

# УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 6

ИЮНЬ — 1987

TOM LVI

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ  
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.49; 539.194,196

## ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА СУПЕРГАЛОГЕНОВ И СУПЕРЩЕЛОЧЕЙ

Гуцев Г. Л., Болдырев А. И.

Рассмотрены молекулярные системы с аномальными значениями первых потенциалов ионизации или сродства к электрону. На основании результатов расчетов ДВ-Х<sub>α</sub>-методом удалось связать величины сродства к электрону и первого потенциала ионизации с особенностями электронной структуры этих соединений. Проведенный анализ позволил выделить два больших класса химических соединений: с аномально высоким сродством к электрону (супергалогены) и аномально низкими первыми потенциалами ионизации (суперщелочи). Даны оценки максимального возможного сродства к электрону химических соединений и намечены пути поиска таких систем. Рассмотрены некоторые возможные проявления высокого сродства к электрону и малых первых потенциалов ионизации в физико-химических свойствах супергалогенов и суперщелочей.

Библиография — 133 ссылки.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	889
II. Сродство к электрону . . . . .	890
III. Электронная структура супергалогенов . . . . .	892
IV. Электронная структура суперщелочей . . . . .	905

### I. ВВЕДЕНИЕ

Молекулярные системы, обладающие экстремальными характеристиками, представляют особый интерес как с теоретической, так и с практической точек зрения. Теоретическое исследование таких систем способствует появлению новых фундаментальных представлений о физико-химических свойствах вещества, а использование этих систем в технологии и технике существенно расширяет диапазон конструкционных материалов.

Сродство к электрону (СЭ) и первый потенциал ионизации (ПИ) являются важнейшими характеристиками молекул, поэтому молекулы, обладающие максимальными значениями СЭ или минимальными значениями ПИ, представляют особый интерес для химии. Системы с большим СЭ играют важную роль в синтезе соединений новых классов. Например, синтез соединения Xe<sup>+</sup>[PtF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> [1, 2], с которого ведет свое начало химия благородных газов, был осуществлен с помощью гексафторида платины PtF<sub>6</sub>, обладающего высоким СЭ. В дальнейшем системы с большим СЭ использовались для синтеза множества новых соединений, таких как XeF<sup>+</sup>[RuF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, XeF<sub>5</sub><sup>+</sup>[RuF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> [3], Xe<sub>2</sub>F<sub>3</sub><sup>+</sup>[AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> [4], KrF<sup>+</sup>[SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> [5] и многих других [6—12], а также соединений, содержащих в качестве катионов кластеры непереходных элементов типа Te<sub>5</sub><sup>2+</sup>, Bi<sub>5</sub><sup>3+</sup>, S<sub>8</sub><sup>2+</sup> [13].

В последнее время системы с большим СЭ послужили основой для синтеза органических сверхпроводников [14—20], а также были использованы для модификации электронной структуры сопряженных полимеров (допирование полимеров) [21—25] и графита (интеркалирование

графита) [26]. Системы с малыми первыми ПИ также важны для получения новых соединений, и первые такие соли  $\text{Li}_3\text{O}^+[\text{NO}]^-$  и  $\text{Li}_3\text{O}^+[\text{NO}_2]^-$  уже синтезированы [27—29].

Аномальные значения СЭ и ПИ, по-видимому, связаны с особенностями электронной структуры и химических соединений, поэтому несомненный интерес представляет исследование электронной структуры молекулярных систем, обладающих аномально высокими значениями СЭ и аномально низкими величинами ПИ. Этой проблеме и посвящен настоящий обзор.

## II. СРОДСТВО К ЭЛЕКТРОНУ

Сродство к электрону молекулы или радикала определяется как понижение энергии системы при добавлении одного электрона. Для молекул можно выделить два вида СЭ: адиабатическое и вертикальное. Адиабатическое СЭ нейтральной молекулы представляет собой разность полных энергий нейтральной системы при ее равновесной геометрии ( $R_e$ ) и отрицательно заряженной системы также при равновесной геометрии ( $R_e^-$ ):

$$\text{СЭ}_{\text{ад}} = E(R_e) - E^-(R_e^-) \quad (1)$$

Вертикальное СЭ — это разность полных энергий нейтральной и заряженной систем при равновесной геометрии нейтральной системы ( $R_e$ ):

$$\text{СЭ}_{\text{верт}} = E(R_e) - E^-(R_e) \quad (2)$$

Кроме того, для отрицательно заряженной системы можно определить верхний потенциал ионизации (ПИ), который также может быть вертикальным и адиабатическим. Адиабатический ПИ отрицательного иона равен разности полных энергий нейтральной системы при ее равновесной геометрии и отрицательно заряженного иона при его равновесной геометрии:

$$\text{ПИ}_{\text{ад}} = -[E^-(R_e^-) - E(R_e)] \quad (3)$$

Как видно из (3), адиабатический ПИ отрицательного иона в точности совпадает с адиабатическим СЭ нейтральной молекулы. Вертикальный ПИ равен разности полных энергий заряженной системы и нейтральной системы при равновесной геометрии иона:

$$\text{ПИ}_{\text{верт}} = -[E^-(R_e^-) - E(R_e)] \quad (4)$$

Вертикальный ПИ отрицательного иона отличается от вертикального СЭ нейтральной системы. Разность между вертикальными и адиабатическими величинами СЭ и ПИ называют адиабатической поправкой.

$$\begin{aligned} \text{СЭ}_{\text{ад}} &= \text{СЭ}_{\text{верт}} + \Delta \text{СЭ}_{\text{ад}} \\ \text{ПИ}_{\text{ад}} &= \text{ПИ}_{\text{верт}} + \Delta \text{ПИ}_{\text{ад}} \end{aligned} \quad (5)$$

Графическая иллюстрация приведенных выше определений СЭ и ПИ представлена на рис. 1.

Следует подчеркнуть, что все три экспериментальные значения одновременно СЭ<sub>ад</sub>, СЭ<sub>верт</sub> и ПИ<sub>верт</sub> практически не известны ни для одной системы. Однако с точностью до адиабатических поправок они равны, поэтому следует более подробно остановиться на оценке величин этих поправок. В работе [30] на основе анализа экспериментальных фотоэлектронных спектров молекул SF<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, MoF<sub>6</sub>, WF<sub>6</sub>, UF<sub>6</sub> найдено, что  $\Delta \text{ПИ}_{\text{ад}}$  как правило невелика (обычно 0,1—0,2 эВ) и не превышает 0,5 эВ. Исследования экспериментальных фотоэлектронных спектров BrF<sub>5</sub> и IF<sub>5</sub> [31] также указывают на малую разницу между ПИ<sub>ад</sub> и ПИ<sub>верт</sub> (0,4—0,6 эВ).

Небольшие величины адиабатических поправок для этих молекул связаны с тем, что электрон удаляется с несвязывающих молекулярных орбиталей (МО). Примерно таких же значений  $\Delta \text{СЭ}_{\text{ад}}$  следует ожидать в тех случаях, когда дополнительный электрон занимает МО несвязыва-

ющего типа. Однако в тех случаях, когда электрон попадает на разрыхляющую МО, величина адиабатической поправки может составлять 1,5—3 эВ. Согласно результатам неэмпирических расчетов электронной структуры молекулы  $SF_6$  и аниона  $SF_6^-$ , учет геометрической релаксации по длинам связей молекулы  $SF_6$  ведет к увеличению СЭ на 2,5 эВ [32]. Из наших расчетов СЭ молекул  $PF_5$ ,  $AsF_5$  и  $SbF_5$  следует, что для них  $\Delta C_{ad} \approx 2,8$  эВ, причем отрицательный ион имеет квадратно-пирамидальную структуру, тогда как нейтральная молекула — тригонально-бипирамидальную.

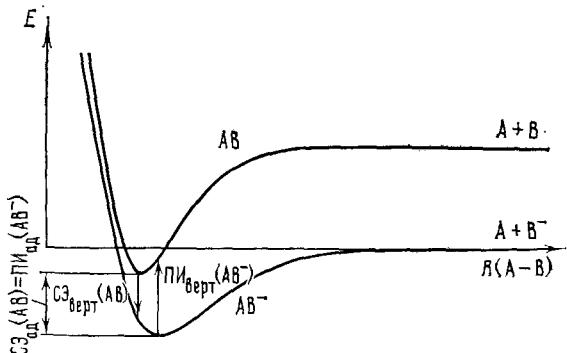


Рис. 1. Схема, иллюстрирующая определение адиабатического и, вертикального СЭ и ПИ на примере двухатомной молекулы  $AB$  ( $R$  — расстояние между атомами  $A$  и  $B$ )

Таким образом, в случае когда дополнительный электрон занимает несвязывающую МО, адиабатическая поправка невелика ( $\sim 0,5$  эВ). Если ограничиться погрешностью в 0,5 эВ (что можно делать в тех случаях, когда значение СЭ велико), то для определения СЭ достаточно знать хотя бы одну из величин  $C_{ad}$ ,  $C_{vert}$  или  $PI_{vert}$ . В таком приближении задача расчета СЭ существенно упрощается, поскольку можно заменить геометрию радикалов, которая часто неизвестна, геометрией отрицательных ионов с закрытыми оболочками, известной из кристаллографических данных соответствующих солей.

Итак, для систем обсуждаемого типа можно выделить два уровня изучения СЭ. Первый уровень — это грубая оценка СЭ, когда пренебрегают разницей значений  $C_{ad}$ ,  $C_{vert}$  и  $PI_{vert}$ . На этом уровне погрешности в оценке СЭ могут составлять  $0,5 \div 1,0$  эВ. На втором уровне следует учитывать  $\Delta C_{ad}$  и  $\Delta PI_{ad}$ , и при сравнении с экспериментально определяемыми величинами необходимо учитывать условия проведения эксперимента. На втором уровне погрешности не должны превосходить  $0,1 \div 0,2$  эВ. По-видимому, на сегодняшний день для малых радикалов может быть достигнут второй уровень определения сродства к электрону, однако для больших систем существующие теоретические методы вынуждают ограничиться первым уровнем.

Когда дополнительный электрон заполняет разрыхляющую МО, все три величины ( $C_{ad}$ ,  $C_{vert}$  и  $PI_{vert}$ ) могут существенно различаться и их следует рассматривать по отдельности.

Для экспериментального определения СЭ используют большое количество методов: фотоионизации [33, 34], поверхностной ионизации [35, 36], фрагментации электронным ударом [34], молекулярной фотодиссоциации [34], равновесной сублимации [37], радиационного присоединения электрона [37], измерения энергии кристаллических решеток [37], реакций с переносом заряда [38, 39], фоточувствительной ионизации [34] и другие [40, 41]. Наибольшие экспериментальные [34, 40] успехи связаны с использованием техники лазерной фотоионизации отрицательно заряженных систем, однако она применима только к веществам, которые можно получить в газовой фазе в достаточной концентрации. Несмотря на широкий набор экспериментальных методов, результаты определения СЭ, полученные в разных работах, часто не согласуются между

собой. Например, для радикала  $\text{NO}_2$  экспериментально найденные величины СЭ лежат в пределах от 1,6 до 4,0 эВ, причем по утверждению одних авторов  $\text{СЭ}(\text{NO}_2) > 3,613$  эВ, а других —  $\text{СЭ}(\text{NO}_2) < 3,063$  эВ [38, 39].

Альтернативным способом оценки СЭ могут служить квантовохимические расчеты. Безусловно, одной из важных целей как экспериментального, так и теоретического исследований СЭ является поиск простых моделей, которые позволили бы качественно предсказать, имеет ли СЭ большую или малую величину. При этом особый интерес представляет исследование систем, имеющих аномально большие СЭ.

Прямой расчет СЭ является трудной проблемой для квантовой химии. Применение теоремы Купманса [42] или процедуры ΔSCF [43] для оценки СЭ приводит к значениям, которые зачастую отличаются от найденных экспериментально на 2—3 эВ [44]. Использование неэмпирических методов с учетом корреляции [44—49] позволяет рассчитывать СЭ с точностью 0,1—0,2 эВ, однако область их применения ограничена в настоящее время малыми молекулами.

В последнее время для расчетов СЭ стали использовать  $X_\alpha$ -методы, которые позволяют рассматривать сравнительно большие системы [44].

Расчеты электронной структуры большого числа молекул  $X_\alpha$ -методами показывают, что эти методы очень эффективны для больших систем и практически всегда обеспечивают правильный порядок рассчитанных величин ПИ при сравнительно небольших отклонениях от экспериментальных значений ПИ. В настоящей работе мы не будем излагать методику  $X_\alpha$ -расчетов, поскольку она достаточно подробно описана в литературе [44, 50—55].

Среди элементов периодической системы наибольшим СЭ обладают атомы галогенов (3,0—3,6 эВ). В молекулах и многоатомных радикалах вследствие коллективных эффектов СЭ может быть больше, чем СЭ галогенов. Такие системы получили название супергалогенов.

### III. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА СУПЕРГАЛОГЕНОВ

При рассмотрении системы с аномальными значениями СЭ возникают две задачи. Во-первых, необходимо очертить круг молекул, которые можно отнести к супергалогенам. Во-вторых, нужно выяснить, каким наибольшим СЭ могут вообще обладать молекулярные системы и в каких конкретных случаях можно ожидать появления экстремально высоких значений СЭ.

В работах [56—58] сформулированы простые качественные представления, связывающие величину СЭ с особенностями электронного строения химических соединений. Эти представления позволяют выделить класс соединений с большим СЭ; далее мы подробно остановимся на аргументах, положенных в их основу.

Для развития модельных представлений естественно использовать орбитальный подход, который широко применяется для интерпретации электронных, фото- и рентгеноэлектронных спектров, а также лежит в основе правил Будворда-Гофмана, в соответствии с которым энергии МО, образованных АО одного и того же типа, должны располагаться в следующем порядке:  $\epsilon$  (связывающая)  $>$   $\epsilon$  (несвязывающая)  $>$   $\epsilon$  (разрывающая). Поэтому величину СЭ можно связать со структурой нижней вакантной МО (НВМО) нейтральной системы, которая, как правило, акцептирует дополнительный электрон при образовании аниона, а величину первого ПИ аниона — со структурой его верхней занятой МО (ВЗМО). Соответственно возникает ряд ПИ (связывающая)  $>$  ПИ (несвязывающая)  $>$  ПИ (разрывающая), т. е. величина СЭ зависит от типа ВЗМО аниона.

Второй важный фактор, влияющий на величину СЭ молекулы — это значения СЭ атомов, составляющих молекулу. Чем больше СЭ атомов, тем выше может быть СЭ соединения в целом. Поэтому возможны случаи, когда, несмотря на разрывающий характер ВЗМО аниона, благода-

ря высокому СЭ составляющих молекулу атомов СЭ всей молекулы будет больше, чем у такой молекулы, у аниона которой ВЗМО является несвязывающей или даже связывающей, но в которой значения СЭ отдельных атомов малы.

Третий важный фактор, оказывающий влияние на величину СЭ молекулы — степень делокализации «дополнительного» электрона. Согласно традиционным представлениям [59], чем меньшая доля электрона  $\delta e$  добавляется к атому, тем легче атому удержать ее. В предельном случае, когда  $\delta e \rightarrow 0$ , ПИ аниона приближается к ПИ нейтральной молекулы, который достаточно велик. Таким образом, СЭ должно расти по мере увеличения степени делокализации электрона по все большему числу электроотрицательных атомов, составляющих молекулу.

Проведенные нами расчеты модельной системы  $F + \delta e$ , где  $\delta e = 0,1; 0,2; \dots 1,0$  показывают, что отношение  $[E(F+\delta e) - E(F^-)]/\delta e$ , где  $E$  — полная энергия, растет с уменьшением  $\delta e$ . При этом наибольший вклад в разность энергий вносят энергии притяжения к ядру и межэлектронного отталкивания, тогда как вклады кинетической и обменной энергии малы. Средство к электрону атома F определяется энергией ВЗМО аниона, которая в свою очередь определяется суммарным потенциалом. При увеличении  $\delta e$  увеличивается экранировка ядра, т. е. уменьшается эффективный заряд ядра, что приводит к уменьшению энергии уровня, определяющего СЭ.

Помимо этих основных факторов, на величину СЭ влияют и некоторые другие специфические факторы, на которых мы остановимся ниже. Однако указанных трех факторов уже достаточно для того, чтобы сформулировать условия, которым должны удовлетворять системы с аномальными значениями СЭ или ПИ. Далее мы подробно рассмотрим эти предельные случаи и возможные следствия аномальных значений ПИ и СЭ для химии.

Применим изложенные выше представления в первую очередь к молекулам и радикалам типа  $MX_k$ . Для того, чтобы СЭ этих систем было велико, необходимо, чтобы лиганда X представляли собой электроотрицательные атомы с высокими СЭ. Это могут быть, например, атомы галогенов или кислорода. Далее, желательно, чтобы ВЗМО соответствующего аниона была бы связывающей. Однако если лиганда являются атомами галогенов или кислорода (и вообще если атомы лигандов имеют много электронов), то ВЗМО соединений оказывается либо несвязывающей, либо разрыхляющей. Когда ВЗМО имеет несвязывающий характер, СЭ соединения  $MX_k$  будет больше СЭ атомов лигандов X благодаря высокому СЭ атомов и эффекту делокализации заряда.

Следует отметить, что в тех случаях, когда ВЗМО по своей симметрии является разрыхляющей, но реальный вклад центрального атома M в эту орбиталь очень мал (т. е. по существу она является несвязывающей), для  $MX_k$  можно ожидать высокого СЭ. Дополнительной причиной появления высоких значений СЭ является то, что в соединениях  $MX_k$ , где лиганда X — атомы галогенов или кислорода, центральный атом M имеет положительный заряд, обеспечивающий дополнительную стабилизацию делокализованного по лигандам электрона. Расчеты, выполненные в [56] для системы, состоящей из иона  $F^-$  и точечного положительного заряда, который отстоит от ядра  $F^-$  на 3,0 а. е., показали, что увеличение точечного заряда на  $+0,1$  е увеличивает СЭ атома F на  $\sim 1$  эВ. Поэтому чем больше заряд на атоме M, тем большим может быть СЭ.

Изложенные выше представления о связи величины СЭ с электронной структурой соединения можно изложить на языке локализованных МО. Если в ионе  $MX_k^-$  с электроотрицательными лигандами на центральном атоме нет неподеленных пар электронов (НПЭ), а в радикале  $MX_k$  отсутствуют неспаренные электроны, локализованные на атоме M, и все валентные электроны распределены по локализованным МО связей и НПЭ лигандов X, то дополнительный электрон будет делокализован по электроотрицательным лигандам и первый ПИ иона  $MX_k^-$  должен быть большим. Напротив, если центральный атом аниона имеет НПЭ (или

неспаренные электроны) и в процесс ионизации вовлекаются именно эти электроны, то благодаря малому СЭ атома М первый ПИ иона  $MX_k^-$  будет сравнительно малым.

Следует отметить, что влияние дополнительного электрона на электронную и геометрическую структуру молекулы  $MX_k$  зависит от того, является ли атом М переходным или непереходным элементом. В соединениях состава  $MX_k$ , где  $k$  — максимальная валентность атома М, дополнительный электрон, как правило, акцептируется разрыхляющей МО. Если М — непереходной атом, то ион  $MX_k^-$  деформируется так, чтобы этот электрон вошел в состав НПЭ атома М (или, в случае радикалов, стал неспаренным электроном атома М). Например, если к линейной молекуле  $BeF_2$  добавить электрон, то он займет разрыхляющую МО, и ион  $BeF_2^-$  претерпит угловую деформацию [60], которая уменьшит разрыхляющее действие этой МО. В этом случае дополнительный электрон становится неспаренным электроном атома Be.

В отличие от этого, геометрия молекул и радикалов переходных металлов как правило не меняется при заполнении электронами разрыхляющих ВЗМО. Например, в ряде гексафторидов от  $ReF_6^-$  до  $AuF_6^-$  осуществляется последовательное заполнение разрыхляющей ВЗМО  $4t_{2g}$ , однако геометрия молекул остается октаэдрической [61—63].

Поэтому целесообразно рассмотреть системы  $MX_k$  отдельно для случаев, когда М — непереходный элемент и когда М — переходный металл.

## 1. Супергалогены, содержащие *sp*-элементы

В соответствии с изложенными выше представлениями, в системах  $MX_k$ , где  $k$  меньше или равно максимальной валентности атома М, дополнительный электрон акцептируется либо разрыхляющей, либо несвязывающей МО центрального атома (т. е. входит в состав НПЭ атома М). В обоих случаях значение СЭ всей молекулы или радикала невелико благодаря малому СЭ атома М. Результаты расчетов *ab initio* с учетом корреляции [44, 64, 65] и экспериментальные данные [66, 67] подтверждают это заключение. Напротив, в радикалах вида  $MX_{k+1}$ , где  $k$  — максимальная валентность атома М, дополнительный электрон попадает на несвязывающую МО лигандов, в которую АО центрального атома не входят по симметрии, и делокализация этого электрона по лигандам с высокими СЭ приводит к высокому значению СЭ радикала.

Согласно результатам расчетов электронной структуры радикалов  $BeF_3$ ,  $BF_4^-$ ,  $MgF_3$ ,  $AlF_4$ ,  $SiF_5$ ,  $PF_6^-$  [56—58] и  $BeCl_3$ ,  $BCl_4$ ,  $MgCl_3$ ,  $AlCl_4$ ,  $SiCl_5$ ,  $PCl_6^-$  [68—69] дискретно-вариационным (ДВ)  $X_\alpha$ -методом, значение СЭ этих радикалов превосходит 3,5 эВ, и все они могут быть отнесены к супергалогенам. То же справедливо и для систем  $MX_{(k+1)/2}$ , где Х — двухвалентный атом кислорода, а  $k$  — максимальная валентность атома М. По оценке, сделанной на основе расчетов электронной структуры радикалов  $BO_2$ ,  $NO_3^-$ ,  $AlO_2$ ,  $PO_3$  и  $ClO_4^-$  [56—58], величины СЭ этих систем превышают 3,5 эВ. Поэтому радикалы такого типа также следует отнести к супергалогенам.

Чтобы подчеркнуть важность высоких значений СЭ лигандов для наличия высокого СЭ у соединения  $MX_{k+1}$ , рассмотрим радикалы, ВЗМО которых являются связывающими. Казалось бы в этом случае потенциал ионизации с ВЗМО анионов  $MH_{k+1}^-$  должен быть достаточно большим; однако оценочные значения первых ПИ по Купмансу (которые, судя по всему, завышены на 1,0—1,5 эВ) для  $BeH_3^-$ ,  $BN_4^-$ ,  $MgH_3^-$  и  $AlH_3^-$  [70, 71] оказываются меньше, чем для соответствующих ионов  $MF_{k+1}^-$  [71, 72], ВЗМО которых являются несвязывающими. Причиной этого, очевидно, является низкое значение СЭ атома Н.

Таким образом, можно очеркнуть круг молекул, включающих *sp*-элементы, которые несомненно следует отнести к супергалогенам. Это радикалы типа  $MX_{k+1}$ , где Х — атом галогена, и типа  $MX_{(k+1)/2}$ , где Х — атом кислорода. Конечно, и некоторые другие отдельные молекулы могут обладать достаточно высоким СЭ. Примером могут служить соединения

$\text{SeHal}_6$  и  $\text{TeHal}_6$  [73—75], относящиеся к типу  $\text{MX}_k$ , где  $k$  — максимальная валентность атома М. Дополнительный электрон в ионах  $\text{MX}_k^-$  занимает разрыхляющую ВЗМО, и значение СЭ молекул  $\text{MX}_k$  должно быть мало. Это справедливо, например, для  $\text{SF}_6$ , СЭ которого составляет только  $0,5\text{--}0,7$  эВ [41, 66]. Однако для  $\text{SeF}_6$  и  $\text{TeF}_6$  тем не менее СЭ оказывается достаточно высоким ( $3,0 \pm 0,2$  и  $3,34 \pm 0,2$  эВ соответственно) [76]. Это связано с высокой полярностью связей  $\text{Se}-\text{F}$  и  $\text{Te}-\text{F}$ , вследствие которой, хотя ВЗМО и имеют разрыхляющий характер по отношению к взаимодействию центральный атом — лиганд, но реальный вклад в них от АО центрального атома М очень мал. Фактически НВМО  $\text{SeF}_6$  и  $\text{TeF}_6$  являются несвязывающими лигандными МО, что и приводит к высоким значениям СЭ этих молекул. Отметим, что ионы  $\text{SeF}_6^-$  и  $\text{TeF}_6^-$ , так же как и «металлические» октаэдры  $\text{MoF}_6^-$  и  $\text{WF}_6^-$ , в которых дополнительный электрон тоже занимает разрыхляющие ВЗМО, сохраняют октаэдрические конфигурации [77, 78].

Различие в величине СЭ в ряду валентно-изоэлектронных молекул  $\text{SF}_6-\text{SeF}_6-\text{TeF}_6$  кардинальным образом сказывается на их химических свойствах. Так,  $\text{SF}_6$ , обладающий малым СЭ, устойчив в газовой фазе, тогда как  $\text{SeF}_6$  и  $\text{TeF}_6$ , имеющие высокие СЭ, в газовой фазе не обнаружены. С другой стороны, анионы  $\text{SeCl}_6^{2-}$  и  $\text{TeCl}_6^{2-}$  образуют устойчивые кристаллические соли, в то время как аналогичные соли с анионом  $\text{SCl}_6^{2-}$  не получены.

Помимо  $\text{SeF}_6$  и  $\text{TeF}_6$ , достаточно высоким СЭ могут обладать и другие молекулы типа  $\text{MX}_k$ , где М — атомы IV, V и дальнейших периодов. Так, например, по нашей оценке адиабатическое СЭ, вычисленное методом ДВ- $X_\alpha$ , составляет  $0,7$  и  $2,5$  эВ для молекул  $\text{PF}_5$  и  $\text{SbF}_5$  соответственно, а для  $\text{AsF}_5$  — от  $1,9$  до  $2,9$  эВ. Это значительно ниже величин, полученных из термохимических данных [26]:  $\sim 3,5$  эВ для  $\text{PF}_5$ ,  $\geqslant 5,3$  эВ для  $\text{AsF}_5$  и  $\geqslant 6,4$  эВ для  $\text{SbF}_5$ . С нашей точки зрения, приведенные в [26] величины являются сильно завышенными. Необходимы дальнейшие экспериментальные исследования СЭ пентафторидов современными физическими методами.

Значения СЭ супергалогенов вида  $\text{MX}_{k+1}$  должны возрастать при увеличении  $k$  вследствие делокализации дополнительного электрона по большему числу лигандов. Действительно, в рядах  $\text{MgF}_3$  ( $\sim 3,8$  эВ)  $<$   $\text{AlF}_4$  ( $\sim 6,1$  эВ)  $<$   $\text{SiF}_5$  ( $\sim 6,3$  эВ)  $<$   $\text{PF}_6$  ( $\sim 6,6$  эВ) и  $\text{AlO}_2$  ( $\sim 3,4$  эВ)  $<$   $\text{PO}_3$  ( $\sim 4,4$  эВ)  $<$   $\text{ClO}_4$  ( $\sim 6,3$  эВ) значение СЭ возрастает от  $3,8$  до  $6,6$  эВ в первом случае и от  $3,4$  до  $6,3$  эВ — во втором [44]. Можно полагать, что экстремальных значений СЭ следует ожидать для  $\text{MX}_k$  с  $k > 6$ , однако увеличение  $k$  может приводить и к уменьшению СЭ. В частности, в ряду  $\text{MgCl}_3$  ( $\sim 4,5$  эВ) —  $\text{AlCl}_4$  ( $\sim 5,2$  эВ) —  $\text{SiCl}_5$  ( $\sim 4,4$  эВ) —  $\text{PCl}_6$  ( $\sim 4,0$  эВ), начиная с  $\text{AlCl}_4$  значения СЭ уменьшаются вследствие сильного отталкивания лигандов [68, 69]. Последнее связано с тем, что ВЗМО в ионах  $\text{MX}_{k+1}^-$  является несвязывающей по отношению к взаимодействию центральный атом — лиганд, в то время как по отношению к взаимодействию лиганд — лиганд она имеет разрыхляющий характер. Когда  $k$  достаточно велико, взаимное отталкивание лигандов преобладает над эффектом делокализации электрона, что приводит к снижению СЭ. При оптимальных значениях  $k$  эффект лиганд-лигандного разрыхления мал и не превалирует над делокализацией дополнительного электрона, что способствует возрастанию СЭ. Из исследованных к настоящему времени супергалогенов  $sp$ -элементов оптимальное соотношение разрыхления и стабилизации достигается для  $\text{AsF}_6$  и  $\text{SbF}_6$ , имеющих высокие СЭ ( $\sim 7$  эВ) [44].

Обычно адиабатическое СЭ понимают как разность полных энергий стабильных конфигураций аниона и нейтральной системы. Имеющиеся экспериментальные данные [40, 78—81] и результаты неэмпирических расчетов [82, 83] указывают на высокую энергетическую стабильность изолированных анионов  $\text{MF}_{k+1}^-$ , где  $k$  — максимальная формальная валентность центрального атома М, по отношению к мономолекуларной

диссоциации на  $MF_k$  и  $F^-$ . Согласно оценкам [78—83], энергии такой диссоциации действительно велики и составляют 80—120 ккал/моль. В то же время экспериментальные данные [84] свидетельствуют, что радикалы  $MF_{k+1}$ , либо имеют очень низкую энергию диссоциации на  $MF_k + F$ , либо вообще нестабильны. Следует отметить, что адиабатическое СЭ радикала можно определить даже тогда, когда он нестабилен, поскольку необходимым условием наличия СЭ является существование стабильно-го отрицательного иона. В этом случае первый ПИ<sub>верт</sub> аниона служит верхним пределом значений СЭ<sub>ад</sub> нейтральной системы.

Низкая энергетическая стабильность радикалов  $MF_{k+1}$  по сравнению с соответствующими анионами  $MF_{k+1}^-$  находится в противоречии с традиционными представлениями метода молекулярных орбиталей, согласно которым стабильность молекулярной системы по отношению к мономолекулярной диссоциации должна увеличиваться, если электрон удаляется с разрыхляющей МО, уменьшаясь, если электрон удаляется со связывающей МО, и не должна изменяться при удалении электрона с несвязывающей МО. Во всех анионах вида  $MF_{k+1}^-$  верхняя заполненная МО является несвязывающей по отношению к взаимодействию центральный атом — лиганд и состоит только из АО лигантов [85], поэтому удаление электрона с ВЗМО аниона не должно вести к существенной дестабилизации образующего радикала.

Для выяснения причины этого противоречия между предсказанием, основанном на качественных понятиях теории МО, и имеющимися экспериментальными данными в настоящей работе проведены расчеты электронной структуры анионов  $BF_4^-$  и  $AlF_4^-$ , а также соответствующих радикалов  $BF_4$  и  $AlF_4$  дискретно-вариационных  $X_\alpha$ -методом.

Данные по геометрическому строению имеются только для анионов, причем рассчитанные неэмпирические равновесные длины связей в изолированных анионах [82], равные  $R(B-F) = 1,43 \text{ \AA}$  и  $R(Al-F) = 1,72 \text{ \AA}$  близки к соответствующим величинам для анионов, входящих в состав неорганических солей [86—88]:  $R(B-F) = 1,37-1,39 \text{ \AA}$  и  $R(Al-F) = 1,69-1,70 \text{ \AA}$ . Рассчитанные нами методом ДВ- $X_\alpha$  равновесные длины связей в анионах составляют  $R(B-F) = 1,44 \text{ \AA}$  и  $R(Al-F) = 1,69 \text{ \AA}$ , что находится в хорошем согласии с приведенными выше значениями. Данные о геометрическом строении радикалов  $BF_4$  и  $AlF_4$  в литературе отсутствуют, поэтому для них нами проведена оптимизация равновесных длин связей методом ДВ- $X_\alpha$  в предположении о тетраэдрической структуре этих радикалов. В обоих случаях на потенциальных кривых имеются минимумы, соответствующие длинам связей  $R(B-F) = 1,44 \text{ \AA}$  и  $R(Al-F) = 1,69 \text{ \AA}$ . Таким образом, рассчитанные нами длины связей для тетраэдрических конфигураций радикалов и анионов практически совпадают. Разумеется, наличие минимумов на потенциальных кривых радикалов не означает их энергетической стабильности по отношению к мономолекулярному распаду. Для решения вопроса о стабильности радикалов необходимо проведение дополнительных расчетов полных потенциальных поверхностей неэмпирическими методами с учетом энергии корреляции. Проведению таких расчетов в настоящее время препятствует необходимость чрезвычайно больших затрат машинного времени. Хотя на основе наших расчетов нельзя сделать заключение о стабильности радикалов  $MF_{k+1}$ , результаты проведенных вычислений позволяют выяснить причины дестабилизации этих радикалов.

Удаление электрона с несвязывающей МО аниона не должно, в принципе, вести к дестабилизации образующегося радикала, если состав всех остальных МО остается неизменным. Поскольку в рассматриваемом случае наблюдается существенная дестабилизация радикалов, то естественно ожидать, что это является результатом изменений в составе связывающих МО за счет электронной релаксации. Чтобы выяснить характер изменений валентных МО, обратимся к данным табл. 1, в которой приведен состав этих МО как для радикалов, так и для анионов при равновесных значениях длин связей.

Таблица 1

Характеристики молекулярных орбиталей  $\text{BF}_4$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{AlF}_4$  и  $\text{AlF}_4^-$ ; малликовские заселенности связывающих MO ( $q$ ), заряды на атомах ( $Q$ ) и заселенности перекрывания ( $Q$  (M—F)) для  $\text{BF}_4$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{AlF}_4$  и  $\text{AlF}_4^-$  (в долях е)

Параметр	$\text{BF}_4$		$\text{BF}_4^-$		Параметр	$\text{AlF}_4$		$\text{AlF}_4^-$	
	B	$\Sigma F$	B	$\Sigma F$		Al	$\Sigma F$	Al	$\Sigma F$
$q(4t_2)$	0,22	5,78	0,26	5,74	$q(5t_2)$	0,37	5,63	0,48	5,52
$q(3t_2)$	1,03	4,97	1,11	4,89	$q(4t_2)$	0,63	5,37	0,72	5,28
$q(4a_1)$	0,39	1,61	0,40	1,60	$q(5a_1)$	0,36	1,64	0,36	1,64
$Q_F$	-0,23		-0,40		$Q_F$	-0,28		-0,45	
$Q_B$	+0,91		+0,61		$Q_{\text{Al}}$	+1,13		+0,78	
$Q(\text{B}-\text{F})$	+0,47		+0,59		$Q(\text{Al}-\text{F})$	+0,51		+0,62	
$Q(\text{F}-\text{F})$	-0,05		-0,07		$Q(\text{F}-\text{F})$	-0,01		-0,01	

Как можно видеть, удаление электрона с ВЗМО аниона ведет к уменьшению вклада АО центрального атома в связывающие MO на  $\sim 0,3$  е, что и объясняет меньшую стабильность радикалов по сравнению с соответствующими анионами. Причины, по которым ионизация с несвязывающей, чисто лигандной ВЗМО аниона приводит к такой перестройке электронной плотности в образующемся радикале, можно понять на основе модельных представлений о супергалогенах, согласно которым каркас из атомов фтора в супергалогенах обладает высокой коллективной электроотрицательностью. Поэтому, если условно разделить процесс ионизации аниона на две стадии, соответствующие удалению электрона с ВЗМО при неизменном составе всех MO и последующей релаксации MO, то потеря каркасом из атомов фтора электрона на первой стадии ионизации частично компенсируется за счет переноса  $\sim 0,3$  электрона от центрального атома.

Аналогичное уменьшение энергетической стабильности радикалов по сравнению с соответствующими им анионами должно иметь место также и для всех других систем вида  $\text{MF}_{k+1}$  и  $\text{MF}_{k+1}^-$ .

## 2. Супергалогены, содержащие переходные металлы

В соединениях переходных металлов типа  $\text{MX}_k$  заполнение разрыхляющих ВЗМО, как правило, не приводит к искажению геометрии высокосимметричных конфигураций, что может вызывать ряд особенностей в поведении СЭ этих систем [89—94]. Остановимся подробнее на зависимости СЭ от электронной структуры гексафторидов переходных металлов. Рассмотрение начнем с гексафторидов  $5d$ -металлов, поскольку в этом случае особенности электронного строения проявляются наиболее отчетливо. В табл. 2 приведены ПИ с валентных MO. Видно, что при переходе от Hf к Hg осуществляется переход от заполнения несвязывающей чисто лигандной ВЗМО  $1t_{1g}$ -типа (Hf, Ta) к заполнению разрыхляющей по отношению к взаимодействию центральный атом — лиганд MO  $4t_{2g}$ -типа (W—Au) и далее к заполнению следующей разрыхляющей MO  $6e_g$ -типа (Hg).

Данные табл. 2 позволяют заметить следующие особенности изменения ПИ с валентных MO в рассматриваемом ряду. Во-первых, оно немонотонно: ПИ резко падает при переходе от  $\text{TaF}_6^-$  к  $\text{WF}_6^-$ , затем монотонно возрастает от  $\text{WF}_6^-$  до  $\text{AuF}_6^-$  и снова убывает при переходе к  $\text{HgF}_6^-$ . Во-вторых, ПИ «лигандных» MO  $1t_{1g}-8a_{1g}$  практически не меняются. В-третьих, ПИ со связывающими MO  $3t_{2g}$  и  $5e_g$  растут почти монотонно, хотя и изменение их энергий при движении вдоль ряда меньше изменений энергий АО  $5d$  [90, 92] соответствующих центральных атомов.

Причину такого поведения ПИ можно понять, анализируя состав и симметрию MO. У гексафторидов Hf и Ta ВЗМО является несвязываю-

Таблица 2

Валентные потенциалы ионизации (в эВ) отрицательных ионов гексафторидов металлов 3-го переходного ряда [90]

МО	Спин *	$\text{HfF}_6^-$	$\text{TaF}_6^-$	$\text{WF}_6^-$	$\text{ReF}_6^-$	$\text{OsF}_6^-$	$\text{IrF}_6^-$	$\text{PtF}_6^-$	$\text{AuF}_6^-$	$\text{HgF}_6^-$
$6e_g$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4,5
$4t_{2g}$	H B	— —	— —	2,2 —	3,5 —	4,7 —	5,9 4,5	6,1 5,6	6,8	7,6 7,2
$4t_{1g}$	H B	7,5 6,8	7,4	7,3 6,9	7,1 6,7	7,6 6,6	7,4 6,6	7,2 6,7	6,9	7,3 7,0
$9t_{1u}$	H B	7,3 6,8	7,3	7,7 7,3	7,6 7,2	7,7 7,1	7,9 7,1	7,5 7,1	7,3	8,0 7,3
$2t_{2u}$	H B	8,0 7,2	7,5	7,5 7,3	7,8 7,3	8,0 7,2	7,9 7,1	7,7 7,2	7,4	7,8 7,5
$8t_{1u}$	H B	8,3 7,5	8,0	8,1 7,9	8,4 7,9	8,7 7,9	8,6 8,0	8,5 8,1	8,2	9,0 8,5
$8a_{1g}$	H B	8,3 8,2	8,0	8,1 8,7	8,4 8,7	8,7 8,8	8,6 8,9	8,5 9,0	8,2	9,0 9,5
$3t_{2g}$	H B	9,9 9,3	10,1	10,5 10,0	11,3 10,2	12,1 10,2	12,2 10,9	12,4 12,0	13,4	16,3 15,7
$5e_g$	H B	10,3 9,9	10,6	11,0 10,6	11,5 10,7	12,5 10,9	12,2 11,4	12,5 12,1	13,6	17,2 17,0

\* Буквами H и B обозначены переходы в низко- и высокоспиновые ковалентные состояния  $\text{MF}_6$ , соответственно.

щей лигандной орбиталью и СЭ этих соединений велико благодаря делокализации дополнительного электрона по шести сильно электроотрицательным атомам F, в соответствии с изложенными выше представлениями о супергалогенах *sp*-элементов. Значения СЭ этих двух гексафторидов близки к СЭ самых электроотрицательных супергалогенов из числа соединений *sp*-элементов:  $\text{AsF}_6$  и  $\text{SbF}_6$ . При переходе к  $\text{WF}_6^-$  величина СЭ падает, что объясняется заполнением электронами ВЗМО разрыхляющего типа; при этом энергетическая щель между ближайшими МО  $4t_{2g}$  и  $1t_{1g}$  составляет  $\sim 4$  эВ. Поскольку МО  $4t_{2g}$  является разрыхляющей, можно было бы ожидать, что ее дальнейшее заполнение приведет к уменьшению СЭ в рассматриваемом ряду. Однако вместо этого наблюдается монотонное увеличение СЭ [90], которое достигает  $\sim 7$  эВ для  $\text{AuF}_6^-$ , причем щель между  $4t_{2g}$ - и  $1t_{1g}$ -МО практически исчезает.

Остановимся подробнее на анализе состава МО  $4t_{2g}$ . Согласно [90], характер этой орбитали в ряду гексафторидов меняется от существенно разрыхляющего ( $\text{WF}_6^-$ ) до фактически несвязывающего ( $\text{AuF}_6^-$ ). С уменьшением разрыхления ее энергия понижается, приближаясь к энергии несвязывающих МО лигантов ( $1t_{1g}$ ,  $9t_{1u}$ ,  $2t_{2u}$ ), и значение СЭ для  $\text{AuF}_6^-$  близко к СЭ для  $\text{TaF}_6^-$ , в котором дополнительный электрон занимает чисто лигандную по симметрии МО  $1t_{1g}$ . При переходе от  $\text{AuF}_6^-$  к  $\text{HgF}_6^-$  происходит заполнение следующей МО  $6e_g$ , сопровождаемое уменьшением СЭ, которое связано, главным образом, с большим расщеплением орбиталей  $6e_g$ — $4t_{2g}$  под действием поля лигантов, поскольку по своему составу МО  $6e_g$  является существенно лигандной. Так, вклад АО  $5d$  в МО  $6e_g$  составляет  $\sim 25\%$  и практически совпадает с вкладом АО  $5d$  в МО  $4t_{2g}$  аниона  $\text{AuF}_6^-$  [90]. В то же время для  $\text{HgF}_6^-$  наблюдается увеличение заселенности перекрывания Hg—F по сравнению с  $\text{AuF}_6^-$ .

Представляет интерес связать изменение СЭ в ряду гексафторидов Hf—Hg, с энергией атомных 5d-уровней. При движении вдоль этого ряда энергия АО 5d понижается [90, 92], что ведет к стабилизации МО  $3t_{2g}$  и  $5e_g$  и эти МО все в большей степени превращаются в несвязывающие 5d АО. Иначе говоря, 5d-электроны стремятся локализоваться вблизи центрального атома М, что способствует уменьшению заселенности АО 5d в верхних орбиталах  $4t_{2g}$  и  $6e_g$  и сближению МО  $4t_{2g}$  с лигандными МО. Такой вывод подтверждается уменьшением заселенности перекрывания от  $WF_6^-$  к  $AuF_6^-$  и увеличением ее при переходе к  $HgF_6^-$ , поскольку в этом случае 5d-электроны по симметрии вынуждены частично занимать разрыхляющую МО  $6e_g$ .

Основные особенности электронного строения гексафторидов 4d-металлов и гексафторидов 5d-металлов совпадают, однако имеются и некоторые отличия. Во-первых, блок валентных МО лигандного типа у гексафторидов 4d-металлов в целом лежит несколько выше (на 0,3—0,5 эВ), чем у 5d-металлов. Это согласуется с известными экспериментальными данными ПИ соединений  $MoF_6$  и  $WF_6$  [30], которые различаются на ~0,3 эВ. Кроме того, ВЗМО  $t_{2g}$ -типа у  $MoF_6^-$  расположена на 1,3 эВ ближе к блоку валентных МО, чем у  $WF_6^-$ , в результате чего и величина СЭ у  $MoF_6$  на ~1 эВ больше. Рассчитанные разности ПИ уровней  $4t_{2g}$  и  $1t_{1g}$  у  $WF_6^-$  и ПИ уровней  $3t_{2g}$  и  $1t_{1g}$  у  $MoF_6^-$  согласуются с разностью энергий первых оптических переходов соединений  $MoF_6$  и  $WF_6$  ( $\Delta v_1(WF_6) - \Delta v_1(MoF_6) = 1,33$  эВ [95]). Более низкая энергия верхней МО  $t_{2g}$  в  $MoF_6^-$  по сравнению с  $WF_6^-$  связана с меньшей степенью разрыхления этой МО, что в свою очередь обусловлено большей энергией АО 4d атома Mo [90, 92].

При дальнейшем заполнении ВЗМО  $t_{2g}$ -типа степень разрыхления этой МО в 4d-гексафторидах также меньше, чем в 5d-гексафторидах, что приводит к более быстрому сближению ее с блоком лигандных МО. Более того, для  $AgF_6^-$ , где ВЗМО  $3t_{2g}$  полностью занята, энергия этой МО оказывается ниже энергий чисто лигандных МО  $1t_{1g}$  и  $1t_{2u}$ . Заметим, что для  $AuF_6^-$  [90] такой инверсии уровней не наблюдается. Порядок следования МО в  $AgF_6^-$  нарушает традиционные представления о последовательности энергий МО в зависимости от их характера (см. с. 892):  $\varepsilon$  (связывающая)  $> \varepsilon$  (несвязывающая)  $> \varepsilon$  (разрыхляющая). Однако это противоречие снимается при более тщательном анализе узловой структуры валентных МО, схематически изображенных на рис. 2. Видно, что МО  $3t_{2g}$  является разрыхляющей МО  $\pi$ -типа по отношению к взаимодействию центральный атом — лиганд и связывающей МО  $\sigma$ -типа по отношению к взаимодействию лиганд — лиганд, МО  $1t_{1g}$  —  $\sigma$ -разрыхляющей и чисто лигандной по симметрии, а МО  $7t_{1u}$  и  $1t_{2u}$  — орбитали  $\pi$ -типа, причем первая из них содержит небольшой вклад от центрального атома, тогда как вторая является чисто лигандной разрыхляющей МО.

При движении от  $MoF_6^-$  к  $AgF_6^-$  вклад атома М в  $3t_{2g}$ -МО резко уменьшается, и в  $AgF_6^-$  весь блок МО  $3t_{2g} - 1t_{2u}$  можно рассматривать как чисто лигандный и пренебречь взаимодействием центрального атома — лиганд [92]. В этом случае, исходя из взаимодействий лиганд — лиганд и в соответствии с классическими представлениями, можно ожидать следующей последовательности энергий МО:  $3t_{2g}$  (связывающая МО  $\sigma$ -типа)  $> 7t_{1u}$  (разрыхляющая  $\pi$ -типа)  $> 1t_{2u}$  (разрыхляющая  $\pi$ -типа)  $> 1t_{1g}$  (разрыхляющая  $\sigma$ -типа). Именно такая последовательность МО реализуется для  $AgF_6^-$  и  $CdF_6^-$ , т. е. электронная структура гексафторидов конца ряда 4d-металлов определяется чисто лигандными взаимодействиями.

Основные особенности изменения СЭ и ПИ в ряду гексафторидов 3d-металлов в целом такие же, как и в ряду гексафторидов 4d- и 5d-металлов [90, 92], хотя и имеют менее выраженный характер. В частности, разрыхляющая ВЗМО  $2t_{2g}$ -типа в  $CrF_6^-$  расположена всего на 1,5 эВ выше блока чисто лигандных МО, тогда как соответствующие МО  $3t_{2g}$  и  $4t_{2g}$  в  $MoF_6^-$  и  $WF_6^-$  — на 3,8 и 5,1 эВ соответственно. При дальнейшем заполнении МО  $2t_{2g}$  в анионах гексафторидов 3d-элементов ее энергия быстро приближается к энергиям лигандных МО, и уже в  $FeF_6^-$  происхо-

дит ее инверсия сМО  $1t_{1g}$ , тогда как аналогичная инверсия МО  $3t_{2g}$  и  $1t_{1g}$  наблюдается лишь в конце  $4d$ -ряда, у  $\text{AgF}_6^-$ . Такое поведение МО  $2t_{2g}$  связано с еще меньшим, по сравнению с МО  $3t_{2g}$  у гексафторидов  $4d$ -элементов, ее разрыхлением вследствие увеличения энергий АО  $3d$  атомов первого переходного ряда. Уменьшение разрыхляющего характера ВЗМО  $t_{2g}$ -типа по мере увеличения энергии атомных  $d$ -орбиталей наблюдалось также при переходе от гексафторидов  $5d$ -элементов к гексафторидам  $4d$ -элементов, хотя и в меньшей степени, чем при переходе от гексафторидов  $4d$ -элементов к гексафторидам  $3d$ -элементов. В этой связи следует отметить, что малые изменения энергий атомных  $d$ -орбиталей приводят к достаточно большим изменениям энергий ВЗМО  $t_{2g}$ -типа. Малый вклад центрального атома в ВЗМО гексафторидов  $3d$ -элементов

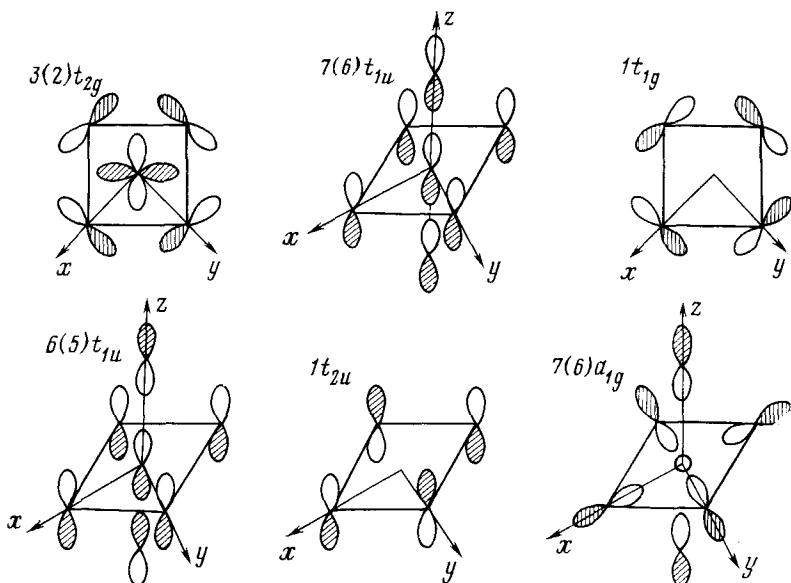


Рис. 2. Схематическое изображение верхних валентных MO гексафторидов переходных металлов [92]

приводит к высоким (6—7 эВ) значениям СЭ для всего ряда (за исключением  $\text{CrF}_6$ , СЭ которого также довольно велико и составляет 5,0—5,5 эВ).

Проведенный выше подробный анализ связи СЭ с электронной структурой показывает существенное отличие гексафторидов  $d$ -элементов от фторидов  $sp$ -элементов: практически все гексафториды переходных металлов (за исключением, может быть,  $\text{WF}_6$ ) можно отнести к супергалогенам. В то же время зависимость величины СЭ от электронной структуры в каждом конкретном случае оказывается достаточно сложной. Тем не менее можно утверждать, что среди гексафторидов  $4d$ - и  $5d$ -металлов наибольшим СЭ будут обладать те, в которых ВЗМО заполнена почти полностью (т. е.  $\text{NbF}_6$ ,  $\text{TaF}_6$ ,  $\text{AgF}_6$  и  $\text{AuF}_6$ ). Гексафториды  $3d$ -металлов почти все обладают высоким СЭ [44].

Как уже отмечалось выше, при оценке  $\text{C}\mathcal{E}_{ad}$  систем, в которых дополнительный электрон попадает на разрыхляющую МО, следует выяснить зависимость первого ПИ<sub>вепт</sub> аниона от длины связи  $M-F$ . Для выяснения этой зависимости проведены расчеты электронной структуры анионов  $\text{CrF}_6^-$  и  $\text{AgF}_6^-$  [92]. В расчетах использованы расстояния  $R(\text{Cr}-\text{F}) = 1,75$  и  $1,85 \text{ \AA}$  и  $R(\text{Ag}-\text{F}) = 1,85$  и  $1,98 \text{ \AA}$ . Расчеты показали, что изменение ПИ с ВЗМО  $\text{CrF}_6^-$  не превышает 0,5 эВ, а с ВЗМО аниона  $\text{AgF}_6^-$  — 0,15 эВ. Поэтому можно надеяться, что и для других гексафторидов переходных металлов небольшие изменения межатомных расстояний не приведут к изменениям величины СЭ, превосходящим 0,5 эВ. Отметим, что влияние  $R(M-F)$  на величину СЭ максимально для атомов VI групп.

Таблица 3

Одноэлектронные энергии (в эВ) валентных МО тетраоксианионов 4d-металлов [94]

Аникон (конфигурация)	$\text{MoO}_4^- (t_{1g}^5)$				$\text{TcO}_4^- (\text{замкнутая})$				$\text{RuO}_4^- (3e^1)$				$\text{RhO}_4^- (3e^2)$				$\text{PdO}_4^- (3e^3)$				$\text{AgO}_4^- (\text{замкнутая})$				$\text{CdO}_4^- (9t_2^1)$			
	Спин	$\alpha$	$\beta$	$\alpha=\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha=\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha=\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha=\beta$	$\alpha$	$\beta$					
$9t_2$	—	—	—	—	3,4	—	3,8	—	4,4	—	3,5	—	4,4	—	3,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
$3e$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4,3			
$1t_1$	5,6	4,8	4,9	4,8	4,5	5,1	4,2	4,8	4,2	4,8	4,2	4,7	4,5	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3			
$8t_2$	5,8	5,4	5,5	5,5	5,2	5,7	5,0	5,5	5,4	5,5	5,4	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5			
$7a_1$	6,2	5,8	6,2	6,0	5,8	6,0	5,6	5,8	5,5	5,8	5,5	5,8	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5			
$7t_2$	8,3	8,0	8,7	9,0	8,8	9,3	9,2	10,2	10,1	12,4	12,4	15,6	15,6	15,6	15,6	15,6	15,6	15,6	15,6	15,6	15,6	15,6	15,6	15,6				
$2e$	8,3	7,9	8,5	9,0	8,7	10,0	9,3	10,7	10,5	13,6	13,6	17,8	17,8	17,8	17,8	17,8	17,8	17,8	17,8	17,8	17,8	17,8	17,8	17,8				
$6t_2$	20,9	20,3	20,5	20,4	20,1	20,7	19,9	20,4	20,1	20,4	20,1	20,6	20,6	20,6	20,6	20,6	20,6	20,6	20,6	20,6	20,6	20,6	20,6	20,6				
$6a_1$	21,1	20,5	20,6	20,6	20,2	20,7	20,0	20,5	20,1	20,5	20,1	21,0	21,0	21,0	21,0	21,0	21,0	21,0	21,0	21,0	21,0	21,0	21,0	21,0				

пы, поскольку ВЗМО их гексафторидов имеет наиболее разрыхляющий характер по отношению к взаимодействию центральный атом — лиганд, и убывает симметрично уменьшению разрыхления к концу периода.

В составе солей часто встречаются также тетраанионы  $\text{MX}_4^-$ , где  $\text{X} = \text{F}, \text{O}$  и  $\text{Cl}$ . Поэтому представляет интерес исследование зависимости СЭ этих анионов от особенностей их электронной структуры. Рассмотрим в качестве примера тетраоксианионы. В табл. 3 представлены орбитальные энергии тетраоксианионов 4d-металлов. Можно заметить, следующие особенности изменения ПИ с валентных МО при движении вдоль ряда. Во-первых, это изменение немонотонно: величина ПИ падает при переходе от  $\text{TcO}_4^-$  к  $\text{RuO}_4^-$ , затем возрастает от  $\text{RuO}_4^-$  к  $\text{AgO}_4^-$  и снова убывает при переходе к  $\text{CdO}_4^-$ . Во-вторых, ПИ блока «лигандных»  $1t_1$ ,  $8t_2$ - и  $7a_1$ -МО практически не меняются при движении вдоль ряда, так же как и ПИ орбиталей  $6t_2$  и  $6a_1$ , образованных преимущественно  $2s$ -орбитальями атома О. В-третьих, ПИ связывающих МО  $7t_2$  и  $2e$  монотонно растут при движении вдоль ряда.

В целом особенности изменения валентных ПИ в ряду оксианионов примерно такие же, как и в рядах гексафторидов. Различие состоит в том, что в тетраоксианионах спачала заполняется ВЗМО  $e$ -типа, а заполнение разрыхляющей МО симметрии  $t_2$  начинается с  $\text{CdO}_4^-$ . Кроме того, сами величины СЭ тетраоксидов и скачки их при переходах к заполнению разрыхляющих МО  $e$ - и  $t_2$ -типов существенно меньше, чем в случае гексафторидов. Изменения верхних валентных ПИ при движении вдоль ряда тетраоксианионов  $3d$ -металлов аналогичны изменениям верхних валентных ПИ в ряду  $4d$ -металлов. Однако, как и в случае гексафторидов  $3d$ - и  $4d$ -металлов, сами величины СЭ тетраоксидов  $3d$ -металлов больше, а скачки при переходах к заполнению разрыхляющих МО меньше, чем у тетраоксидов  $4d$ -металлов. В целом значения СЭ тетраоксианионов больше (3,5—5,0 эВ), и практически все оксианионы переходных металлов, за исключением, возможно,  $\text{RuO}_4^-$ , можно отнести к супергалогенам.

Аналогичный анализ зависимости СЭ от электронной структуры можно провести для пентафторидов  $\text{MF}_5$ , тетрафторидов  $\text{MF}_4$ , трифтормидов и триоксидов  $\text{MX}_3$ , дифторидов и диоксидов  $\text{MX}_2$  и т. д. Высоким СЭ обладают не только супергалогены типа  $\text{MX}_{k+1}$ , где  $k$  — максимальная валентность металла, а X — одновалентный лиганд, но и системы типа  $\text{MX}_k$ , если разрыхляющая ВЗМО соответствующего аниона полностью или почти полностью заполнена.

### 3. Поиск систем с максимально возможным сродством к электрону

Теоретические исследования супергалогенов и некоторые экспериментальные оценки показывают, что химические соединения могут иметь очень высокие СЭ, превосходящие СЭ атомов галогенов. Естественно возникают два вопроса: каким вообще максимальным значением СЭ могут обладать супергалогены и среди каких систем их следует искать. В соответствии с изложенными выше представлениями такие системы должны включать в качестве лигандов максимально возможное число атомов фтора, поскольку энергия ВЗМО анионов этих систем приближалась бы к энергии ВЗМО нейтральных фторидов вследствие делокализации дополнительного электрона по большому числу лигандов. Таким образом, величину первого ПИ нейтральных фторидов можно рассматривать как верхний предел для максимально возможных значений СЭ. Согласно имеющимся экспериментальным данным, первые ПИ в ряду фторидов  $SF_6$ ,  $WF_6$ ,  $SiF_6$ ,  $CF_4$  [30] и др. составляют 15–17 эВ, поэтому величину 17 эВ можно считать верхней границей значений СЭ для химических соединений.

Наметим некоторые пути поиска систем с максимальным СЭ. Одним из путей является увеличение числа лигандов в моноядерных системах вида  $MF_{k+1}$ . Однако по мере увеличения числа лигандов, начиная с некоторого значения  $k$ , эффекты дестабилизации ВЗМО иона  $MF_{k+1}^-$  за счет межлигандного отталкивания могут превалировать над стабилизирующими эффектами делокализации, так что дальнейшего увеличения СЭ не произойдет как это, например, имеет место в рассмотренном выше случае хлоридов *sp*-элементов. Другую возможность увеличения числа лигандов дает переход к полиядерным супергалогенам типа  $Al_2F_7$ ,  $Sb_2F_{11}$  и вообще  $M_nX_{n+k+1}$ . В таких системах межлигандное отталкивание не возрастает с увеличением числа лигандов, и за счет максимальной делокализации электрона величина СЭ таких систем может приблизиться к максимально возможному значению. Конечно, эти представления являются качественными и указывают только тенденции в изменении СЭ, а для получения количественных оценок необходимо проведение расчетов в каждом конкретном случае.

Чтобы проследить тенденции в изменении СЭ при увеличении числа лигандов, воспользуемся результатами расчетов ДВ- $X_\alpha$ -методом электронной структуры анионов  $MnF_8^-$  и  $TcF_8^-$  (моноядерные анионы вида  $MF_{k+1}^-$  и  $Al_2F_7^-$ ,  $P_2F_{11}^-$ ,  $As_2F_{11}^-$  и  $V_2F_{11}^-$  (биядерные анионы вида  $M_2F_{2k+1}^-$ ) [96, 97]. Геометрическая структура биядерных анионов представлена на рис. 3.

В ряду моноядерных анионов  $ScF_4^-$ – $VF_6^-$ – $MnF_8^-$  СЭ резко возрастает при переходе от  $ScF_4^-$  (4,8 эВ) к  $VF_6^-$  (6,7 эВ), а далее, при переходе к  $MnF_8^-$  (6,7 эВ) не изменяется. При переходе от  $NbF_6^-$  (6,8 эВ) к  $TcF_8^-$  (5,8 эВ) оно даже уменьшается. Это позволяет заключить, что оптимальное сочетание стабилизирующих и дестабилизирующих факторов для достижения наибольших значений СЭ в моноядерных комплексах достигается в гексакоординированных фторидах. Дальнейшее увеличение числа лигандов не приводит к увеличению СЭ вследствие усиления межлигандного отталкивания. Согласно результатам расчетов методом ДВ- $X_\alpha$  максимальное значение СЭ в моноядерных комплексах ( $TaF_6^-$  и  $AuF_6^-$ ) составляет 7–8 эВ [90].

При переходе от моно- к соответствующим биядерным комплексам наблюдается систематическое увеличение СЭ на 1–2 эВ. Так, например, для  $AlF_4^-$  и  $Al_2F_7^-$  значение СЭ составляет 6,1 и 7,5 эВ для  $PF_6^-$  и  $P_2F_{11}^-$ –6,7 и 8,6 эВ, для  $AsF_6^-$  и  $As_2F_{11}^-$  – 7,2 и 8,6 эВ для  $VF_6^-$  и  $V_2F_{11}^-$  – 6,7 и 8,0 эВ соответственно [90]. Отсюда можно сделать вывод, что максимальное значение СЭ для биядерных систем может составлять 9–10 эВ. В частности, таким СЭ могут обладать системы  $Ta_2F_{11}^-$  и  $Au_2F_{11}^-$ . Таким образом, переход от моноядерных к полиядерным комплексным супергалогенам является перспективным путем поиска систем с максимально возможными значениями СЭ. Полиядерные супергалогены, СЭ которых более чем

Таблица 4

Теоретические оценки СЭ некоторых супергалогенов, полученные методом  
ДВ-Х<sub>α</sub>\* [44]

Радикал	СЭ, эВ	Радикал	СЭ, эВ	Радикал	СЭ, эВ
BeF <sub>3</sub>	4,1 (4,5)	PdF <sub>6</sub>	6,1	TcF <sub>8</sub>	5,8
MgF <sub>3</sub>	3,2 (3,8)	AgF <sub>c</sub>	6,4	Al <sub>2</sub> F <sub>7</sub>	7,5
BF <sub>4</sub>	6,2 (6,2)	CdF <sub>6</sub>	4,8	P <sub>2</sub> F <sub>11</sub>	8,6
AlF <sub>4</sub>	6,1 (6,2)	AsF <sub>6</sub>	7,2	As <sub>2</sub> F <sub>11</sub>	8,6
SiF <sub>5</sub>	6,4 (6,3)	SbF <sub>6</sub>	7,0	V <sub>2</sub> F <sub>11</sub>	8,0
PF <sub>6</sub>	6,8 (6,6)	HfF <sub>6</sub>	8,8	MoO <sub>4</sub>	6,2
TiF <sub>6</sub>	7,5	TaF <sub>6</sub>	8,4	TcO <sub>4</sub>	4,9
VF <sub>6</sub>	6,7	BeCl <sub>3</sub>	4,5 (4,2)	RuO <sub>4</sub>	3,1
CrF <sub>6</sub>	5,0	BCl <sub>4</sub>	4,9 (4,5)	PhO <sub>4</sub>	3,8
MnF <sub>6</sub>	5,9	MgCl <sub>3</sub>	4,5 (4,5)	PdO <sub>4</sub>	4,7
FeF <sub>6</sub>	7,0	AlCl <sub>4</sub>	5,8 (5,0)	AgO <sub>4</sub>	4,4
CoF <sub>6</sub>	6,8	SiCl <sub>5</sub>	4,9 (4,2)	CdO <sub>4</sub>	3,4
NiF <sub>6</sub>	6,9	PCl <sub>6</sub>	4,3 (3,7)	CrO <sub>4</sub>	6,4
CuF <sub>6</sub>	6,1	SCl <sub>6</sub>	3,4	MnO <sub>4</sub>	5,0
ZnF <sub>6</sub>	5,8	SeCl <sub>6</sub>	4,3	FeO <sub>4</sub>	3,7
ZrF <sub>6</sub>	7,1	TeCl <sub>6</sub>	3,5	CoO <sub>4</sub>	5,2
NbF <sub>6</sub>	6,8	SbCl <sub>6</sub>	5,6	NiO <sub>4</sub>	4,7
TcF <sub>6</sub>	4,3	AsCl <sub>6</sub>	5,4	CuO <sub>4</sub>	4,4
RuF <sub>6</sub>	5,2	VF <sub>4</sub>	4,8	ZnO <sub>4</sub>	3,9
RhF <sub>6</sub>	6,1	MnF <sub>6</sub>	6,7	HgF <sub>6</sub>	5,8

\* Величины в скобках рассчитаны в двухэкспонентном базисе Клементи с добавлением поляризационных функций центрального атома.

Таблица 5

Теоретические и экспериментальные оценки СЭ (в эВ) некоторых супергалогенов

Соединение	Экспериментальная оценка	Расчет методом РВ-Х <sub>α</sub>	Расчет методом ДВ-Х <sub>α</sub> , базис: ХФ(ДЭ)
BO <sub>2</sub>	3,6±0,2 [40]	—	4,6 (3,6) [56]
AlO <sub>2</sub>	4,4±0,2 [40]	—	3,7 (3,4) [56]
NO <sub>3</sub>	3,68±0,20 [66]; 3,77±0,25 [41]	—	4,0 (3,6) [56]
PO <sub>3</sub>	4,9 [99]	—	5,3 (4,4) [56]
ClO <sub>4</sub>	5,8 [67]; 6,2 [100]	6,9 [98]	6,9 (6,3) [56]
SF <sub>6</sub>	0,30 [41]; 0,75 [66]	0,5 [101]; 0,7 [102]	0,3 (0,6) [73]
SeF <sub>6</sub>	3,0±0,2 [76]	2,9 [102]	2,1 (3,0) [73]
TeF <sub>6</sub>	3,34±0,2 [76]	2,6 [102]	1,2 (2,2) [73]
MoF <sub>6</sub>	5,14 [76]; 3,6±0,2 [103]; 5,36±0,06 [104]; 4,5 [105]; 5,77 [106]	4,5—4,8 [101]	3,2 [92]
WF <sub>6</sub>	3,51±0,10 [40]; 4,9 [105]; 3,7 [107]; 5,4±0,5 [76]; 3,36 [108]; 3,5 [26]	4,5—5,4 [101]	3,5 [90]
ReF <sub>6</sub>	4,6 [26]	5,3—6,3 [101]	4,8 [90]
OsF <sub>6</sub>	5,9 [26]	6,2—7,3 [101]	6,0 [90]
IrF <sub>6</sub>	4,34 [67]; 5,4±0,5 [76]; 7,0 [26]	7,0—8,3 [101]	7,2 [90]
PtF <sub>6</sub>	5,1—7,9 [109]; 8,2 [26]	7,9—9,1 [101]	7,4 [90]
AuF <sub>6</sub>	—	8,4—10,1 [101]	8,1 [90]
UF <sub>6</sub>	4,9±0,5 [110]; 5,0 [111]; 3,6 [79]; 4,3 [112]; 5,1; 4,85±0,25; 5,60±0,25 [113]	5,0 [101]	—

Таблица 6

Экспериментальные оценки СЭ некоторых супергалогенов

Радикал	СЭ, эВ	Ссылки	Радикал	СЭ, эВ	Ссылки
MnF <sub>3</sub>	5,27±0,20	[111]	CrO <sub>3</sub>	3,7	[114]
FeF <sub>3</sub>	4,25±0,20	[111]	MoOF <sub>4</sub>	4,0±0,4	[103]
PtF <sub>3</sub>	2,1	[109]	UF <sub>5</sub>	3,5	[113]
MnF <sub>4</sub>	5,22	[109]	U <sub>2</sub> F <sub>9</sub>	4,2±0,5	[115]
FeF <sub>4</sub>	5,40±0,20	[111]	U <sub>2</sub> F <sub>10</sub>	4,5±0,4	[115]
PtF <sub>4</sub>	5,11±0,36	[109]	U <sub>2</sub> F <sub>11</sub>	6,1±0,7	[115]
PtF <sub>5</sub>	6,5	[109]	U <sub>2</sub> F <sub>12</sub>	7,9±0,8	[115]

в 2 раза превышает СЭ атомов галогенов, скорее следует называть гипергалогенами. Они могут быть использованы для получения новых классов солей с нетрадиционными катионами. Вероятно, именно на пути ис-

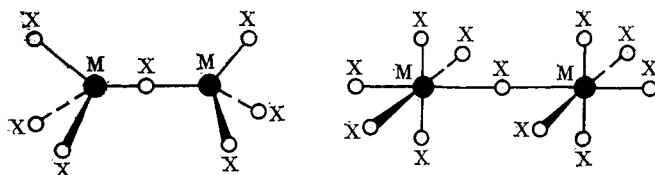


Рис. 3. Геометрическая структура биядерных супергалогенов

пользования комплексных полиядерных гипергалогенов возможно получение устойчивых солей с катионами  $\text{Ag}^+$ .

В заключение приведем сводные табл. 4—6, в которых собраны имеющиеся теоретические и экспериментальные оценки СЭ супергалогенов.

#### 4. Особенности физико-химических свойств супергалогенов

Молекулы с большим СЭ обладают целым рядом принципиально важных отличительных свойств. Выше уже отмечалось, что высокое СЭ  $\text{SeCl}_6$  и  $\text{TeCl}_6$  делает возможным существование необычных с традиционной химической точки зрения анионов  $\text{SeCl}_6^{2-}$  и  $\text{TeCl}_6^{2-}$ .

Высокое значение СЭ позволяет получить принципиально новые соли с необычными катионами, такие как  $\text{O}_2^+[\text{PtF}_6]^-$ ,  $\text{XeF}_5^+[\text{PtF}_6]^-$ ,  $\text{Xe}_2\text{F}_{11}^+[\text{AuF}_6]^-$  и т. д. [1—12]. Молекулы  $\text{O}_2$ ,  $\text{XeF}_5$ , и  $\text{Xe}_2\text{F}_{11}$  обладают высокими ПИ, поэтому для получения солей с их катионами и необходимы супергалогены с аномально высоким СЭ, такие, например, как  $\text{PtF}_6$ ,  $\text{AuF}_6$  и т. п. Таким образом, супергалогены открывают большие возможности для синтеза новых нетрадиционных солей как с органическими, так и с неорганическими катионами.

Другое необычное свойство систем, содержащих супергалогенные группировки, также связано с высокими ПИ анионов супергалогенов. Хорошо известно, что соединения в газовой фазе в большинстве случаев диссоциируют гомолитически с образованием пары нейтральных осколков. Однако на молекулы, содержащие супергалогены, это правило может не распространяться. Действительно, ПИ щелочных металлов составляют 3,9—5,4 эВ, тогда как СЭ супергалогенов может превышать эти значения. В этих случаях более выгодной может оказаться гетеролитическая диссоциация. Например, соль  $\text{Cs}-\text{AlF}_4$  диссоциирует на  $\text{Cs}^+$  и  $\text{AlF}_4^-$ , а не на  $\text{Cs}$  и  $\text{AlF}_4$ . Такая гетеролитическая диссоциация позволяет получать путем простого подогрева низкотемпературную молекулярную плазму, что, в свою очередь, обеспечивает повышенную проводимость паров этих солей. В газофазных смесях  $\text{NaAlCl}_4$  и  $\text{KAlCl}_4$  с  $\text{AlCl}_3-\text{Al}_2\text{Cl}_6$  [116] наблюдается достаточно высокая для газов электрическая проводимость, составляющая от  $10^{-11}$  до  $10^{-6}$   $\Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  в области температур 500—900 К. При этом парциальное давление ионов в газе достигает  $10^{-8}$  атм при парциальном давлении  $\text{NaAlCl}_4$ , равном 0,1 атм.

Как отмечалось выше, супергалогены широко используют для модификации электронных характеристик одномерных и двумерных органических соединений с целью получения на их основе материалов с металлической проводимостью, а также органических сверхпроводников [14—26]. Все полученные до настоящего времени органические сверхпроводники содержат в качестве противоионов анионы супергалогенов. Предполагается, что важное значение для перехода квазидисперсионных органических систем в сверхпроводящее состояние имеет геометрическая структура аниона [18]. Поэтому для синтеза новых органических сверхпровод-

ников с более высокой критической температурой  $T_c$  необходимо иметь широкий набор супергалогенов с различной геометрической структурой<sup>1</sup>.

С другой стороны, класс противоионов, пригодных для получения органических сверхпроводников, можно значительно расширить за счет катионов суперщелочей, поскольку квазидномерные стопки органических сопряженных молекул, образующих исходный материал, обладают не только донорными, но также и акцепторными свойствами. Синтез органических систем с использованием в качестве противоионов катионов суперщелочей позволил бы существенно расширить круг органических полупроводников, металлов и сверхпроводников, а также представлял бы чрезвычайно большой интерес для теоретической химии.

#### IV. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА СУПЕРЩЕЛОЧЕЙ

После обнаружения большого класса молекулярных систем, обладающих высоким СЭ (супергалогены), возник вопрос важный для расширения представлений об электроотрицательности и электроположительности — о возможных наименьших значениях ПИ нейтральных молекул и радикалов, т. е. о СЭ соответствующих однозарядных катионов. Среди элементов периодической системы наименьшими первыми ПИ обладают атомы щелочных металлов, поэтому системы, у которых первые ПИ ниже таковых для атомов щелочных металлов, естественно назвать суперщелочными.

Из представлений, изложенных в гл. II, следует, что для достижения низкого первого ПИ нейтральной системы типа  $ML_{k+1}$  необходимо, чтобы ВЗМО была разрыхляющей по отношению к взаимодействию центральный атом — лиганд, и, кроме того, чтобы лиганда имели малые верхние ПИ. В этом случае при образовании соединения  $ML_{k+1}$  электроны атомов L будут попадать на разрыхляющую МО и энергия их связи в молекуле  $ML_{k+1}$  будет меньше, чем в изолированном атоме L. Поэтому перспективными должны быть поиски «суперщелочей» в классе систем  $ML_{k+1}$ , где L — атомы щелочных металлов.

Для проверки этого предположения в [117, 118] были выполнены методом ДВ-Х<sub>α</sub> расчеты электронной структуры ряда радикалов этого типа. В табл. 7 представлены результаты расчета первых ПИ радикалов  $ML_{k+1}$ , а также имеющиеся экспериментальные оценки. Расчеты ПИ радикалов выполнены при равновесной геометрии соответствующих катионов, т. е. приведенные в табл. 7 значения первых ПИ радикалов  $ML_{k+1}$  равны СЭ<sub>верт</sub> катионов  $ML_{k+1}^+$ . В расчетах авторы [117, 118] использовали двухэкспонентный (ДЭ) базис Клементи. На примере типичных суперщелочей  $CINa_2$  и  $PNa_4$  показано, что расширение ДЭ базиса за счет включения в него поляризационных ( $3d$ ) и диффузных ( $3s$ ,  $3p$ ) функций центрального атома, а также поляризационных ( $3p$ ) функций атомов лигандов приводит лишь к небольшим ( $\sim 0,1$  эВ) изменениям величины первого ПИ и состава ВЗМО.

В [118] приведены коэффициенты ЛКАО разложения валентных МО в ДЭ базисе для радикалов  $FLi_2$ ,  $OLi_3$  и  $NLi_4$ . Для других радикалов соответствующего типа МО имеют аналогичное строение. Согласно [118], двукратно занятые МО состоят в основном из АО центрального атома, тогда как верхние полузаполненные МО — из АО лигандов. У этих радикалов ВЗМО являются разрыхляющими по отношению к взаимодействию центральный атом — лиганд и, согласно традиционным представлениям о строении МО, ее энергия должна быть выше энергий АО как центрального атома, так и лигандов. Действительно, во всех случаях ПИ радикалов (см. табл. 7) меньше ПИ атомов щелочных металлов, лежащих в интервале 3,9—5,4 эВ от Cs до Li. Следовательно, рассмотренные катионы  $ML_{k+1}$  следует отнести к классу суперщелочных, поскольку в со-

<sup>1</sup> Учитывая важность тетраэдрической структуры противоиона с точки зрения увеличения  $T_c$  (например,  $ClO_4^-$  [18]), для получения новых сверхпроводников можно рекомендовать в качестве противоионов анионы тетраоксидов переходных металлов.

Таблица 7

Первые потенциалы ионизации (в эВ) суперщелочных радикалов

Радикал	Эксперимент	Расчет [117, 118]
FLi <sub>2</sub>	—	3,6
ClNa <sub>2</sub>	4,15 ± 0,20 [119]	3,7
FNa <sub>2</sub>	—	3,7
FCs <sub>2</sub>	—	2,6
CICs <sub>2</sub>	—	2,3
OLi <sub>3</sub>	4,54 ± 0,20 [120]	3,4*
ONa <sub>3</sub>	3,90 ± 0,15 [121]	3,5
OK <sub>3</sub>	3,65 ± 0,04 [121]	—
ONa <sub>4</sub>	3,95 ± 0,10 [121]	—
OK <sub>4</sub>	3,62 ± 0,04 [121]	—
SLi <sub>3</sub>	—	3,2
SNa <sub>3</sub>	—	3,3
NLi <sub>4</sub>	—	3,6
NNa <sub>4</sub>	—	3,7
PLi <sub>4</sub>	—	3,0
PNa <sub>4</sub>	—	3,2
NH <sub>4</sub> **	4,6 [125] 4,73 ± 0,06 [126]	4,1

\* Неэмпирический расчет с учетом энергии корреляции (MP2 6-311\*) [122] дает величину 3,37 эВ.

\*\* См. [125] и ссылки в ней до 1984 г.; неэмпирический расчет с учетом энергии корреляции [124] (SDCI) дает величины ПИ<sub>ад</sub>=4,41 эВ и ПИ<sub>верт</sub>=4,43 эВ.

ответствующих радикалах первый ПИ меньше первого ПИ атомов щелочных металлов.

Рассмотренные выше радикалы выбраны так, чтобы можно было проследить как изменяется ПИ при замещении лиганда L и центрального атома вдоль подгруппы, а также при увеличении числа лигандов. Замещение Li на Na приводит к малым изменениям ПИ, причем регулярных тенденций на основании данных расчетов установить не удалось. Однако замещение Na на Cs в рядах FNa<sub>2</sub>—FCs<sub>2</sub> и ClNa<sub>2</sub>—CICs<sub>2</sub> ведет к существенному уменьшению ПИ. По-видимому, при замене лиганда на более тяжелый из той же подгруппы следует ожидать уменьшения СЭ соответствующего катиона. Замещение центрального атома на более тяжелый атом той же подгруппы также приводит к уменьшению СЭ, хотя относительные изменения невелики. С увеличением числа лигандов в рядах типа FLi<sub>2</sub><sup>+</sup>—OLi<sub>3</sub><sup>+</sup>—NLi<sub>4</sub><sup>+</sup> СЭ в целом уменьшается, хотя и незначительно. Для того, чтобы СЭ катиона было малым, выполнение требования о низких значениях ПИ лигандов не обязательно. Если разрыхление ВЗМО велико, тогда, несмотря на высокое СЭ катиона L<sup>+</sup>, энергия связи электрона в нейтральной системе ML<sub>k+1</sub> может быть все-таки малой.

Другим типом молекулярных радикалов ML<sub>k+1</sub> с малыми значениями первых ПИ могут быть ридберговские радикалы, у которых дополнительный (по отношению к соответствующему катиону) электрон попадает на ридберговскую АО центрального атома. В этом случае благодаря тому, что ридберговские АО атома M лежат достаточно высоко, ПИ с этих АО должен быть мал. Примером таких систем могут служить аммониевые радикалы NR<sub>4</sub>, где R — органический остаток. Для простейшей системы NH<sub>4</sub> выполнены тщательные расчеты *ab initio* с вариацией геометрии отдельно катиона NH<sub>4</sub><sup>+</sup> и радикала NH<sub>4</sub> и с учетом энергии корреляции в рамках метода конфигурационного взаимодействия с добавлением в базис ридберговских орбиталей [127]. Эти расчеты показали, что ВЗМО в NH<sub>4</sub> состоит в основном из ридберговской АО атома N, и величина ПИ<sub>ад</sub> радикала NH<sub>4</sub> (или СЭ<sub>ад</sub> катиона NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) составляет 4,3 эВ. Эта величина хорошо согласуется с экспериментальными оценками 4,6 ± 0,2 [125] и 4,73 ± 0,06 эВ [126]. Другие радикалы вида NR<sub>4</sub>, у которых R обладает электронодонорными свойствами, должны иметь еще мень-

шие ПИ и, по-видимому, все эти радикалы могут быть отнесены к щелочным или суперщелочным.

Следует отметить, что как суперщелочные, так и ридберговские радикалы устойчивы по отношению к мономолекулярной диссоциации [119—126], хотя энергия диссоциации относительно невелика. В то же время соответствующие катионы чрезвычайно стабильны по отношению к мономолекулярной диссоциации. Так, энергия диссоциации  $\text{ONa}_3^+ \rightarrow \text{ONa}_2 + \text{Na}^+$  составляет 87 ккал/моль [122], а  $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$  — даже 217 ккал/моль [124].

Низкое значение СЭ «суперщелочных» катионов указывает на возможность синтеза новых классов солей, в которых анионами могут служить молекулярные системы с низким СЭ. Первые такие соли  $\text{LiO}_3^+\text{NO}_3^-$  и  $\text{Li}_3\text{O}^+\text{NO}_2^-$  уже синтезированы, и рентгеноструктурный анализ подтвердил существование в них катионов  $\text{Li}_3\text{O}^+$  [27—29]. Суперщелочные катионы способны образовывать соли в тех случаях, когда образование аналогичных солей с атомами щелочных металлов может быть энергетически невыгодным либо из-за относительно высокого ПИ атома металла, либо из-за стерических препятствий. Соли, состоящие из суперщелочных катионов и супергалогенных анионов, по-видимому, могут иметь очень малые энергии гетеролитической диссоциации, и это представляет интерес с точки зрения физики низкотемпературной молекулярной плазмы.

В последние годы с помощью расчетов *ab initio* найден новый класс так называемых гиперлитиевых соединений типа  $\text{OLi}_4$ ,  $\text{OLi}_5$ ,  $\text{CLi}_5$ ,  $\text{CLi}_6$  и т. п. [128—132], в которых формальная валентность центрального атома превышает максимальную классическую валентность. Согласно расчетам, первые ПИ таких соединений относительно невелики и, по-видимому, эти системы также могут быть отнесены к суперщелочным. Однако вопрос о существовании и энергетике гиперлитиевых соединений требует дальнейших теоретических и экспериментальных исследований.

\* \* \*

Быстрый рост возможностей вычислительной техники позволяет надеяться, что в ближайшем будущем будут проводиться расчеты сродства к электрону и потенциалов ионизации все более сложных химических соединений. Тем не менее большой интерес представляют качественные модели, позволяющие без проведения трудоемких вычислений давать оценки этих величин. Проведенный в обзоре анализ показал, что существует два важных класса химических соединений: с аномально высоким СЭ (супергалогены) и аномально низкими первыми ПИ (суперщелочи). Оба класса соединений представляют большой интерес для теоретической химии, поскольку они расширяют традиционные представления об электроотрицательности и электроположительности химических группировок. В то же время эти соединения важны и для практических целей, например, для синтеза новых химических соединений и для целенаправленного поиска новых додантов, ведущих к повышению электрической проводимости полимеров, а также новых противоионов для получения органических сверхпроводников.

Можно надеяться, что изложенные представления об электронной структуре супергалогенов и суперщелочей привлекут внимание экспериментаторов и найдут дальнейшее теоретическое развитие.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Bartlett N., Lohmann D. H. Proc. Chem. Soc., 1962, № 1, p. 115.
2. Bartlett N., Lohmann D. H. J. Chem. Soc., 1962, № 12, p. 5253.
3. Bartlett N., Gennis M., Gibler D. D., Morrell B. K., Zalkin A. Inorg. Chem., 1973, v. 12, № 8, p. 1717.
4. Sladky F. O., Bulliner P. A., Bartlett N., DeBoer B. G., Zalkin A. Chem. Commun., 1968, № 17, p. 1048.
5. Christe K. O., Wilson W. W., Wilson R. D. Inorg. Chem., 1984, v. 23, № 14, p. 2058.
6. Christe K. O., Wilson W. W., Wilson R. D., Bougon R., Bui Huu T. J. Fluor. Chem., 1983, v. 23, № 4, p. 399.

7. Mallouk T. E., Rosenthal G. L., Muller G., Brusasco R., Bartlett N. Inorg. Chem., 1984, v. 23, № 20, p. 3167.
8. McKee D. E., Adams C. J., Bartlett M. Ibid., 1973, v. 12, № 8, p. 1722.
9. Christe K. O., Wilson W. W. Ibid., 1983, v. 22, № 13, p. 1950.
10. Leary K., Zalkin A., Bartlett N. Ibid., 1974, v. 13, № 4, p. 775.
11. Christe K. O., Wilson W. W., Curtis E. C. Ibid., 1983, v. 22, № 21, p. 3056.
12. Bougon R., Wilson W. W., Christe K. O. Ibid., 1985, v. 24, № 14, p. 2286.
13. Burns R. C., Gillespie R. J., Barnes J. A., McGlinchey M. J. Ibid., 1982, v. 21, № 2, p. 799.
14. Jerome D. Ann. Chem., 1984, B, 9, № 7/8, S. 921.
15. Wudl F. Acc. Chem. Res., 1984, v. 17, № 9, p. 227.
16. Williams J. M. The Stream Chemiker, 1984, v. 10, № 1, p. 3.
17. Bechgaard K. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1981, v. 79, № 1, p. 1.
18. Williams J. M., Beno M. A., Wang H. H., Leung P. C. W., Emge T. J., Geiser U., Carlson K. D. Acc. Chem. Res., 1985, v. 18, № 11, p. 261.
19. Ягубский Э. Б., Щеголев И. Ф., Лаухин В. К., Кононович Л. А., Карцовник М. В., Зварыкина А. В., Буриков Л. И. Письма в ЖЭТФ, 1984, т. 39, № 1, с. 12.
20. Мерсанов В. А., Костюченко Е. Э., Лаухин В. Н., Лобковская Р. М., Макова М. К., Шибаева Р. П., Щеголев И. Ф., Ягубский Э. Б. Там же, 1985, т. 41, № 4, с. 146.
21. Chien J. C. W. Polyacetylene: Chemistry, Physics and Materials Science. N. Y.: Acad. Press, 1984.
22. Etemad S., Heeger A. J., MacDiarmid A. G. Ann. Rev. Phys. Chem., 1982, v. 33, p. 443.
23. Streitwolf H. W. Phys. Stat. Sol., 1985, v. 1276, № 1, p. 11.
24. Gibon H. W. New Monomers and Polymers/Ed. by Gulbertson B. M. N. Y.: Plenum Publ., 1984, p. 381.
25. Shacklette L. W., Toth J. E., Murthy N. S., Baughman R. H. J. Electrochem. Soc., 1985, v. 132, № 7, p. 1329.
26. Bartlett N., McQuillan B. W. Intercalation Chemistry. N. Y.: Acad. Press, 1982, p. 19.
27. Jensen J. Angew. Chem., 1976, B, 88, № 11, S. 412.
28. Jensen J. Ibid., 1977, B, 89, № 15, S. 5567.
29. Jensen J. Z. anorg. allgem. Chem., 1977, B, 435, № 2, S. 513.
30. Karlsson L., Mattsson L., Jardny R., Bergmark T., Siegbahn K. Phys. Scripta, 1976, v. 14, № 5, p. 230.
31. De Kock R. L., Higginson B. R., Lloyd D. R. Disc. Faraday Soc., 1972, v. 54, № 1, p. 84.
32. Hay P. J. J. Chem. Phys., 1982, v. 76, № 2, p. 502.
33. Branscomb L. M. Atomic and Molecular Processes/Ed. by Bates D. R. N. Y.: Acad. Press, 1962.
34. Barry R. S. Chem. Rev., 1969, v. 69, № 4, p. 533.
35. Sutton P. P., Meyer J. E. J. Chem. Phys., 1935, v. 3, № 1, p. 20.
36. Garrager A. L., Page F. M., Wheller R. C. Disc. Faraday Soc., 1964, v. 37, № 2, p. 203.
37. Moiseiwetsch B. Adv. Mol. Phys., 1964, v. 1, p. 61.
38. Chupka W. A., Berkowitz J., Gutman D. J. Chem. Phys., 1971, v. 55, № 6, p. 2724.
39. Chupka W. A., Berkowitz J., Gutman D. Ibid., 1971, v. 55, № 6, p. 2733.
40. Сидоров Л. Н. Успехи химии, 1982, т. 51, № 4, с. 625.
41. Месси Г. Отрицательные ионы. М.: Мир, 1979.
42. Koopmans T. Physica, 1933, v. 1, p. 104.
43. Cade P. E. J. Chem. Phys., 1967, v. 47, № 7, p. 2390.
44. Gutsev G. L., Boldyrev A. I. Adv. Chem. Phys., 1985, v. 61, p. 169.
45. Simons J. Ann. Rev. Phys. Chem., 1977, v. 28, p. 15.
46. Pickup B. T., Goscinski O. Mol. Phys., 1973, v. 26, № 4, p. 1013.
47. Cederbaum L. S., Domcke W. Adv. Chem. Phys., 1977, v. 36, p. 205.
48. Hohneicher G., Ecker F., Cederbaum L. S. In: Electron Spectroscopy/Ed. by Shirley D. H., Amsterdam: North-Holland, 1972.
49. Novoa J. J., Mota F. Chem. Phys. Letters, 1985, v. 119, № 2/3, p. 135.
50. Слэтер Дж. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел. М.: Мир, 1978.
51. Johnson K. H. Adv. Quant. Chem., 1973, v. 7, p. 143.
52. Baerends E. J., Ellis D. E., Ros P. Chem. Phys., 1973, v. 2, № 1, p. 41.
53. Ellis D. E., Painter G. S. Phys. Rev., 1970, v. B2, № 8, p. 2887.
54. Гуцев Г. Л., Левин А. А. Журн. структур. химии, 1978, т. 19, № 6, с. 976.
55. Гуцев Г. Л., Левин А. А. Там же, 1978, т. 19, № 6, с. 982.
56. Gutsev G. L., Boldyrev A. I. Chem. Phys., 1981, v. 56, № 3, p. 277.
57. Гуцев Г. Л., Болдырев А. И. Журн. неорган. химии, 1981, т. 26, № 9, с. 2353.
58. Гуцев Г. Л., Болдырев А. И. Там же, 1981, т. 26, № 9, с. 2557.
59. Lowe J. P. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, № 17, p. 5557.
60. Canuto S. J. Phys., B, 1981, v. 14, № 19, p. 3557.
61. Краснов К. С., Филиппенко Н. В., Бобкова В. А., Лебедева Н. Л., Морозов Е. В., Устинова Т. И., Романова Г. А. Молекулярные постоянные неорганических соединений. Л.: Химия, 1979.
62. Leary K., Zalkin A., Bartlett N. Chem. Commun., 1973, № 4, p. 131.
63. Ibers J. A., Hamilton W. C. J. Chem. Phys., 1966, v. 44, № 5, p. 1748.
64. Rosmus P., Meyer W. Ibid., 1978, v. 69, № 6, p. 2745.

65. Jordan K. D., Griffing K. M., Kenney J., Andersen E. L., Simons J. Ibid., 1976, v. 64 № 11, p. 4730.
66. Смирнов Б. М. Отрицательные ионы. М.: Атомиздат, 1978.
67. Гуревич Л. В., Каракаев Г. В., Кондратьев В. Н., Лебедев Я. А., Медведев В. А., Потапов В. К., Ходеев Я. С. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974.
68. Гуцев Г. Л., Болдырев А. И. Журн. неорган. химии, 1982, т. 27, № 4, с. 868.
69. Gutsev G. L., Boldyrev A. I. Chem. Phys. Letters, 1981, v. 84, № 2, p. 352.
70. Болдырев А. И., Суханов Л. П., Чаркин О. П. Координац. химия, 1982, т. 8, № 4, с. 430.
71. Болдырев А. И., Чаркин О. П. Там же, 1982, т. 8, № 5, с. 618.
72. Болдырев А. И., Закхеевский В. Г., Чаркин О. П. Там же, 1982, т. 8, № 4, с. 437.
73. Гуцев Г. Л., Клягина А. П. Журн. структур. химии, 1982, т. 29, № 9, с. 2173.
74. Клягина А. П., Гуцев Г. Л. Журн. неорган. химии, 1983, т. 28, № 3, с. 570.
75. Gutsev G. L., Klyagina A. P. Chem. Phys., 1983, v. 75, № 2, p. 243.
76. Compton R. H., Reinhard R. W., Cooper C. D. J. Chem. Phys., 1978, v. 68, № 5, p. 2023.
77. Tsigdinos G. A., Moore F. W. Ann. Rep. Inorg. and Gen. Synth., N. Y.: Wiley, 1974, p. 157.
78. Burgess J., Peacock R. D. J. Fluor. Chem., 1977, v. 10, № 6, p. 479.
79. Mollouk T., Desbat B., Bartlett N. Ibid., 1982, v. 21, № 1, p. 88.
80. Sidorov L. N., Nikitin M. I., Skokan E. V., Sorokin I. D. Int. J. Mass Spectr. and Ion Phys., 1980, v. 35, № 3/4, p. 203.
81. Sidorov L. N. Ibid., 1981, v. 39, № 3, p. 311.
82. Zakzhevskii V. G., Boldyrev A. I., Charkin O. P. Chem. Phys. Letters, 1981, v. 81, № 1, p. 93.
83. Соломоник В. Г., Озерова В. М., Краснов К. С. Координац. химия, 1984, т. 10, № 12, с. 1613.
84. Srivastava R. D., Uy O. M., Farber J. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1974, v. 70, № 6, p. 1033.
85. Bills J. L., Cotton F. A. J. Phys. Chem., 1960, v. 64, № 10, p. 1477.
86. Clark M. J., Lynton H. Canad. J. Chem., 1969, v. 47, № 14, p. 2579.
87. Brunton G. Acta Cryst., 1968, v. B24, № 24, p. 1703.
88. Калайчев Ю. Ш., Петров К. П., Угаров В. В. Журн. структур. химии, 1983, т. 24, № 5, с. 176.
89. Gutsev G. L., Boldyrev A. I. Chem. Phys. Letters, 1983, v. 101, № 4/5, p. 441.
90. Гуцев Г. Л., Болдырев А. И. Координац. химия, 1984, т. 10, № 11, с. 1455.
91. Gutsev G. L., Boldyrev A. I. Mol. Phys., 1984, v. 11, № 1, p. 1.
92. Гуцев Г. Л., Болдырев А. И. Координац. химия, 1985, т. 11, № 4, с. 435.
93. Gutsev G. L., Boldyrev A. I. Chem. Phys. Letters, 1984, v. 108, № 3, p. 225.
94. Гуцев Г. Л., Болдырев А. И. Журн. структур. химии, 1985, т. 26, № 1, с. 134.
95. McDiarmid R. Chem. Phys. Letters, 1980, v. 76, № 2, p. 300.
96. Gutsev G. L., Boldyrev A. I. Ibid., 1984, v. 108, № 3, p. 250.
97. Гуцев Г. Л., Болдырев А. И. Журн. структур. химии, 1984, т. 25, № 5, с. 16.
98. Norman J. G., Jr. Mol. Phys., 1976, v. 31, № 4, p. 1191.
99. Henchman M., Viggiano A. A., Paulson J. E., Freedman A., Wormhoudt J. J. Amer. Chem. Soc., 1985, v. 107, № 5, p. 1453.
100. Prins P. J. Chem. Phys., 1974, v. 61, № 7, p. 2580.
101. Bloor J. E., Sherrod R. E. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, № 3, p. 4333.
102. Boring M. Chem. Phys. Letters, 1977, v. 46, № 2, p. 242.
103. Sidorov L. N., Borshchevsky A. V., Rudny E. B., Butsky V. D. Chem. Phys., 1982, v. 71, № 1, p. 145.
104. Burgess J., Haigh I. H., Peacock R. D., Taylor P. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1974, № 10, p. 1064.
105. Mathur B. P., Rothe E. W., Reck G. P. J. Chem. Phys., 1977, v. 67, № 2, p. 377.
106. Webb I. D., Bernstein E. R. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, № 2, p. 483.
107. Dispert H., Lacmann K. Chem. Phys. Letters, 1977, v. 45, № 2, p. 311.
108. Viggiano A. A., Paulson J. F., Henchman M., Adams N. G., Smith D. J. Phys. Chem., 1985, v. 89, № 11, p. 2264.
109. Сидоров Л. Н., Никитин М. И., Коробов В. М. Докл. АН СССР. 1979. т. 248, № 6, с. 1387.
110. Beauchamp J. L. J. Chem. Phys., 1976, v. 64, № 3, p. 929.
111. Sidorov L. N., Skokan E. V., Nikitin M. I., Sorokin I. D. Int. J. Mass Spectr. and Ion Phys., 1980, v. 35, № 3/4, p. 215.
112. Пятенко А. Т., Гусаров А. В., Горюхов Л. Н. Журн. физ. химии, 1982, т. 54, № 8, с. 1906.
113. Пятенко А. Т., Гусаров А. В., Горюхов Л. Н. Там же, 1984, т. 58, № 1, с. 1.
114. Rudy E. B., Sidorov L. N., Kuligina L. A., Semenov G. A. Int. J. Mass Spectr. and Ion Phys., 1985, v. 64, № 2, p. 95.
115. Pyatenko A. T., Sidorov L. N. Chem. Phys. Letters, 1984, v. 105, № 2, p. 205.
116. Dowling B. W. J. Phys. Chem., 1971, v. 75, № 9, p. 1260.
117. Гуцев Г. Л., Болдырев А. И. Журн. неорган. химии, 1983, т. 28, № 9, с. 2179.
118. Gutsev G. L., Boldyrev A. I. Chem. Phys. Letters, 1982, v. 92, № 3, p. 262.
119. Peterson K. I., Dao P. D., Casteleman A. W. J. Chem. Phys., 1983, v. 79, № 2, p. 777.
120. Wu C. H., Kudo H., Ihle H. R. Ibid., 1979, v. 70, № 4, p. 1815.

121. Dao P. D., Peterson K. I., Castleman A. W. *Ibid.*, 1983, v. 80, № 1, p. 563.
122. Wurthwein E.-U., Schleyer P. v. R., Pople J. A. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1984, v. 106, № 23, p. 6973.
123. Гуцев Г. Л. Теорет. и эксперим. химия, 1985, т. 21, № 1, с. 10.
124. Kaspar J., Smith V. H., McMaster B. N. *Chem. Phys.*, 1985, v. 96, № 1, p. 81.
125. Williams B. W., Porter R. F. *J. Chem. Phys.*, 1980, v. 73, № 11, p. 5598.
126. Gellene G. I., Cleary D. A., Porter R. F. *Ibid.*, 1982, v. 77, № 7, p. 3471.
127. Cardi H., Liotard D., Dargelos A., Poguet E. *Chem. Phys.*, 1983, v. 77, № 2, p. 287.
128. Jemmis E. D., Chandrasekhar J., Wurthwein E.-U., Schleyer P. v. R., Chinn J. W., Lando F. J., Lando R. J., Luke B., Pople J. A. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1982, v. 104, № 15, p. 4275.
129. Schleyer P. v. R., Wurthwein E.-U., Pople J. A. *Ibid.*, 1982, v. 104, № 21, p. 5839.
130. Schleyer P. v. R., Wurthein E.-U., Kaufmann E., Clark T., Pople J. A. *Ibid.*, 1983, v. 105, № 18, p. 5930.
131. Schleyer P. v. R. *Pure Appl. Chem.*, 1984, v. 56, № 1, p. 151.
132. Schleyer P. v. R. *New Horizons in Quantum Chemistry*/Ed. by Löwdin P. O., Pullman B. Dordrecht: Reidel, 1983, p. 95.
133. Клименко Н. М., Закжевский В. Г., Чаркин О. П. Координац. химия, 1982, т. 8, № 7, с. 903.

Отделение Института  
химической физики АН СССР,  
Черноголовка