

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.28

СВЕРХТОНКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ НА ПРОТОНЕ
 ГИДРОКСИЛЬНОЙ ГРУППЫ*

Ю. А. КРУГЛЯК

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского АН УССР

Поступило 31 III 1969

На основе сходства электронной структуры фрагментов СН и ОН получена оценка для константы сверхтонкого расщепления на протоне группы ОН: $Q_{ОН}^H/Q_{СН}^H \approx 3$. Рассмотрены причины уменьшения $Q_{ОН}^H$ по сравнению с $Q_{СН}^H$.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 22.

В работах [1, 2] было показано, что в спектрах ЭПР оксипроизводных антрасемхинона проявляется расщепление на протонах гидроксильных групп, которые находятся в непосредственной близости к карбонильным атомам кислорода антрасемхинона. Дейтерирование образцов и квантовомеханические расчеты распределения спиновой плотности (СП) позволили интерпретировать полученные спектры. Расчеты, в частности, подтвердили предположение о том, что расщепляют протоны тех групп ОН, которые могут образовать прочные внутримолекулярные Н-связи с карбонильными атомами кислорода антрасемхинона. Распределение СП было вычислено с учетом конфигурационного взаимодействия (КВ) по МакЛаклану [3] по программе Хюккель [4, 5]. В расчетах были использованы следующие параметры: $b_{\delta} = 1,4$; $b_{\delta} = 2$; $b_{\text{C}-\delta} = 1,4$; $b_{\text{C}-\delta} = 0,8$; $\lambda = 1,2$. Н-связи учитывались по двухцентровой модели Пюльманов [6]. Экспериментальные данные и результаты расчетов представлены в таблице 1.

В работе [1] было предложено следующее уравнение для расщепления на протоне, участвующего в образовании Н-связи $O \cdots H-O$:

$$a_{O \cdots H-O}^H = |Q_{O \cdots H}^H| \rho_{\delta} + |Q_{O-H}^H| \rho_{\delta} \quad (1)$$

Вклад в расщепление отдельных слагаемых оценить не удалось, поскольку не были известны значения констант Q . В настоящем сообщении

* Доложено на IV Всесоюзном совещании по квантовой химии (Киев) 8 октября 1966 г.

щении оценивается константа Q_{O-H}^H и обсуждается вклад в расщепление $a_{O...H-O}^H$ со стороны обоих атомов кислорода.

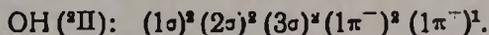
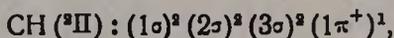
Таблица 1

Положение групп ОН в кольце антрасемхинона*	$a_{O...H-O}^H, \text{э}$	Спиновая плотность**		$ Q_{O-H}^H \rho_{\ddot{O}}^{\text{э}}$
		ρ_O	$\rho_{\ddot{O}}$	
1, 2—	0,8	0,1048 0,1226	0,0082 0,0021	0,08 0,02
1, 2, 3—	2,9	0,1006 0,1176	0,0075 0,0018	0,07 0,02
1, 4—	9,9	0,1013 0,1205	0,0091 0,0018	0,08 0,02
1, 2, 3, 4—	2,1	0,0978 0,1163	0,0118 0,0035	0,11 0,03
1, 5	0,4	0,1027 0,1216	0,0053 0,0005	0,05 0,00
1, 2, 3, 5, 6, 7—	2,8	0,0982 0,1162	0,0072 0,0018	0,07 0,02
1, 8—	0,4	0,0833 0,1135	0,0049 0,0002	0,05 0,00
1, 4, 5, 8	0,4	0,0817 0,1135	0,0085 0,0017	0,08 0,02

* Жирным выделены те группы ОН, которые находятся рядом с карбонильными атомами кислорода антрасемхинона; они могут образовывать прочные внутримолекулярные Н-связи $O...H...O$.

** Верхние цифры получены с учетом Н-связей, образованных карбонильными атомами О со всеми близлежащими группами ОН, нижние— без учета этих Н-связей.

Для вычисления Q_{O-H}^H рассмотрим радикал ОН, электронная структура которого близка к структуре радикала СН:



Молекулярная орбиталь (МО) 1σ является почти чистой атомной орбиталью (АО) $1s$ атома С (О). МО 2σ и 3σ построены, в основном, из ЛКАО $2s$ и $2p\sigma$ атома С (О) и АО $1s$ атома Н. Различие между СН и ОН состоит главным образом в наличии в ОН дополнительной неподеленной пары электронов $(1\pi^-)^2$, волновая функция которой перпендикулярна к линии связи и к направлению вектора спина неспаренного электрона, находящегося на орбитали $1\pi^+$. Сходство между структурами СН и ОН позволяет для вычисления Q_{O-H}^H воспользоваться теми же методами, которые были использованы для расчета константы Q_{C-H}^H [7, 9].

Выделим в радикале X—H (X обозначает C или O) „фрагмент электронов“, дающий основной вклад в сверхтонкое взаимодействие спинов неспаренного электрона и протона (рис.).

В методе валентных схем (ВС) основное состояние этого фрагмента описывается в одноконфигурационном приближении дублетной функцией вида:

$$\Phi_1 = A \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}} \pi \sigma h (a\alpha\beta - \alpha\beta a),$$

где A — оператор антисимметризации и нормировки, а S — интеграл перекрывания $S = \langle \sigma | h \rangle$. Как известно, в этом приближении СП на протоне равна нулю. Ближайшее возбужденное дублетное состояние описывается функцией

$$\Phi_2 = A \frac{1}{\sqrt{6(1-S^2)}} \pi \sigma h (a\alpha\beta - \alpha\beta a - 2\beta a\alpha).$$

С учетом КВ основное состояние описывается функцией

$$\psi = \Phi_1 + c\Phi_2. \quad (2)$$

По теории возмущений,

$$c = -H_{21}/\Delta E_{21}, \quad \Delta E_{21} = H_{22} - H_{11},$$

$$H_{rs} = \langle \Phi_r | H | \Phi_s \rangle, \quad H_{21} = -\frac{\sqrt{3}(J_{\pi\sigma} - J_{\pi h})}{\sqrt{4(1-S^2)}},$$

$$J_{xy} = \langle x(1) y(2) | r_{12}^{-1} | y(1) x(2) \rangle,$$

где H — трехэлектронный гамильтониан, учитывающий кинетическую энергию электронов и их взаимодействие между собой и с ядрами, J — обменные интегралы.

„Параметр смещения“ c непосредственным образом связан с изотропным сверхтонким расщеплением в сильном магнитном поле. Для функции (2) получается следующее выражение [9]:

$$Q_{X-H}^H = -\frac{2c}{\sqrt{3(1-S^2)}} Q_H^H,$$

где

$$Q_H^H = 1420 \text{ Mc (507 э)}.$$

Окончательно получается следующее выражение для константы Q_{X-H}^H в приближении метода ВС:

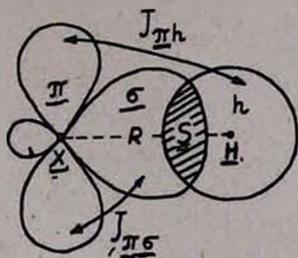


Рис.

$$[Q_{X-H}^H]_{BC} = -\frac{1}{1-S^4} \cdot \frac{J_{xo} - J_{xh}}{\Delta E_{21}} Q_{H-H}^H \quad (3)$$

Метод МО приводит к похожему выражению [9]:

$$[Q_{X-H}^H]_{MO} = -\frac{1}{2(1-S^2)} \cdot \frac{J_{xo} - J_{xh}}{\Delta E_{21}} Q_{H-H}^H \quad (4)$$

В связи с некоторым различием между выражениями (3) и (4) для оценки константы Q_{O-H}^H целесообразно пользоваться отношением Q_{O-H}^H/Q_{C-H}^H , вычисленным в одном определенном приближении, а именно:

$$\frac{Q_{O-H}^H}{Q_{C-H}^H} = \frac{(1-S^m)_C}{(1-S^m)_O} \cdot \frac{(J_{xo} - J_{xh})_O}{(J_{xo} - J_{xh})_C} \cdot \frac{(\Delta E_{21})_C}{(\Delta E_{21})_O} \equiv [S] \cdot [J] \cdot [E^*], \quad (5)$$

где $m = 2$ (МО) или $m = 4$ (BC).

Величина Q_{C-H}^H не является строго постоянной. Она зависит, хотя и не сильно, от электронного окружения фрагмента C—H [10]. Анализ вторых моментов спектров ЭПР анион-радикалов ряда производных стильбена, феназина [10] и других углеводородов с привлечением квантовомеханических расчетов распределения СП приводит к значению $Q_{C-H}^H = -28$ э. Это значение представляется нам оптимальным для корреляции расчетных и экспериментальных данных [1, 2, 11, 12]. Для вычисления Q_{O-H}^H остается оценить правую часть выражения (5).

Различие между константами Q_{O-H}^H и Q_{C-H}^H в рассматриваемом приближении обязано трем причинам: 1) изменению интеграла перекрывания связи X—H (фактор $[S]$); 2) изменению обменного взаимодействия (фактор $[J]$), которое состоит из обменного взаимодействия внутри атома X (J_{xo}) и между атомами X и H (J_{xh}); 3) изменению электронной структуры (энергии возбуждения в ближайшее дублетное состояние) при переходе от радикала СН к радикалу ОН (фактор $[E^*]$). Целесообразно рассмотреть все три фактора порознь. Это дает нам возможность сделать ряд заключений о величине константы Q_{O-H}^H .

В таблице 2 приведены значения необходимых нам интегралов и других величин, связанных с ними. При вычислении интегралов S и J использовались слэтеровские АО. За величины ΔE_{21} приняты экспериментальные значения энергий возбуждения в низшее возбужденное дублетное состояние.

Как видно из выражения (5) и таблицы 2, изменение перекрывания вдоль связи X—H слабо влияет на величину Q_{X-H}^H ($[S] \approx 0,9-1,0$). Значительно большее влияние для рассматриваемых радикалов оказывает разница между энергиями их возбуждения в ближайшее

Таблица 2

	СН	ОН
S	0,460 ¹	0,348 ²
$1 - S^2$	0,788	0,879
$1 - S^4$	0,955	0,985
[S] (МО)		0,896
[S] (BC)		0,970
$J_{\pi\sigma}$, эв	1,81 ³	1,306 ⁴
$J_{\pi\lambda}$, эв	0,745 ³	1,774 ²
[J]		0,500
ΔE_{21} , эв ⁵	2,87 (² П → ² Δ)	4,05 (² П → ² Σ ⁺)
[E*]		0,709
Q_{O-H}^H / Q_{C-H}^H (МО)		0,317
Q_{O-H}^H / Q_{C-H}^H (BC)		0,343
$(Q_{O-H}^H / Q_{C-H}^H)_{\text{средн.}}$		≈ 1/3
Q_{O-H}^H , эв ⁶		≈ -9,3
c^2 (BC)	0,108	0,013
$(c^2)_{\text{СН}} / (c^2)_{\text{ОН}}$ (BC)		8,3
c^2 (МО)	0,066	0,007
$(c^2)_{\text{СН}} / (c^2)_{\text{ОН}}$ (МО)		9,4

¹ Линейная интерполяция по таблицам [13] для экспериментального значения R в радикале СН, $R=1,12 \text{ \AA}$ [14]. Используемое в [9] значение $S \approx 0,8$ следует считать завышенным.

² По данным [15], для $R=0,958 \text{ \AA}$, близкого к экспериментальному значению R в радикале ОН, $R=0,971 \text{ \AA}$ [14].

³ По данным [16, 9].

⁴ По данным [17, 15].

⁵ Экспериментальные значения [18, 19]. Используемое в [9] значение для радикала СН, $\Delta E_1 \approx 5-15$ эв, следует считать завышенным.

⁶ При $Q_{C-H}^H = -28$ э.

⁷ В методе МО параметр c смешивает с волновой функцией основного состояния ту из двух возможных ближайших возбужденных дублетных функций, которая дает нулевой вклад в сверхтонкое расщепление на протоне (подробнее см. [9]).

дублетное состояние ($[E^*] = 0,7^*$). Однако, основной вклад дает различие в величине обменного взаимодействия ($[J] = 0,5$), причем главную роль играет различие в обменном взаимодействии внутри атома X. В таблице 2 приведен также вес c^2 возбужденного состояния в основном состоянии. При переходе от радикала СН к ОН вклад возбужденного состояния уменьшается почти в 10 раз. В результате константа Q_{O-H}^H уменьшается по сравнению с константой Q_{C-H}^H примерно в 3 раза:

$$Q_{O-H}^H \approx \frac{1}{3} Q_{C-H}^H.$$

Основная причина состоит в уменьшении обменного взаимодействия неспаренного электрона с $2p\sigma$ -электроном атома O. Как и следовало ожидать, константа Q_{O-H}^H имеет отрицательный знак (см. также [20]).

Полученное значение $Q_{O-H}^H \approx -9$ э согласуется с экспериментальными результатами и теоретическими соображениями Раболда и сотрудников [21]. В этой работе сообщается о наблюдении расщепления на протоне группы ОН, равного 0,14 э, в нейтральном радикале 1-оксиаценафтениле. Такому расщеплению соответствует СП на атоме O $\rho_O \approx 0,016$. Вычисления по методу МакЛаклана приводят к значению $\rho_O \approx 0,018$. При этом были использованы следующие параметры: $b_O = 2$, $b_{C-O} = 1$, $\lambda = 1,2$ [21]. Несмотря на наличие относительно большого числа сообщений о наблюдении расщепления на протоне группы ОН, вычисление константы Q_{O-H}^H из экспериментальных значений a_{O-H}^H и расчетных значений ρ_O вызывает затруднения, поскольку в подавляющем большинстве случаев протон, по-видимому, связан через Н-связь с другими атомами этой же молекулы или молекулы среды.

Рассмотрим расщепление на протоне фрагмента $O \cdots H - O$. В таблице 1 приведены значения величины $Q_{O-H}^H \rho_O$, характеризующей вклад в полное расщепление со стороны группы ОН (см. урав. (1)). Константа Q_{O-H}^H принята равной $-9,3$ э (табл. 2). Если группа ОН не участвует в образовании Н-связи, то расщепление на ее протоне составляет всего несколько сотых эрстеда**. При образовании Н-связи

* Приравнивание теоретических величин ΔE_{21} к экспериментально наблюдаемым энергиям перехода в низшее возбужденное дублетное состояние не соответствует смыслу функции Φ_2 . Функция Φ_2 описывает разрыхляющее состояние фрагмента и относится к той же электронной конфигурации, что и функция Φ_1 . Принадлежность функций к одной и той же конфигурации можно удовлетворить, взяв в качестве ΔE_{21} для радикала СН значение $\Delta E_{21} = 3,22$, соответствующее переходу ${}^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma^-$ (18,19). В этом случае фактор $[E^*]$ изменяется незначительно ($[E^*] = 0,795$). Пока не представляется возможным получить более точную оценку величины ΔE_{21} .

** Этот вывод относится только к анион-радикалам, какими являются полиоксидантраसेмихиноны. В нейтральных радикалах расщепление a_{O-H}^H может быть больше.

происходит некоторая „перекачка“ СП с протоноакцепторного атома на протонодонорный. Это, по-видимому, связано с участием в сопряжении вакантной орбитали $2p\pi$ атома Н [22]. Однако, увеличение СП на протонодонорном атоме недостаточно для возникновения столь больших расщеплений на протоне. Как видно из таблицы 1, этот вклад составляет 10–20% для тех радикалов, в которых группы ОН с большой вероятностью могут быть вовлечены в образование Н-связей с карбонильными атомами О.

На основании данной выше оценки различных вкладов в величину Q_{O-H}^H можно сделать ряд заключений о величине $Q_{O\dots H}^H$. При этом фрагмент $O\dots H$ будем рассматривать просто как радикал ОН с увеличенным расстоянием между ядрами. Такое искусственное разбиение фрагмента $O\dots H-O$ не должно повлиять на оценку величины $Q_{O\dots H}^H$, для которой предполагается, что атом Н не участвует в образовании второй связи. Выбор такой модели, по-видимому, должен влиять на вид уравнения (1). Длина связи $O\dots H$ в 2–3 раза превышает длину связи $O-H$. Соответственно этому интеграл $S(O\dots H) \ll S(O-H)$ и фактор $[S]$ в уравнении (5), записанном для фрагментов $O\dots H$ и $O-H$, очень близок к 1. Для оценки величины ΔE_{21} необходимо знать ход потенциальных кривых радикала ОН в основном и возбужденном состоянии. Судя по данным для других двухатомных молекул [14], величина ΔE_{21} не существенно изменяется (чаще уменьшается) с ростом R . Поэтому фактор $[E^*]$, по-видимому, также близок к 1. При увеличении R в 2–3 раза обменное взаимодействие типа πh становится пренебрежимо малым ($J_{\pi\pi} \gg J_{\pi h}$). Поэтому фактор $[J] \approx 2,5$. В результате константа $Q_{O\dots H}^H$ оказывается примерно в 3 раза больше константы Q_{O-H}^H , т. е. $Q_{O\dots H}^H \approx -28$ э. Основная причина увеличения константы Q при переходе от фрагмента $O-H$ к фрагменту $O\dots H$ заключается в почти полном „отключении“ обменного взаимодействия с $1s$ -электроном атома Н.

Увеличение константы $|Q_{X-H}^H|$ с ростом R на первый взгляд кажется неожиданным. Однако, обратимся к уравнению (3) и вычислим значение ΔE_{21} при $R \rightarrow \infty$. Для рассматриваемого фрагмента (см. рис.), состоящего из 3-х электронов и 2 ядер, оператор H имеет следующий вид:

$$H = \sum_{i=1}^3 h(i) + \sum_{i<j} r_{ij}^{-1},$$

$$h(i) = -\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z_X}{r_{Xi}} - \frac{1}{r_{Hi}},$$

где Z_X — заряд ядра атома X . Тогда диагональные матричные элементы оператора H по функциям Φ_1 и Φ_2 будут при $S=0$ таковы:

$$h_x = \langle x(1) | h(1) | x(1) \rangle,$$

$$K_{xy} = \langle x(1) x(1) | r_{12}^{-1} | y(2) y(2) \rangle,$$

$$H_{11} = h_x + h_y + h_h + K_{xy} + K_{xh} + K_{yh} - \frac{1}{2} (J_{xy} + J_{xh}) + J_{yh},$$

$$H_{22} = h_x + h_y + h_h + K_{xy} + K_{xh} + K_{yh} + \frac{1}{2} (J_{xy} + J_{xh}) - J_{yh}.$$

Тогда

$$\Delta E_{21} = J_{xy} + J_{xh} - 2J_{yh}.$$

При $R \rightarrow \infty$

$$\Delta E_{21}|_{R \rightarrow \infty} = J_{xy},$$

$$|Q_{X-H}^H|_{R \rightarrow \infty} = Q_{H}^H,$$

где $Q_H^H = 570$ э. Этот результат соответствует гомолитической диссоциации радикала $XH \rightarrow X + H$; из продуктов реакции расщепляет только атом Н с константой $Q_H^H = 507$ э. Таким образом, при увеличении расстояния $X-H$ константа $|Q_{X-H}^H|$ растет, достигая в пределе значения 507 э.

Согласно уравнению (1) с $Q_{O \dots H}^H = -28$ э и $Q_{O-H}^H = 9,3$ э, для 1, 2, 3-, 1, 2, 3, 4- и 1, 2, 3, 5, 6, 7-оксипроизводных антрасемхинона получаем $a_{O \dots H-O}^H \approx 2,8-2,9$ э, что находится в согласии с экспериментом (табл. 1). Это согласие не следует переоценивать по двум соображениям. Экспериментальные данные относятся к радикалам, находящимся в щелочной среде [2], в которой отдельные группы ОН могут быть ионизированы. Расчеты показывают, что ионизация сильно влияет на распределение СП. Так, в случае гексапроизводного, в котором ионизированы группы ОН, находящиеся в положении 2, 3, 6 и 7, СП становятся равными $\rho_{\delta} = 0,0170$ и $\rho_{\delta} = 0,0305$, что дает $a_{O \dots H-O}^H = 0,8$ э. В случае 1,2-дизамещенного ионизация группы ОН в положении 2 приводит даже к изменению знака СП ρ_{δ} и ρ_{δ} . Так или иначе, ионизация группы ОН приводит к уменьшению СП на атомах кислорода фрагмента $O \dots H-O$, что и требуется для качественного согласия с экспериментальными результатами (табл. 1). Физически это уменьшение обязано локализации большей части СП на ионизированных группах O^- .

Второе соображение касается вида уравнения (1). Это фактически аддитивное уравнение справедливо только в случае, если фрагмент $O \dots H-O$ рассматривать как состоящий из двух не взаимодействующих между собой фрагментов $O \dots H$ и $H-O$. Сомнительно, чтобы такая модель могла быть хорошим приближением для водородной связи $O \dots H-O$. Зависимость $a_{A \dots H-B}^H$ от ρ_A и ρ_B имеет, по-видимому, более сложный вид. Для выяснения этой зависимости нужно рассматривать полную 3-центровую модель Н-связи.

Автор выражает благодарность Г. Г. Дядюше и В. А. Куприевичу за ряд полезных замечаний по работе, а также признателен Е. А. Хмуровой за проведение расчетов на машине М-20 Института кибернетики АН УССР.

ԳԵՐՆՈՒՐՔ ԾԵՂՔՈՒՄ ՀԻԴՐՕՔՍԻԼԱՅԻՆ ԽՄՔԻ ՊՐՈՏՈՆԻ ՎՐԱ:

Յու. Ա. ԿՐՈՒԳՅԱԿ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

CH և OH բեկորների էլեկտրոնային կառուցվածքի նմանությունը թույլ է տալիս OH-ի պրոտոնի վրա կատարվող ճեղքման համար առաջարկելու Մակ-Կոննելի առաջարկած տիպի $Q_{OH}^H = Q_{OH}^H \rho_O$ հավասարում, Q_{OH}^H հաստատունի գնահատումը կատարված է մոլեկուլային օրբիտալների և փոթորիկների տեսության առաջին կարգում վալենտական սխեմաների հիման վրա. Յուլյց է սրված, որ Q_{OH}^H -ը մոտավորապես 3 անգամ փոքր է Q_{OH}^H -ից՝ $Q_{HO}^H \approx -9$ է, Մանրամասն քննարկված են Q նվազելու պատճառները՝ կապերի գրգռման էներգիայով և փոխանակային փոխներգործությամբ իրար ծածկելը, Գլխավոր դերը խաղում է ներատոմային փոխանակային փոխներգործության փոփոխվելը: Փորձական տվյալների և անթրասիմիլիների, աքենաֆթենիլի և այլ նյութերի օքսիտեղակայված ռադիկալների մեջ սպինային խտություն քվանտա-մեխանիկական հաշվարկի համեմատումը վկայում է հօգուտ Q_{OH}^H -ի հաստատունի ստացված գնահատության:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Е. Луцкий, И. С. Ромоданов, Ю. А. Кругляк, Теор. и эксперим. химия, 2, 616 (1966).
2. А. Е. Луцкий, И. С. Ромоданов, Ю. А. Кругляк, Теор. и эксперим. химия, 2, 624 (1966).
3. А. D. McLachlan, Molecular Phys., 3, 233 (1960).
4. Ю. А. Кругляк, Теор. и эксперим. химия, 1, 418 (1965)..
5. Ю. А. Кругляк, Б. Н. Пшеничный, В. С. Квакуш, Ю. И. Горлов, Ж. структ.-химии, 6, 904 (1965).
6. Б. Пюльман, А. Пюльман, Квантовая биохимия. „Мир“, Москва, 1965, стр. 93.
7. Н. М. McConnell, Molecular Quantum Mechanics Conference (December 7—9, 1955), The University of Texas, Austin, Texas.
8. Н. М. McConnell, J. Chem. Phys., 24, 764 (1956).
9. Н. М. McConnell, D. B. Chesnut, J. Chem. Phys., 28, 107 (1958),
10. В. С. Куц, Ю. А. Кругляк, В сб. „Радиоспектроскопические и квантовохимические методы в структурных исследованиях“, „Наука“, Москва, 1967, стр. 80; Ж. структ. хим. 9, 411 (1968).
11. Л. С. Дегтярев, Ю. А. Кругляк, А. И. Бродский, Теор. и эксперим.-химия, 1, 734: (1965).

12. Л. С. Дегтярев, Ю. А. Кругляк, Теор. и экспер. химия, 2, 184 (1966); А. И. Бродский, Л. Л. Гордиенко, Ю. А. Кругляк, Теор. и экспер. химия, 3, 98 (1967); Ю. А. Кругляк, В. С. Куц, Ж. структ. химии, 9, 33 (1968); Ю. А. Кругляк, М. К. Пулатова, Е. В. Моздор, Е. Н. Судьбина, В. Г. Пасоян, Л. П. Каюшин, Биофизика, 13, 401 (1968).
13. M. Kotani, A. Amemiya, E. Ishiguro, T. Kimura, Tables of Molecular Integrals, Maruzen Co., Tokyo, 1963.
14. Г. Герцберг, Спектры и строение двухатомных молекул, ИЛ, Москва, 1949.
15. F. O. Ellison, H. Snell, A Theoretical Study of the Electronic Structure of Water, US Atomic Energy Commission, ISC-418, Washington, D. C., 1954.
16. S. L. Altman. Proc. Roy. Soc. (London), A210, 327, 343 (1951).
17. J. F. Mulligan, J. Chem. Phys., 19, 347 (1951).
18. M. W. Feast, Astrophys. J., 114, 344 (1951).
19. M. Krauss, J. Chem. Phys., 28, 1021 (1958).
20. K. Kayama, J. Chem. Phys., 39, 6, 1507 (1963).
21. G. P. Rabold, K. H. Bar-Eli, K. Welss, Chem. Commun., 3, 38 (1965).
22. L. Paoloni, J. Chem. Phys., 30, 1045 (1959).