использованием функционалов (B3LYP [29], TPSSh [30], PBE0 [31] и B2PLYP [32]) и расширенных базисов 6-311++G(d,p) и Def2-TZVP, комбинации которых успешно применяются при изучении комплексов переходных металлов [33–40]. Локализацию стационарных точек на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) осуществляли путем полной оптимизации геометрии молекулярных структур с проверкой стабильности DFT волновой функции и расчетом силовых констант. Графические изображения молекулярных структур получали при помощи программы ChemCraft [41].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно кристаллохимическим данным, комплекс $\text{Cu}(\text{Asc})(\text{Hfac})$ формирует димеры, в которых расстояния между ионом меди и атомом кислорода соседних молекул составляют 2.70–2.72 Å [22, 23] (рис. 1). Эти величины указывают на достаточно слабые межмолекулярные взаимодействия, определяемые дисперсионными силами

и эффектами упаковки. В кристалле $\text{Cu}(\text{Asc})_2$ расстояние между молекулами комплекса, расположенными стопками, достигает 3.02–3.06 Å [42–44], что в совокупности с практически планарным строением *bis*-хелатов позволяет предположить формирование таких структур только за счет упаковки в кристалле.

Как было показано ранее [21], расчет $[\text{Cu}(\text{Asc})_2]_2$ в приближении B3LYP/6-311++G(d,p) с использованием в качестве стартовой геометрии данных РСА приводит к структуре, в которой наименьшее расстояние между атомами двух молекул составляет 3.481 Å (рис. 2а), превышающее значения, полученные в ходе рентгенодифракционных исследований (3.02–3.06 Å) [42–44]. Данный факт можно объяснить тем, что при проведении расчетов эффекты кристаллической решетки не учитывались. Оптимизация геометрии $[\text{Cu}(\text{Asc})_2]_2$ с включением дисперсионной поправки (B3LYP/6-311++G(d,p) + D3BJ) приводит к ассоциату с нехарактерным для димеров *bis*-хелатов меди искажением молекул, расстояние между которыми меньше найденного в кристалле (рис. 2б).

С целью получения ответа на вопрос, не является ли предсказанное искажение следствием использования приближения B3LYP/6-311++G(d,p), выполнены расчеты с применением функционалов TPSSh, PBE0 и B2PLYP и базисов 6-311++G(d,p) и Def2-TZVP. Представленные на рис. 2а результаты расчетов характеристических расстояний R_1 и R_2 согласуются с данными B3LYP [21]. Оптимизация геометрии без учета дисперсионных взаимодействий приводит к завышению расстояния между комплексами, а включение в расчетную схему дисперсионных поправок D3BJ сопровождается сокращением расстояний между молекулами и изгибом хелатных циклов (рис. 2б).

Отдельного внимания заслуживают результаты высокоуровневых расчетов с применением двойного гибридного функционала B2PLYP,

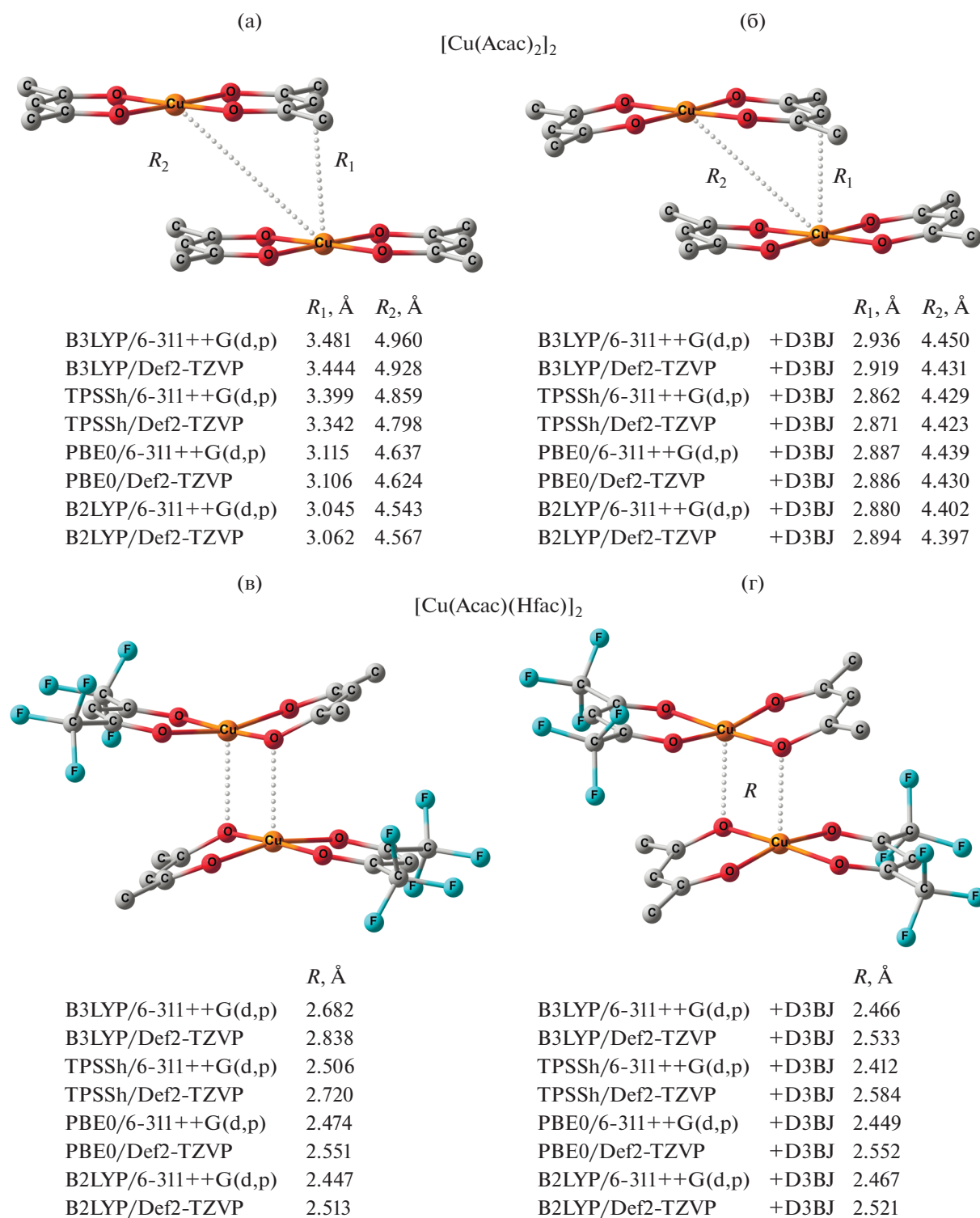


Рис. 2. Пространственное строение и геометрические характеристики димеров $[\text{Cu}(\text{Acac})_2]_2$ и $[\text{Cu}(\text{Acac})(\text{Hfac})]_2$, вычисленные без (а, в) и с включением дисперсионных поправок (б, г) соответственно.

включающего эффекты корреляции электронов. Как следует из рис. 2а, при использовании данного приближения локализована структура с укороченными по сравнению с найденными в результате

РСА межатомными расстояниями Cu–Cu (рис. 1). Включение в расчетную схему дисперсионных поправок D3BJ способствует искажению бис-хелатов и сокращению межмолекулярных расстояний

R_1 , R_2 до значений, аналогичных полученным с использованием функционалов V3LYP, TPSSh и PBE0 в комбинации с D3BJ. Этот результат позволяет заключить, что, независимо от выбора функционала и базиса, применение упомянутых выше дисперсионных поправок приводит к некорректному воспроизведению экспериментальной геометрии комплекса $\text{Cu}(\text{Acac})_2$.

Координационное соединение $\text{Cu}(\text{Acac})(\text{Hfac})$ – один из немногих *бис*-дикетонатов меди, имеющих димерное строение в кристалле [22, 23]; о существовании биядерных структур в растворе не сообщалось. Представленные на рис. 2в данные позволяют заключить, что функционал V3LYP в комбинации с базисами 6-311++G(d,p) и Def2-TZVP хорошо воспроизводит геометрию $[\text{Cu}(\text{Acac})(\text{Hfac})]_2$. Корректные результаты при использовании функционала TPSSh получены только в базисе Def2-TZVP, а применение PBE0 способствует существенному занижению межмолекулярного контакта Cu–O по сравнению с данными PCA (рис. 1). Проведение оптимизации геометрии посредством двойного гибридного функционала B2PLYP привело к димерам, в которых расстояние между ионом металла и атомом кислорода соседней молекулы оказалось короче найденного в эксперименте (рис. 2). Этот результат ставит под сомнение применимость данного приближения при квантово-химическом изучении подобных систем. Независимо от комбинации функционал/базис, включение в расчетную схему дисперсионной поправки D3BJ способствует значительному сокращению расстояния между молекулами $[\text{Cu}(\text{Acac})(\text{Hfac})]_2$ (рис. 2г) и, как следствие, переоценке его устойчивости.

Предсказываемая расчетами V3LYP и TPSSh невысокая энергия стабилизации ($E_{\text{стаб}}$) димера $[\text{Cu}(\text{Acac})_2]_2$ (2–4 ккал/моль, табл. 1) хорошо согласуется с нереализуемостью самоассоциата в растворе и газовой фазе. При использовании функционалов PBE0 и B2PLYP получены $E_{\text{стаб}}$, лежащие в интервале 6–11 ккал/моль. Эти значения могут быть обусловлены эффектами упаковки. Включение в расчетную схему дисперсионных поправок сопровождается не только искажением молекул и сокращением расстояния между *бис*-хелатами (рис. 2б), но и повышением энергии стабилизации до 20–23 ккал/моль (табл. 1). Такие величины характерны для молекулярных ассоциатов, стабилизированных водородными связями, но представляются завышенными в комплексах, расстояния между молекулами которых более 3 Å. Аналогичные результаты получены для $[\text{Cu}(\text{Acac})(\text{Hfac})]_2$: ожидаемые небольшие значения энергий стабилизации предсказаны с помощью V3LYP и TPSSh; несколько выше величины, найденные с использованием функционалов PBE0 и B2PLYP,

а дисперсионные поправки D3BJ завышают устойчивость димера (табл. 1).

Для оценки влияния погрешности примененных базисов (6-311++G(d,p) и Def2-TZVP) на значения энергий стабилизации димеров вычислены ошибки суперпозиции базисных наборов (BSSE – Basis Set Superposition Error) [45]. Расчеты BSSE выполнены в приближениях V3LYP/6-311++G(d,p)/Def2-TZVP, обеспечивающих хорошее согласие с экспериментальными данными и большую варибельность учета дисперсионных взаимодействий. В табл. 2 приведены результаты расчетов величин BSSE, полученных с использованием различных схем учета дисперсионных взаимодействий: CAM [46], D3BJ и их комбинации CAM + D3BJ. Вычисленная с применением данного подхода энергия комплексообразования практически совпадает с найденной без учета BSSE, а ошибки суперпозиции базисных наборов находятся в пределах 3 ккал/моль, за исключением расчета $[\text{Cu}(\text{Acac})(\text{Hfac})]_2$ в приближении V3LYP/6-311++G(d,p) с включением дисперсионных поправок, в котором погрешность доходит до 5 ккал/моль. Следовательно, результаты, полученные с помощью расчетов V3LYP, не содержат систематических ошибок, существенно влияющих на сформулированные выводы.

Таким образом, посредством систематического DFT-исследования димеров дикетонатов меди $[\text{Cu}(\text{Acac})_2]_2$ и $[\text{Cu}(\text{Acac})(\text{Hfac})]_2$ установлено, что использование дисперсионных поправок приводит к переоценке устойчивости этих слабосвязанных ассоциатов и сопровождается значительным искажением их геометрий. Предсказанные с учетом эмпирических поправок D3BJ энергии стабилизации димеров *бис*-ацетилацетонатов меди (20–23 ккал/моль) позволяют ожидать существования достаточно прочных биядерных структур, которые не зафиксированы ни в растворе, ни в кристаллическом состоянии [42–44]. Изучение димеров с применением приближений V3LYP, TPSSh, PBE0 и B2PLYP, учитывающего эффекты корреляции электронов, показало, что функционалы V3LYP и TPSSh в сочетании с Def2-TZVP дают наилучшее согласие с экспериментом, близкие результаты получены при использовании базиса 6-311++G(d,p). Согласно расчетам BSSE, величины ошибок, обусловленных суперпозицией базисных наборов, лежат в диапазоне 3–5 ккал/моль и не вносят существенных поправок в энергии стабилизации рассмотренных систем.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования

Таблица 1. Энергии стабилизации без учета ($E_{\text{стаб}}$) и с учетом энергии нулевых колебаний ($E_{\text{стаб}}^{\text{ZPE}}$) (все значения приведены в ккал/моль) димеров $[\text{Cu}(\text{Acac})_2]_2$ и $[\text{Cu}(\text{Acac})(\text{Hfac})]_2$, вычисленные с помощью метода DFT

Базисный набор	$[\text{Cu}(\text{Acac})_2]_2$		$[\text{Cu}(\text{Acac})(\text{Hfac})]_2$	
	$E_{\text{стаб}}$	$E_{\text{стаб}}^{\text{ZPE}}$	$E_{\text{стаб}}$	$E_{\text{стаб}}^{\text{ZPE}}$
B3LYP				
6-311++G(d,p)*	3.1	2.8	2.7	2.6
6-311++G(d,p) + D3BJ	23.3	22.2	22.2	21.1
Def2-TZVP	2.5	2.3	0.6	0.5
Def2-TZVP + D3BJ	23.1	22.0	19.5	18.7
TPSSh				
6-311++G(d,p)	4.0	3.9	3.8	3.6
6-311++G(d,p) + D3BJ	21.6	20.8	19.4	18.9
Def2-TZVP	3.3	3.1	0.9	0.8
Def2-TZVP + D3BJ	20.9	19.9	17.0	16.3
PBE0				
6-311++G(d,p)	7.2	7.1	7.0	6.8
6-311++G(d,p) + D3BJ	21.5	20.6	20.3	19.7
Def2-TZVP	6.4	6.1	4.2	4.0
Def2-TZVP + D3BJ	20.6	19.7	17.1	16.4
B2PLYP				
6-311++G(d,p)	11.3		12.6	
6-311++G(d,p) + D3BJ	23.4		23.8	
Def2-TZVP	9.6		8.3	
Def2-TZVP + D3BJ	21.5		19.3	

* Результаты расчетов в приближении B3LYP/6-311++G(d,p) заимствованы из [21].

Таблица 2. Энергии комплексообразования с учетом коррекции BSSE ($E_{\text{обп}}^{\text{BSSE}}$) и ошибки базисных наборов (BSSE) (все значения приведены в ккал/моль) димеров $[\text{Cu}(\text{Acac})_2]_2$ и $[\text{Cu}(\text{Acac})(\text{Hfac})]_2$, вычисленные при помощи метода DFT с использованием функционала B3LYP

Базисный набор	$E_{\text{обп}}^{\text{BSSE}}$	BSSE
$[\text{Cu}(\text{Acac})_2]_2$		
*6-311++G(d,p)	1.8	1.8
6-311++G(d,p) CAM-B3LYP	5.5	2.3
6-311++G(d,p) + D3BJ	22.4	2.7
6-311++G(d,p) CAM-B3LYP + D3BJ	20.4	2.7
Def2-TZVP	1.5	1.6
Def2-TZVP CAM-B3LYP	5.4	1.5
Def2-TZVP + D3BJ	22.4	2.5
Def2-TZVP CAM-B3LYP + D3BJ	16.5	2.2
$[\text{Cu}(\text{Acac})(\text{Hfac})]_2$		
6-311++G(d,p)	2.2	2.4
6-311++G(d,p) CAM-B3LYP	8.9	4.3
6-311++G(d,p) + D3BJ	21.3	4.8
6-311++G(d,p) CAM-B3LYP + D3BJ	21.1	4.9
Def2-TZVP	1.9	1.7
Def2-TZVP CAM-B3LYP	7.5	2.4
Def2-TZVP + D3BJ	21.1	2.7
Def2-TZVP CAM-B3LYP + D3BJ	20.2	2.7

* Результаты расчетов в базисе 6-311++G(d,p) заимствованы из [21].

Российской Федерации (государственное задание в сфере научной деятельности, проект № 0852-2020-0031).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Claisen L., Ehrhardt E.F. // Chem. Ber. 1889. V. 22. № 1. P. 1009.
2. New Pathways for Organic Synthesis – Practical Applications of Transition Metals / Eds. Colquhoun H.M., Holton J., Thompson D.J., Twigg M.V. N.Y.: Plenum, 1984. 454 p.
3. Wentzel B.B., Gosling P.A., Feiters M.C., Nolte R.J.M. // Dalton. Trans. 1998. № 13. P. 2241.
4. Baisch U., Poli R. // Polyhedron. 2008. V. 27. № 9–10. P. 2175.
5. Condorelli G.G., Malandrino G., Fragalà I.L. // Coord. Chem. Rev. 2007. V. 251. № 13–14. P. 1931.
6. Lieberman C.M., Filatov A.S., Wei Z. et al. // Chem. Sci. 2015. V. 6. № 5. P. 2835.
7. Aromí G., Gamez P., Reedijk J. // Coord. Chem. Rev. 2008. V. 252. № 8–9. P. 964.
8. Vigato P.A., Peruzzo V., Tamburini S. // Coord. Chem. Rev. 2009. V. 253. № 7–8. P. 1099.
9. Старикова А.А., Стариков А.Г., Минкин В.И. // Коорд. химия. 2015. Т. 41. № 8. С. 451 (Starikova A.A., Starikov A.G., Minkin V.I. // Russ. J. Coord. Chem. 2015. V. 41. № 8. P. 487).
<https://doi.org/10.1134/S1070328415080060>
10. Gavrikov A.V., Koroteev P.S., Dobrokhotova Zh.V. et al. // Polyhedron. 2015. V. 102. P. 48.
11. Gavrikov A.V., Efimov N.N., Dobrokhotova Zh.V. et al. // Dalton Trans. 2017. V. 46. № 35. P. 11806.
12. Gavrikov A.V., Efimov N.N., Ilyukhin A.B. et al. // Dalton Trans. 2018. V. 47. № 17. P. 6199.
13. Илюхин А.Б., Гавриков А.В., Доброхотова Ж.В., Новоторцев В.М. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 9. P. 1161 (Ilyukhin A.B., Gavrikov A.V., Dobrokhotova Zh.V., Novotortsev V.M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 9. P. 1186).
<https://doi.org/10.1134/S003602361809005X>
14. Pali A.V., Korchagin D.V., Yureva E.A. et al. // Inorg. Chem. 2016. V. 55. № 19. P. 9696.
15. Korchagin D.V., Pali A.V., Yureva E.A. et al. // Dalton Trans. 2017. V. 46. № 23. P. 7540.
16. Domanov O., Weschke E., Saito T. et al. // Nanoscale. 2019. V. 11. № 22. P. 10615.
17. Fedin M.V., Veber S.L., Bagryanskaya E.G., Ovcharenko V.I. // Coord. Chem. Rev. 2015. V. 289–290. P. 341.
18. Tumanov S.V., Veber S.L., Tolstikov S.E. et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 19. P. 11729.
19. Tumanov S.V., Veber S.L., Tolstikov S.E. et al. // Dalton Trans. 2020. V. 49. № 18. P. 5851.
20. Minkin V.I., Starikov A.G., Starikova A.A. // Pure Appl. Chem. 2018. V. 90. № 5. P. 811.
21. Starikov A.G., Ivanov D.G., Starikova A.A., Minkin V.I. // Chem. Pap. 2018. V. 72. № 4. P. 829.
22. Байдина И.А., Стабников П.А., Изуменов И.К., Борисов С.В. // Коорд. химия. 1984. Т. 10. № 12. С. 1699.
23. Le Brun P.C., Lyon W.D., Kuska H.A. // Inorg. Chem. 1986. V. 25. № 17. P. 3106.
24. Байдина И.А., Громилов С.А. // Журн. структур. химии. 1991. Т. 32. № 3. С. 96 (Baidina I.A., Gromilov S.A. // J. Struct. Chem. 1991. V. 32. № 3. P. 395).
25. Hujo W., Grimme S. // J. Chem. Theory Comput. 2013. V. 9. № 1. P. 308.
26. Risthaus T., Grimme S. // J. Chem. Theory Comput. 2013. V. 9. № 3. P. 1580.
27. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. // J. Comput. Chem. 2011. V. 32. № 7. P. 1456.
28. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 16. Revision C. 01. Wallingford: Gaussian, 2016.
29. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. № 7. P. 5648.
30. Tao J.M., Perdew J.P., Staroverov V.N., Scuseria G.E. // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 91. № 14. P. 146401.
31. Adamo C., Barone V. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 13. P. 6158.
32. Grimme S. // J. Chem. Phys. 2006. V. 124. № 3. P. 034108.
33. Weymuth T., Couzijn E.P.A., Chen P., Reiher M. // J. Chem. Theory Comput. 2014. V. 10. № 8. P. 3092.
34. Spin States in Biochemistry and Inorganic Chemistry: Influence on Structure and Reactivity / Eds. Swart M., Costas M. Chichester: John Wiley & Sons, 2016. 464 p.
35. Kepp K.P. // Inorg. Chem. 2016. V. 55. № 6. P. 2717.
36. Husch T., Freitag L., Reiher M. // J. Chem. Theory Comput. 2018. V. 14. № 5. P. 2456.
37. Ershova I.V., Smolyaninov I.V., Bogomyakov A.S. et al. // Dalton Trans. 2019. V. 48. № 28. P. 10723.
38. Tezgerevska T., Rousset E., Gable R.W. et al. // Dalton Trans. 2019. V. 48. № 31. P. 11674.
39. Старикова А.А., Чегерев М.Г., Стариков А.Г. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 3. С. 172 (Starikova A.A., Chegerev M.G., Starikov A.G. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 3. P. 193).
<https://doi.org/10.1134/S1070328420030070>
40. Gransbury G.K., Livesay B.N., Janetzki J.T. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2020. V. 142. № 24. P. 10692.
41. Chemcraft. Version 1.8. 2014. <http://www.chemcraft-prog.com>.
42. Старикова З.А., Шугам Е.А. // Журн. структур. химии. 1969. Т. 10. № 2. С. 290 (Starikova Z.A., Shugam E.A. // J. Struct. Chem. 1969. V. 10. № 2. P. 267).
43. Vreshch V.D., Yang J.-H., Zhang H. et al. // Inorg. Chem. 2010. V. 49. № 18. P. 8430.
44. Rooydell R., Wang R.-C., Brahma S. et al. // Dalton Trans. 2015. V. 44. № 17. P. 7982.
45. van Duijneveldt F.B., van Duijneveldt-van de Rijdt J.G.C.M., van Lenthe J.H. // Chem. Rev. 1994. V. 94. № 7. P. 1873.
46. Yanai T., Tew D., Handy N. // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 393. № 1–3. P. 51.