

УДК 547.1'13:537.56

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕКТРОВ МАСС-СЕЛЕКТИВНОЙ ПОРОГОВОЙ ФОТОИОНИЗАЦИИ ФЕРРОЦЕНА И КОБАЛЬТОЦЕНА

© 2020 г. С. Ю. Кетков^а, * Е. А. Рычагова^а, Г. Ю. Жигулин^а, Ш. Ю. Цзэн^б, В. Б. Цзэн^б

^аИнститут металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской Академии наук, Нижний Новгород, 603950 Россия

^бInstitute of Atomic and Molecular Sciences, Academia Sinica, Taipei, 10617 Taiwan

*E-mail: sketkov@iomc.ras.ru

Поступила в редакцию 05.07.2020 г.

После доработки 05.07.2020 г.

Принята к публикации 06.07.2020 г.

В рамках теории функционала плотности проведено моделирование вибронной структуры в спектрах масс-селективной пороговой ионизации ферроцена и кобальтоцена. На примере $(C_5H_5)_2Co$ показано, что предложенные уровни расчета позволяют воспроизвести положение и относительные интенсивности в экспериментальном спектре высокого разрешения. Это дает возможность прецизионного прогнозирования изменений молекулярной структуры и колебательных частот при ионизации металлоценов в газовой фазе.

Ключевые слова: металлоцены, ферроцен, кобальтоцен, масс-селективная ионизация, метод функционала плотности, моделирование вибронной структуры спектров

DOI: 10.31857/S0023119320060078

ВВЕДЕНИЕ

За десятилетия, которые прошли с открытия сэндвичевой структуры ферроцена $(Cp)_2Fe$ ($Cp = \eta^5-C_5H_5$) [1, 2] металлоцены превратились в один из важнейших классов металлоорганических соединений. Существенно возросший в последние годы интерес к этим металлокомплексам обусловлен их уникальными свойствами, открывающими перспективы использования в таких актуальных областях как медицинская химия [3], молекулярная электроника [4], катализ [5]. Многие из этих свойств связаны со способностью металлоценов образовывать стабильные или, наоборот, реакционноспособные ионы [3–6]. Поэтому особенно важным становится детальное изучение изменений молекулярного и электронного строения сэндвичевых систем, сопровождающих процессы отрыва электрона.

Прорыв в экспериментальных исследованиях ионизации многоатомных молекул, наблюдающийся в последние годы, связан, в частности, с развитием методов пороговой ионизации, использующих лазерное возбуждение [7]. В методах фотоэлектронной спектроскопии нулевой кинетической энергии электронов (zero electron kinetic energy, ZEKE) и масс-селективной пороговой ионизации (mass-analyzed threshold ioniza-

tion, MATI) молекулы под действием лазерных импульсов переходят на высокие ридберговские уровни, лежащие вблизи соответствующих электронно-колебательных состояний катионов, и затем ионизируются электрическим импульсом. Спектры, полученные при регистрации образующихся электронов (ZEKE) или молекулярных ионов (MATI), позволяют определить наиболее точные на сегодняшний день значения потенциалов ионизации (ПИ) многих нейтральных молекул и колебательных частот свободных катионов.

Применение методов пороговой спектроскопии к исследованию сэндвичевых комплексов представляет собой сложную экспериментальную задачу из-за низкой летучести соединений, их легкого окисления в присутствии воздуха и влаги, а также сверхкоротких времен жизни промежуточных электронно-возбужденных состояний, не позволяющих эффективно использовать многофотонные схемы возбуждения. Тем не менее, удалось получить однофотонные ZEKE/MATI спектры ряда бис-ареновых комплексов, имеющие четко выраженную колебательную структуру [8–14]. Оказалось, что положение и относительные интенсивности вибронных компонент в этих спектрах хорошо описываются на основе расчетов колебательных частот и факторов Франка–Кондона в рамках теории функционала плотности (DFT) [8–10, 13, 14].

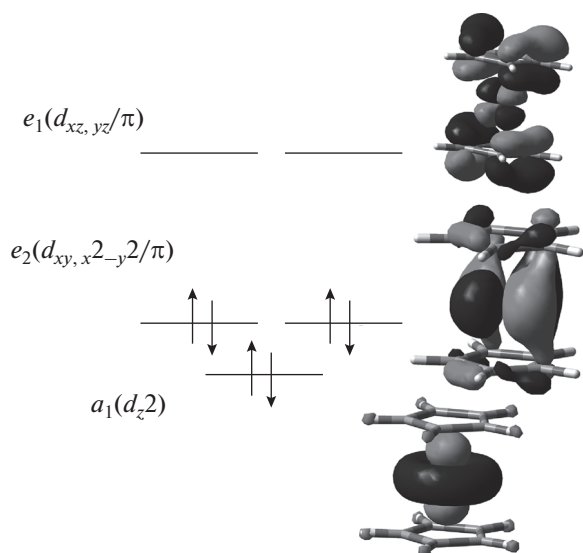


Рис. 1. Граничные орбитали изоэлектронных металлоенов $(Cr)_2Co^+$ и $(Cr)_2Fe$. Исоповерхности соответствуют значению волновой функции 0.03.

Поскольку вибронная структура фотоионизационных спектров определяется структурными изменениями молекул при отрыве электрона, экспериментальные ZEKE/MATI данные и результаты DFT дополняют друг друга при анализе процессов ионизации бис-ареновых комплексов. Пороговая спектроскопия высокого разрешения служит прецизионным инструментом для проверки качества DFT-моделей, предсказывающих геометрию и частоты нормальных колебаний свободных молекул. В свою очередь, DFT-расчеты позволяют прогнозировать структуру ZEKE/MATI спектров для комплексов, экспериментальное исследование которых представляет существенные сложности.

К таким комплексам относятся металлоены. Их ПИ, как правило, превышают 6 эВ [15]. Поэтому ионизация этих соединений в однофотонном эксперименте требует использования мощных источников монохроматического излучения в вакуумном УФ диапазоне, что недоступно большинству исследовательских групп, занимающихся ZEKE/MATI спектроскопией. Исключением является кобальтоцен с более низким ПИ, для которого был получен МАТИ спектр, имеющий богатую вибронную структуру [16]. Этот спектр дает уникальную возможность верификации DFT расчетов для нейтральных металлоенов и их ионов. Найдя оптимальное сочетание функционала и базисного набора, можно с высокой надежностью определить характер структурных изменений при ионизации других металлоенов и рассчитать параметры неизвестных еще спектров пороговой ионизации. В первую очередь, конечно же, интересен спектр главного представителя данного класса – ферроцена. В настоящей работе было проведено

DFT-моделирование МАТИ спектров $(Cr)_2Co$ и $(Cr)_2Fe$.

РАСЧЕТНЫЕ МЕТОДЫ

В расчетах использовались гибридный (B3PW91 [17, 18]) и “чистый” (BPW91 [19, 20]) функционалы в сочетании с трехкратно расщепленными (triple- ζ) базисными наборами TZVP [21] и 6-311++G(d,p) [22, 23]. Уровень B3PW91/6-311++G(d,p) хорошо зарекомендовал себя при моделировании МАТИ спектров бис-ареновых комплексов [14, 24], а сочетание BPW91/TZVP ранее было с успехом использовано в МАТИ исследовании кобальтоцена [16], ограниченном рассмотрением только интенсивностей компонент, отвечающих полностью симметричному валентному колебанию металл–кольцо. Для расчетов использовался программный пакет Gaussian 09 [25]. Проводилась полная оптимизация нейтральных молекул и ионов металлоенов в основном электронном состоянии с последующим вычислением частот нормальных колебаний. Затем выполнялся расчет факторов Франка–Кондона и строились модельные МАТИ спектры. При моделировании исключались низкочастотные крутильные колебания лигандов и ян-теллеровские компоненты с мнимыми частотами. Для ферроцена были также проведены расчет иона в возбужденном состоянии, соответствующем отрыву электрона с несвязывающей орбитали $a_1(d_z^2)$, и моделирование структуры соответствующего перехода МАТИ спектре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характер верхних занятых молекулярных орбиталей (МО) исследуемых металлоенов хорошо известен (рис. 1). Кобальтоцен представляет собой “19-электронный” комплекс с электронной конфигурацией $...[e_2(d_{xy, x^2-y^2}/\pi)]^4[a_1(d_z^2)]^2[e_1(d_{xz, yz}/\pi)]^1$ (для обозначения симметрии МО, электронных состояний и колебаний здесь и далее использованы неприводимые представления точечной группы D_5). Неспаренный электрон находится на вырожденной МО, поэтому основное электронное состояние молекулы 2E_1 также вырождено. Из-за эффекта Яна–Теллера минимум на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) смещен вдоль нормальных координат, отвечающих колебаниям e_2 -симметрии [16, 26].

Отрыв электрона с разрыхляющей МО e_1 приводит к образованию симметричного (D_{5h}) “18-электронного” иона с закрытой оболочкой 1A_1 . При этом расстояние между металлом и лигандами сокращается (табл. 1). Как следствие этого, МАТИ спектр $(Cr)_2Co$ [16] содержит протяженную прогрессию по симметричному валент-

Таблица 1. Расстояния металл–центр кольца $r(\text{M-Cp})$ и частоты отдельных нормальных колебаний ν в нейтральных и ионных формах кобальтоцена и ферроцена, рассчитанные с функционалами BPW91/B3PW91. В скобках приведены типы электронных состояний

Параметр	$(\text{Cr})_2\text{Co} (^2E_1)$	$(\text{Cr})_2\text{Co}^+ (^1A_1)$	$(\text{Cr})_2\text{Fe} (^1A_1)$	$(\text{Cr})_2\text{Fe}^+ (^2E_2)$	$(\text{Cr})_2\text{Fe}^+ (^2A_1)$
$r(\text{M-Cp}), \text{Å}$	1.735/1.737	1.659/1.644	1.654/1.651	1.730/1.716	–/1.676
$\nu_2, \text{см}^{-1}$	775/810	843/877 ^a	811/840	842/842	–/857 ^b
$\nu_4, \text{см}^{-1}$	267/266	303/315 ^{a, c}	304/306	287/286 ^b	–/307 ^b
$\nu_{16}, \text{см}^{-1}$	375/395	355/376	366/381	340/357 ^b	–/363
$\nu_{22}, \text{см}^{-1}$	141/143	162/169 ^c	164/170	140/154 ^b	–/115 ^b
$\nu_{28}, \text{см}^{-1}$	574/613	560/605 ^{a, c}	572/611	577/610 ^b	–/307

^a – Колебание проявляется в расчетном МАТI спектре $(\text{Cr})_2\text{Co}$. ^b – Колебание проявляется в расчетном МАТI спектре $(\text{Cr})_2\text{Fe}$. ^c – Колебание проявляется в экспериментальном МАТI спектре $(\text{Cr})_2\text{Co}$ [16].

ному a_1 -колебанию металл-кольцо ν_4 (в работе используется общепринятая нумерация колебаний металлоценов [27]). Кроме этого, наблюдаются вибронные компоненты, связанные с возбуждением внеплоскостного деформационного e_2 -колебания ν_{28} , имеющего наибольшую ян-теллеровскую активность в нейтральной молекуле [26]. Формы нормальных колебаний иона $(\text{Cr})_2\text{Co}^+$ приведены на рис. 2. В спектре также присутствуют компоненты, соответствующие скелетным модам ν_{22} e_1 -типа [16]. При понижении симметрии нейтральной молекулы из-за смещения минимума ППЭ e_1 -колебания расщепляются на две компоненты, одна из которых становится полносимметричной, и соответствующие вибронные переходы в МАТI спектре разрешены правилами отбора. Их появление указывает на псевдоэффект Яна–Теллера [16]. Значения адиабатического ПИ кобальтоцена, рассчитанные на уровнях BPW91/TZVP и B3PW91/6-311++G(d,p), составляю 5.256 и 5.557 эВ соответственно. Экспериментальный ПИ, найденный с высокой точностью из МАТI спектра, равен 5.3275 эВ [16]. Таким образом, вычисления с “чистым” функционалом несколько занижают (на 1.4%), а с гибридным – завышают (на 4.3%) ПИ. Тем не менее, DFT расчеты, как оказалось, способны адекватно воспроизвести относительные положения и интенсивности вибронных компонент a_1 - и e_2 -типов в МАТI спектре $(\text{Cr})_2\text{Co}$.

Частоты колебаний катиона $(\text{Cr})_2\text{Co}^+$ ν_2, ν_4, ν_{22} и ν_{28} , вычисленные на уровнях BPW91/TZVP и B3PW91/6-311++G(d,p) (табл. 1), хорошо согласуются с частотами, найденными из МАТI эксперимента [16] (851, 309, 158, 589 см^{-1} соответственно). Сопоставление расчетных и экспериментальных параметров МАТI спектра кобальтоцена (рис. 3) показывает, что моделирование с использованием “чистого” функционала BPW91 (рис. 3а) лучше воспроизводит распределение интенсив-

ности в прогрессии по колебанию металл-кольцо ν_4 . При этом относительные интенсивности e_2 -компонент оказываются несколько завышенными, что указывает на преувеличенное расчетом ян-теллеровское искажение нейтральной молекулы. Кроме этого, в теоретическом спектре присутствуют достаточно сильные пики, отвечающие возбуждению симметричного зонтичного колебания $\text{CH} \nu_2(a_1)$. Эти компоненты в эксперименте проявляются в виде слабых полос, перекрывающихся с более сильными сигналами других колебаний.

Применение гибридного функционала B3PW91 в сочетании с базисом, включающим диффузные функции (рис. 3б) дает более близкие к эксперименту отношения интенсивностей $\nu_4(a_1)$ - и $\nu_{28}(e_2)$ -компонент и слабым $\nu_2(a_1)$ -полосам. При этом увеличенная протяженность прогрессии по ν_4 свидетельствует о завышенной теоретической оценке изменения расстояния металл-кольцо при ионизации. Тем не менее, в целом, оба функционала, используемых в данной работе, позволяют воспроизвести общий вид экспериментального МАТI спектра кобальтоцена, включая вибронные компоненты, отвечающие не только полносимметричным, но и e_2 -колебаниям иона. Низкочастотное деформационное e_1 -колебание металл-кольцо ν_{22} проявляется в виде очень слабых пиков в модели B3PW91/6-311++G(d,p), указывая на заниженную DFT-оценку искажения вдоль соответствующей нормальной координаты $(\text{Cr})_2\text{Co}$.

Сопоставление геометрических параметров нейтральной молекулы и иона кобальтоцена, рассчитанных на уровне BPW91/TZVP и B3PW91/6-311++G(d,p) (табл. 1) показывает, что разная протяженность прогрессии по ν_4 в расчетных спектрах (рис. 3) связана с очень небольшими различиями в изменениях равновесных расстояний металл-лиганд при ионизации. Эти расстояния уменьшаются на 0.076 и 0.093 Å при описании отрыва электрона от $(\text{Cr})_2\text{Co}$ функцио-

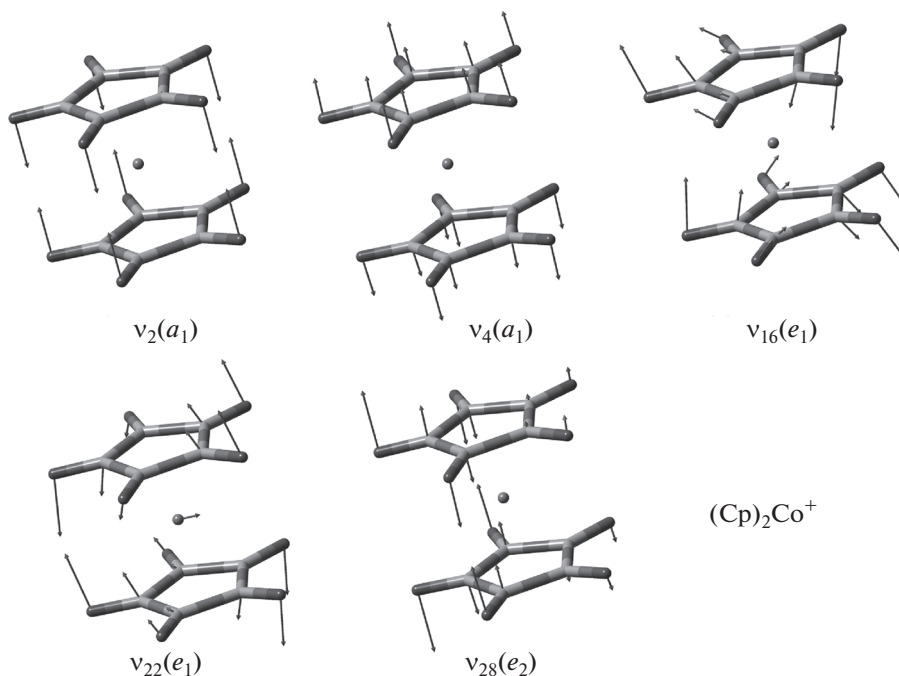


Рис. 2. Формы нормальных колебаний иона $(\text{Cp})_2\text{Co}^+$, рассчитанные на уровне ВЗРВ91/6-311++G(d,p).

налами ВРВ91 и ВЗРВ91 соответственно. Таким образом, расчеты вибронной структуры МАТИ спектров в рамках DFT служат чрезвычайно чувствительным инструментом для исследования структурных изменений сэндвичевых молекул при ионизации.

В отличие от кобальтоцена, где электрон отрывается с разрыхляющей МО e_1 (рис. 1), при образовании иона $(\text{Cp})_2\text{Fe}^+$ в основном электронном состоянии ионизируется слабосвязывающая МО e_2 ферроцена. Кроме того, если для $(\text{Cp})_2\text{Co}$ вырождено основное электронное состояние нейтральной молекулы, а состояние иона полносимметрично (1A_1), то в случае ферроцена, наоборот, нейтральная молекула находится в состоянии 1A_1 , тогда как ион — в вырожденном состоянии 2E_2 . Поэтому молекула нейтрального $(\text{Cp})_2\text{Fe}$ имеет высокую симметрию (D_{5h}), а геометрия иона искажается из-за эффекта и псевдоэффекта Яна–Теллера.

Адиабатические ВРВ91/TZVP и ВЗРВ91/6-311++G(d,p) ПИ ферроцена равны, соответственно, 6.650 и 6.983 эВ. Высокоточные экспериментальные данные для $(\text{Cp})_2\text{Fe}$ отсутствуют. ПИ, определенные различными методами, варьируются от 6.61 [28] до 6.99 [29] эВ. В соответствии с природой ионизирующей МО, при отрыве e_2 -электрона от $(\text{Cp})_2\text{Fe}$ происходит заметное удлинение расстояний металл–лиганд (табл. 1). Это приводит к появлению протяженной прогрессии по колебанию v_4 в расчетных МАТИ спектрах (рис. 4а, б). В отличие от ионизации $(\text{Cp})_2\text{Co}$, в

случае ферроцена более заметное изменение геометрии (табл. 1) и большой сдвиг максимума интенсивности вибронных компонент МАТИ относительно 0_0^0 -перехода (рис. 4) предсказывается на уровне ВРВ91/TZVP. Кроме интенсивных пиков основной прогрессии, в расчетных МАТИ спектрах присутствуют слабые полосы, соответствующие возбуждению колебаний v_{16} , v_{22} и v_{28} иона $(\text{Cp})_2\text{Fe}^+$. Замена Co на Fe в молекуле металлоцена приводит к тому, что в модельных МАТИ спектрах компоненты, связанные с возбуждением e_1 -колебаний v_{16} и v_{22} становятся более интенсивными, чем e_2 -компоненты (рис. 3, 4). Это результат более значительных смещений ППЭ иона $(\text{Cp})_2\text{Fe}^+$ вдоль соответствующих нормальных координат, которые можно связать с формой МО e_2 (рис. 1), имеющей максимум в плоскости, параллельной кольцам и проходящей через атом металла. В отличие от этого, для МО e_1 кобальтоцена данная плоскость является узловой (рис. 1). Колебания типа e_1 неактивны в эффекте Яна–Теллера первого порядка, но могут проявляться из-за псевдоэффекта Яна–Теллера [30]. Соответствующие компоненты хорошо видны в экспериментальном МАТИ спектре кобальтоцена [16].

Зонтичные СН колебания v_2 (рис. 2), имеющие заметную интенсивность в расчетных спектрах $(\text{Cp})_2\text{Co}$ (рис. 3а, 3б), в случае ферроцена не проявляются из-за перекрытия с более интенсивными компонентами, соответствующими основной прогрессии (рис. 4а, 4б). Слабый v_2 -пик

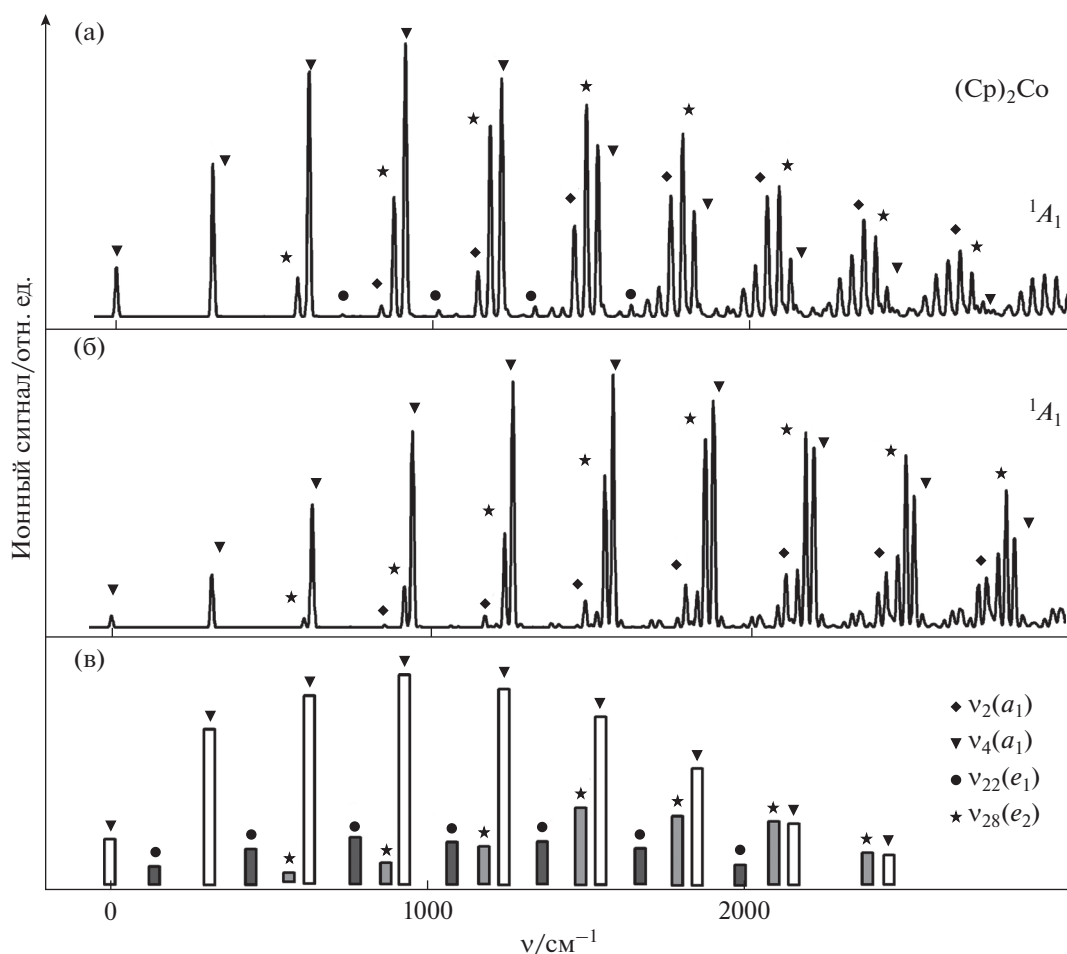


Рис. 3. Модели МАТИ спектра кобальтоцена, полученные на уровне DFT BPW91/TZVP (а) и B3PW91/6-311++G(d,p) (б). Экспериментальные положения и относительные интенсивности МАТИ пиков [16] приведены для сравнения (в). Обозначены компоненты, соответствующие различным нормальным колебаниям катиона $(\text{Cp})_2\text{Co}^+$ в основном электронном состоянии 1A_1 .

можно видеть в расчетном спектре $(\text{Cp})_2\text{Fe}$, соответствующем отрыву a_1 -электрона (рис. 4в). В этом случае ионизируется несвязывающая d_z^2 орбиталь металла, и в расчетном МАТИ спектре присутствует короткая прогрессия по колебанию ν_4 с наиболее интенсивным пиком, отвечающим 0_0^0 -переходу. Аналогичную структуру имеют расчетный и экспериментальный МАТИ спектры изоэлектронного бис(бензол)хрома [31], где также ионизируется a_1 -орбиталь. Похожее распределение интенсивностей в прогрессии по ν_4 было найдено для ридберговского перехода $a_1 \rightarrow R4r_{x,y}$ в спектре резонансной многофотонной ионизации (REMPI) ферроцена [32, 33]. В последнем случае сходство обусловлено тем, что ППЭ ридберговского и ионного состояния близки по форме.

Удаление электрона с МО a_1 ферроцена дает катион в полностью симметричном состоянии 2A_1 . Поэто-

му в соответствующем расчетном МАТИ спектре (рис. 4в) нет компонент, соответствующих однократно возбуждению колебаний e_1 - и e_2 -типа. Тем не менее, в нем есть слабый пик, отвечающий двукратно возбуждению e_1 -моды ν_{16} . Результирующее вибронное состояние содержит полностью симметричную компоненту, что делает такой переход разрешенным правилами отбора. Малоинтенсивные вибронные компоненты, отвечающие аналогичному колебанию в молекуле $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$, присутствуют в экспериментальном и расчетном МАТИ спектрах [31].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В целом, данное исследование показало, что DFT моделирование МАТИ сигналов кобальтоцена и ферроцена позволяет получить вполне реалистичную вибронную структуру спектров. Это подтверждается сопоставлением с экспериментальными

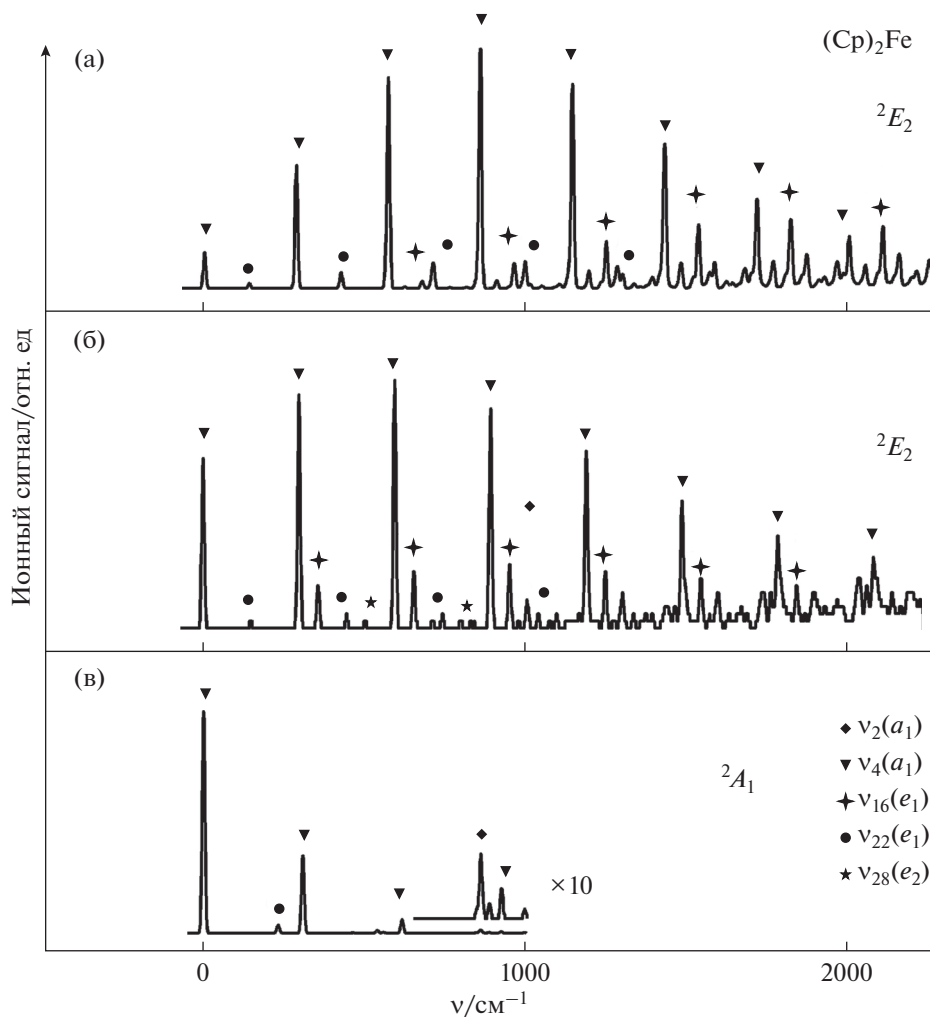


Рис. 4. Модели МАТИ спектра ферроцена, полученные на уровне DFT BPW91/TZVP (а) и B3PW91/6-311++G(d,p) (б) для катиона в основном электронном состоянии 2E_2 . Для сравнения приведена модель B3PW91/6-311++G(d,p) для МАТИ спектра $(\text{Cp})_2\text{Fe}$, соответствующего отрыву электрона с МО a_1 и образованию катиона $(\text{Cp})_2\text{Fe}^+$ в электронно-возбужденном состоянии 2A_1 . Обозначены компоненты, соответствующие возбуждению нормальных колебаний иона $(\text{Cp})_2\text{Fe}^+$.

ми данными для $(\text{Cp})_2\text{Co}$, опубликованными ранее [16]. Такой результат трудно было предсказать заранее, учитывая участие вырожденных электронных состояний в процессе ионизации. Полученные модельные спектры ферроцена (рис. 4) будут крайне полезны при будущих экспериментальных исследованиях этого соединения методами пороговой ионизационной спектроскопии.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено в рамках совместного проекта РФФИ-MOST (19-53-52001, 108-2923-M-001-004). В расчетах использовано оборудование центра коллективного пользования “Аналитический центр ИМХ РАН” при поддержке ФЦП “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-

2020 годы” (уникальный идентификатор проекта RFMEFI62120X0040).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wilkinson G., Rosenblum M., Whiting M.C., Woodward R.B. // *J. Am. Chem. Soc.* 1952. V. 74. P. 2125.
2. Fischer E.O., Pfab W. // *Z. Naturforsch.* 1952. V. 7. P. 377.
3. Albada B., Metzler-Nolte N. // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. P. 11797.
4. Plachida P., Evans D.R., Solanki R. / In: *Nanoelectronic Device Applications Handbook*. Eds. J.E. Morris, K. Iniewski. Boca Raton: CRC Press. 2013. P. 409.
5. Bochman M. // *Organometallics and Catalysis: An Introduction*. Oxford: Oxford University Press. 2015. 432 p.
6. *Comprehensive Organometallic Chemistry II: a Review of the Literature 1982–1994*. Eds. E.W. Abel,

- F.G.A. Stone, G. Wilkinson. Oxford, N.Y.: Pergamon. 1995. V. 5–9.
7. *Schlag E.W.* // ZEKKE Spectroscopy. Cambridge: Cambridge University Press. 1998.
 8. *Choi K.-W., Kim S.K., Ahn D.-S., Lee S.* // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. P. 11292.
 9. *Sohnlein B.R., Yang D.-S.* // J. Chem. Phys. 2006. V. 124. P. 134305/1.
 10. *Yang D.-S.* // J. Phys. Chem. Lett. 2011. V. 2. P. 25.
 11. *Ketkov S.Y., Selzle H.L., Cloke F.G.N.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. V. 46. P. 7072.
 12. *Ketkov S.Y., Selzle H.L., Cloke F.G.N., Markin G.V., Schevelev Y.A., Domrachev G.A., Schlag E.W.* // J. Phys. Chem. A. 2010. V. 114. P. 11298.
 13. *Ketkov S.Y., Markin G.V., Tzeng S.Y., Tzeng W.B.* // Chem. Eur. J. 2016. V. 22. P. 4690.
 14. *Ketkov S.Y., Tzeng S.-Y., Wu P.-Y., Markin G.V., Tzeng W.-B.* // Chem. Eur. J. 2017. V. 23. P. 13669.
 15. *Green J.C.* // Structure and Bonding. 1981. V. 43. P. 37.
 16. *Ketkov S.Y., Selzle H.L.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2012. V. 51. P. 11527; *Ketkov S.Y., Selzle H.L.* // Angew. Chem. 2012. V. 124. P. 11695.
 17. *Becke A.D.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 98. P. 5648.
 18. *Perdew P., Burke K., Wang Y.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 16533.
 19. *Becke A.D.* // Phys. Rev. A. 1988. V. 38. P. 3098.
 20. *Perdew J.P., Chevary J.A., Vosko S.H., Jackson K.A., Pederson M.R., Singh D.J., Fiolhais C.* // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. P. 6671.
 21. *Schaefer A., Huber C., Ahlrichs R.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. P. 5829.
 22. *Krishnan R., Binkley J.S., Seeger R., Pople J.A.* // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 650.
 23. *Clark T., Chandrasekhar J., Spitznagel G.W., Schleyer P. v. R.* // J. Comp. Chem. 1983. V. 4. P. 294.
 24. *Ketkov S.* // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 569.
 25. *Frisch M.J. et al.* GAUSSIAN 09 (Revision B.01), Gaussian Inc., Wallingford CT. 2010.
 26. *Zlatař M., Schläpfer C.-W., Fowe E.P., Daul C.* // Pure Appl. Chem. 2009. V. 81. P. 1397.
 27. *Lippincott E.R., Nelson R.D.* // Spectrochimica Acta. 1958. V. 10. P. 307.
 28. *Barfuss S., Emrich R.-H., Hirschwald W., Dowben P.A., Boag N.M.* // J. Org. Chem. 1990. V. 391. P. 209.
 29. *Foffani A., Pignataro S., Distefano G., Innorta G.* // J. Organometal. Chem. 1967. V. 7. P. 473.
 30. *Bersuker I.B.* Jahn – Teller Effect. Cambridge: Cambridge University Press. 2006.
 31. *Choi K.-W., Choi S., Baek S.J., Kim S.K.* // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. P. 034308.
 32. *Ketkov S.Y., Selzle H.L., Schlag E.W.* // Mol. Phys. 2004. V. 102. P. 1749.
 33. *Ketkov S.Yu., Selzle H.L., Schlag E.W., Domrachev G.A.* // J. Phys. Chem. A. 2003. V. 107. P. 4041.s