

Санкт-Петербургский государственный университет

Чижов Юрий Владимирович

**Молекулярная фотоэлектронная спектроскопия и расчеты
методом теории функционала плотности π -комплексов хрома и
железа**

Специальность 01.04.17 – «химическая физика, в том числе физика
горения и взрыва»

Диссертация на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Санкт-Петербург

2009

Содержание.

Введение.....	5
Глава 1. Литературный обзор.....	13
1.1. Возникновение и развитие метода УФ молекулярной фотоэлектронной спектроскопии.....	13
1.2. Физические основы метода молекулярной УФ фотоэлектронной спектроскопии.....	15
1.3. Методы интерпретации фотоэлектронных спектров.....	19
1.4. Неэмпирические квантово-химические расчеты.....	30
1.4.1. Истоки теории функционала плотности.....	31
1.4.2. Обоснование теории функционала плотности.....	34
1.4.3. Уравнения Кона-Шема.....	37
1.4.4. Одноэлектронные уравнения Кона-Шема как приближение к квазичастичным уравнениям Дайсона.....	39
1.4.5. Методы теории функционала плотности.....	41
1.4.6. Анализ современных неэмпирических методов расчета потенциалов ионизации.....	45
1.5. Исследование электронного строения π -комплексов методами молекулярной фотоэлектронной спектроскопии и квантовой химии.....	51
1.5.1. Бисбензолхром и его производные.....	51
1.5.2. Ареновые хромтрикарбонильные π -комплексы.....	55
1.5.3. Ферроцены.....	57
1.5.4. Железотрикарбонильные π -комплексы.....	64
Выводы.....	68
Глава 2. Экспериментальные и теоретические методы исследования.....	69
2.1. Электронный спектрометр ЭС 3201 и методика получения фотоэлектронных спектров.....	69
2.1.1. Вакуумная система.....	70
2.1.2. Источник ВУФ излучения.....	72
2.1.3. Энергоанализатор электронов.....	72
2.1.4. Методика получения HeI-фотоэлектронных спектров труднолетучих соединений.....	77

	3
2.1.5. Система управления, сбора и представления данных.....	83
2.1.6. Методика оценки экспериментальных относительных сечений фотоионизации.....	86
2.2. Методика неэмпирических квантово-химических расчетов.....	87
2.2.1. Метод теоретической оценки сечений фотоионизации.....	89
Выводы.....	90
Глава 3. Бисареновые π-комплексы хрома.....	91
3.1. Геометрия π -комплексов бисбензолхрома.....	91
3.2. Электронная структура бисбензолхрома.....	93
3.3. Фотоэлектронные спектры производных бисбензолхрома.....	94
3.4. Потенциалы ионизации и молекулярные электростатические потенциалы.....	99
3.5. Расчеты методом теории функционала плотности и интерпретация фотоэлектронных спектров бисареновых комплексов хрома.....	104
3.6. Дефект Купманса.....	117
3.7. Оценка относительных сечений фотоионизации.....	122
Выводы.....	126
Глава 4. Хромтрикарбонильные π-комплексы.....	129
4.1 Геометрия ареновых хромтрикарбонильных π -комплексов.....	129
4.2. Электронная структура бензолхромтрикарбонила	131
4.3. Фотоэлектронные спектры ареновых хромтрикарбонильных комплексов. ...	135
4.4. Хромтрикарбонильные комплексы с галогензамещенными бензолами.....	145
4.4.1. Расчеты методом теории функционала плотности, интерпретация фотоэлектронных спектров.....	145
4.4.2. Спин-орбитальное взаимодействие в молекулярных ионах комплексов $\text{HalC}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$	155
4.5. Хромтрикарбонильные комплексы с полициклическими лигандами.....	163
4.5.1. Хромтрикарбонильные комплексы метилпроизводных бензола и предельных дициклических лигандов.....	164
4.5.2. Хромтрикарбонильные комплексы непредельных и ароматических углеводородов.....	171
4.6. Дефект Купманса и калибровочный метод расчета потенциалов ионизации хромтрикарбонильных π -комплексов.....	192

4.7. Оценка относительных сечений фотоионизации. Определение атомных сечений ФИ для 3d-оболочки атома Ст.....	202
Выводы.....	206
Глава 5. Ферроцены.....	208
5.1. Геометрия исследуемых ферроценов.....	208
5.2. НеI фотоэлектронная спектроскопия ферроценов.....	212
5.2.1. Электронная структура ферроцена.....	212
5.2.2. Фотоэлектронная спектроскопия π -сопряженных ферроценов.....	216
5.2.3. Фотоэлектронная спектроскопия несопряженных ферроценов.....	222
5.3 Расчеты методом теории функционала плотности и интерпретация фотоэлектронных спектров производных ферроцена.....	228
5.3.1. π -сопряженные ферроцены.....	228
5.3.2. Несопряженные ферроцены.....	241
5.4. Дефект Купманса и калибровочный метод расчета потенциалов ионизации ферроценов.....	248
5.5. Определение относительных сечений фотоионизации ферроценов.....	252
Выводы.....	255
Глава 6. Железотрикарбонильные π-комплексы.....	257
6.1. Геометрия железотрикарбонильных π -комплексов.....	257
6.2. Электронная структура 1,3-бутадиенжелезотрикарбонила.....	266
6.3. Фотоэлектронные спектры η^4 -железотрикарбонильных комплексов.....	269
6.4. Расчеты методом теории функционала плотности, интерпретация фотоэлектронных спектров.....	272
6.5. Определение относительных сечений фотоионизации.....	286
6.6. Дефект Купманса. Калибровочный метод оценки вертикальных потенциалов ионизации.....	289
Выводы.....	301
Заключение.....	304
Выводы.....	311
Список цитируемой литературы.....	313

Введение

Комплексное применение экспериментальных и теоретических физических методов исследования для изучения и решения проблем органической, неорганической и элементоорганической химии является необходимым условием успешного развития химической физики в настоящее время. Экспериментальное исследование энергии, природы и последовательности электронно-возбужденных состояний катионов металлоорганических соединений в совокупности с современными квантовыми методами расчета расширяют наши фундаментальные представления о химической связи, важны для понимания механизмов реакций, связанных с переносом электрона, представляют значительный интерес для развития квантовых методов расчета и физики каталитических процессов.

Молекулярная УФ фотоэлектронная спектроскопия, как экспериментальный метод исследования валентной электронной структуры свободных молекул, впервые была экспериментально реализована в 1961 году в Ленинградском университете акад. А.Н.Терениным, Ф.И.Вилесовым и Б.Л.Курбатовым. В основе метода лежал анализ кинетических энергий электронов, выбитых из молекул в газовой фазе вакуумным УФ излучением, методом задерживающего электростатического поля. Эта работа показала, что метод фотоэлектронной спектроскопии, позволяет получить ряд принципиально новых данных, характеризующих элементарный акт фотоионизации свободной молекулы. Последующее развитие фотоэлектронной спектроскопии было связано с прогрессом в экспериментальной технике, с появлением новых типов энергоанализаторов, интенсивных источников вакуумного ультрафиолета и совершенствованием систем регистрации. В настоящее время молекулярная УФ фотоэлектронная спектроскопия, как мощный экспериментальный метод исследования энергетики молекулярных ионов, стоит в одном ряду с другими методами молекулярной спектроскопии. Вместе с тем специфика исследования металлоорганических соединений, результаты которой представлены в данной работе, требовала модернизации существующего экспериментального оборудования и создания соответствующих методик получения спектров. Несмотря на значительный прогресс, достигнутый к настоящему времени в области изучения металлоорганических соединений, и, в частности, π -комплексов, методом фотоэлектронной спектроскопии, по-прежнему ощущается недостаточно высокий уровень аргументированности при интерпретации экспериментальных данных,

наличие множества противоречий и неоднозначностей при идентификации природы электронных состояний ионов металлоорганических π -комплексов.

Что касается теоретических методов, то до последнего времени не существовало надежного и доступного способа определения энергетического спектра положительных молекулярных ионов, содержащих атомы переходных металлов. В рамках традиционных неэмпирических и полуэмпирических методов Хартри-Фока не учитывается энергия электронной корреляции, что часто приводит к искажению правильной последовательности валентных ионных состояний даже при учете эффектов орбитальной релаксации. В последние годы теория функционала электронной плотности в варианте Кона-Шема (КШ) получила широкое распространение для квантово-химических расчетов многоатомных систем. Такая популярность теории функционала плотности (ТФП) объясняется прежде всего непосредственным учетом энергии динамической корреляции и относительно невысокими затратами времени на расчеты по сравнению с традиционными неэмпирическими и пост-хартри-фовскими методами. Известно, что методы ТФП хорошо воспроизводят не только геометрию, но и многие фундаментальные свойства молекул в основном состоянии. Однако использование ТФП для предсказания энергетического спектра молекулярных ионов вообще, и для интерпретации фотоэлектронных спектров в частности, значительно затруднено из-за отсутствия теоретической строгости в вопросе толкования физического смысла одноэлектронных орбитальных энергий КШ. Общепринято полагать, что орбитали КШ являются вспомогательными, исключительно математическими конструкциями для построения электронной плотности системы, а орбитальные энергии КШ, кроме энергии высшей занятой молекулярной орбитали, не имеют определенного физического смысла. Однако справедливость последнего утверждения была поколеблена рядом авторов на примере прямого сравнения экспериментальных энергий ионизации и энергий КШ для некоторых атомов, простых неорганических и органических молекул. Вместе с тем, нам неизвестно о системном подходе к применению ТФП для целей количественной оценки энергий электронных состояний ионов металлоорганических соединений.

Выбор объектов определялся стремлением представить физическому сообществу новые молекулярные системы, объединяющие в единой молекулярной структуре такие разные фрагменты, как атом переходного металла, органические молекулы (лиганды) и карбонильные группы, которые принципиально отличаются по своим электронным свойствам. Комбинация таких фрагментов в одной молекуле создает новые физико-химические свойства, не присущие порознь каждому из фрагментов. С физической

точки зрения π -комплексы являются молекулярными системами, в которых 3d-электронная подсистема атома переходного металла или металл-трикарбонильной группы взаимодействует с π -электронными подсистемами ароматических или антиароматических (диеновых) лигандов. Модель прямого и обратного донирования, описывающая электронные механизмы такого взаимодействия в общем виде, была предложена ранее, однако ряд принципиальных деталей остается непознанным. Важно отметить, что вариации органического лиганда путем введения донорных или акцепторных заместителей позволяют получить разнообразный спектр слабых возмущений, в противоположность этому, замена атома металла или введение карбонильных групп приводит к сильным возмущениям электронной системы молекулы в целом. С учетом того факта, что для свободных органических лигандов механизм и природа электронных возмущений, вносимых донорными или акцепторными заместителями, хорошо изучена, исследование и анализ аналогичных воздействий на π -систему координированного лиганда значительно упрощается и становится более информативным. Сама возможность сравнивать последствия координации по экспериментальным данным, подкрепленная неэмпирическими расчетами высокого уровня, создает уникальные условия для успешного достижения поставленной цели.

Цель диссертационной работы.

Все сказанное выше и определило цель настоящей диссертационной работы - решение проблемы количественного описания энергетического спектра положительных молекулярных ионов сложных металлоорганических π -комплексов переходных металлов в валентной области.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Разработать и реализовать комплекс мер по улучшению спектральных характеристик фотоэлектронного спектрометра ЭС3201, включающий модернизацию системы прямого ввода пробы и системы сбора, обработки и представления фотоэлектронных данных, приводящий к принципиальным улучшениям характеристик и расширению функциональных возможностей спектрометра ЭС3201.

2. Исследовать спектры энергетических состояний положительных ионов металлоорганических π -комплексов 4-х классов, основу которых составляют изоэлектронные соединения - бисбензолхром (η^6 -C₆H₆)Cr(η^6 -C₆H₆), бензолхромтрикарбонил (η^6 -C₆H₆)Cr(CO)₃, ферроцен (η^5 -C₅H₅)Fe(η^5 -C₅H₅) и циклобутadiен-

железотрикарбонил ($\eta^4\text{-C}_4\text{H}_4\text{Fe(CO)}_3$) методом молекулярной УФ фотоэлектронной спектроскопии. На основе сравнительного анализа ФЭ спектров выявить общие и специфические закономерности изменения спектра энергетических состояний молекулярных ионов π -комплексов.

3. Провести на современном уровне неэмпирические квантово-химические расчеты методом теории функционала плотности π -комплексов с полной оптимизацией их геометрии и сопоставить одноэлектронные энергии Кона-Шема экспериментальным потенциалам ионизации. Выявить устойчивые функциональные связи между ними, исследовать возможность описания в терминах теоремы Купманса энергетического спектра положительных молекулярных ионов π -комплексов переходных металлов с помощью одноэлектронных энергий Кона-Шема.

Научная новизна работы.

Научная новизна настоящей диссертационной работы заключается в том, что в процессе ее выполнения:

- впервые измерены газофазные фотоэлектронные спектры широкого ряда π -комплексов хрома и железа, определены вертикальные энергии ионизации данных соединений, установлена природа соответствующих ионных состояний;
- впервые проведены неэмпирические расчеты электронной структуры широкого ряда π -комплексов хрома и железа методами теории функционала плотности с полной оптимизацией геометрии, показано соответствие расчетных и экспериментальных данных;
- впервые достоверно показано, что одноэлектронные энергии и орбитали Кона-Шема, получаемые в рамках метода ТФП для основного состояния нейтральной молекулы пригодны для количественного описания энергетического спектра электронных состояний ионов π -комплексов переходных металлов.

Научные положения, выносимые на защиту.

На защиту выносятся следующие научные положения:

1. Методика получения молекулярных фотоэлектронных спектров труднолетучих и термонестабильных соединений, включающая модифицированную систему прямого ввода пробы и усовершенствованные системы сбора, обработки и представления фотоэлектронных данных. Количественные экспериментальные данные об

энергетике состояний молекулярных ионов η^6 -бисареновых π -комплексов хрома, η^6 -хромтрикарбонильных π -комплексов, η^5 -ферроценов и η^4 -железотрикарбонильных π -комплексов, полученные из анализа HeI-фотоэлектронных спектров .

2. Результаты неэмпирических расчетов η^6 -бисареновых π -комплексов хрома, η^6 -хромтрикарбонильных π -комплексов, η^5 -ферроценов и η^4 -железотрикарбонильных π -комплексов, полученные методом теории функционала плотности в приближениях B3LYP/6-31G, B3LYP/6-31G(d), SVWN/6-31G(d) и BP86/6-31G(d).
3. Эффект аддитивного влияния функциональных заместителей в бензольных кольцах на энергию основного и первого возбужденного ионного состояния бисареновых π -комплексов. Электростатическая модель, связывающая обнаруженный эффект с аддитивным влиянием на 3d-оболочки центрального атома хрома внутримолекулярных электростатических потенциалов, генерируемых зарядами на атомах замещенных бензолов.
4. Вывод об аномально сильной стабилизации π -электронных состояний ионов ароматических молекул в хромтрикарбонильных комплексах, обусловленной совместным действием отрицательного индуктивного эффекта со стороны Cr(CO)₃-группы и обменного взаимодействия. Вывод, основанный на модели конкуренции спин-орбитального и обменного взаимодействий, о значительном ослаблении взаимодействия между π -электронной системой координированного бензола и *ip*-АО галогенов в хромтрикарбонильных комплексах по сравнению со свободными галогенбензолами.
5. Эффект разделения π -электронной системы полициклических ароматических молекул в хромтрикарбонильных комплексах на две невзаимодействующие π -системы, одна из которых локализована на координированном фрагменте, а другая - на некоординированном фрагменте, сопровождающийся нарушением планарности полициклических ароматических молекул при взаимодействии с Cr(CO)₃-группой. Вывод о нарушении π - π -взаимодействия и о независимости π -электронных подсистем ферроцена и π -заместителей в случае введения CO-группы между ними.
6. Метод расчета потенциалов ионизации в рамках «расширенной» теоремы Купманса: $\text{ПИ} = -\epsilon_{\text{КШ}} + \mathbf{D}_{\text{К}}$, где ПИ - величина рассчитываемого потенциала ионизации

комплекса, $\epsilon_{\text{КШ}}$ - одноэлектронная энергия Кона-Шема, $D_{\text{К}}$ – дефект Купманса, постоянная для данного типа МО энергетическая поправка.

Диссертационная работа выполнена в рамках научной госбюджетной темы № 02.08.05 отдела фотоники Научно-исследовательского института физики им. В.А.Фока СПбГУ— «Фотофизика и фотохимия гомогенных и гетерогенных систем. Фундаментальное исследование», Гос. Регистрационный №01200601615; гранта Минобразования (Е02-03-358).

Практическая значимость.

Практическая ценность работы заключается в разработке системного подхода, позволяющего прогнозировать основные энергетические особенности взаимодействия органических соединений с переходными металлами, которое лежит в основе многих явлений, используемых в практических целях, например, при синтезе новых металлополимерных материалов и материалов с аномально высокими нелинейными оптическими свойствами, при создании новых материалов для микро- и нанoeлектроники, при производстве сверхчистых металлов, в катализе и т.д. Представляется перспективным использование результатов данной работы для разработки на основе π -комплексов бисбензолхрома материалов для фотокатодов ФЭУ открытого типа с регулируемой длинноволновой границей. Особые надежды возлагаются на металлоорганические комплексы на основе ферроценов и арен-хромтрикарбонильных π комплексов, разделенных линейными полиеновыми цепями или линейными углеродными мостиками. Такие соединения перспективны для создания сверхкомпактных элементов памяти нового поколения. Использование полученных результатов позволит прогнозировать свойства таких биядерных π -комплексов и целенаправленно создавать новые материалы с заранее заданными свойствами.

По теме диссертационной работы опубликовано 40 печатных работ, в том числе 19 работ в регулярных российских и международных научных журналах. Результаты работы широко представлены на российских и международных конференциях: European Workshop on UV Molecular Photo-electron Spectroscopy, Rimini, Italy, 1983; 5-th Seminar on Electron Spectroscopy of Socialist Countries, Dresden, GDR, 1984; 3-я Всесоюзная конференция по металлоорганической химии, Уфа, 1985; 6-ая

Европейская конференция по металлоорганической химии, Рига, 1985; XII International Conference on Organometallic Chemistry, Vienna, Austria, 1985; IV Всесоюзная конференция по металлоорганической химии, Казань, 1988; VIII FECHEM Conference on Organometallic Chemistry, Veszprem, Hungary, 1989; IX FECHEM Conference on Organometallic Chemistry, Heidelberg, Germany, 1991; Europhysics Conference, 6-th Granada Seminar on Computational Physics, Granada, Spain, 2000; XIV FECHEM Conference on Organometallic Chemistry, Gdansk, Poland, 2001; 5-я Всероссийская школа-конференция по квантовой и вычислительной химии им. В.А. Фока, Новгород, 2002; XX International Conference on Organometallic Chemistry, Corfu, Greece, 2002; International Symposium "Nano-Giga Challenges in Microelectronics Research", Moscow, Russia, 2002; Международная школа «NATO Advanced Study Institute on Metal-Ligand interactions in molecular-, nano-, micro- and macro-systems» Cetraro, Italy, 2002; 6-я, и 8-я Всероссийские школы-конференции по квантовой и вычислительной химии им. В.А. Фока, Новгород, 2003, 2004 .

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка цитируемой литературы. Первая глава носит обзорный характер и посвящена анализу основных работ, имеющих в научной литературе и посвященных изучению особенностей электронного строения π -комплексов методами молекулярной УФ фотоэлектронной спектроскопии и квантовой химии. Особое внимание уделено базовым аспектам теории функционала электронной плотности. Вторая глава содержит описание разработанной методики получения фотоэлектронных спектров труднолетучих соединений и методики проведения неэмпирических квантово-химических расчетов. В третьей главе описаны результаты экспериментальных и теоретических исследований производных бис-бензолхрома, проведен сравнительный анализ геометрической и электронной структуры несимметричных производных бисбензолхрома, установлены закономерности влияния заместителей в бензольном кольце на первые потенциалы ионизации. В четвертой главе описаны результаты экспериментальных и теоретических исследований ареновых хромтрикарбонильных π -комплексов. Рассмотрено спин-орбитальное взаимодействие в молекулярных ионах хромтрикарбонильных комплексов галогенбензолов и эффект разделения общей электронной π -системы ароматических полициклических молекул на две электронно изолированные и невзаимодействующие π -системы, с разной пространственной

локализацией. В пятой главе описаны результаты экспериментальных и теоретических исследований производных ферроцена. Рассмотрен и проанализирован эффект сильного взаимодействия между π -системой циклопентадиенильного кольца и π -электронными подсистемами винила, фенила и стирала, а также подавление этого эффекта при введении разделяющей карбонильной группы, что приводит к независимости π -электронных подсистем ферроцена и π -заместителей. В шестой главе описаны результаты экспериментальных и теоретических исследований π -комплексов железотрикарбонила и обобщены результаты предыдущих глав, свидетельствующие о пригодности теории функционала плотности для исследования энергетики ионных состояний π -комплексов переходных металлов. В заключении сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы, сделан ряд обобщающих заключений. В конце диссертационной работы приведен список используемой литературы, включающий 308 названий. Диссертация содержит 337 страниц, 127 рисунков и 78 таблиц.

Глава 1.

Литературный обзор.

В настоящей главе описаны методы исследования электронного строения молекулярных соединений применительно к π -комплексам переходных металлов: метод молекулярной УФ фотоэлектронной спектроскопии и метод теории функционала плотности.

1.1. Возникновение и развитие метода УФ молекулярной фотоэлектронной спектроскопии.

Молекулярная УФ фотоэлектронная спектроскопия, как экспериментальный метод исследования валентной электронной структуры свободных молекул, впервые была экспериментально реализована в 1961 году в Ленинградском университете акад. А.Н.Терениным, Ф.И.Вилесовым и Б.Л.Курбатовым [1.1, 1.2]. В основе метода лежал анализ кинетических энергий электронов, выбитых из молекул в газовой фазе вакуумным УФ излучением, методом задерживающего электростатического поля. Целью исследования являлась проверка гипотезы о молекулярном характере основных потерь энергии фотона при фотоионизации молекулярных кристаллов [1.3]. Анализ полученных спектров распределения электронов по кинетическим энергиям полностью подтвердил предположение об электронном возбуждении молекулярных ионов, образующихся при фотоэффекте с плёнок красителей. Эти работы показали, что метод фотоэлектронной спектроскопии, позволяет получить ряд принципиально новых данных, характеризующих элементарный акт фотоионизации свободной молекулы.

Позже и независимо была опубликована работа группы Д. Турнера [1.4], в которой сообщалось об исследовании фотоионизации простых молекул методом анализа кинетических энергий фотоэлектронов с помощью анализатора с задерживающим полем и демонстрировалась возможность экспериментального определения первых и более высоких потенциалов ионизации свободных молекул.

Последующее развитие фотоэлектронной спектроскопии было связано с прогрессом в экспериментальной технике, с появлением новых типов энергоанализаторов, интенсивных источников вакуумного ультрафиолета (ВУФ) и совершенствованием систем регистрации.

Эволюция *энергоанализаторов* прошла длинный путь от простейших сеточных анализаторов с задерживающим электростатическим полем до сложных время-пролетных анализаторов. Детально описаны различные их типы: сеточные цилиндрические конденсаторы с задерживающим полем [1.1-1.4], цилиндрические электростатические 127° дефлекторы [1.5-1.7], дисперсионные анализаторы в виде плоского конденсатора [1.8, 1.9], анализаторы типа цилиндрическое зеркало [1.10-1.14] и, наиболее распространенные, полусферические электростатические анализаторы [1.15-1.20]. Сравнительный анализ энергоанализаторов, проведенный в работах [1.18, 1.21], показал, что для задач молекулярной спектроскопии, где требуется высокое разрешение, наиболее подходящим является полусферический электростатический анализатор с эффективной системой входной электронной оптики. Последняя позволяет увеличить светосилу до 5% при высоком энергетическом разрешении (~ 25 мэВ) [1.18]. Большинство коммерческих УФ фотоэлектронных спектрометров снабжены полусферическим энергоанализатором (см., например, [1.19]).

Борьба за увеличение чувствительности фотоэлектронных (ФЭ) спектрометров непосредственно связана с совершенствованием *ВУФ источников*. С самого начала развития метода УФ фотоэлектронной спектроскопии применялись самые разные источники ВУФ излучения от кварцевых разрядных ламп как с монохроматором [1.22, 1.23], так и без него [1.3], до использования излучения разряда инертных газов в дуоплазматроне [1.24, 1.25], а в самое последнее время и интенсивных источников синхротронного излучения [1.26]. Наиболее удобным монохроматическим ВУФ источником оказалась высоковольтная лампа тлеющего разряда в атмосфере гелия при пониженном давлении (1.0-0.2 тор) [1.3, 1.4]. Такая лампа генерировала монохроматическое излучение с длиной волны 584 \AA , что соответствовало энергии фотонов 21.2 эВ. Кроме гелия используются и другие инертные газы, в подавляющем большинстве, неон, реже криптон и аргон. Основные усилия экспериментаторов были направлены на повышение мощности разрядной лампы, увеличения ее долговечности и работоспособности без разборки для чистки электродов. Эти усилия привели к отказу от кварца, как достаточно хрупкого материала, и созданию конструкций мощных разрядных ламп с принудительным водяным охлаждением, из нержавеющей стали и с металлокерамическим узлом в области разрядного промежутка [1.19, 1.23, 1.27].

Развитие *систем регистрации* электронного тока на выходе энергоанализатора также шло в ногу с развитием электронной и вычислительной техники. За 40 лет эти системы претерпели значительную модернизацию от примитивных электрометрических усилителей и ручным пошаговым изменением запирающего напряжения [1.1, 1.2] до современных полностью автоматизированных систем управления и регистрации, основанных на ПК типа Pentium4 с необходимым матобеспечением для обработки и анализа экспериментальных данных [1.28].

В настоящее время молекулярная УФ фотоэлектронная спектроскопия, как мощный экспериментальный метод исследования энергетики молекулярных ионов, стоит в одном ряду с другими методами молекулярной спектроскопии.

1.2. Физические основы метода молекулярной УФ фотоэлектронной спектроскопии.

В основе молекулярной УФ фотоэлектронной спектроскопии лежит внешний фотоэффект [1.29] в разреженных газообразных средах, который сводится к фотоионизации свободных атомов или молекул под действием ультрафиолетового излучения:



Закон сохранения энергии для процесса фотоионизации невозбужденных свободных молекул в пренебрежении тепловой энергией молекулы может быть записан следующим образом:

$$E_{h\nu} = \text{ПИ}_I^{\text{адиаб}} + E_{\text{возб.ион.}} + E_{\text{кин.электр.}} + E_{\text{кин.ион.}} \quad (2)$$

где $E_{h\nu}$ – энергия фотона; $\text{ПИ}_I^{\text{адиаб}}$ – первый адиабатический потенциал ионизации, равный разности энергий основных электронных состояний колебательно и вращательно невозбужденных молекулы и молекулярного иона; $E_{\text{возб.ион.}}$ – внутренняя энергия иона, т.е. энергия возбуждения молекулярного иона M^+ , включающая в себя электронное, колебательное и вращательное возбуждение; $E_{\text{кин.электр.}}$ и $E_{\text{кин.ион.}}$ – кинетические энергии электрона и иона.

Даже для простых молекул порядок отношения масс ионов к массе электрона составляет 10^5 . Поэтому кинетической энергией иона можно пренебречь и переписать уравнение энергетического баланса (2) в следующем виде:

$$E_{h\nu} = ПИ_1^{adiaб} + E_{возб.ион.} + E_{кин.эл} \quad (3)$$

Так как энергии ионизирующих фотонов $E_{h\nu}$ и $ПИ_1^{adiaб}$ постоянны (для данной молекулы), то в уравнении (3) остаются две линейно связанные переменные: $E_{кин.эл.}$ и $E_{возб.ион.}$. Следовательно, измеряя распределение электронов по кинетическим энергиям, можно получить информацию о распределении по энергиям возбуждения молекулярных ионов, образующихся в результате поглощения фотона с энергией $E_{h\nu}$. Вращательное возбуждение для многоатомных молекул, как правило, пренебрежимо мало, а поскольку энергии электронно-колебательного возбуждения молекулярных систем в общем случае дискретны, то получается структурный спектр, отражающий спектр энергетических состояний иона M^+ . В связи с этим, уравнение (3) полезно переписать следующим образом:

$$E_{h\nu} = ПИ_k^{adiaб} + E_{nk} + E_{кин.эл.} \quad (4)$$

Здесь $ПИ_k^{adiaб}$ – это адиабатический потенциал ионизации, соответствующий иону M^+ в k -ом электронном состоянии ($k=1$ соответствует основному электронному состоянию иона, $k=2$ – первому электронному возбужденному состоянию и т.д.); E_{nk} – энергия колебательного возбуждения иона M^+ в k -ом электронном состоянии. Из выражения (4) при $E_{nk} = 0$ следует второй закон внешнего фотоэффекта - закон Эйнштейна: максимальная энергия фотоэлектронов линейно возрастает с частотой падающего света и не зависит от его интенсивности [1.30].

Из уравнения (4) следует, что каждому электронному состоянию иона, которое может возникнуть при поглощении фотона с энергией $E_{h\nu}$, должна соответствовать своя полоса в фотоэлектронном спектре. Если в процессе ионизации в k -ом состоянии M^+ возбуждаются колебательные состояния иона, то соответствующая полоса распадается на ряд пиков, положение которых определяется колебательными частотами иона в k -ом состоянии. Распределение по колебательным состояниям в пределах данного электронного состояния для процессов прямой ионизации в приближении Кондона определяется коэффициентами Франка-Кондона, то есть интегралами перекрывания колебательных волновых функций основного состояния молекулы и k -ого состояния иона. В соответствии с этим принципом с наибольшей вероятностью осуществляется ионизационный переход без изменения межатомных

расстояний. Энергия такого перехода определяет вертикальный потенциал ионизации (ПИ_в). Если колебательная структура полосы фотоэлектронного спектра разрешена на отдельные компоненты, то вертикальному потенциалу ионизации соответствует максимальный по амплитуде пик в данной полосе.

На рис. 1.1 представлена схема формирования фотоэлектронного спектра молекулярного азота. Она наглядно демонстрирует связь между системой электронных состояний молекулярного иона, т.е. формой и расположением поверхностей потенциальной энергии иона, а также особенностями тонкой колебательной структуры спектра.

Если в процессе ионизации характер связывания атомов в молекуле не меняется, то равновесные межъядерные расстояния в ионе и в исходной молекуле близки (состояние иона $X^2\Sigma_g^+$ на рис.1.1). При этом в соответствии с принципом Франка-Кондона в процессе фотоионизации заселяется в основном только нулевой колебательный уровень иона, и адиабатический ПИ совпадает с вертикальным ПИ.

При удалении электрона из связывающей молекулярной орбитали равновесное межъядерное расстояние в молекулярном ионе увеличивается (состояние $A^2\Pi_u$ на рис. 1.1), и максимально будет заселен один из колебательно-возбужденных уровней состояний иона. В спектре наблюдается развитая колебательная структура. В этом случае вертикальный ПИ будет определяться по максимуму франк-кондоновского распределения колебательных состояний. Кроме того, обычно наблюдается уменьшение колебательных частот иона по сравнению с молекулой, что облегчает идентификацию ионного состояния.

При удалении электрона из разрыхляющей (антисвязывающей) молекулярной орбитали равновесные межъядерные расстояния в ионе могут уменьшаться (состояние иона $B^2\Sigma_u^+$ на рис. 1.1). В этом случае наблюдается увеличение колебательных частот иона по сравнению с молекулой, что также способствует идентификации ионного состояния. Для многоатомных молекул из-за большой плотности колебательных состояний даже при высоком разрешении ФЭ спектрометра колебательная структура полосы может не наблюдаться. Форма полосы в этом случае определяется

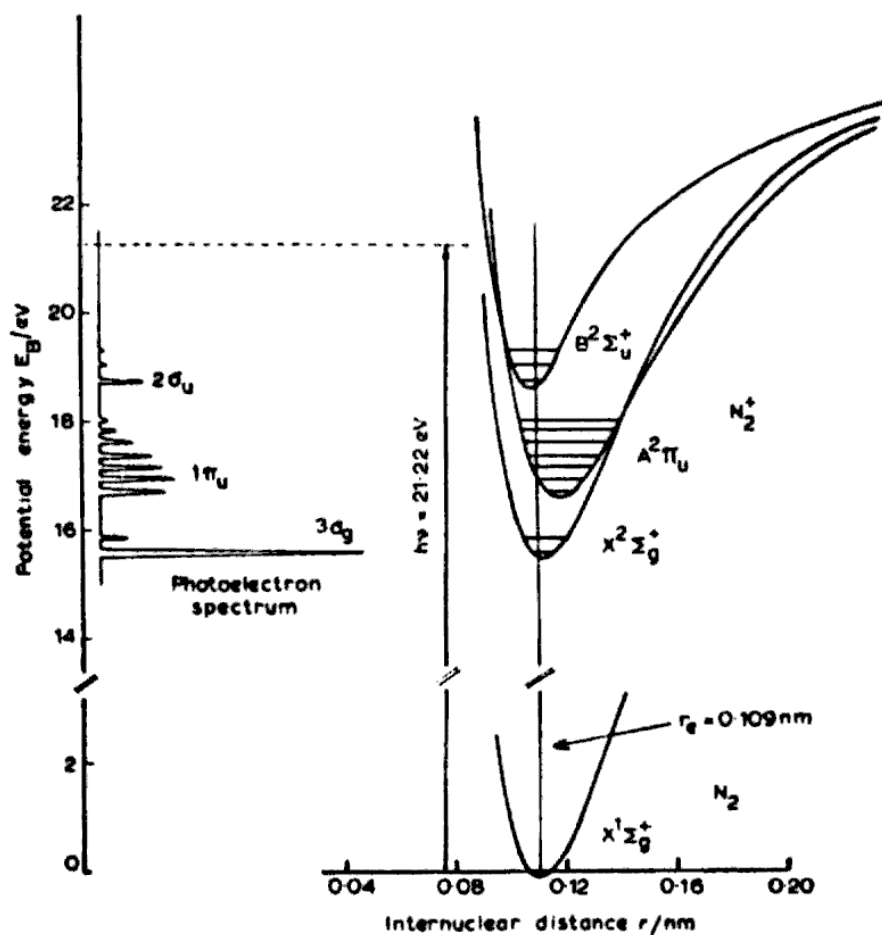


Рис. 1.1. Кривые потенциальной энергии и фотоэлектронный спектр молекулярного азота [1.31].

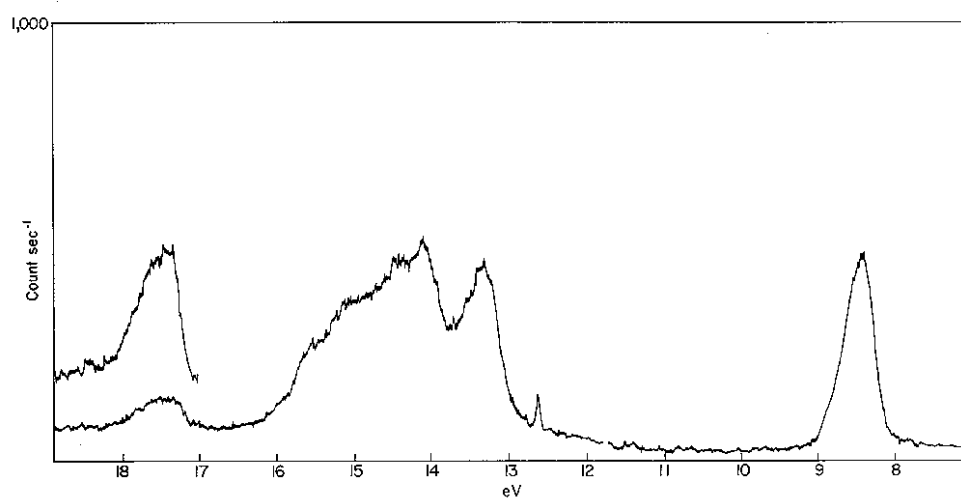


Рис. 1.2. HeI-фотоэлектронный спектр гексакарбонила хрома $Cr(CO)_6$ [1.31].

франк-кондоновским распределением вероятностей переходов в различные колебательные состояния иона и плотностью колебательных состояний. Максимумы полос ФЭ спектра в этом случае отвечают вертикальным ПИ.

Как правило, наблюдается перекрывание близко расположенных полос из-за большого числа близко лежащих ионных состояний. HeI-фотоэлектронный спектр гексакарбонила хрома $\text{Cr}(\text{CO})_6$, представленный на рис. 1.2, является характерным примером: колебательная структура не разрешена, полосы сильно перекрываются, интерпретация ионных состояний вследствие этого затруднена.

Таким образом, молекулярная фотоэлектронная спектроскопия непосредственно дает очень важную информацию о спектре электронно-колебательных состояний молекулярных ионов, образующихся при фотоионизации. Такая информация в наиболее полном объеме может быть получена только этим методом.

1.3. Методы интерпретации фотоэлектронных спектров

Методам интерпретации молекулярных фотоэлектронных спектров посвящено достаточно много обзорных статей, глав в монографиях и монографиях [1.31–1.46], поэтому ниже будут приведены важнейшие из них, использованные в данной работе. Наиболее полно классификация методов интерпретации ФЭ спектров была предложена Д. Рабалэ в работе [1.39]. Мы кратко рассмотрим следующие методы:

- прямое сопоставление экспериментальных данных с квантово-химическими расчетами,
- анализ формы и тонкой структуры ФЭ полос,
- зависимость относительной интенсивности полос в спектрах от энергии ионизирующего излучения,
- корреляция в сериях родственных соединений,
- анализ влияния заместителей в органических соединениях.

Квантово-химические расчеты являются основным инструментом интерпретации ФЭ спектров. Более того, данные ФЭС напрямую способствуют развитию квантово-химических методов, давая ценный экспериментальный материал, который самым непосредственным образом может быть сравнен с расчетными энергетическими характеристиками. В связи с бурным развитием вычислительной техники за последнее десятилетие неэмпирические расчеты с учетом электронной корреляции становятся

стандартными при рассмотрении молекулярных систем, содержащих до 40-60 легких атомов. Постепенно в области молекулярных расчетов методы теории функционала электронной плотности (ТФП) вытесняют более традиционный метод Хартри-Фока. В силу большого объема материала обзор современных неэмпирических методов расчета электронной структуры молекулярных систем приведен во второй части этой главы.

Анализ формы и тонкой структуры ФЭ полос не связан с расчетными схемами и является независимым источником информации о ионных состояниях. Выше уже говорилось о связи формы полосы и характера молекулярной орбитали (МО), из которой он удаляется. Наиболее информативен данный подход при определении π - и σ -характера МО органических соединений, при идентификации полос, связанных с удалением электронов, локализованных на гетероатомах O, N, галогенов и металлов.

На рисунках 1.3 - 1.7 в качестве иллюстрации приведены ФЭ спектры бромистого водорода, спиртов, моногалогенпроизводных гликоля, винилгалоидов и монозамещенных бензолов.

HeI-фотоэлектронный спектр *бромистого водорода* [1.46] дает прекрасный пример однозначной интерпретации ионных состояний без привлечения расчетов. Первая интенсивная полоса, расщепленная на две спин-орбитальные компоненты и без развитой колебательной структуры, однозначно свидетельствует об удалении внешнего электрона из $(4p)^4$ оболочки атома Br. Вторая менее интенсивная полоса с частично разрешенной колебательной структурой с пониженной вдвое частотой колебаний молекулярного иона говорит об ионизации $\sigma(\text{H-Br})$ связывающей молекулярной орбитали.

HeI-фотоэлектронные спектры *спиртов* (см. рис. 1.4) иллюстрируют постоянство $(10.3 \pm 0.2 \text{ эВ})$ энергий электронов неподеленных пар атома кислорода O_2p в органических соединениях без сильных электронно-акцепторных заместителей. Введение атомов галогенов в ближнее окружение вызывает повышение энергий ионизации электронов неподеленных пар атома кислорода до 11 эВ, что видно на фотоэлектронных спектрах *моногалогенпроизводных гликоля* (см. рис. 1.5). Этот эффект обычно связывают с сильным отрицательным индукционным эффектом атомов галогенов, который уменьшается в ряду F - Cl - Br - I и сильным взаимодействием орбиталей неподеленных пар кислорода и галогена, так что характер

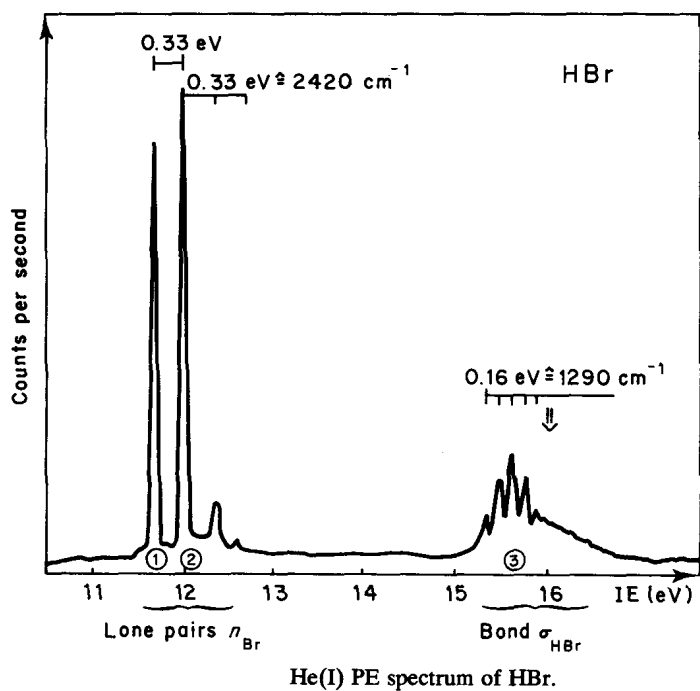


Рис. 1.3. HeI-фотоэлектронный спектр бромистого водорода [1.46]

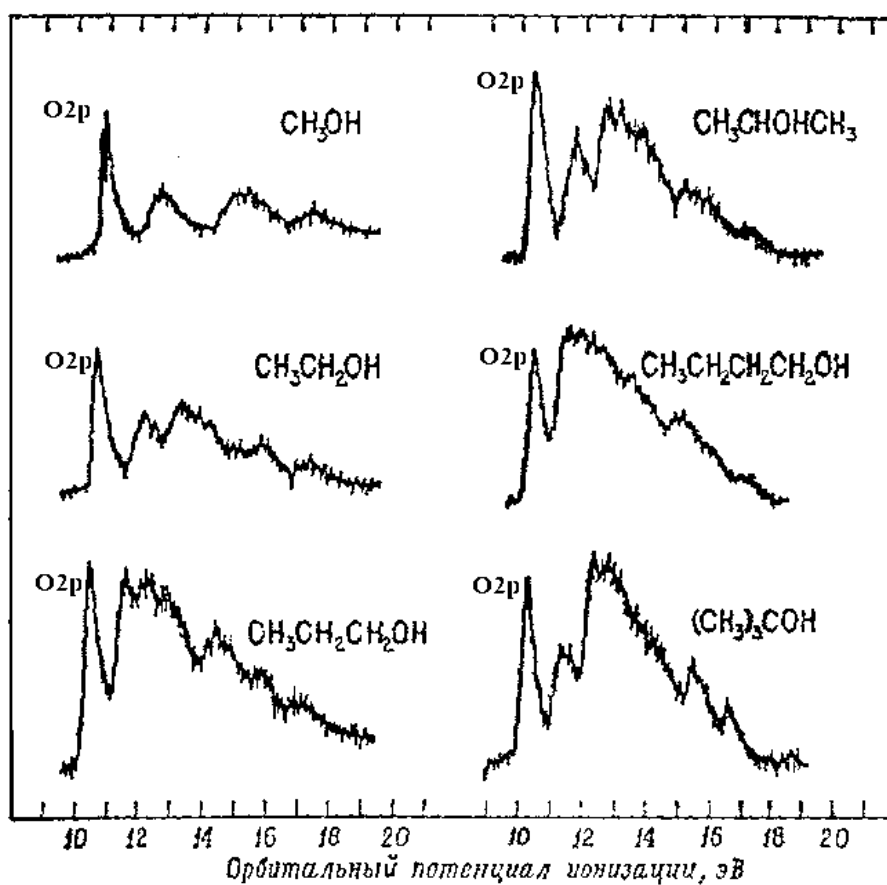


Рис. 1.4. HeI-фотоэлектронные спектры спиртов [1.38].

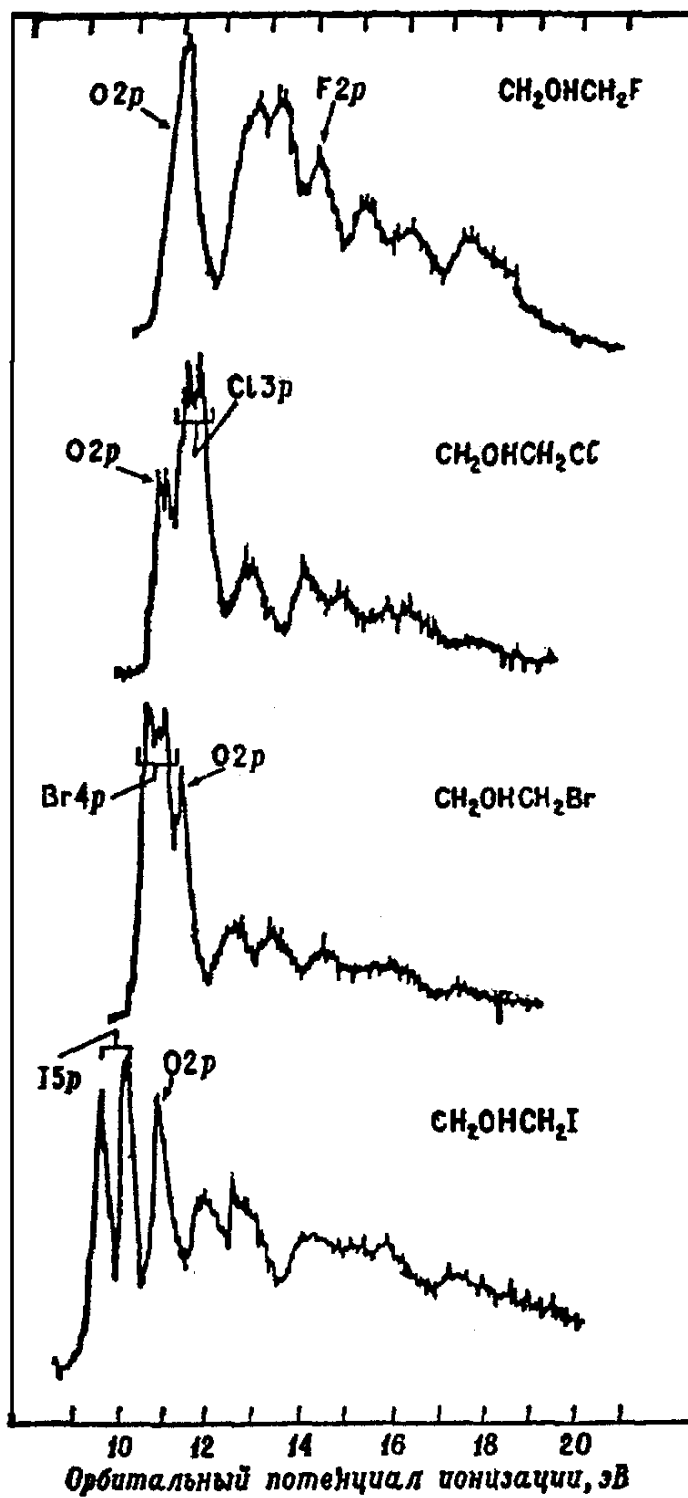


Рис. 1.5. HeI-фотоэлектронные спектры моногалогенпроизводных гликоля [1.38].

верхней заполненной МО галогенгидринов меняется от почти полностью O2p в фторгидрине до почти чистого J5p в иодгидрине.

HeI-фотоэлектронные спектры *винилгаллоидов* $H_2C=CHNaI$, приведенные на рис. 1.6, показывают как по мере сближения энергий π -МО этилена и *пр*-АО галогенов увеличивается взаимодействие между ними. Полосы, соответствующие верхним МО, становятся все более интенсивными, что свидетельствует о систематическом увеличении вклада *пр*-АО галогенов ВЗМО в ряду Cl - Br - I. Также отчетливо видно различие в интенсивностях полос π - и σ -характера.

В случае *монозамещенных бензолов* (рис. 1.7) хорошо прослеживается расщепление π_A - и π_B -орбиталей бензола и индуктивное влияние на энергии первых двух полос со стороны заместителей. Ведение метила в amino-группу приводит к значительному смещению в сторону меньших ПИ как π -полос, так и N2p-полос, соответствующих ионизации электронов неподеленных пар азота. Электроноакцепторный характер атома хлора способствует сдвигу π -полос в обратную сторону. На ФЭ спектре хлорбензола отчетливо виден интенсивный пик, соответствующий ионизации 3p атомных орбиталей хлора. Полосы 3p-орбиталей хлора и других галогенов 4p(Br) и 5p(I) обычно узкие и интенсивные, в то время как 2p(N)-полосы достаточно широкие. Это связано с различием в форме поверхностей потенциальной энергии нейтральных анилинов (локальная пирамидальная геометрия NR₃-группы) и ионов анилина, которые имеют плоскую геометрию N⁺R₃-группы.

При интерпретации спектров очень эффективно разложение сложных ФЭ полос на индивидуальные спектральные компоненты, соответствующие отдельным ФИ переходам (см., например, рис. 1.9). Основной проблемой в этом случае является неоднозначность такого разложения. Для устранения неоднозначности надо привлекать дополнительную информацию о числе ФЭ полос в данном спектральном интервале, о площади полос и ее форме. Число ФЭ полос определяется числом возможных электронных состояний молекулярного иона, а оно в случае молекул с закрытыми оболочками равно числу ФИ переходов, которое в свою очередь определяется числом молекулярных орбиталей, локализованных в заданном энергетическом интервале. Для ФЭ спектров выполняется эмпирическое правило сохранения числа ФЭ полос, согласно которому число полос в заданном энергетическом интервале

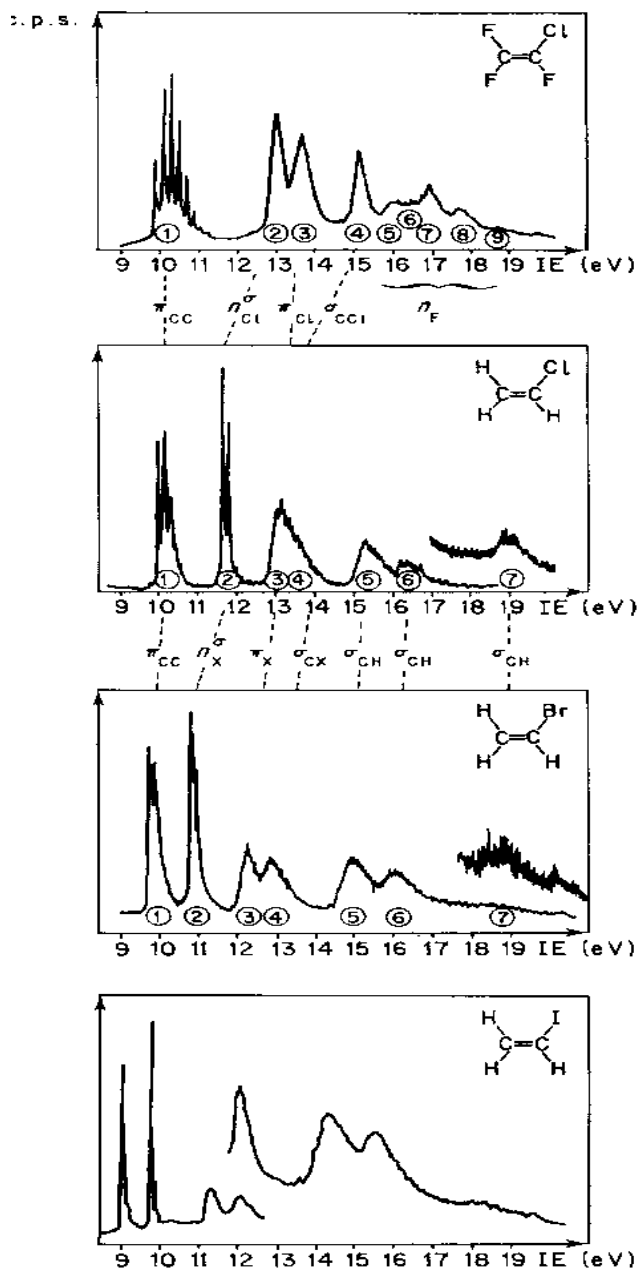


Рис.1.6. HeI-фотоэлектронные спектры винилгалогидов $\text{H}_2\text{C}=\text{CHHal}$ трифторхлорэтилена [1.46].

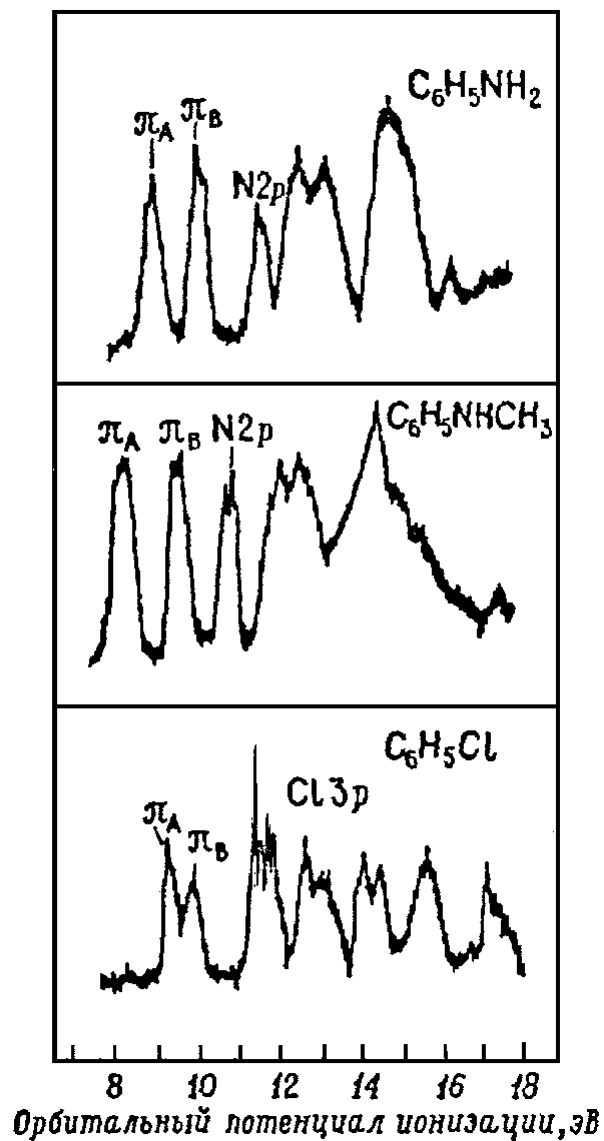


Рис. 1.7. HeI-фотоэлектронные спектры и монозамещенных бензолов [1.38].

ФЭ спектра молекулы, состоящей из нескольких фрагментов, равно суммарному числу полос в ФЭ спектрах фрагментов. В основе этого правила лежит простая двухуровневая модель взаимодействия молекулярных фрагментов [1.44]. Поэтому предсказать число полос в ФЭ спектре можно достаточно легко, и особенно просто, если выполнены квантово-химические расчеты.

Другой интегральной характеристикой ФЭ полосы является ее площадь, которая пропорциональна парциальному сечению ФИ с образованием молекулярного иона в определенном электронном состоянии.

Зависимость относительной интенсивности ФЭ полос от энергии ионизирующего излучения связана с зависимостью атомарных сечений ФИ от энергии ионизирующего излучения.

В дипольном приближении вероятность ФИ перехода с образованием i -го ионного состояния атома определяется дипольным моментом перехода [1.48, 1.50]:

$$M_{fi} = \langle \Psi_f | r | \Psi_i \rangle, \quad (5)$$

а полное сечение фотоионизации $\sigma(\varepsilon)$ равно сумме парциальных сечений ФИ $\sigma_i(\varepsilon)$ и пропорционально сумме квадратов матричных элементов переходов в ФИ континуум:

$$\sigma(\varepsilon) = \sum_f \sigma_i(\varepsilon) \sim \sum_f M_{fi}^2(\varepsilon) \quad (6)$$

по всем возможным конечным состояниям. Парциальные сечения ФИ и, соответственно, полные сечения ФИ зависят от энергии ионизирующего излучения ε .

Существует значительное количество методов для расчета парциальных сечений фотоионизации атомов и молекул, в которых использованы различные приближения (см., например, [1.49, 1.51–1.56]). Мы кратко остановимся только на приближении независимых атомных центров, впервые предложенном в работе Гелиуса [1.49] для расчета интенсивностей рентгеноэлектронных спектров и основанном на пренебрежении двухцентровыми вкладами в дипольный матричный элемент. Тем самым предполагается, что излучение поглощается свободными атомами, а вылетающие фотоэлектроны не рассеиваются на других атомах.

В рамках этого приближения с использованием обычного МО ЛКАО представления одноэлектронной функции Ψ_i в виде:

$$\Psi_i = \sum_j c_{ji} \cdot \varphi_j^A$$

где ϕ_{ji}^A - атомная орбиталь, а c_{ji} - вклад атомной орбитали j -го атома в i -ю молекулярную орбиталь. Сечение фотоионизации σ_i данной МО оценивается как сумма сечений ФИ атомных орбиталей, участвующих в формировании этой МО:

$$\sigma_i = \sum_j c_{ji}^2 \cdot \sigma_j^A, \quad (7)$$

где σ_j^A - сечения ФИ атомной подоболочки j -го атома, c_{ji}^2 - атомные заселенности по Малликену. Величины c_{ji} могут быть получены из неэмпирических квантовохимических расчетов. Из (7) видно, что рассчитанные молекулярные сечения ФИ зависят от уровня теоретического приближения, используемого для оценки малликеновских заселенностей. Помимо этого, для оценки молекулярных сечений ФИ требуется знание атомных сечений ФИ.

Экспериментальные данные об атомных сечениях ФИ ограничены, но существует полезная компиляция расчетных атомных сечений для прямой фотоионизации, сделанная Линдау [1.56]. На рисунке 1.8 представлены расчетные сечения ФИ для валентных и остовных оболочек атомов углерода, хлора и железа. Расчеты сделаны в приближении центрального поля с замороженным остовом с использованием теории возмущения 1-го порядка. Вертикальными линиями отмечено энергетическое положение резонансных HeI- и HeII-линий. Как следует из рис. 1.8, расчеты предсказывают уменьшение $2pC$ - и $3pCl$ -сечений ФИ при увеличении энергий фотона с 21.2 до 40.8 эВ, и увеличение $3dFe$ -сечения ФИ.

Для количественных оценок лучше использовать наиболее достоверные численные данные по атомным сечениям ФИ от порога до 1.5 кэВ, приведенные в работах [1.57, 1.58]. Эти данные получены с помощью метода Хартри-Дирака-Слейтера, для многих атомов периодической системы Менделеева, включая атомы некоторых переходных металлов. Результаты наиболее точных расчетов методом R-матрицы сечений ФИ в области низких энергий фотонов для 18 наиболее распространенных во Вселенной атомов и их ионов, приведены в работе [1.59].

Приближение Гелиуса выполняется, когда вклад электронной плотности перекрытия в сечение ФИ незначителен, и влияние анизотропии молекулярного ионного потенциала на волновые функции вылетающего электрона мало. Оба эти условия наиболее вероятны, когда кинетическая энергия фотоэлектронов высока. При низких энергиях фотона молекулярные эффекты ионизационных сечений хорошо

изучены, но даже в этих областях модель Гелиуса обеспечивает хорошее начальное приближение для оценки молекулярных сечений ФИ. Ниже приведены некоторые экспериментальные данные, иллюстрирующие справедливость описанного подхода.

На рисунке 1.9 видно, что в HeII- спектрах бисферроценов первые полосы, соответствующие ионизации 3d атомных орбиталей Fe, показывают значительный рост по сравнению с π - и σ - полосами. Этот факт хорошо согласуется с ходом атомарных 2pC- и 3dFe-сечений ФИ, представленных на рис. 1.8.

На рис. 1.10 представлены HeI- и HeII- фотоэлектронные спектры 1-хлорпропилена, 2-бромпропилена. В HeII- спектрах хлор- и бромпроизводных наблюдается существенное уменьшение интенсивности полос A', связанных с удалением электронов из МО, локализованных в основном на атомах галогенов. Именно такие изменения интенсивностей следуют из модели Гелиуса.

Если орбитальный состав нескольких МО приблизительно одинаков, то можно ожидать, что и сечения ФИ таких МО будут одинаковы. Так, для плоских ароматических соединений без гетероатомов, модель невзаимодействующих центров предсказывает одинаковую интенсивность для всех МО π -типа, что достаточно хорошо подтверждается экспериментально.

Вместе с тем, систематическая количественная проверка корректности модели Гелиуса для ФИ валентных МО металлоорганических соединений не проводилась.

Корреляции в сериях родственных соединений, анализ влияния заместителей и перфторэффект оказываются очень эффективными методами интерпретации, входящими в арсенал современной ФЭ спектроскопии (см., например. [1.41-1.46]). В основе этих подходов лежат универсальные эмпирические закономерности сдвигов ПИ при введении различных электронодонорных и электроноакцепторных заместителей в базовое соединение, а также при последовательном увеличении числа заместителей или размеров π -системы, если речь идет об ароматических или непредельных соединениях. Практика ФЭС накопила достаточно много примеров успешной интерпретации спектров вышеперечисленными методами. На примере HeI- фотоэлектронных спектров спиртов, рис. 1.4, видно, как последовательное удлинение углеводородной цепи приводит к последовательному увеличению числа ионных состояний и существенному усложнению фотоэлектронного спектра.

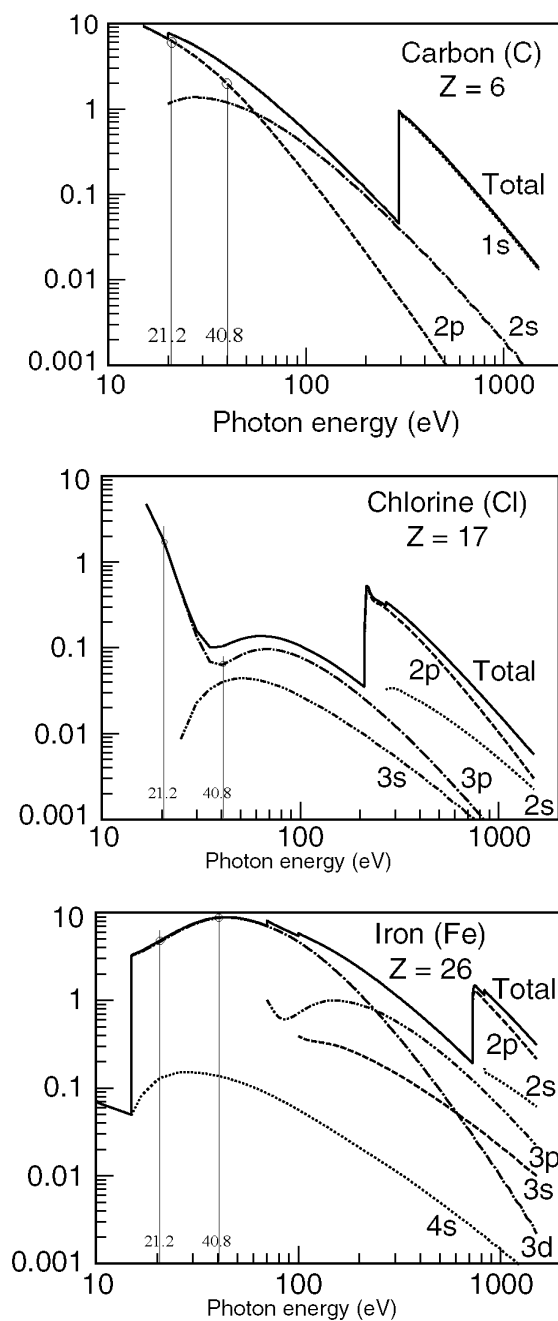


Рис. 1.8. Расчетные сечения ФИ (в Мб) для валентных и остовных оболочек атомов углерода, хлора и железа. Расчеты сделаны в приближении центрального поля с замороженным остовом с использованием теории возмущений 1-го порядка. [1.56].

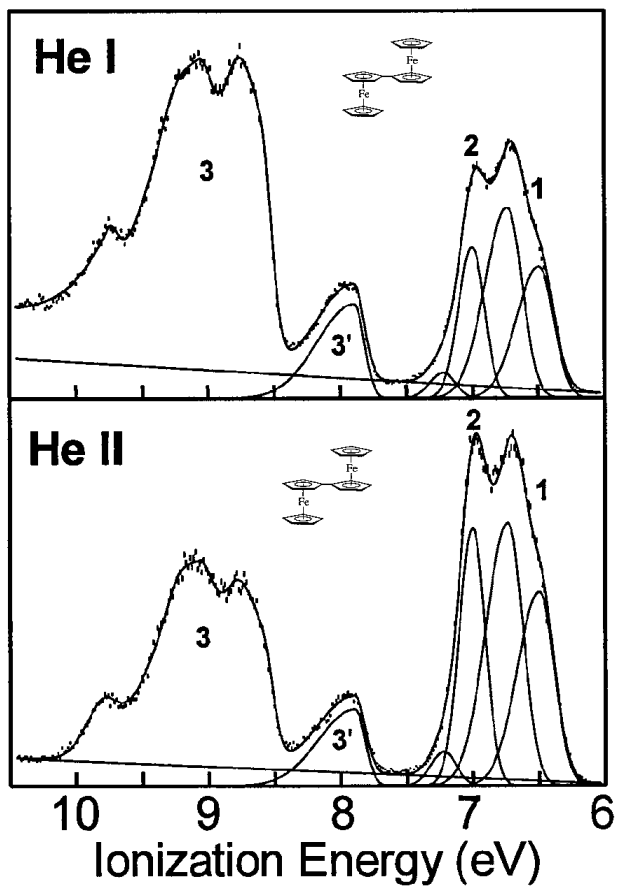


Рис. 1.9 HeI- и HeII-фотоэлектронные спектры бисферроцена. [1.47].

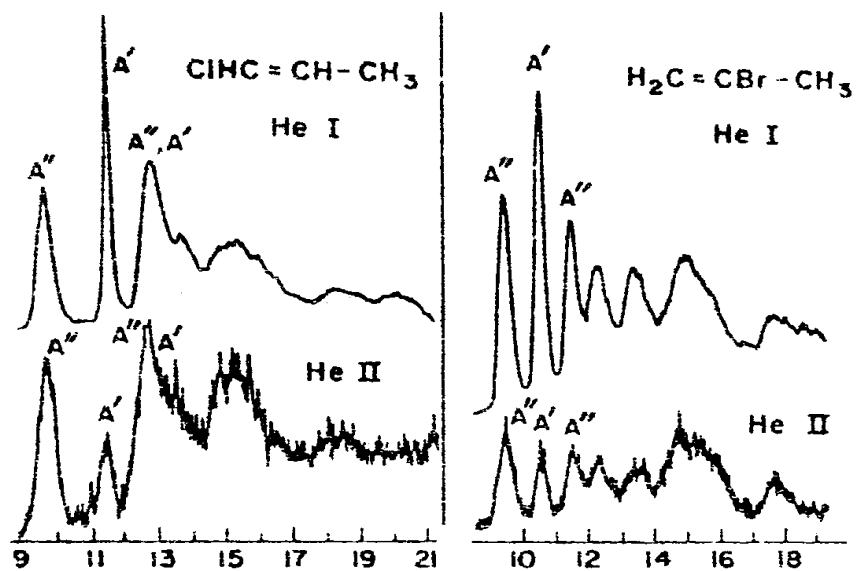


Рис. 1.10. HeI- и HeII- фотоэлектронные спектры 1-хлорпропилена и 2-бромпропилена [1.39].

Полная замена в непредельных органических соединениях всех атомов водорода на атомы фтора вызывает сильный сдвиг в сторону высоких ПИ фотоэлектронных полос, связанных с ионизацией σ -МО, в то время как π -полосы практически не сдвигаются. Это явление, названное перфторэффektenом и связанное с большей поляризуемостью σ -электронов, иллюстрируется на примере фотоэлектронных спектров хлорэтилена и трифторхлорэтилена, приведенных на рис. 1.6. Как видно в случае трифторхлорэтилена все σ -полосы сдвинуты на 1.5 эВ, а π -полосы остаются на месте, по сравнению с хлорэтиленом. Это позволяет успешно идентифицировать π - и σ -полосы в фотоэлектронных спектрах.

Таким образом, можно констатировать, что к настоящему времени молекулярная УФ фотоэлектронной спектроскопия накопила большой и успешный опыт интерпретации ФЭ спектров на основе открытых эмпирических закономерностей, позволяющий в отдельных случаях однозначно интерпретировать ФЭ спектры без привлечения квантовохимических расчетов. Однако широкое вовлечение в научную практику все более сложных объектов, таких как металлоорганические комплексы, с необходимостью требует привлечения современных неэмпирических расчетных методов, позволяющих получать необходимую информацию об энергетике ионных состояний сложных молекулярных систем.

1.4. Неэмпирические квантово-химические методы расчета потенциалов ионизации.

Неэмпирические квантово-химические методы расчета электронной структуры молекул заняли в настоящее время доминирующее положение, оставив полуэмпирическим методам область высокомолекулярных и биологических систем. Эволюция хартри-фоковских неэмпирических методов расчета электронного строения вещества привела к развитию весьма сложных способов вычисления ионизационных потенциалов валентных и основных электронов. Для строгого описания электронно-возбужденных состояний простых молекул и ионов с учетом электронной корреляции наиболее подходят многоконфигурационный метод самосогласованного поля и метод конфигурационного взаимодействия (КВ) в различных вариантах. Однако из-за больших временных затрат, которые растут как степенная функция N^k , где N – число базисных функций, а k – параметр, зависящий от метода расчета, применение этих

методов для молекулярных систем с числом атомов более 20 становится практически нереальным. Для примера, если затраты времени расчетов в приближении ХФ растут как N^4 , а MP2 расчетов - как N^5 , то у более сложных корреляционных расчетов, таких как CCSD(T), временная зависимость растет как N^7 .

Среди неэмпирических методов расчета в последнее десятилетие стали доминировать методы расчета, связанные с учетом электронной корреляции, а среди них вперед вырвался метод теории функционала электронной плотности или просто метод теории функционала плотности (ТФП) в варианте Кона-Шема. Временные затраты при расчетах этим методом растут как N^3 , что дает возможность рассчитывать большие многоатомные системы.

Успех метода ТФП связан в первую очередь с прекрасным согласием расчетных и экспериментальных величин, недостижимых ранее в рамках приближения ХФ, а также с двумя факторами: стремительным развитием мощностей вычислительной техники и появлением доступных квантово-химических программ, в которые включен метод ТФП. Лидером на рынке квантово-химических программ является пакет GAUSSIAN, с использованием которого выполнено около 80% всех публикаций по квантово-химическим исследованиям.

Вместе с тем, методология ТФП значительно отличается от приближения ХФ и вызывает значительные трудности при осмыслении этого подхода. В силу важности той роли, которую расчеты в приближении ТФП играют в данной диссертационной работе, и фактического отсутствия отечественных обзорных публикаций представляется целесообразным в методологическом плане кратко рассмотреть основные аспекты ТФП, включая исторические.

1.4.1. Истоки теории функционала плотности.

Вслед за возникновением волновой механики Э.Шредингера [1.60] была опубликована статистическая модель атома Томаса-Ферми [1.61-1.63], в которой электроны атома описывались статистически – как электронный газ при температуре абсолютного нуля, а полная энергия системы электронов выражалась в терминах электронной плотности $\rho(\vec{r})$. В 1920-е годы теория Томаса-Ферми не получила развития, поскольку в вопросах химической связи казалась практически бесполезной. Однако именно эта теория лежит у истоков современного метода функционала

плотности, в котором главную роль играет не многоэлектронная волновая функция, а распределение электронной плотности $\rho(\vec{r})$. Основные положения статистического метода Томаса-Ферми приводятся ниже [1.64].

В первоначальной модели Томаса-Ферми, помимо кинетической энергии T электронов, учитывались только энергия взаимодействия электронов с ядром $V(\vec{r})$ и энергия Хартри (кулоновское отталкивание электронов) $V_H(\vec{r})$. В дальнейшем были введены поправки на электростатическую собственную энергию электрона [1.65], на обменную энергию [1.66, 1.67] и корреляционную энергию [1.68].

Вычисление энергии атома с порядковым номером Z и числом электронов N производится в статистическом методе следующим образом. Объем атома разделяется на элементы объема $d\tau$, в которых содержится много электронов и в которых потенциал можно считать постоянным. Эти условия не выполняются как в удаленных от ядра областях (из-за малого количества электронов), так и вблизи ядра (из-за сильного изменения потенциала). Если пренебречь этими затруднениями, то можно рассматривать электроны в отдельных элементарных объемах как вырожденный электронный газ при абсолютном нуле температуры, для которого применима статистика Ферми-Дирака [1.69, 1.70]. Полную энергию атома получают из энергии электронного газа в отдельных элементарных объемах $d\tau$ путем интегрирования по всему объему атома.

Для вычисления кинетической энергии T электронов нужно знать плотность кинетической энергии t (кинетическую энергию в единице объема). Согласно статистике Ферми-Дирака, кинетическая энергия электронного газа в единице объема выражается через плотность электронов ρ следующим образом (все формулы ниже приводятся в атомных единицах):

$$t = \chi_k \cdot \rho^{5/3},$$

где $\chi_k = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3}$ – универсальная постоянная.

Потенциальная энергия электронного газа определяется эффективным потенциалом $\nu_{eff}(\vec{r})$ в точке \vec{r} :

$$\nu_{eff}(\vec{r}) = \nu(\vec{r}) + \nu_H(\vec{r}) = \frac{Z}{\vec{r}} - \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\tau', \quad (8)$$

где $\nu(\vec{r})$ – потенциал, обусловленный ядром с атомным номером Z ; $\nu_H(\vec{r})$ – потенциал, связанный с усредненным распределением плотности электронов. Тогда полная энергия атома E в простейшей модели Томаса-Ферми записывается как функционал электронной плотности:

$$E[\rho(\vec{r})] = \int \left[\chi_k \rho(\vec{r})^{5/3} - \frac{Z}{\vec{r}} \rho(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}') \rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\tau' \right] d\tau.$$

В статистической модели атома плотность электронов ρ рассматривается только как функция \vec{r} и определяется из условия минимума полной энергии E . Так как ρ дополнительно должна удовлетворять условию нормировки $\int \rho d\tau = N$, то вариационное уравнение для определения ρ имеет вид:

$$\delta(E + \mu N) = 0, \quad (9)$$

где μ – множитель Лагранжа, обеспечивающий сохранение числа электронов при варьировании по ρ . Из выражения (9) следует, что

$$\rho(\vec{r}) = \gamma (\nu_{eff}(\vec{r}) + \mu)^{3/2}, \quad (10)$$

где $\gamma = \left(\frac{3}{5\chi_k} \right)^{3/2}$ – константа.

Потенциал $\nu_{eff}(\vec{r})$ определяется из уравнения Пуассона:

$$\Delta(\nu_{eff}(\vec{r}) - \mu) = 4\pi\rho.$$

Подставляя в это уравнение выражение (10) для ρ , получают уравнение Томаса-Ферми:

$$\Delta(\nu_{eff}(\vec{r}) - \mu) = 4\pi\gamma (\nu_{eff}(\vec{r}) - \mu)^{3/2}. \quad (11)$$

Поскольку теория Томаса-Ферми фактически была применима лишь для атома, то эффективный потенциал ν_{eff} , равно как и электронная плотность ρ , являются функциями только радиальной переменной r . Поэтому, отбрасывая угловую часть

оператора Лапласа, уравнение Томаса-Ферми может быть записано в следующей форме:

$$\frac{d^2 [r(v_{eff} - \mu)]}{dr^2} = 4\pi\gamma \frac{1}{\sqrt{r}} [r(v_{eff} - \mu)]^{3/2}.$$

Это уравнение применяется для нахождения v_{eff} ; зная v_{eff} , можно определить ρ из выражения (10).

Согласно теории Томаса-Ферми (см. выражение 10), существует взаимно-однозначное соответствие между распределением плотности $\rho(\vec{r})$ системы взаимодействующих электронов и внешним потенциалом $v(\vec{r})$, в котором эти электроны движутся.

Именно этот факт заинтересовал в 1964 году американского теоретика В.Кона. Он сформулировал более общую проблему [1.71]: существует ли в принципе полное и точное описание электронной структуры основного состояния системы в терминах электронной плотности $\rho(\vec{r})$? В теории Томаса-Ферми ответ на этот вопрос положителен и физическая система полностью характеризуется электронной плотностью $\rho(\vec{r})$. В.Кон выдвинул гипотезу, ставшую отправной точкой современной теории функционала плотности: *для любой электронной системы (со взаимодействием и без него) плотность $\rho(\vec{r})$ основного состояния однозначно определяет все свойства этой системы.*

1.4.2. Обоснование теории функционала плотности.

В 1964 году В.Коном совместно с П.Хоэнбергом были представлены две ключевые теоремы теории функционала плотности [1.71], которые поставили ТФП в один ряд с другими теоретическими методами, описывающими структуру материи.

Основной переменной в ТФП является плотность $\rho(\vec{r})$ основного состояния N -электронной системы, которая определяется следующим образом:

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\Psi_0(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 dx_1 dx_2 \dots dx_N,$$

где $\Psi_0(x_1, x_2, \dots, x_N)$ – волновая функция основного состояния, $x_i = \vec{r}_i \cdot \sigma_i$ – совокупность пространственных и спиновой переменных i -го электрона.

Очевидно, что:

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N. \quad (12)$$

Первая теорема Хоэнберга-Кона (ХК-I) утверждает [1.72], что плотность $\rho(\vec{r})$ основного состояния связанной системы взаимодействующих электронов в некотором внешнем потенциале $\nu(\vec{r})$ однозначно определяет этот потенциал.

Поскольку знание $\rho(\vec{r})$ подразумевает знание волновой функции основного состояния Ψ_0 и внешнего потенциала $\nu(\vec{r})$, то, следовательно, она неявно определяет *все свойства* системы, получаемые путем решения уравнения Шредингера. Наглядным подтверждением этого важного следствия из первой теоремы ХК служит теорема Като [1.73], которая справедлива только для кулоновских потенциалов. Теорема Като гласит, что электронная плотность имеет максимумы у положений ядер, где она удовлетворяет условию:

$$Z_k = - \frac{a_0}{2\rho(\vec{r})} \frac{d\rho(\vec{r})}{dr} \Big|_{\vec{r} \rightarrow \vec{R}_k}. \quad (13)$$

Здесь через \vec{R}_k обозначены положения ядер, Z_k – их атомные номера и a_0 – радиус Бора.

Таким образом, для кулоновской системы всю необходимую информацию для определения гамильтониана (и, следовательно, неявно всех собственных состояний) можно найти прямо из исследования распределения плотности: интеграл по $\rho(\vec{r})$ даёт общее число частиц N (см. (12)); положение пиков $\rho(\vec{r})$ есть положения ядер \vec{R}_k ; и производная $\rho(\vec{r})$ у этих положений даёт Z_k согласно уравнению (13). Теорема Като дает яркую иллюстрацию того, как в действительности электронная плотность может содержать достаточно информации, чтобы полностью определить нетривиальный гамильтониан.

Другим важным следствием теоремы ХК-I является то, что *все свойства системы являются функционалами плотности основного состояния*. В частности, функционалами плотности являются кинетическая энергия $T[\rho]$ и энергия электрон-электронного взаимодействия $V_e[\rho]$. Эти функционалы называются универсальными, так как они не содержат явно внешнего потенциала $\nu(\vec{r})$, и в принципе должны быть

определены однажды и для всех случаев. Однако, функционал $T[\rho]$ зависит от специфической формы двухчастичного взаимодействия V_e .

Самая важная характеристика основного электронного состояния – это его полная энергия E . Для ее нахождения с помощью волновых функций обычно используется вариационный принцип, согласно которому для любой произвольной нормированной функции $\tilde{\Psi}$ выполняется соотношение

$$E = \int \tilde{\Psi}^* \mathbf{H} \tilde{\Psi} d\tau \geq \int \Psi_0^* \mathbf{H} \Psi_0 d\tau = E_0,$$

где E_0 – энергия основного состояния системы, которому соответствует точная волновая функция Ψ_0 .

Вторая теорема Хоэнберга-Кона (ХК-II) [1.71] позволяет сформулировать вариационный принцип через пробные плотности $\tilde{\rho}(\vec{r})$. Всякая пробная плотность $\tilde{\rho}(\vec{r})$, согласно теореме ХК-I, определяет свой собственный гамильтониан H и волновую функцию $\tilde{\Psi}$. Если мы возьмем фиксированный потенциал $\nu(\vec{r})$, для которого Ψ_0 является волновой функцией основного состояния, а E_0 – соответствующей энергией основного состояния, и вычислим для любой пробной плотности $\tilde{\rho}(\vec{r})$ ожидаемое значение гамильтониана с этим фиксированным $\nu(\vec{r})$, то мы получим функционал $E_\nu[\tilde{\rho}]$, который, согласно вариационному принципу, будет иметь E_0 в качестве нижней границы:

$$E_\nu[\tilde{\rho}] = \langle \tilde{\Psi} / \mathbf{H} / \tilde{\Psi} \rangle = \int \nu(\vec{r}) \tilde{\rho}(\vec{r}) d\vec{r} + F[\tilde{\rho}] \geq E_0.$$

Здесь $F[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + V_e[\tilde{\rho}] = \langle \tilde{\Psi}[\tilde{\rho}] / \mathbf{T} + V_e / \tilde{\Psi}[\tilde{\rho}] \rangle$ является универсальным функционалом плотности $\tilde{\rho}(\vec{r})$, представляющим собой сумму кинетической энергии и энергии взаимодействия электронов. В случае невырожденного основного состояния минимум функционала энергии достигается тогда, когда $\tilde{\rho}(\vec{r})$ есть плотность основного состояния, а для вырожденного основного состояния – когда $\tilde{\rho}(\vec{r})$ является одной из плотностей основного состояния.

Эти две теоремы заложили физические основания в расчетный аппарат ТФП, поскольку гарантировали однозначность и достоверность результатов, получаемых методами ТФП. Конечно, принципиально существует возможность вычислить все наблюдаемые величины, поскольку теорема ХК гарантирует, что все они являются

функционалами $\rho(\vec{r})$, но на практике минимизация функционала $E_v[\rho]$ является сложной численной задачей. Кроме того, она требует надёжных приближений для $T[\rho]$ и $V_e[\rho]$. Часто в качестве стартовых приближений для $T[\rho]$ и $V_e[\rho]$ используют теорию Томаса-Ферми.

Таким способом, стало принципиально возможным, зная полную электронную плотность системы определить геометрию молекул, зарядовые распределения, полные энергии и другие характеристики системы.

1.4.3. Уравнения Кона-Шема.

Теория функционала плотности может быть реализована различными способами. Минимизация явного функционала полной энергии является далеко не самым эффективным среди них. Фактически все приложения ТФП в квантовой химии используют *одноэлектронный формализм Кона-Шема* [1.74], в котором важную роль играет понятие *обменно-корреляционной энергии*.

Точный функционал полной энергии имеет вид:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_e[\rho] + V[\rho] = T_s[\{\psi_i[\rho]\}] + V_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + V[\rho], \quad (14)$$

где через $E_{xc}[\rho] = (T - T_s) + (V_e - V_H)$ обозначен функционал *обменно-корреляционной энергии* ($V_H[\rho]$ - энергия Хартри, а T_s - кинетическая энергия невзаимодействующих частиц). Уравнение (14) формально точное, хотя функционал $E_{xc}[\rho]$ не известен. Часто его представляют в форме:

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho], \quad (15)$$

где E_x - обменная энергия, E_c - корреляционная энергия.

Принцип Паули запрещает двум частицам с одинаковыми спинами находиться произвольно близко друг к другу. Влияние этого ограничения на полную энергию описывается обменной энергией E_x , в то время как оставшаяся энергия называется энергией корреляции. Обменно-корреляционная энергия $E_{xc}[\rho]$ является чрезвычайно сложным объектом. Практическим достижением написания $E[\rho]$ в форме уравнения (14) является то, что существуют достаточно успешные приближения для функционала $E_{xc}[\rho]$, которые дают хорошие результаты для $E[\rho]$.

После того, как функционал полной энергии записан в форме (14), вариационный принцип позволяет записать минимизацию полной энергии системы как:

$$0 = \frac{\delta E}{\delta \rho} = \frac{\delta T_s}{\delta \rho} + \frac{\delta V}{\delta \rho} + \frac{\delta V_H}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} = \frac{\delta T_s}{\delta \rho} + v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}), \quad (16)$$

где производная $\delta V/\delta \rho = v(\vec{r})$ – это внешний потенциал, в котором движутся электроны, производная $\delta V_H/\delta \rho = v_H(\vec{r})$ определяет потенциал Хартри (8), а производная $\delta E_{xc}/\delta \rho$ задает так называемый обменно-корреляционный потенциал $v_{xc}(\vec{r})$. Однако $T_s[\{\psi_i[\rho]\}]$ является теперь орбитальным функционалом, поэтому уравнение (16) нельзя прямо минимизировать по отношению к ρ . Вместо этого обычно используют схему, предложенную Коном и Шэмом [1.74], для выполнения косвенной минимизации. Оставляя в стороне детали вывода этих уравнений, приведем их в конечной форме.

В работе [1.74] было показано, что минимизирующая полную энергию плотность $\rho(\vec{r})$ определяется путем решения системы самосогласованных одночастичных уравнений:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j \varphi_j(\vec{r}) \quad (17)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_j^N |\varphi_j(\vec{r})|^2,$$

где $v_{eff}(\vec{r}) \equiv v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r})$; эффективный внешний потенциал,

$v(\vec{r}) = \delta V/\delta \rho$ – внешний потенциал, в котором движутся электроны,

$v_H(\vec{r}) = \delta V_H/\delta \rho$ - потенциал Хартри,

$v_{xc}(\vec{r}) = \delta E_{xc}/\delta \rho$ - обменно-корреляционный потенциал,

φ_j – одноэлектронные волновые функции КШ,

ε_j – одноэлектронные энергии КШ.

Поскольку v_H и v_{xc} зависят от $\rho(\vec{r})$, которая определяется набором $\{\varphi_i\}$, который в свою очередь зависит от v_s , то задача решения уравнений КШ (17) является нелинейной. Метод решения таких задач хорошо отработан: следует выбрать хорошее первоначальное приближение к $\rho_0(\vec{r})$, рассчитать соответствующий $v_s(\vec{r})$ потенциал,

решить систему уравнений КШ, определить из полученных φ_j следующее лучшее приближение к $\rho_0(\vec{r})$, рассчитать полную энергию системы, которая, как правило, меньше, чем исходная полная энергия, и продолжать процесс расчета сначала вплоть до получения предельно минимального значения полной энергии. Это и есть процедура самосогласования. Следует подчеркнуть, что методически не было принципиальных математических проблем с их решениями, поскольку метод ССП для решения таких задач был давно разработан для уравнений ХФ.

Возвращаясь к уравнениям КШ, надо четко понимать, что, строго говоря, в рамках формализма КШ ни волновые функции КШ φ_j , ни энергии ε_j не имеют какого-либо реального физического смысла, за исключением следующего. Во-первых, благодаря тесной связи с точной физической плотностью $\rho_0(\vec{r})$ одноэлектронные волновые функции КШ φ_j можно считать “оптимальными по плотности”, тогда как волновые функции ХФ φ_j^{HF} являются “оптимальными по полной энергии”, то есть детерминант ХФ дает самую низшую энергию основного состояния, какую можно получить с одним детерминантом. Во-вторых, можно строго доказать, что энергия верхней заполненной орбитали КШ N -электронной системы $\varepsilon_{ВЗМО}(N) = -PII_1$ совпадает с первой энергией ионизации, взятой с обратным знаком, для точного обменно-корреляционного функционала [1.75-1.77]. Таким образом, в рамках формализма КШ собственные энергии КШ имеют только условное сходство с реальным энергетическим спектром.

Дальнейшее обоснование физического смысла собственных функций и собственных энергий КШ возможно только за пределами теории КШ, а именно, при взгляде на уравнения КШ как на одно из приближений к уравнению Дайсона. Этому вопросу будет посвящен следующий параграф.

1.4.4. Одноэлектронные уравнения Кона-Шема как приближение к квазичастичным уравнениям Дайсона.

Возможность использования одноэлектронного формализма КШ для описания ионизационных явлений основывается на близкой аналогии между *квазичастичным уравнением Дайсона* и уравнением Кона-Шема [1.78].

Общее уравнение Дайсона [1.79]:

$$G(x, x'; t, t') = G^{(0)}(x, x'; t, t') + \iiint G^{(0)}(x, \chi; t, \tau) \Sigma(\chi, \tau, \chi', \tau') G(\chi', x'; \tau', t') d\tau' d\tau d\chi' d\chi$$

где Σ известна как собственная энергия, а $G^{(0)}$ – функция Грина в отсутствие взаимодействия, может быть преобразовано в квазичастичное одноэлектронное уравнение Дайсона, удобное для теоретического описания процессов ионизации [1.80-1.82]:

$$[\mathbf{h}_H + \Sigma_{xc}(I_i)] \cdot d_{i\sigma}(\vec{r}) = -I_i \cdot d_{i\sigma}(\vec{r}). \quad (18)$$

Здесь оператор \mathbf{h}_H представляет собой одноэлектронный гамильтониан Хартри:

$$\mathbf{h}_H(\vec{r}) = -\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}',$$

а обменно-корреляционный оператор Σ_{xc} включает в себя многочастичные эффекты, такие как корреляция, релаксация, динамическая поляризация и поправку на самовзаимодействие к кулоновской части гамильтониана Хартри. Собственные энергии в уравнении (18) равны с обратным знаком потенциалам ионизации, а собственные функции (орбитали) Дайсона $d_{i\sigma}(\vec{r})$, соответствующие потенциалам ионизации, определяют общую зарядовую плотность:

$$\rho(\vec{r}) = 2 \cdot \sum_i |d_i(\vec{r})|^2.$$

Если рассматривать только обменное приближение, когда оператор $\Sigma_{xc}(I_i) = \Sigma_x^{HF}$, то квазичастичное уравнение Дайсона становится известным уравнением Хартри-Фока [1.83]:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) \right] \varphi_i^{HF}(\vec{r}) - \int \frac{\gamma(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_i^{HF}(\vec{r}') d\vec{r}' = \varepsilon_i^{HF} \varphi_i^{HF}(\vec{r}), \quad (17)$$

где $\gamma(\vec{r}, \vec{r}')$ – одночастичная матрица плотности. Собственные значения ε_i^{HF} могут интерпретироваться как *приблизительные нерелаксированные потенциалы ионизации* (то есть энергии ионизации i -го электрона без учета реорганизации оставшихся электронов). Аналогично, орбитали ХФ $\varphi_i^{HF}(\vec{r})$ могут быть интерпретированы как *приблизительные нерелаксированные орбитали Дайсона* [1.81].

Внешне похожим на квазичастичное уравнение Дайсона (18) является и одноэлектронное уравнение КШ:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}),$$

где $v_{eff}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}), \quad v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\vec{r})}.$

Однако между уравнениями Дайсона и Кона-Шема имеются существенные различия [1.84, 1.85]. Прежде всего, уравнение КШ является орбитальным уравнением для вспомогательной системы невзаимодействующих частиц, движущихся в локальном потенциале, в то время как уравнение Дайсона относится к квазичастицам, находящимся в потенциале, зависящем от орбитальных энергетических вкладов. Во-вторых, в случае уравнения КШ имеются N ортонормированных орбиталей КШ, в то время как орбитали Дайсона не являются ни ортогональными, ни нормированными, ни конечными по числу.

Несмотря на вышесказанное, было обнаружено [1.86], что орбитали КШ могут выступать в качестве хорошего приближения к орбиталам Дайсона в случае валентной ионизации:

$$d_{i\sigma}(\vec{r}) = S_I \cdot \varphi_i(\vec{r}).$$

Спектроскопический фактор S_I обычно близок к 1 для ионизации внешних валентных электронов.

В заключение заметим, что все известные одноэлектронные приближения квантовой химии, представленные уравнениями Хартри, Хартри-Фока и Кона-Шэма, могут рассматриваться как последовательные приближения к уравнению Дайсона. Однако пока строго не доказана прямая связь между уравнениями КШ и уравнениями Дайсона вопрос о физическом смысле энергий КШ и орбиталей КШ остается открытым. Поэтому весьма актуальной представляется задача прямого сопоставления представительного массива экспериментальных ПИ сложных молекулярных систем и энергий КШ, с целью установления функциональных зависимостей между ними в духе теоремы Купманса.

1.4.5. Методы теории функционала плотности.

Детали метода ТФП подробно изложены в обзорных статьях и монографиях [1.87-1.94], поэтому здесь мы ограничимся кратким обзором.

Поскольку точное выражение для обменно-корреляционного функционала E_{xc} не известно, дальнейшее развитие ТФП целиком и полностью определяется поиском удачных приближений для $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ [1.93].

Формально можно разложить плотность $\rho(\vec{r})$ в точке \vec{r} , близкой к началу координат $\vec{r} = 0$, в следующий ряд [1.93]:

$$\rho(\vec{r}) = \rho(0) + \nabla\rho(\vec{r})\Big|_{r=0} \cdot \vec{r} + \dots,$$

что позволяет записать *градиентное приближение* для функционала E_{xc} в виде интеграла, зависящего от электронной плотности $\rho(\vec{r})$ и ее градиента $\nabla\rho(\vec{r})$:

$$E_{xc} = \int f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] \cdot \rho(\vec{r}) dr.$$

Согласно классификации по Зиглеру [1.95], все приближенные обменно-корреляционные потенциалы могут быть разделены на 3 группы.

I. Простейшим и одновременно в высшей степени полезным приближением для $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ является так называемое *приближение локальной плотности (LDA)*:

$$E_{xc}^{LDA} = \int e_{xc}[\rho(\vec{r})] \cdot \rho(\vec{r}) d\vec{r} = \int [e_x(\rho) + e_c(\rho)] \rho(\vec{r}) d\vec{r}, \quad \text{где } e_{xc}[\rho] \text{ - обменно-}$$

корреляционная энергия, приходящаяся на один электрон в однородном электронном газе с плотностью $\rho(\vec{r})$. Видно, что в этом методе пренебрегают градиентными поправками к обменно-корреляционной энергии E_{xc} , обусловленными неоднородностью электронной плотности.

Выражение для обменного вклада $e_x[\rho]$ в приближении LDA известно и в атомных единицах записывается следующим образом:

$$e_x[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \cdot \rho^{4/3},$$

откуда получаем выражение для обменной энергии E_x^{LDA} :

$$E_x^{LDA}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho(\vec{r})^{4/3} d\vec{r}. \quad (19)$$

Если добавить E_x^{LDA} к полной энергии по Томасу-Ферми (15), то получится так называемое приближение Томаса-Ферми-Дирака для $E[\rho]$. Если умножить (19) на

произвольный параметр α , то получится хорошо известное X_α приближение для $E_{xc}[\rho]$. Функционал, в котором $\alpha = 2/3$, известен как LDA-функционал Дирака, а функционал с $\alpha = 1$ - как функционал Слэтера [1.96].

Для корреляционного вклада $e_c^{LDA}[\rho]$ простые аналитические выражения не известны и с определением корреляционной энергии $E_c^{LDA}[\rho]$ в приближении локальной плотности дело обстоит сложнее. Впервые оценка корреляционного вклада была сделана Вигнером для электронного газа малой плотности [1.97]:

$$e_c^{LDA}[\rho] = -\frac{0.44}{r_s + 7.8}, \quad (20)$$

где r_s - радиус сферы, приходящейся на один электрон, который определяется как $(4\pi/3) \cdot r_s^3 = \rho^{-1}$. В дальнейшем в выражение (20) был введен ряд поправочных слагаемых [1.98]. В противоположном предельном случае электронного газа высокой плотности расчет корреляционной энергии был выполнен Гелл-Манном и Бракнером [1.99]. В расчетах Гордона и Кима [1.100] оба предельных выражения для энергии электронной корреляции связывались интерполяционной формулой Сиперли [1.101]. Современные функционалы корреляционной энергии $E_c^{LDA}[\rho]$ являются различными параметризациями этих данных [1.102–1.104]. Самые известные из них – локальные корреляционные функционалы VWN и VWN5 (Vosko, Wilk, Nusair), параметры которых подгонялись по результатам, полученным для однородного газа методом случайных фаз и методом Монте-Карло, соответственно [1.102].

Из практики расчетов известно [1.93], что приближение LDA с высокой точностью ~1% воспроизводит геометрическое строение молекул и твердых тел, а также с точностью 10-20% дает энергии ионизации атомов, энергии диссоциации молекул и энергии связи твердых тел. Это означает, что в приближении LDA учитывается большая часть энергии электронной корреляции.

II. Второе поколение обменно-корреляционных функционалов строится с учетом того, что реальная система является пространственно неоднородной, поэтому, кроме самой электронной плотности $\rho(\vec{r})$, эти функционалы содержат информацию о скорости ее изменения $d\rho(\vec{r})/d\vec{r}$. Такой подход принято называть *обобщенно градиентным приближением (generalized gradient approximation – GGA)*:

$$E_{xc}^{GGA} = \int e_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] \cdot \rho(\vec{r}) d\vec{r}.$$

В зависимости от метода построения $e_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$ можно получить различные GGA-функционалы. В “физическом” подходе Пердю используются аналитические выражения, которые правильно передают поведение электронной плотности в предельных точках. “Химический” подход Беке основан на подгонке параметров для расчетов энергий атомизации ряда хорошо изученных молекул. В настоящее время наиболее популярными в физике являются PBE-функционал, предложенный в 1996 году Perdew, Burke и Ernzerhof [1.105], и в химии BLYP-функционал (обозначение комбинации обменного функционала Becke 1988 [1.106] с корреляционным функционалом Lee, Yang и Parr, 1988 [1.107]). Явные выражения для известных GGA-функционалов можно найти, например, в работах [1.108, 1.109].

Обычно современные GGA-функционалы дают надежные результаты для всех основных типов химической связи (ковалентной, ионной и металлической). Но для взаимодействий Ван-дер-Ваальса большинство GGA-функционалов терпят неудачу (за исключением, PBE [1.110]). В общем, можно сказать, что использование GGA-приближения приводит к значительному уточнению полной энергии и других термодинамических величин по сравнению с LDA-расчетами, однако введение градиентных поправок увеличивает реальное время расчета.

III. Третье поколение обменно-корреляционных функционалов – это поколение функционалов “пост-градиентного” приближения. Самыми важными из “пост-градиентных” функционалов являются гибридные функционалы, которые содержат в себе обменно-корреляционные части функционалов LDA и GGA, а также энергию хартри-фоковского обмена. Среди гибридных функционалов наиболее распространенным является трехпараметрический функционал, предложенный Беке, B3LYP [1.111]:

$$E_{xc}^{B3LYP} = \alpha \cdot E_x^{Slater} + (1 - \alpha) \cdot E_x^{HF} + \beta \cdot \Delta E_x^{Becke} + E_c^{VWN} + c \cdot \Delta E_c^{LYP}. \quad (21)$$

Коэффициенты α , β и c равны соответственно 0.8, 0.72 и 0.81. Таким образом, обменная часть функционала B3LYP включает в себя 20% от хартри-фоковской обменной энергии, вычисленной на волновых функциях КШ, и 80% от обменного локального функционала Слэтера, а также 72% от градиентно-подправленного

(нелокального) функционала Becke 88. Корреляционная часть B3LYP содержит локальный функционал VWN5 и 81% нелокального функционала LYP.

Другие гибридные трехпараметрические функционалы Беке B3P86 и B3PW91 менее популярны. В гибридном функционале B3P86 нелокальная корреляция описывается градиентно-подправленным функционалом P86 (Perdew 86 [1.112]), а в гибридном функционале B3PW91 корреляционный нелокальный вклад представлен градиентно-подправленным функционалом PW91 (Perdew and Wang, 1991 [1.113, 1.114]). Весовые множители для этих функционалов также были определены Беке. Известны и более экстремальные варианты такого полуэмпирического способа построения функционалов: например, гибридный функционал Becke 1997 года [1.115], который содержит 10 регулируемых параметров, и функционалы [1.116] и [1.117], каждый из которых содержит 21 параметр.

Другое направление пост-градиентных функционалов представляют так называемые *Meta-GGA функционалы*, которые зависят, кроме плотности и её градиента, также и от плотности кинетической энергии $\tau(\vec{r})$ в приближении КШ [1.118, 1.119]

$$\tau(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_i |\nabla \phi_i(\vec{r})|^2,$$

поэтому E_{xc} может быть записана как $E_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r}), \tau(\vec{r})]$. Meta-GGA функционалы дают лучшие результаты, даже при сравнении с совершенными GGA, но полный потенциал этого типа приближения всё ещё широко не используется.

1.4.6. Анализ современных неэмпирических методов расчета потенциалов ионизации.

Оценку вертикальных ПИ молекул в приближении ХФ наиболее просто проводить в рамках теоремы Купманса [1.120]. Согласно этой теореме, потенциал ионизации i -й молекулярной орбитали равен энергии этой орбитали, взятой с обратным знаком:

$$\text{ПИ}_i = -\varepsilon_i, \quad (22)$$

то есть предполагается, что при отрыве электрона с i -й МО не происходит изменения волновых функций других электронов ($j \neq i$). Неизменность волновых функций при ионизации означает отсутствие эффектов электронной релаксации, что в действительности не является таковым. Однако, как показала практика

фотоэлектронной спектроскопии, теорема Купманса достаточно хорошо выполняется для первых ПИ органических молекул. Применение теоремы Купманса для описания энергетической последовательности ионных состояний молекулярных систем с атомами переходных металлов становится невозможным из-за наличия сильных эффектов электронной релаксации [1.121].

Для учета релаксационных эффектов разработано несколько расчетных схем, в частности – неэмпирический метод Δ ССП [1.122], в котором ПИ вычисляются как разности полных энергий молекулы в основном и ионизированном состояниях. Δ ССП-расчеты, как правило, значительно улучшают последовательность валентных МО и их энергетические значения [1.123, 1.124] Однако этот метод требует значительных затрат компьютерного времени и не всегда оправдан по своему конечному результату, в силу того, что он совершенно не учитывает энергию корреляции.

Большую роль в понимании процессов релаксации и корреляции при ионизации сыграл цикл работ Бёма [1.121, 1.125-1.128], опубликованный в 80-х гг. прошлого века и посвященный применению многочастичной теории возмущения, основанной на формализме функций Грина, к интерпретации ФЭ спектров π -комплексов переходных металлов. Несмотря на то, что при расчетах использовалось полуэмпирическое приближение ЧПДП, результаты расчетов не потеряли своей актуальности. Такой подход учитывает как энергию релаксации, так и энергию корреляции, и поэтому лучше, чем Δ ССП метод, воспроизводит вертикальные ПИ в области низких энергий, однако он не является общедоступным.

В этом контексте, развитие методов ТФП для изучения электронного строения многоатомных систем оказалось весьма своевременным. Однако, как уже отмечалось, применение ТФП в одноэлектронном приближении КШ [1.74] для вычислений ПИ было затруднено из-за отсутствия теоретической строгости в вопросе толкования физического смысла орбитальных энергий КШ. Основоположники ТФП утверждали, что орбитали КШ являются вспомогательными, исключительно математическими конструкциями для построения электронной плотности системы и не имеют определенного физического смысла [1.89].

Однако Пердью с соавторами показали [1.75-1.77], что для точного обменно-корреляционного потенциала энергия высшей занятой МО равна первому вертикальному ПИ, взятому с обратным знаком: $\varepsilon_{ВЗМО} = -\text{ПИ}_1$. Еще ранее Янак доказал

[1.129], что энергию ε_i одноэлектронной КШ орбитали можно выразить как частную производную полной энергии E многоэлектронной системы по степени заселенности n_i этой орбитали:

$$\varepsilon_i = \frac{\partial E(n_i)}{\partial n_i} \quad (23)$$

Из теоремы Янака (23) и определения ПИ как разности полных энергий ионизированного и нейтрального состояния следует, что при $n_i=1$ (основное состояние нейтральной молекулярной системы) и $n_i=0$ (ионизированное состояние системы, у которой удален один электрон из i -ой МО), приближенно выполняется соотношение.

$$\varepsilon_i \cong \frac{E(1) - E_i(0)}{1 - 0} = -\text{ПИ}_i.$$

Таким образом, хотя возможность применения теории функционала плотности для оценки ПИ становится более обоснованной, однако реальное качество рассчитанных энергий КШ сильно зависит от выбора метода расчета.

Так, ранние попытки сравнить результаты расчетов в приближении ТФП с экспериментальными данными для простых молекул показали, что орбитальные энергии КШ обычно сильно завышены, тем не менее, они могут быть соотнесены с экспериментальными ПИ с некоторым постоянным сдвигом [1.130]. Типичная разница между вертикальными ПИ и абсолютными значениями энергий КШ, рассчитанными методом ВЗЛР, составляет около 2 эВ для ряда простых органических молекул [1.131, 1.132].

Впервые свидетельства в пользу той точки зрения, что энергии КШ являются хорошим приближением к энергиям ионизации, были получены Салагубом [1.82] при неэмпирических расчетах ряда простых неорганических и органических молекул методами ХФ, методами ТФП в приближении LDA и с использованием точного обменного потенциала ОЕР (оптимизированный эффективный потенциал) [1.80, 1.81]. На рис. 1.11 показана корреляция между экспериментальными и рассчитанными ПИ (орбитальными энергиями) для 15 простых органических и неорганических молекул. Хорошо видно, что статистически наилучшее согласие с ПИ достигается при расчетах методом ТФП с использованием потенциала ОЕР, в то время как хартри-фоковские орбитальные энергии значительно отличаются от ПИ. Авторы фактически показали, что теорема Купманса лучше работает в ТФП приближении, чем в приближении ХФ.

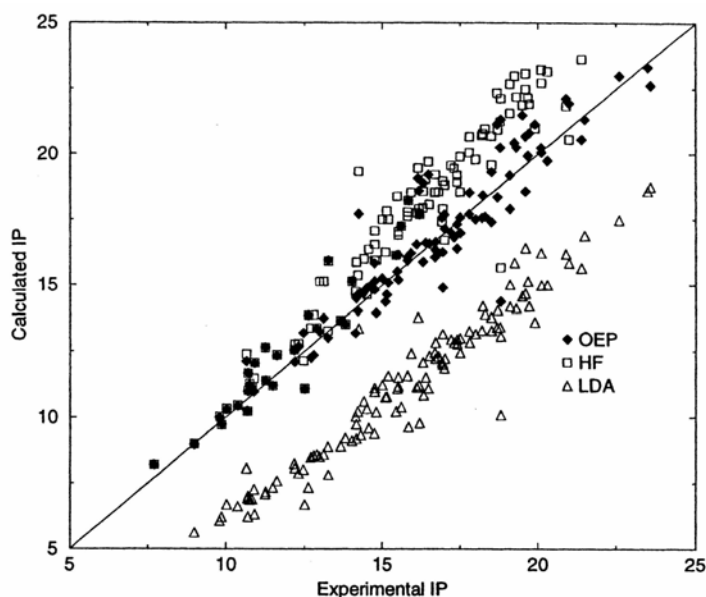


Рис. 1.11. Корреляционная зависимость между рассчитанными энергиями ХФ, энергиями КШ в приближении LDA и ОЕР и экспериментальными ПИ для простых органических и неорганических молекул [1.82].

Таблица 1.1. Разность между экспериментальными и рассчитанными потенциалами ионизации (орбитальными энергиями), в эВ, для различных расчетных методов [1.82].

Table 7
Difference between experimental and calculated ionization potentials (orbital energies) for small molecules for various methods

Molecule	Orbital	Expt. ^a	Expt.-		
			OEP	HF	LDA
F ₂ O	3b ₂	20.90	-1.23	-0.94	4.73
	5a ₁	19.50	-1.99	-2.38	4.92
	1b ₁	18.68	-2.46	-3.66	5.28
	1a ₂	16.47	-2.74	-3.24	5.39
	4b ₂	16.32	-2.55	-2.24	5.51
	6a ₁	16.17	-2.42	-1.73	4.97
	2b ₁	13.26	-2.66	-2.64	5.45
F ₂	3a _g	21.00	-0.94	0.43	5.17
	1b _u	18.80	-2.53	-3.32	5.74
	1b _u	15.83	-2.39	-2.39	6.20
CH ₂ O	1b ₂	17.00	-0.14	-1.81	4.79
	5a ₁	16.10	-0.44	-1.66	4.98
	1b ₁	14.50	-0.38	-0.12	4.19
	2b ₂	10.90	-1.13	-1.13	4.58
C ₂ H ₂	2a _g	23.50	0.19	-4.65	4.91
	2a _g	18.70	0.35	-2.24	4.66
	3a _g	16.70	0.06	-1.83	4.49
	1a _g	11.49	0.30	0.30	4.16
CO	4a ₁	19.72	-1.08	-2.20	5.52
	1a ₁	16.91	-0.65	-0.50	4.83
	5a ₁	14.01	-1.13	-1.12	4.91

Можно считать, что приближение LDA также вполне удовлетворительно описывает ПИ, поскольку значения орбитальных LDA-энергий хорошо ложатся на прямую линию, проходящую под углом 45° , но сдвинутую относительно прямой $PI_{\text{расч}}=PI_{\text{эксп}}$ на ~ 5 эВ. Хотя авторы и не обсуждают характер такого энергетического сдвига, но из их данных следует (см. табл. 1.1), что, несмотря на его большую величину, он достаточно постоянен, во всяком случае, для ПИ органических молекул. Одновременно было показано, что размер базиса слабо влияет на величины энергий КШ. В выводах авторы [1.82] особо отмечают, что орбитали КШ и орбитальные энергии КШ обеспечивают полезное приближение для энергии ионизации молекул.

Формализм Кона-Шема вместе с методом неограниченного обобщенного переходного состояния [1.33], в котором вариационный принцип применяется к плотности, соответствующей состоянию с дробной заселенностью, был использован для прямых расчетов ПИ валентных и остовных электронов [1.134-1.138]. Ионизационный потенциал в таком подходе идентифицируется как энергия КШ орбитали, оптимизированной для переходного состояния с дробным числом заполнения. Дробные заселенности были введены в методе переходного состояния Слэтера [1.139, 1.140] и ранее использовались для расчетов ПИ методами X_α SW и неэмпирическими методами ХФ [1.141]. Кроме того, в теории ССП может быть показано, что при оптимизации переходного состояния с половиной электронного заряда релаксационная энергия включается до 2-го порядка, которого вполне достаточно для оценки ПИ. Дальнейшее уточнение может быть получено путем комбинирования переходных состояний с различными числами заполнения.

Применение такого подхода совместно с ТФП-расчетами дало превосходные результаты для валентных и остовных энергий ионизации некоторых атомов, простых неорганических и органических молекул с обменно-корреляционным функционалом BP86; среднее абсолютное отклонение от экспериментальных ПИ составляло 0.2 эВ [1.137]. Однако в случае валентных ПИ оказалось, что различие между полученными орбитальными энергиями и экспериментальными ПИ может достигать нескольких эВ для ряда “трудных” молекул, таких как N_2 , $Fe(C_5H_5)_2$, SF_6 , C_6H_5N , C_{60} [1.134]. Кроме того, метод переходного состояния требует умения создавать электронную “дырку” в нужной МО путем корректировки базисного набора экспонент, что является нетривиальной задачей для непрофессионала.

Известны также расчеты первых ПИ некоторых атомов, простых неорганических соединений и углеводов методом Δ КШ с разными обменно-корреляционными функционалами [1.142]. Обнаружено, что для большинства соединений обменно-корреляционный функционал SVWN с базисами 6-31G(d)/6-31+G(d) лучше воспроизводит первые ПИ, чем градиентно-подправленный функционал BLYP или гибридный B3LYP. В этом подходе, также как в методе переходного состояния, учитывается и электронная корреляция и орбитальная релаксация, но он требует больших усилий в случае расчетов более высоких потенциалов ионизации.

Чтобы улучшить согласие между энергиями КШ и вертикальными ПИ, были предложены новые функционалы, учитывающие эффекты самовзаимодействия, обычно игнорируемые [1.143-1.145]. Было показано, что рассчитанные энергии ВЗМО становятся заметно ближе к соответствующим первым ПИ, а энергетическая щель между ВЗМО и НСМО приближается к первой энергии электронного возбуждения. Кроме того, известны расчеты с использованием приближенного обменно-корреляционного функционала SAOP, полученного с помощью “статистического усреднения модельных орбитальных потенциалов” (Statistical Averaging of (model) Orbital Potentials) [1.81]. Обнаружено приемлемое согласие между рассчитанными энергиями КШ и экспериментальными ПИ для простых неорганических и органических молекул; среднеквадратичное отклонение составило 0.4 эВ, что достаточно близко к средней экспериментальной точности определения ПИ методом УФ ФЭС для многоатомных молекул (0.1 – 0.2 эВ). В этой работе впервые четко формулируется физический смысл орбиталей КШ и соответствующих им энергий.

Таким образом, активные поиски наилучших приближений к расчету ПИ различными вариантами метода ТФП привели за последние несколько лет к некоторому прогрессу в вопросе понимания физического смысла энергий и орбиталей КШ, а также к появлению различных вычислительных схем от весьма сложных до максимально простых и универсальных в терминах теоремы Купманса. Все это свидетельствует о востребованности таких исследований и вселяет надежду на скорое решение проблемы точных расчетов ПИ молекулярных систем, включающих атомы переходных металлов.

1.5. Исследование электронного строения π -комплексов методами молекулярной фотоэлектронной спектроскопии и квантовой химии.

1.5.1. Бисбензолхром и его производные.

Электронная структура бисареновых π -комплексов исследовалась методами фотоэлектронной спектроскопии [1.146-1.148], методами квантовой химии в приближении ХФ [1.146, 1.147, 1.149-1.152], изучалась с использованием синхротронного излучения [1.15].

На рис.1.12 представлены HeI и HeII фотоэлектронные спектры бисбензолхрома (ББХ), полученные в работе [1.147]. Первые две полосы **1** и **2** с ПИ 5.45 и 6.46 эВ, интерпретированы как полосы, связанные с удалением электронов из МО типа $8a_{1g}$ и $4e_{2g}$, локализованных в основном на атоме хрома, а полосы **3a** и **3b** с ПИ 9.56 и 9.80 эВ соответствовали удалению электронов из $4e_{1g}$ и $6e_{1u}$ МО, локализованных на π -МО бензольных колец. Об этом свидетельствовали малая ширина на половине высоты пика **1** (всего 0.15 эВ для HeI спектра), а также соотношение площадей полос **1-3** - $S_1:S_2:S_3=1:4:9$ и $S_1:S_2:S_3=1:2:3,2$ для HeI и HeII фотоэлектронных спектров ББХ, соответственно. По поводу различий в соотношении интенсивностей полос авторы [1.147] ограничились замечанием о том, что, возможно, это вызвано различным характером МО.

Расчеты ПИ, проведенные методом ХФ в базисе STO-3G в приближении теоремы Купманса, впервые показали непригодность такого подхода к оценке первых ионизационных потенциалов π -комплексов хрома. Учет электронной релаксации в рамках метода Δ ССП значительно улучшил согласие с экспериментальными данными, но порядок следования первых двух ионных состояний оставался при этом неправильным (см. Табл.1.2). Вклад 3d АО Cr в первые 4 МО ($8a_{1g}$, $4e_{2g}$, $4e_{1g}$ и $6e_{1u}$) составлял (в %) 92, 53, 6 и 0, соответственно. В таблице 1.3 собраны данные о вкладах 3d АО Cr (в %) в первые 4 МО бисбензолхрома, рассчитанные в различных приближениях.

Значительный прогресс в понимании электронного влияния заместителей, введенных в бензольные кольца ББХ, на базовую электронную структуру комплекса был получен после публикации работы [1.148], где были приведены данные ФЭ спектроскопии для 17 комплексов ББХ. Было установлено, что электроноакцепторные заместители, такие как CF_3 , F, Cl, $COCH_3$, вызывали сдвиг первых двух полос **1** и **2** в сторону высоких ПИ, в то время как электронодонорные заместители, в основном алкильные заместители, сдвигали первые ПИ в обратную сторону. Было показано,

также, что суммарный сдвиг ПИ возрастал с увеличением числа заместителей в бензольных кольцах. Так, например, ионизационный потенциал комплекса с 8-ю метильными группами (1-, 2-, 4-, 5-(CH₃)₄C₆H₂)₂Cr оказался аномально низким 4.85 эВ. В целом, работа ценна широким охватом объектов, определяемым большими синтетическими возможностями авторов.

Использование синхротронного излучения позволяет получить парциальные сечения ФИ π -комплексов в широком диапазоне энергий квантов. На рис. 1.13 показаны коэффициенты ветвления $\sigma_i/\Sigma\sigma_i$ для сечений ФИ молекулярных орбиталей бисбензолхрома $8a_{1g}$ - и $4e_{2g}$ -типа [1.152]. Хорошо видно, что в области энергий квантов 20-40 эВ наблюдается линейное изменение этих величин, а затем они постоянны вплоть до 80 эВ. Если аппроксимировать эти величины к энергии 21.2 эВ, то можно оценить отношение $\sigma(\tilde{a}^2E_{2g})/\sigma(x^2A_{1g})$ для этой энергии. Это отношение равно 5.25, что в 1.3 раза превышает отношения соответствующих площадей, полученных в работе [1.147]. Для энергии кванта 40 эВ отношение $\sigma(\tilde{a}^2E_{2g})/\sigma(x^2A_{1g})$ равно 1.78, что близко к отношению площадей первых 2-х полос, полученных в работе [1.147].

В работе [1.150] потенциалы ионизации ББХ были рассчитаны с использованием приближения ЧПДП и формализма функции Грина. Оказалось, что рассчитанные ПИ на 1-2 эВ превышали экспериментальные ПИ, но при этом правильно передавали порядок следования ПИ. Вклад 3d АО Cr в первые 4 МО был близок к величинам, полученным в работе [1.147] (см. табл. 1.3).

Методы X_α в вариантах MS X_α [1.151] и DV X_α [1.152] также были применены к расчетам ионизационных потенциалов ББХ. MS X_α расчеты показали аномально низкие значения орбитальных энергий, но разница между рассчитанными и экспериментальными ПИ была достаточно *постоянной* 2.7 ± 0.3 эВ. Напротив, расчеты в приближении DV X_α дают завышенные значения расчетных ПИ с практически *постоянным сдвигом* 1.2 ± 0.2 эВ. В обоих случаях, как видно из табл. 1.3, вклады 3d АО Cr в первые 4 МО были близки к величинам, полученным в работах [1.147, 1.150].

Такое постоянство состава МО, не зависящее от метода расчета, связано с высокой (D_{6h}) симметрией ББХ и выбором экспериментальной геометрии для расчетов. Отметим, что все расчеты проводились без оптимизации геометрии ББХ. Информации о расчетах ПИ производных ББХ в доступных нам литературных источниках не оказалось.

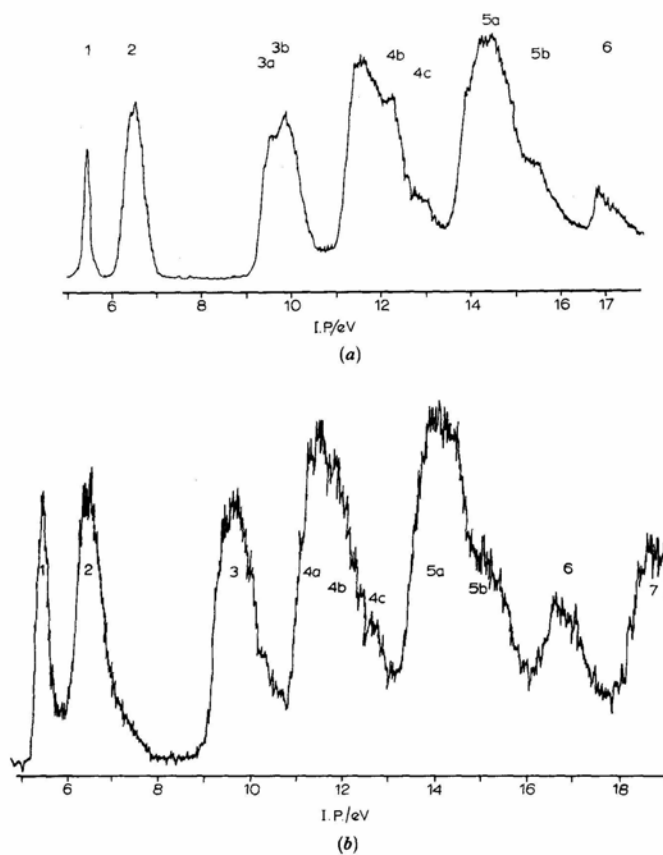


Рис. 1.12 (а) HeI фотоэлектронный спектр бисбензолхрома; (б) HeII фотоэлектронный спектр бисбензолхрома [1.147].

Табл. 1.2. Рассчитанные и экспериментальные ПИ (в эВ) бисбензолхрома и бензолхромтрикарбонила [1.147].

	Orbital	Expt. I.P.	Koopmans' theorem I.P.	Δ SCF I.P.
$\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$	$8a_{1g}$	5.5	11.3	5.1
	$4e_{2g}$	6.5	7.5	4.9
$\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$	$17e$	7.5	8.4	6.1
	$17a_1$		11.1	6.1

Таблица 1.3. Вклады 3d АО Cr (в %) в первые 4 МО бисбензолхрома, рассчитанные в различных приближениях.

	[1.147] ХФ	[1.150] ЧПДП	[1.151] MS X_α	[1.152] DV X_α
$8a_{1g}$	92	94	82	87
$4e_{2g}$	53	59	50	57
$4e_{1g}$	6	14	16	10
$6e_{1u}$	0	0	0	0

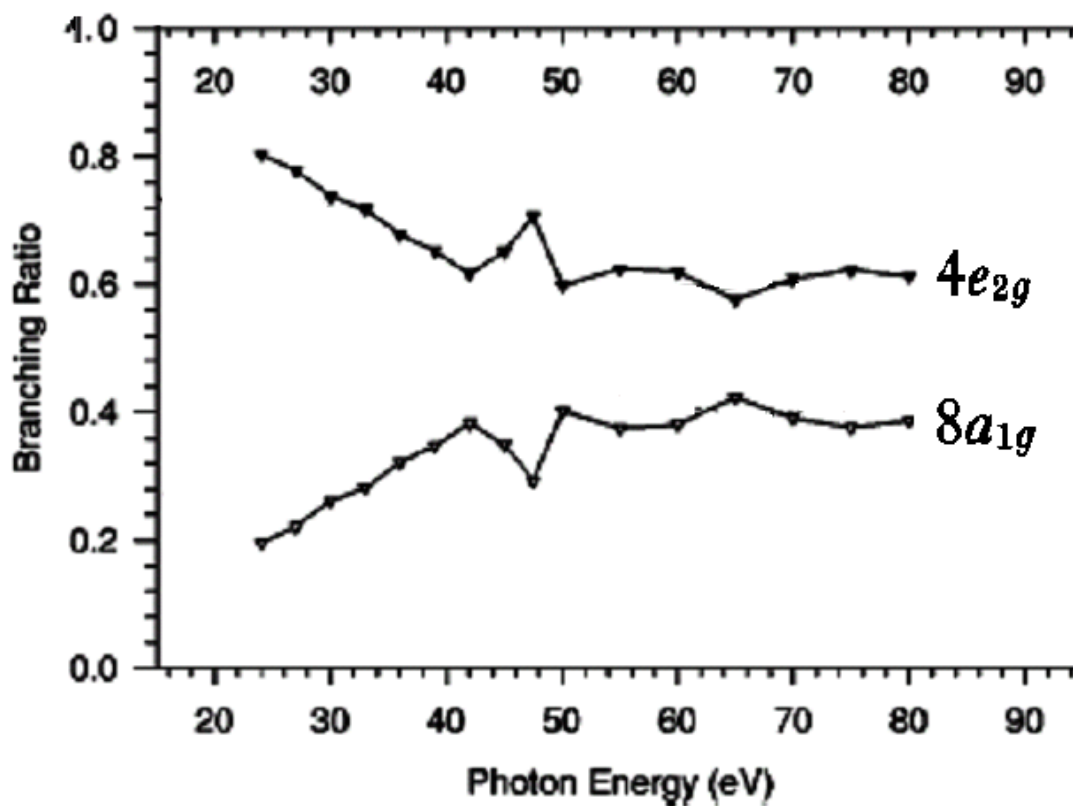


Рис. 1.13. Коэффициенты ветвления $\sigma(\tilde{a}^2E_{2g})/[\sigma(\tilde{a}^2E_{2g})+\sigma(x^2A_{1g})]$ и $\sigma(x^2A_{1g})/[\sigma(\tilde{a}^2E_{2g})+\sigma(x^2A_{1g})]$ для сечений ФИ молекулярных орбиталей бисбензолхрома $8a_{1g}$ – и $4e_{2g}$ -типа [1.153].

1.5.2. Ареновые хромтрикарбонильные π -комплексы.

В отличие от производных БХХ спектроскопическим исследованиям ареновых хромтрикарбонильных π -комплексов посвящено значительно большее число работ. Известны исследования комплексов бензолхромтрикарбонила (БХТ) методами колебательной спектроскопии [1.155], рентгеноэлектронной спектроскопии [1.156, 1.157], лазерной многофотонной ионизации [1.158]. Важные результаты о процессах структурных перегруппировок ареновых ХТК π -комплексов в растворах получены методами ЯМР [1.159-1.161]. Для исследования влияния координации $(\text{CO})_3$ -группы на геометрическую структуру аренов и поиска свидетельств в пользу нарушения π -сопряжения в координированном бензольном кольце использовались рентгеноструктурные [1.162] и термодимические данные [1.163]. Значительный прогресс в понимании природы химической связи в ареновых ХТК π -комплексах внесли исследования методами УФ молекулярной спектроскопии [1.147, 1.163, 1.164] и квантовой химии [1.147, 1.165, 1.126].

На рис.1.14 представлены HeI и HeII фотоэлектронные спектры БХТ [1.147]. Первая полоса **1** с ПИ 7.42 эВ, интерпретирована как сложная полоса, связанная с удалением электронов из МО типа $17e$ и $17a_1$, локализованных в основном на атоме хрома. Вторая полоса **2** с ПИ 10.70 эВ соответствует удалению электронов из $16e$ МО, полностью локализованных на верхних π -МО бензольного кольца. Интенсивная полоса **3a** с ПИ 12.7 эВ связана с удалением электронов из нескольких МО, локализованных в основном на CO -группах и бензольном кольце. Такая интерпретация полос основана в первую очередь на расчетах и согласуется с однозначной интерпретацией первой полосы в ФЭ спектре гексакарбонила хрома (см. рис. 1.2) как полосы, связанной с удалением электронов из трехкратно-вырожденной орбитали, преимущественно $3d$ Сг характера.

Отношение площадей полос **1** и **2** составляло $S_1:S_2=3:2.7$ и $S_1:S_2=3:1.7$ для HeI и HeII фотоэлектронных спектров, соответственно. Было отмечено, что наблюдаемые различия в соотношении интенсивностей полос вызвано различным характером МО.

Расчеты ПИ, проведенные методом ХФ в базисе STO-3G в приближении теоремы Купманса, показали непригодность такого подхода к оценке первых ионизационных потенциалов π -комплексов БХТ. Учет электронной релаксации в рамках метода ДССП существенно улучшил согласие с экспериментальными данными (см. Табл.1.2). Вклад $3d$ АО Сг в первые 3 МО ($17e$, $17a_1$ и $16e$) составлял (в %) 51, 72 и 4, соответственно.

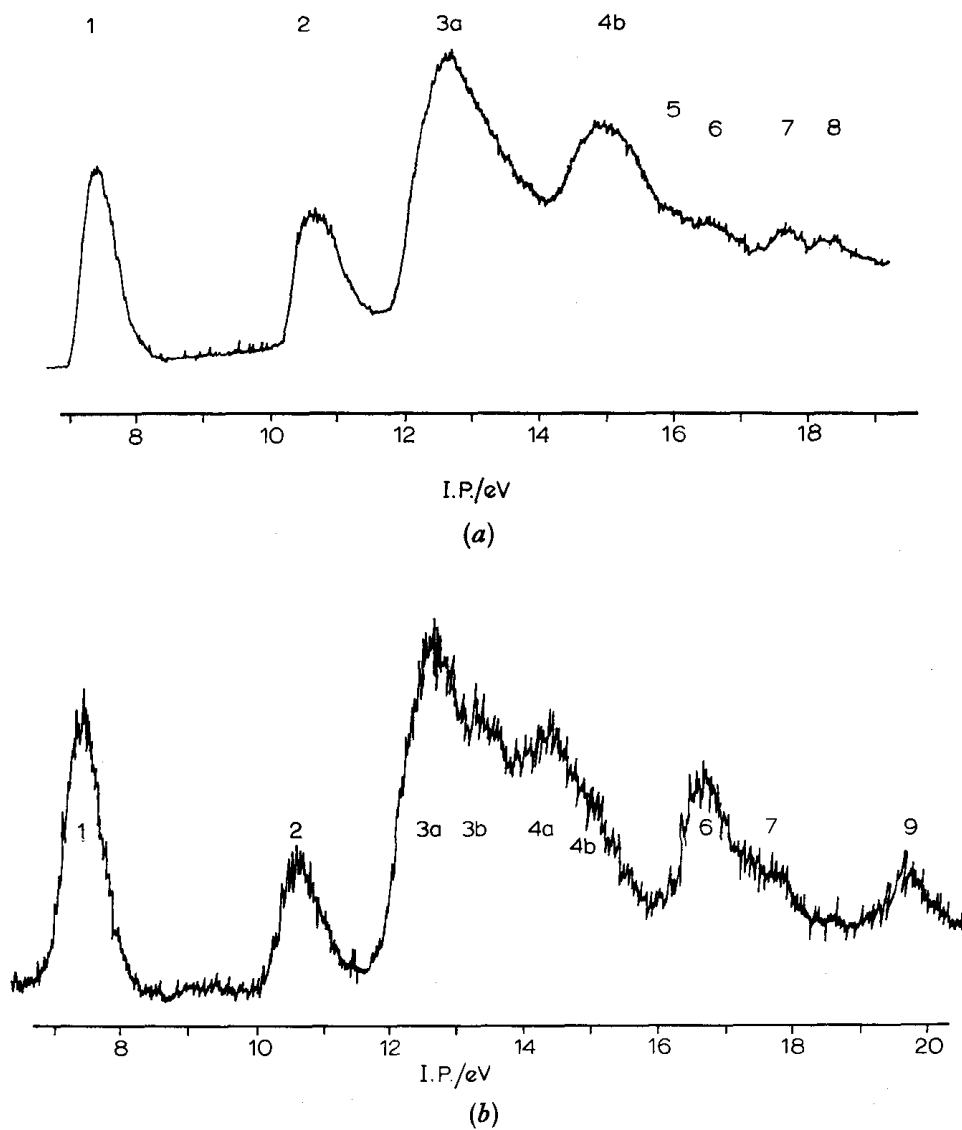


Рис. 1.14 (а) HeI фотоэлектронный спектр бензолхромтрикарбонила; (b) HeII фотоэлектронный спектр бензолхромтрикарбонила [1.147]

В работе [1.126] ПИ БХТ были рассчитаны с использованием приближения ЧПДП и формализма функции Грина. Оказалось, что рассчитанные в приближении теоремы Купманса ПИ на 1.5-2.5 эВ превышали экспериментальные ПИ, но при этом правильно передавали порядок следования ПИ. Ионизационные потенциалы, рассчитанные с учетом эффектов релаксации и корреляции, были равны 8.73, 9.14 и 12.0 эВ для $17e$, $17a_1$ и $16e$ МО, соответственно, что не намного улучшило согласие с экспериментальными ПИ. Вклад $3d$ АО Cr в первые 3 МО ($17e$, $17a_1$ и $16e$) составлял (%) 58, 75 и 13, соответственно, и был близок к величинам, полученным в работе [1.147].

В работе [1.164] при изучении методом УФ ФЭС электронного строения нескольких монозамещенных БХТ был сделан вывод о том, что π - π -взаимодействие в координированном бензольном кольце такое же, как и в свободном лиганде. Этот вывод был основан лишь на эмпирическом анализе сдвигов ПИ заместителя и никак не был подкреплен результатами квантово-химических расчетов.

В целом, следует отметить, что систематического, целенаправленного и обобщающего исследования энергетики ионных состояний широкого ряда ареновых и бисареновых π -комплексов хрома методами УФ фотоэлектронной спектроскопии и квантовой химии не проводилось.

1.5.3. Ферроцены.

С самого открытия ферроцена в 1951 году и до настоящего времени ферроцены исследовались наиболее интенсивно по сравнению с другими π -комплексами в силу необычной геометрической структуры и необычных свойств, сочетающих свойства ароматических органических соединений со свойствами неорганических комплексов: необычайно высокой термической стабильностью, низкой токсичностью. Для большинства производных ферроцена разработаны сравнительно несложные способы синтеза, основанные на хорошо разработанных синтетических методах органической химии. Это открыло широкие возможности для использования их в промышленности и научных исследованиях. Структурные, спектральные, электрохимические и др. аспекты исследования ферроценов подробно отражены в ряде обзоров и статей [1.167-1.172]. Мы ограничимся рассмотрением работ, посвященных исследованию ферроценов

методами УФ фотоэлектронной спектроскопии и расчетам ионизационных энергий методами квантовой химии.

HeI- и HeII-фотоэлектронные спектры незамещенного ферроцена опубликованы в нескольких работах [1.174-1.179]. Надо сказать, что интерпретация ФЭ спектров основана на сравнительном анализе площадей полос и на результатах квантово-химических расчетов разного уровня. В качестве примера на рис. 1.15 представлены ФЭ спектры ферроцена из работы [1.179]. Первые две полосы **1** и **2** с ПИ 6.86 ± 0.03 и 7.23 ± 0.02 эВ, интерпретированы как полосы, связанные с удалением электронов из МО типа $4e_{2g}$ и $8a_{1g}$, локализованных в основном на атоме железа. Полосы **3** и **4** с ПИ 8.77 ± 0.03 и 9.28 ± 0.05 эВ соответствуют удалению электронов из $6e_{1u}$ и $4e_{1g}$ π -МО циклопентадиенильных колец. Об этом свидетельствуют малая ширина на половине высоты пика **2** (всего 0.22 эВ для HeI спектра), низкие первые 2 ПИ, а также близость ПИ π -МО циклопентадиенильных колец к ПИ π -системы бензола (9.2 эВ). Тенденции в соотношении площадей полос **1-4** HeI- и HeII-фотоэлектронных спектров также говорили в пользу именно такой интерпретации.

Дальнейшие свидетельства в пользу предложенной интерпретации были получены при анализе ФЭ спектра ферроцена, полученного с высоким разрешением [1.175]. На рис. 1.16 показаны ФЭ полосы **1-4**, на которых видна разрешенная колебательная структура. В полосах **1** и **2** наблюдается колебательная прогрессия с частотой 280 см^{-1} , которая соответствует симметричным валентным металл-кольцо колебаниям с $\nu_4 = 303 \text{ см}^{-1}$ в нейтральной молекуле. Отсюда следует непосредственный вывод о том, что первые 2 полосы соответствуют удалению электронов из МО слабо связывающего типа относительно связи металл-кольцо. В полосе **3** наблюдается частота $\sim 1500 \text{ см}^{-1}$, которая отвечает деформационным колебаниям кольца, что согласуется с удалением электронов из π -МО циклопентадиенильных колец. Соотношение площадей полос **1** и **2** составляет 2.2:1.0.

Влияние заместителей в циклопентадиенильных кольцах на базовую электронную структуру ферроцена исследовалось в ряде работ [1.180-1.182]. В частности, были установлены надежные корреляции между первыми ПИ и редокс потенциалами в апротонных растворителях для 11 производных ферроцена [1.181]. Наиболее последовательное исследование влияния электронодонорных и электроноакцепторных

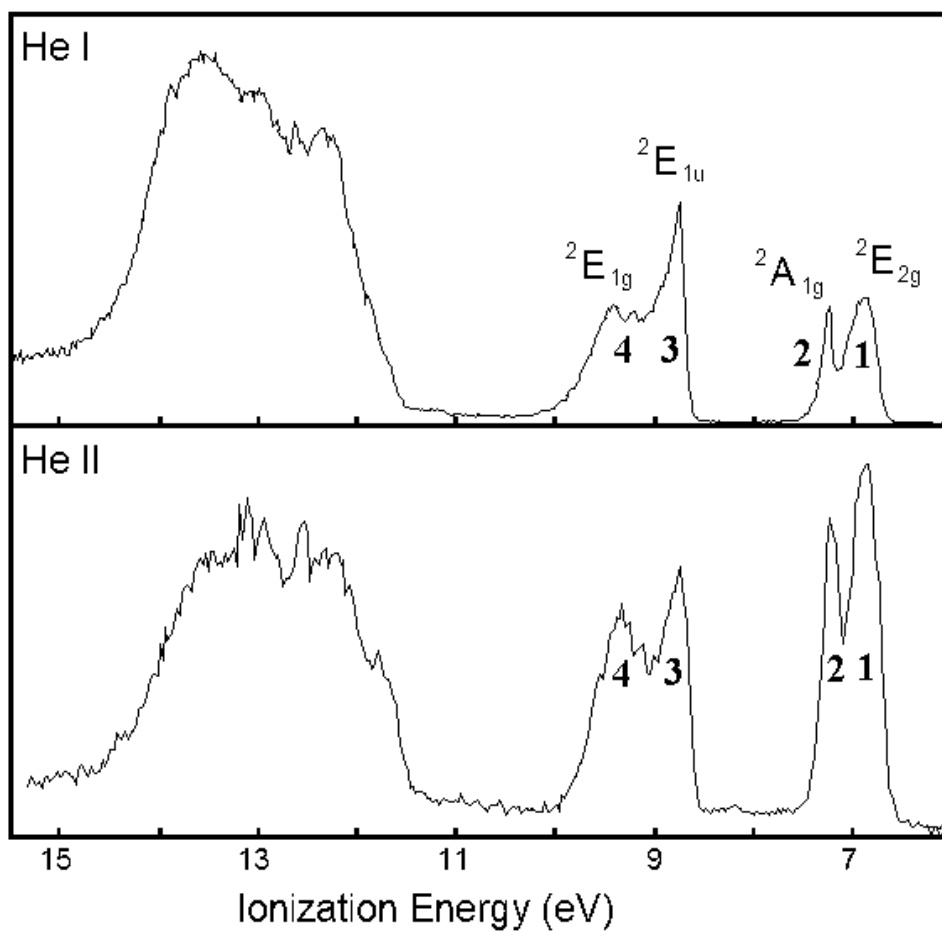


Рис.1.15. HeI и HeII фотоэлектронные спектры ферроцена[1.179].

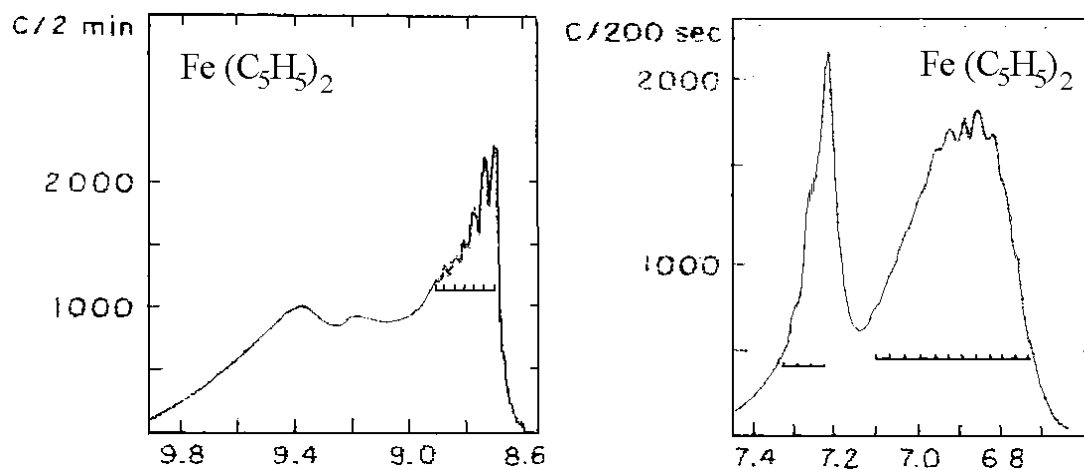


Рис.1.16. Первые 4 полосы HeI фотоэлектронного спектра ферроцена, полученного при высоком разрешении [1.175].

заместителей было проведено В.И. Хвостенко и Н.Л. Асфандиаровым в работе [1.182]. Авторами было изучено методом ФЭС свыше 20 ферроценов с симметричным и несимметричным замещением в кольцах таких заместителей как галогены, CN, NO₂, C₂H₅, COOH, COCH₃, SOC₂H₅ и COOCH₃. Было установлено, что электроноакцепторные заместители вызывали сдвиг первых двух полос **1** и **2** в сторону высоких ПИ, в то время как электронодонорные заместители, в основном алкильные заместители, сдвигали первые ПИ в обратную сторону. ФЭ спектры удалось достаточно успешно интерпретировать при помощи расчетов в приближении Хюккеля с эмпирически подобранными параметрами α и β .

На рис. 1.17, в качестве примера, представлены HeI-фотоэлектронные спектры 4-х ферроценов с неорганическими заместителями [1.182]. Хорошо видно, что основные изменения в спектрах приходятся на диапазон 8-12 эВ, что характеризует сильное взаимодействие галогенов с π -системой циклопентадиенильных колец. Авторы отмечают, что если исключить первые 2 полосы, то оставшаяся часть спектров удивительно похожа на ФЭ спектры галогенбензолов. Тем самым, получены прямые свидетельства, хотя и качественного характера, идентичности электронной природы координированного циклопентадиенила и свободного бензола.

Использование синхротронного излучения позволяет получить парциальные сечения ФИ ферроцена в широком диапазоне энергий квантов. На рис. 1.18 показаны экспериментальные и теоретические коэффициенты ветвления $\sigma_i/\Sigma\sigma_i$ парциальных сечений ФИ молекулярных орбиталей $4e'_2(3d)$ -, $a'_1(3d)$ -, $6e'_1(\pi)$ - и $4e''_1(\pi)$ -типа [1.183]. Хорошо видно, что в области энергий квантов 15-40 эВ наблюдается почти параболические зависимости для $\sigma(x^2E'_2)/[\sigma(x^2E'_2)+\sigma(a^2A'_1)]$ и $\sigma(a^2A'_1)/[\sigma(x^2E'_2)+\sigma(a^2A'_1)]$, а затем они практически постоянны вплоть до 60 эВ. Для энергии кванта 21 эВ можно оценить отношение $\sigma(\tilde{a}^2E_{2g})/\sigma(x^2A_{1g})$ как 2.3, что хорошо согласуется с данными [1.176]. Для энергии кванта 40 эВ отношение $\sigma(\tilde{a}^2E_{2g})/\sigma(x^2A_{1g})$ меньше и равно 1.6, что говорит о схожести состава первых 2-х МО ферроцена и ББХ.

Напротив, коэффициенты ветвления для сечений ФИ для МО $6e'_1(\pi)$ - и $4e'_1(\pi)$ -типа практически постоянны от порога до 50 эВ. В коротковолновой области большую роль начинают играть межканальные взаимодействия, что приводит к существенному перераспределению коэффициентов ветвления в пользу четвертого ионного состояния ферроцена.

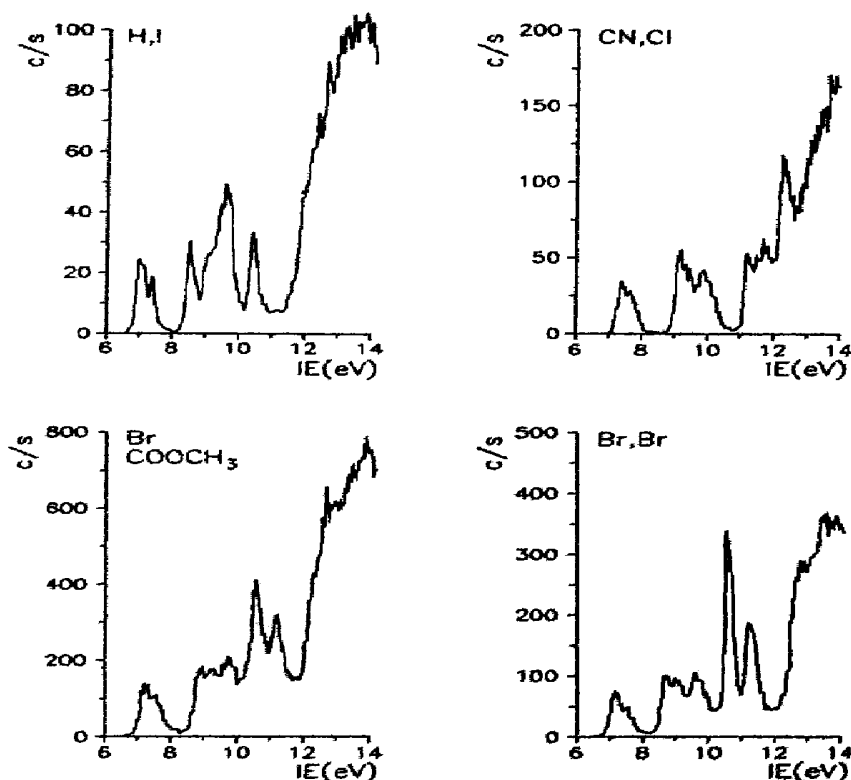


Рис. 1.17. HeI-фотоэлектронные спектры моно и дизамещенных ферроценов – $(C_5H_4R_1)Fe(C_5H_4R_2)$, где $R_1, R_2 = H, J; CN, Cl; Br, COOCH_3; Br, Br$ [1.182].

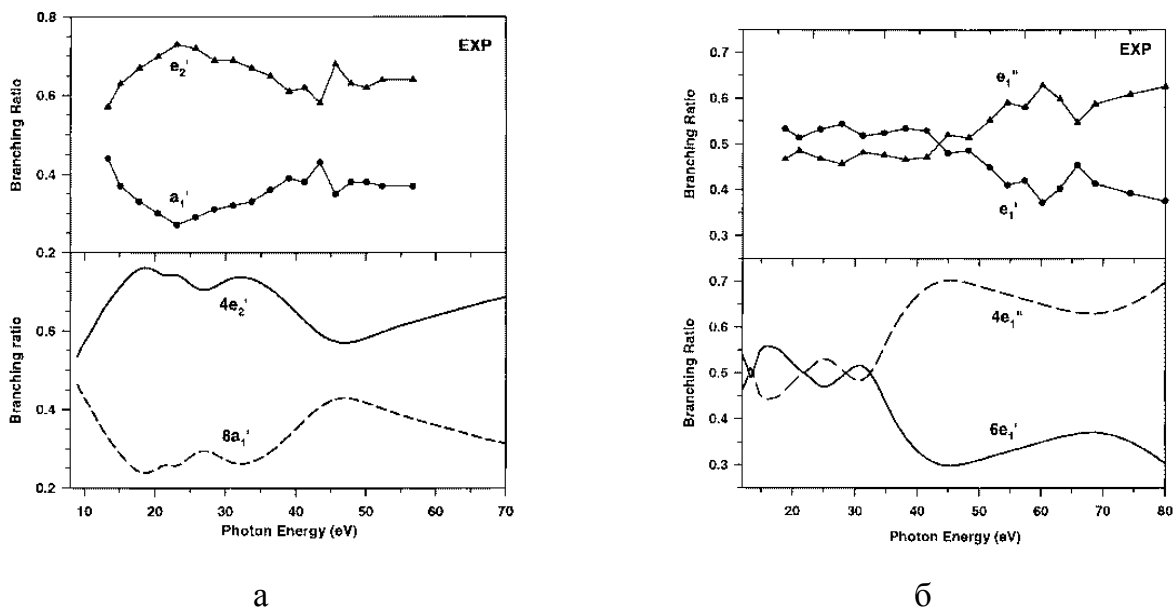


Рис. 1.18. Экспериментальные и теоретические коэффициенты ветвления для парциальных сечений ФИ ферроцена: а - для $4e_2'(3d)$ и $8a_1'(3d)$ молекулярных орбиталей, б – для $6e_1'(\pi)$ и $4e_1''(\pi)$ молекулярных орбиталей [1.183]

Расчеты парциальных сечений ФИ ферроцена, в том числе и коэффициентов ветвления, выполненные методом ТФП в приближении одноцентрового разложения волновых функций непрерывного спектра по В-сплайнам (детали расчетов приводятся в [1.183, 1.184]), подтверждают экспериментальные данные (см. рис. 1.18). Отметим, что из приведенных на рис.1.19 спектральных зависимостей параметра асимметрии углового распределения фотоэлектронов β при ФИ первых 4-х МО ферроцена фотонами с энергией кванта 21 эВ следует, что только при ФИ $6e'_1(\pi)$ -МО наблюдается заметная асимметрия углового распределения фотоэлектронов. Для 3-х других МО угловое распределение близко к изотропному.

Ферроцен сыграл решающую роль в развитии современных представлений о химической связи в металлоорганических комплексах, поскольку явился пробным камнем для всех новых подходов теоретической химии. После опубликования ФЭ спектра ферроцена появилась масса работ, в которых использовались различные квантово-химические методы для количественного предсказания его ПИ [1.185-1.192]. Практически сразу же стало ясно, что все приближения, как полуэмпирические, так и неэмпирические, не включающие учет энергий электронной корреляции и релаксации, не могут правильно предсказать даже порядок следования ионных состояний. С появлением методов ТФП и развитием пост-хартри-фоковских методов согласие между рассчитанными и экспериментальными ПИ значительно улучшилось. Рисунок 1.20 наглядно это иллюстрирует. Из этого рисунка видно, что метод ТФП успешнее описывает энергии ионных состояний ферроцена, чем даже пост-хартри-фоковские методы.

Только в 2002 г. расчеты ферроцена методом симметризованных кластеров в сочетании с методом конфигурационного взаимодействия (SAC-CI) дали прекрасное количественное согласие с экспериментальными ПИ ферроцена [1.192]. Причем, что интересно, было показано, что первым двум ионным состояниям $X^2E'_2$ и $A^2A'_1$ соответствуют конфигурации $0.85(4e'_2) + 0.39(4e''_1, 4e'_2 \rightarrow 9 e''_1)$ и $0.82(8a'_1) + 0.41(4e''_1, 8a'_1 \rightarrow 9 e''_1)$, что говорит о нарушении одноэлектронного приближения. Для остальных ионных состояний двухэлектронные вклады были ничтожны. Уместно упомянуть, что SAC-CI расчеты потребовали значительных вычислительных ресурсов, проводились с

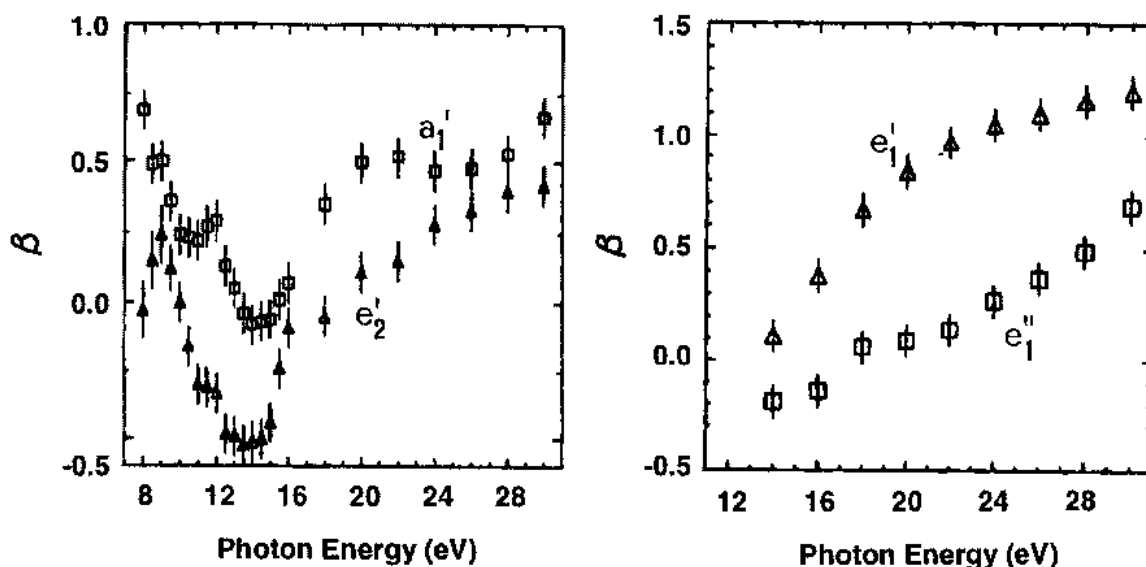


Рис. 1.19. Спектральные зависимости экспериментальных значения параметра асимметрии углового распределения фотоэлектронов β при фотоионизации $4e_2'(3d)$, $8a_1'(3d)$, $6e_1'(\pi)$ и $4e_1''(\pi)$ молекулярных орбиталей ферроцена [1.183].

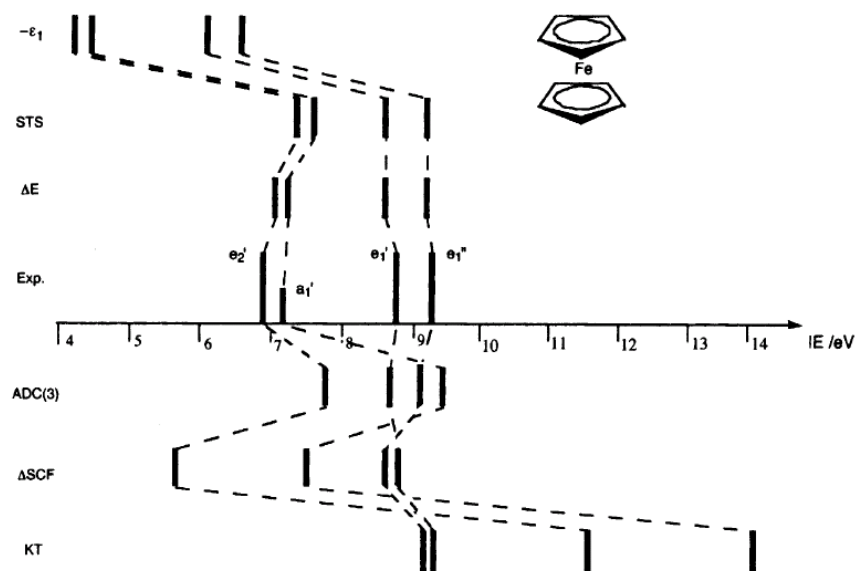


Рис. 1.20. Первые 4 потенциала ионизации ферроцена, рассчитанные в различных приближениях (сверху вниз) [1.183]: ϵ_i – энергии КШ [1.183]; STS – ТФП вариант метода переходного состояния Слетера [1.191]; ΔE - Δ ССП КШ [1.183]; ADC(3) – метод алгебраичной диаграммной техники 3-го порядка [1.190]; Δ SCF – метод Δ ССП ХФ [1.183]; КТ – теорема Купманса (метод ХФ) [1.186].

использованием эффективных потенциалов остова для C- и Fe-атомов и без оптимизации геометрии ферроцена.

Таким образом, следует констатировать, что, по-видимому, и для ферроценовых систем методом ТФП нет альтернативы при расчетах ионизационных энергий моно- и полизамещенных ферроценов.

1.5.4 Железотрикарбонильные π -комплексы.

Интерес к электронному строению железотрикарбонильных (ЖТК) π -комплексов возник после сообщения Р. Петти о синтезе нового ароматического соединения циклобутadiен-железотрикарбонила [1.193]. Со временем вопрос о том, каким образом из нестабильного антиароматического циклобутadiена C_4H_4 при взаимодействии с $Fe(CO)_3$ -группой образуется стабильный ароматический лиганд, напоминающий по своим реакционным свойствам бензол, трансформировался в более общую проблему понимания механизма ароматизации диеновых лигандов, координированных на ЖТК-группе.

Электронная структура железотрикарбонильных π -комплексов исследовалась методами фотоэлектронной спектроскопии [1.123, 1.124, 1.128, 1.194-1.198] и методами квантовой химии [1.123-1.125, 1.128, 1.141, 1.198-1.202]. На рис.1.21 показаны HeI- и HeII-фотоэлектронные спектры 1,3-бутадиен-ЖТК $\eta^4-C_4H_6Fe(CO)_3$ [1.123]. Он состоит из нескольких широких полос и не похож на фотоэлектронные спектры ББХ. БХТК и ферроцена, у которых 3d-полосы значительно отстоят от π -полос органического лиганда.

Небольшое плечо с ПИ 8.28 эВ в пределах полосы 1 становится более отчетливым и немного понижает свою интенсивность в HeII-спектре. Его появление связывают с заселением разрыхляющей свободной π_3^* -МО бутадиена электронами оболочки $(3d)^8$ Fe. Полосу 1 с ПИ 8.86 эВ, которая мало изменяет свою интенсивность в HeII-спектре, ассоциируют с орбиталями преимущественно металлического типа, локализованными на атоме Fe ($3d_{xy}, 3d_{x^2-y^2}$ и $3d_{z^2}$ АО) группы $Fe(CO)_3$. Полосы 2 и 3 с ПИ 9.93 эВ и 11.52 эВ лежат в области ПИ π -МО свободного бутадиена и также существенно уменьшают свою интенсивность в HeII-спектре, поэтому их однозначно относят к ионизации π_1 - и π_2 -МО бутадиена. Полосы в более энергетической области сильно перекрываются и

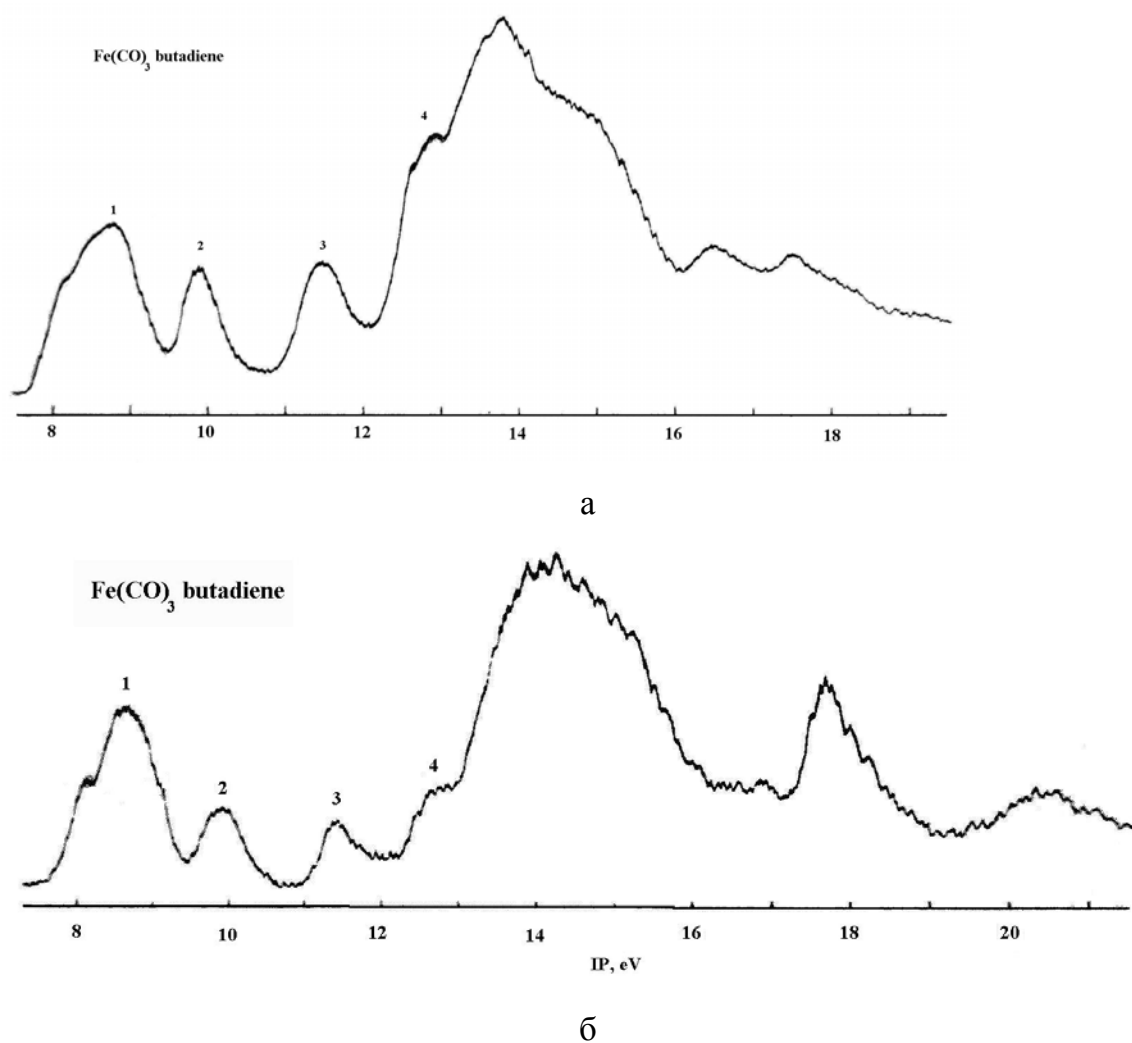


Рис.1.21. (а) HeI-фотоэлектронный спектр $C_4H_6Fe(CO)_3$; (б) HeII-фотоэлектронный спектр $C_4H_6Fe(CO)_3$ [1.123].

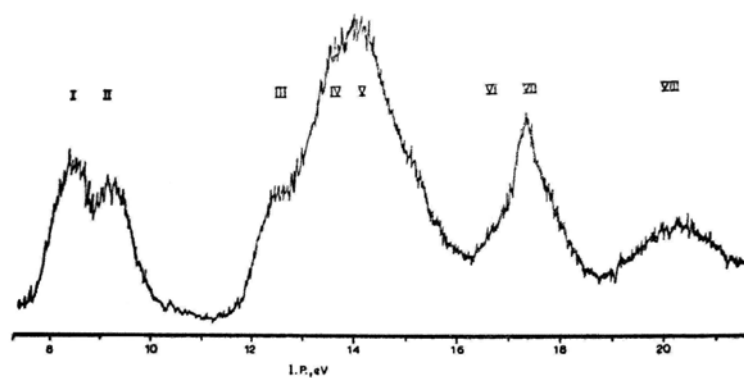


Рис.1.22. HeII-фотоэлектронный спектр циклобутadiен-ЖТК $C_4H_4Fe(CO)_3$ [1.124].

относятся к удалению электронов из σ -МО бутадиена, π - и σ -МО карбонильных лигандов.

Неэмпирические расчеты в приближении ХФ в базисе STO-3G с использованием теоремы Купманса не могут правильно описать последовательность ионных состояний, поскольку значительно завышают расчетные ПИ для состояний, имеющих доминирующий вклад 3d АО Fe (см. табл. 1.4). С учетом энергии релаксации в Δ ССП расчетах последовательность МО несколько улучшается (только одна π_2 -МО попадает в область 3d Fe орбиталей). Для полуэмпирических ЧПДП расчетов также характерно выпадение π_2 -МО из правильной последовательности ионных состояний, но в рамках теоремы Купманса бутадиеновые π -МО имеют более близкие к экспериментальным ПИ значения энергий. Частичный учет энергии релаксации и корреляции методом функции Грина кардинально улучшает согласие с экспериментальными ПИ бутадиен-ЖТК, несмотря на приближение ЧПДП и отсутствие оптимизации геометрии [1.126]. С учетом таких недостатков расчета можно утверждать, что последовательность ионных состояний передается правильно. Отметим, что наблюдался значительный разброс в величине вкладов 3d АО Fe в МО бутадиен-ЖТК, так для π -МО они составляли 20 ± 10 %, а для 3dFe-МО – от 50 до 65 % [1.123, 1.126, 1.200].

На HeII-фотоэлектронном спектре циклобутадиен-железотрикарбонила $C_4H_4Fe(CO)_3$ [1.124] (см. рис.1.22) в области ПИ 7.5-12.0 эВ находятся только 2 полосы, первая из которых соответствует удалению электронов из 3-х практически вырожденных 3dFe-МО, а вторая полоса соответствует ионизации двукратно вырожденной $e_g(\pi)$ -МО циклобутадиенового кольца. Полоса III образуется при ионизации C-C-связывающей $a_{2u}(\pi)$ -МО. Таким образом, π -электронная система координированного циклобутадиена становится похожей на π -систему бензола.

Именно это обстоятельство вызвало значительный интерес к этой системе [1.124, 1.126, 1.141, 1.199] и привело к созданию концепции металлоароматичности [1.199]. Согласно этой концепции неароматические, диеновые соединения, имеющие в своей структуре диеновые фрагменты ($-C=C-C=C-$), могут достраивать свою 4-электронную π -систему до 6-электронной за счет заселения свободных π -МО электронами металла. Характерным и легко определяемым признаком ароматизации координированного углеводорода является выравнивание длин C-C связей в диеновом цикле или цепи.

Таблица 1.4. Последовательности ионных состояний $C_4H_6-Fe(CO)_3$, полученные методами ХФ/STO-3G [1.123], Δ ССП/STO-3G [1.123] и ЧПДП [1.126].

ХФ (ТК) [1.123]	ХФ Δ ССП [1.123]	ЧПДП (ТК) [1.126]	ЧПДП (ФГ) [1.126]
8.1 (π_3 -МО)	6.5 (π_3 -МО)	9.08 (π_3 -МО)	8.61 (3d-МО)
10.8 (π_2 -МО)	7.7 (3d-МО)	10.75 (3d-МО)	8.65 (π_3 -МО)
12.6 (3d-МО)	9.0 (3d-МО)	10.92 (3d-МО)	9.27 (3d-МО)
13.8 (3d-МО)	9.9 (π_2 -МО)	11.62 (π_2 -МО)	9.61 (3d-МО)
14.1 (π_1 -МО)	10.8 (3d-МО)	11.88 (3d-МО)	9.97 (π_2 -МО)
14.7 (3d-МО)	13.4 (π_1 -МО)	12.32 (π_1 -МО)	10.31 (π_1 -МО)
15.4 (σ -МО)		13.60 (σ -МО)	12.87 (σ -МО)

Вычислительные трудности, с которыми сталкивались исследователи вплоть до конца 20 века не позволяли проводить полную оптимизацию геометрии π -комплексов ЖТК неэмпирическими методами за реальное время. Поэтому проблема частичной ароматизации координированных диенов не рассматривалась теоретически в структурном аспекте, и фактически осталась нерешенной.

Выводы.

Таким образом, анализ большинства опубликованных к настоящему времени работ, посвященных экспериментальным и теоретическим методам исследования энергетики ионных состояний π -комплексов переходных металлов показал, что :

1. несмотря на значительный прогресс, достигнутый к настоящему времени в области изучения π -комплексов методом фотоэлектронной спектроскопии и квантовой химии, в научной литературе не ставится и даже не формулируется общая проблема количественного описания энергетического спектра ионных состояний π -комплексов переходных металлов;
2. расчетные схемы, применяемые для оценки ионизационных энергий, либо сложны, либо недостаточно точны, чтобы быть эффективными инструментами для надежной интерпретации УФ молекулярных фотоэлектронных спектров π -комплексов переходных металлов;
3. указанное направление исследований недостаточно глубоко разработано в экспериментальном плане, отсутствует системный подход к выбору объектов, уровень извлечения и анализа спектральной информации недостаточно высок, решаемые задачи носят конкретный и локальный характер.

Все это позволяет считать проблему, поставленную в данной диссертационной работе, тесно связанной с актуальными направлениями современной спектроскопии, а с другой стороны данная проблема обладает большой степенью новизны и уникальности и не дублирует результаты исследований других экспериментальных и расчетных работ.

Глава 2.

Экспериментальные и теоретические методы исследования.

Представленные в данной части работы результаты методических усовершенствований экспериментальной техники и программного обеспечения опубликованы в работах [2.1 - 2.13].

2.1. Электронный спектрометр ЭС 3201 и методика получения фотоэлектронных спектров.

Блок-схема электронного спектрометра ЭС3201, отечественного производства, с помощью которого были получены все фотоэлектронные спектры, представленные в данной работе, показана на рис. 2.1.

Схематически работа ФЭ спектрометра состоит в следующем. Сначала аналитическая камера (F), в которой смонтирован анализатор (G) кинетических энергий фотоэлектронов, откачивается до высокого вакуума (10^{-7} тор) системой откачки (B). Электроны попадают на вход энергоанализатора (G) из небольшой камеры ионизации (C), где они образуются при поглощении излучения ВУФ источника (A) парами исследуемых соединений, поступающими через дозирующие вентили системы напуска (C). Пройдя систему электронных линз (D), электроны фокусируются на входной щели (E) энергоанализатора и после прохождения диспергирующего поля фокусируются на входе канального электронного умножителя (J). На выходе умножителя (J) сигнал усиливается, обрабатывается и передается в систему сбора и представления данных (4), которая работает под управлением персональной ЭВМ. Она обеспечивает последовательное сканирование и накопление спектральных данных, которые выводятся в режиме реального времени на экран монитора ЭВМ (5). Двойной магнитный экран (H) уменьшает на несколько порядков магнитное поле Земли и рассеянные магнитные поля, которые способны существенно исказить траекторию пучка электронов и привести к ухудшению энергетического разрешения. Система электропитания и управления обеспечивает подачу отклоняющего напряжения на электроды энергоанализатора (1), напряжения на фокусирующие элементы входной линзовой системы (6), высоковольтного напряжения на электронный умножитель (2), силового напряжения на систему высоковакуумной откачки, форвакуумной откачки и ряд других измерительных систем. Остановимся более детально на работе основных систем фотоэлектронного спектрометра ЭС3201.

2.1.1. Вакуумная система.

Поскольку в качестве источника ВУФ излучения обычно используют проточную лампу, то для поддержания рабочего вакуума в аналитической камере требуется эффективная непрерывная откачка поступающего потока инертного газа. Рабочим вакуумом считается вакуум, при котором не происходит рассеяния пучка анализируемых электронов при столкновениях с атомами остаточных газов. То есть длина свободного пробега электронов должна превышать длину траектории электронов в системе ионизационная камера - фокусирующая система – энергоанализатор - электронный умножитель. В спектрометре ЭС3201 длина этого тракта равна 30 см, поэтому остаточное давление должно быть не хуже $5 \cdot 10^{-5}$ тор. Перепад давлений от 10^{-1} тор, в ВУФ источнике, до 10^{-5} тор в аналитической камере достигается применением двухступенчатой дифференциальной откачки. Предварительное разряжение создается форвакуумным насосом НВР-5Д, а откачка на высокий вакуум производится пароргутным насосом НВР-180. Для вымораживания паров рабочей жидкости диффузионных насосов используются ловушки, охлаждаемые жидким азотом. На первой ступени давление снижается приблизительно на два порядка, а на второй – на три порядка. Откачка потока исследуемого и реперного газа одноступенчатая. Основным элементом, на котором достигается перепад давлений, является щель ионизационной камеры.

Для обеспечения вакуума в аналитической камере используется вакуумный агрегат, состоящий из диффузионного насоса НВР-180 и высоковакуумной ловушки с вентилем ДУ-60. Три форвакуумных насоса откачивают: систему напуска газов в ВУФ источник, два вакуумных агрегата ВУФ источника и аналитической камеры, вакуумную систему шлюзов системы напуска рабочих газов в ВУФ источник и других вакуумных линий.

В состав вакуумной системы входит система напуска рабочих газов в газоразрядную лампу. Она состоит из откачиваемой на форвакуум и на высокий вакуум гребенки для подсоединения баллонов с газами и вентиля напуска. При выключении форвакуумных насосов автоматически срабатывают электромагнитные клапаны и перекрывают форвакуумную систему, после чего с некоторой задержкой времени атмосферный воздух напускается в форвакуумные насосы, что препятствует засосу форвакуумного масла в систему. Давление в вакуумной системе контролируется магнитно-ионизационными датчиками МИД 456. Форвакуумное давление контролируется термомпарными датчиками давления

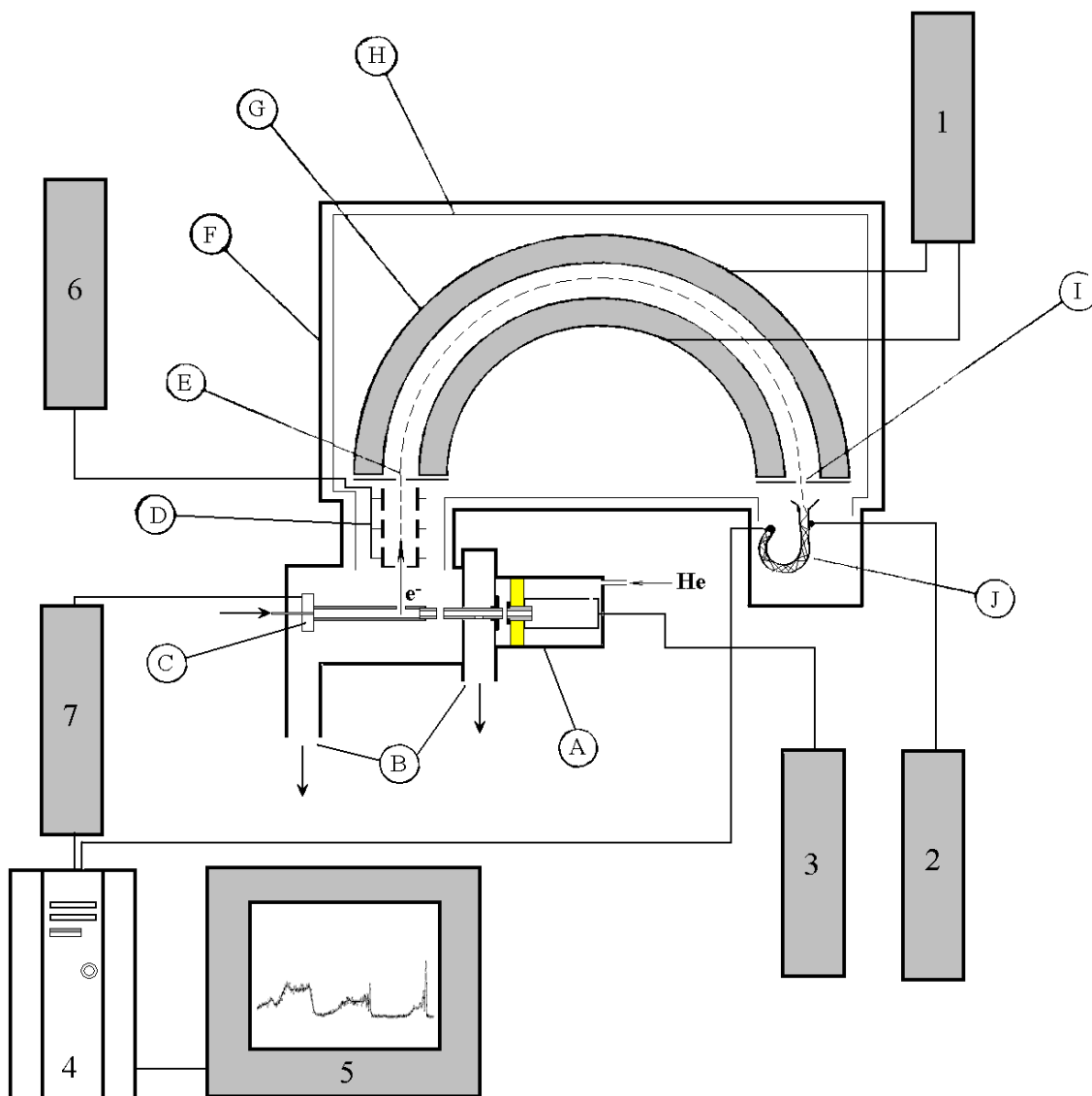


Рис. 2.1. Блок-схема фотоэлектронного спектрометра ЭС3201.

А – источник ВУФ излучения; **В** – двухступенчатая система высоковакуумной откачки; **С** – камера ионизации и система напуска исследуемых соединений; **Д** – электронно-оптическая система; **Е** – входная щель; **Ф** -аналитическая камера; **Г** – полусферический энергоанализатор электронов; **Н** – магнитный экран; **И** – выходная щель; **Ж** - электронный умножитель;

1 – блок управления энергоанализатором; **2** – высоковольтный блок питания электронного умножителя; **3** - высоковольтный блок питания источника ВУФ излучения; **4** - система управления, сбора и представления данных на основе персональной ЭВМ; **5** – монитор ЭВМ; **6** - блок питания электронно-оптической системы; **7** – блок развертки запирающего напряжения (ЦАП).

2.1.2. Источник ВУФ излучения.

Исследованию оптимальных конструкций проточных газоразрядных ламп посвящено достаточно много работ [1.22, 2.14-2.18]. Для получения хорошего энергетического разрешения поток ионизирующего излучения должен быть максимально монохроматичным и интенсивным. Этому условию полностью удовлетворяет резонансное излучение одного из инертных газов в проточной газоразрядной лампе. Именно это обстоятельство обусловило широкое распространение подобных источников в молекулярной фотоэлектронной спектроскопии. В табл. 2.1. приведены характеристики резонансных линий, используемых в молекулярной фотоэлектронной спектроскопии. На рис. 2.2. представлена схема проточной цельнометаллической газоразрядной лампы. Полый алюминиевый электрод 1 служит холодным катодом. Использование кварцевого разрядного капилляра 2 с малым внутренним диаметром (0.5 мм) позволяет поддерживать высокую плотность разрядного тока и высокий рабочий вакуум в аналитической камере. Коллимирующий кварцевый капилляр 3 с внутренним диаметром 1.0 мм формирует выходной пучок ВУФ излучения. Электрическая мощность, рассеиваемая на электродах лампы, может составлять до 50 Вт в рабочем режиме, поэтому предусмотрено принудительное водяное охлаждение электродов. Защитный экран 6 предохраняет от поражения электрическим током, поскольку внешние элементы лампы находятся под высоким напряжением.

Описанный источник ВУФ излучения показал высокие эксплуатационные характеристики в течение длительного периода времени с 1985 г. до 2008 г..

2.1.3. Энергоанализатор электронов.

Энергоанализатор электронов является главной частью любого электронного спектрометра и служит для анализа фотоэлектронов по кинетическим энергиям. В анализаторе кинетических энергий электронов происходит пространственное разделение электронов с разными кинетическими энергиями. Идеальный анализатор должен обеспечивать одновременно высокое разрешение по энергиям $R = \Delta E_{1/2} / E_{кин}$ и высокий коэффициент пропускания. На практике удовлетворить этим взаимоисключающим требованиям достаточно трудно, поэтому обычно ограничиваются приемлемым компромиссом. Принципиальные пределы разрешающей способности в спектроскопии фотоэлектронов рассмотрены Д. Турнером в работе [1.31]. Эти пределы обусловлены уширением линий в источнике света и тепловым движением ионизируемых молекул и составляют приблизительно

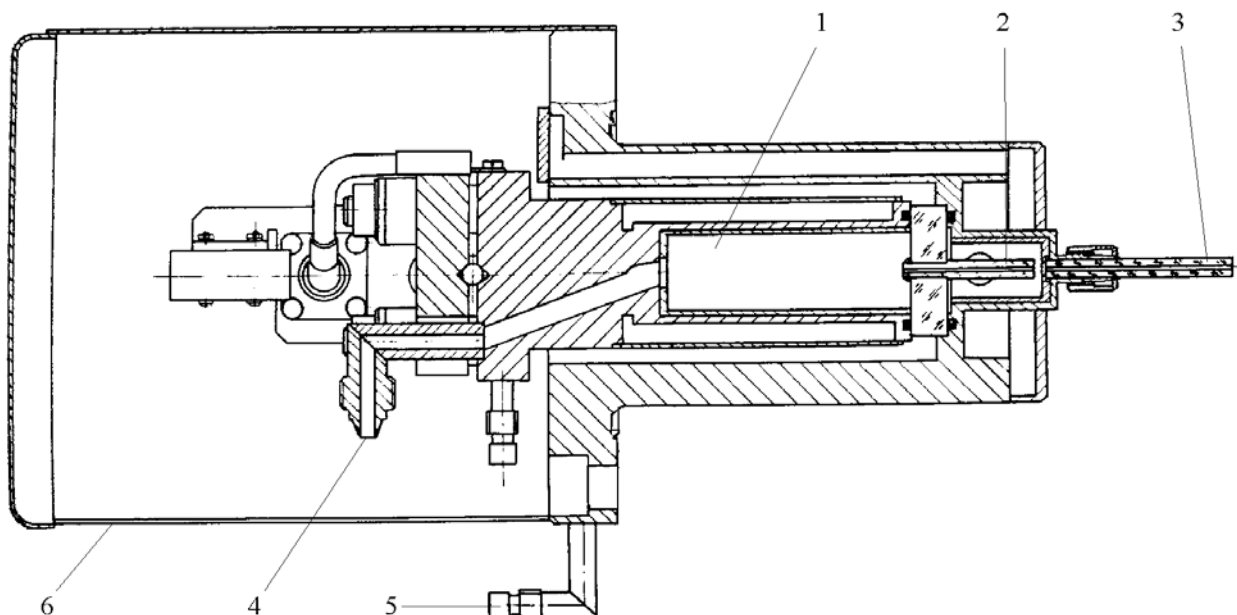


Рис.2.2. Проточная газоразрядная лампа. 1- полый алюминиевый катод, 2 – разрядный капилляр, 3 – коллимирующий капилляр, 4 – напуск инертного газа, 5 – штуцер системы водяного охлаждения. 6 – защитный экран,

Таблица 2.1. Главные резонансные линии инертных газов и атома водорода. Выделены самые интенсивные линии [1.39].

Газ	Длина волны (Å)	Энергия квантов (эВ)	Газ	Длина волны (Å)	Энергия квантов (эВ)
HeI	584.3340	21.2175 (100)	KrI	1235.838	10.0321
	537.0296	23.0865 (2)		1164.867	10.6434
	522.2128	23.7415 (0.5)			
HeII	303.781	40.8136 (1)	H (L _α)	1215.668	10.1986 (100)
	256.317	48.3702	H (L _β)	1025.722	12.0872 (10)
	243.027	51.0153	H (L _γ)	972.538	12.7482 (1)
NeI	743.718	16.6705 (15)	XeI	1469.610	8.4363
	735.895	16.8474 (100)		1295.586	9.5695
ArI	1066.659	11.6233 (50)			
	1048.219	11.8278 (100)			

5-10 мэВ. На рабочую ширину спектральной линии, зарегистрированной на выходе спектрометра, оказывают влияние множество факторов: aberrации спектрометра, размеры входной и выходной щелей, рассеянные остаточные магнитные поля, неоднородность контактных разностей потенциалов элементов электронного тракта, нестабильность электрических потенциалов систем управления и регистрации.

По совокупности преимуществ наиболее широкое применение в фотоэлектронной спектроскопии получили полусферические дефлекторы, в которых пространственное разделение электронов с разными энергиями происходит в электростатическом поле электродов полусферической формы [1.15-1.21, 2.19, 2.20]. Полусферический анализатор схематически изображен на рис. 2.3. Две полусферические поверхности с внутренним радиусом R_1 и внешним радиусом R_2 располагаются концентрично. Потенциал ΔV подобран так, чтобы посередине между полусферами существовала эквипотенциальная поверхность, имеющая радиус $R_0 = (R_1 + R_2)/2$. Центры входной и выходной щели расположены при $\theta = 0^\circ$ и 180° в фокальных плоскостях анализатора и лежат на диаметре. Двойная фокусировка по телесному углу входа приводит к значительному выигрышу в светосиле таких анализаторов по сравнению с дефлекторами с плоскими электродами.

Отклоняющий потенциал ΔV и энергия электронов $E_{кин}$ связаны соотношением:

$$e\Delta V = E_{кин} (R_2/R_1 - R_1/R_2)$$

В энергоанализаторе спектрометра ЭС3201 при $R_2 = 110$ мм и $R_1 = 90$ мм это соотношение имеет вид $e\Delta V = 0.404 * E_{кин}$. Величина отклоняющего потенциала ΔV определяет энергию электронов $E_{кин}$, которые проходят внутреннее пространство энергоанализатора по траектории с $R_0 = 100$ мм и попадают в центр выходной щели. В спектрометре ЭС3201 предусмотрена подача четырех фиксированных значений ΔV , соответствующих пропусканию электронов с энергиями $E_a = 2, 5, 10, 20$ эВ. На внешний электрод энергоанализатора подается потенциал отрицательной полярности $-\Delta V/2$, на внутренний - потенциал положительной полярности $+\Delta V/2$. Под действием этих потенциалов траектории электронов искривляются таким образом, что часть электронов с определенной энергией $E_{кин}$ движется между электродами и попадает на выходную щель энергоанализатора. Электроны с большей или меньшей, чем $E_{кин}$, энергией попадают на внутреннюю поверхность выходной щели и, сталкиваясь с внешним или внутренним электродом, рассеиваются и, как следствие, не регистрируются.

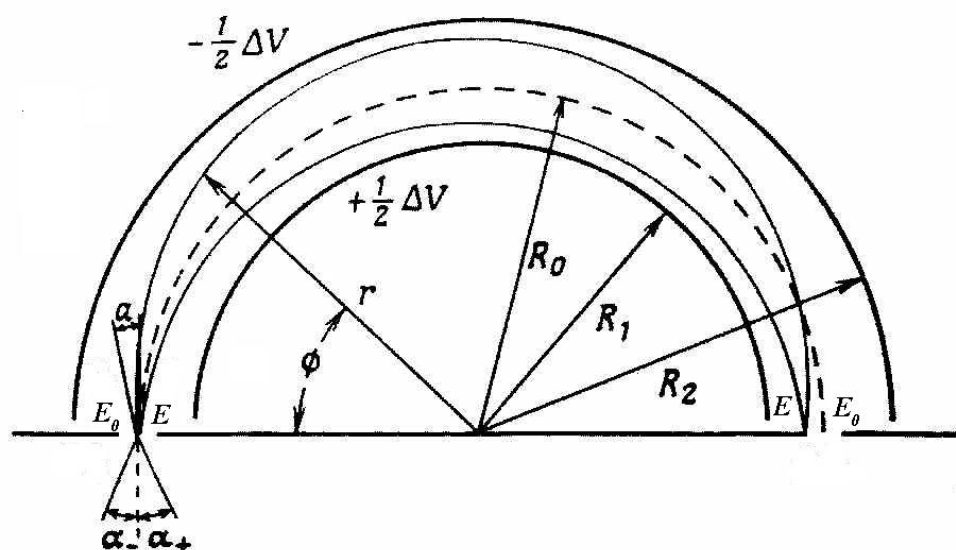


Рис. 2.3. Принцип работы концентрического полусферического анализатора: пучки электронов с разными энергиями E_0 и E фокусируются в разных местах фокальной плоскости. Электроны с энергией $E_0=E_a$ проходят через центр выходной щели, электроны с энергией E попадают на внутреннюю поверхность щели.

Неотъемлемой частью энергоанализатора ЭС3201 является трех-электродная электронно-оптическая система, фокусирующая поток электронов на входную щель. С помощью регулируемых потенциалов, подаваемых на электроды системы, можно легко добиться фокусировки электронного пучка на входной щели. Развертка спектра по энергии осуществляется подачей на ионизационную камеру линейно растущего напряжения, и поэтому торможение или ускорение электронов происходят в области между ионизационной камерой и заземленным первым электродом электронно-оптической системы.

Для регистрации электронов, прошедших энергоанализатор, широко используются каналные электронные умножители ВЭУ-6, работающие в режиме счета отдельных электронов. Это компактные малошумящие (0.1-0.3 имп/сек) устройства с высоким коэффициентом усиления (до 10^7), устойчивые к экспонированию на воздухе при атмосферном давлении, долговечные и недорогие. Импульсы тока, создаваемые при попадании одного электрона на вход ВЭУ-6, регистрируются системой сбора данных.

В таблице 2.2 и на рис.2.4 представлены типичные спектральные характеристики энергоанализатора в зависимости от выбранной энергии пропускания энергоанализатора E_a и ширины щелей при стандартных условиях (постоянной интенсивности ВУФ излучения и давлении Хе $2 \cdot 10^{-4}$ тор). Серым тоном в таблице 2.2 выделены наиболее приемлемые рабочие режимы – достаточно хорошее разрешение и высокая интенсивность. Как видно из рис 2.4, спектральные характеристики практически линейны, что позволяет предсказуемым образом выбирать рабочий режим энергоанализатора. В подавляющем большинстве случаев ФЭ спектры исследованных соединений были получены при разрешении 40 ± 5 мэВ, ширине щелей 3 или 2 мм и энергии пропускания 2 эВ. Предельное энергетическое разрешение, полученное нами на ЭС3201, составляло 20 мэВ при ширине щелей 1 мм и $E_a = 2$ В для электронов с кинетической энергией 5 эВ.

Для калибровки энергетической шкалы и контроля за возможным дрейфом энергетических характеристик во время измерений применялся метод внутреннего стандарта, который состоял в добавлении к потоку исследуемого вещества реперного газа ксенона. Потенциалы ионизации ксенона известны с хорошей точностью: 12.130 эВ ($x^2P_{3/2} \text{Xe}^+$) и 13.436 эВ ($x^2P_{1/2} \text{Xe}^+$).

Точность определения вертикальных ПИ лежала в диапазоне от 50 мэВ в случае интенсивных узких ФЭ полос до 100 мэВ в случае широких ФЭ полос.

2.1.4. Методика получения HeI-фотоэлектронных спектров паров труднолетучих соединений.

На рис. 2.5 приведена схема аналитической части электронного спектрометра ЭС3201 более детально. Исследуемое соединение поступает из системы ввода пробы в ионизационную камеру, которая представляет собой полый цилиндр диаметром 10 мм. С противоположной стороны ионизационной камеры через коллимирующую кварцевую трубку с внутренним диаметром 1 мм проходит излучение из ВУФ источника, которое ионизует пары исследуемого вещества. Образовавшиеся электроны через узкую щель ($0,1 \times 12 \text{ мм}^2$) поступают по оси электростатической фокусирующей линзы на входную щель полусферического электростатического энергоанализатора.

Конструкция ионизационной камеры такова, что суммарная площадь отверстий составляет 3 мм^2 , а объемы АК и ИК составляют $1,2 \times 10^4 \text{ см}^3$ и $1,4 \text{ см}^3$, соответственно. Можно показать [2.21], что при скорости откачки 180 л/с регулируемый напуск исследуемых паров или калибровочного газа в ионизационную камеру позволяет создать в ней давление до 0.1 тор без заметного ухудшения вакуума в объеме аналитической камеры. Этот эффект является следствием сильного различия (более чем в 10^4 раз) в скоростях откачки паров из аналитической камеры и ионизационной камеры.

Для ввода в камеру ионизации соединений, давление паров которых при комнатной температуре меньше 10^{-3} тор, служит штатная ампула-испаритель. Исследуемое вещество в виде порошка загружается в стеклянную ампулу с внутренним диаметром 2 мм, в стенки которой впаяна нагревательная Pt-спираль. При подаче накального напряжения ампула в течение нескольких секунд может быть нагрета до 600° К . Схема расположения ампулы-испарителя относительно ионизационной камеры показана на рис. 2.6. Следует отметить, что разогрев имеющей малые размеры ампулы даже до температур 600° К практически не влияет на температуру стенок ионизационной камеры, остающуюся близкой к комнатной. Фактически испарение пробы происходит в режиме молекулярного пучка. Но, как показала экспериментальная практика, при таких режимах работы ФЭ спектров удовлетворительного качества получить не удастся из-за слишком малой массы образца. Как показала оценка, лишь незначительная часть загруженного вещества (5×10^{-5}) проходит через область ионизации, основная же часть конденсируется на стенках ионизационной камеры.

Поэтому локальный разогрев может быть успешным лишь при нагреве ряда узлов системы ввода пробы (полный разогрев аналитической части спектрометра

Таблица 2.2. Типичные спектральные характеристики электронного спектрометра ЭС3201, ширина на половине высоты $\Delta E_{1/2}$ (мэВ) и в скобках интенсивность (имп/сек) пика $X^2P_{3/2} Xe^+$, при различных энергиях пропускания энергоанализатора E_a и ширинах щелей S . Выделены наиболее приемлемые рабочие режимы.

S (мм)	3 мм	2 мм	1 мм	0.5 мм
E_a (В)				
2	48 (8000)	32 (5000)	28 (2500)	42 (600)
5	90 (13000)	62 (11000)	44 (6500)	32 (2300)
10	175 (20000)	115 (16000)	70 (11000)	42 (6000)

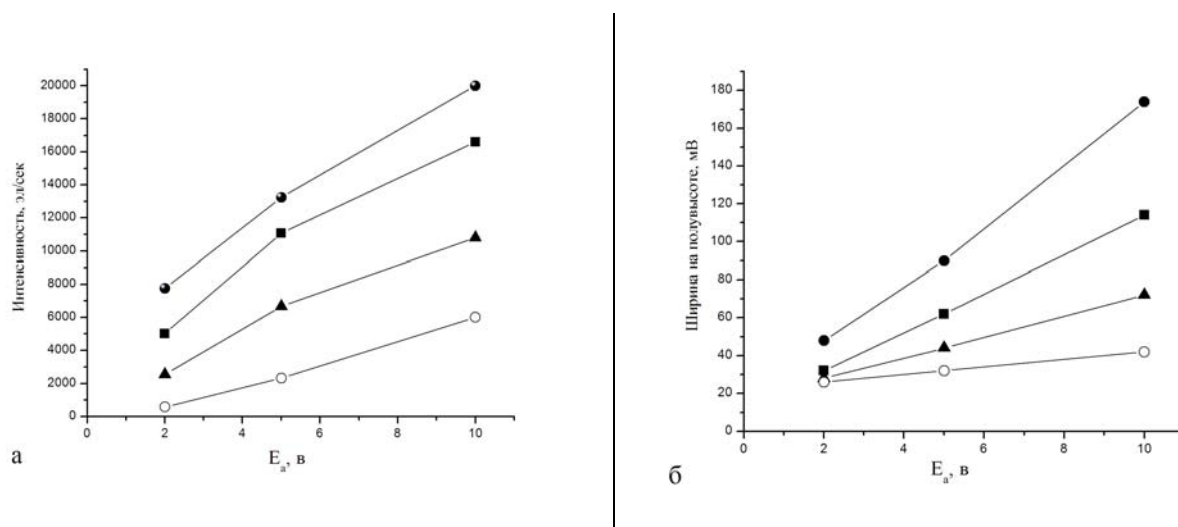


Рис. 2.4. а – зависимость интенсивности пика $X^2P_{3/2} Xe^+$ от энергии пропускания энергоанализатора E_a и ширины щелей (● – 3 мм, ■ – 2 мм, ▲ – 1 мм, ○ – 0.5 мм); б – зависимость полуширины пика $X^2P_{3/2} Xe^+$ от энергии пропускания энергоанализатора E_a и ширины щелей S (● – 3 мм, ■ – 2 мм, ▲ – 1 мм, ○ – 0.5 мм).

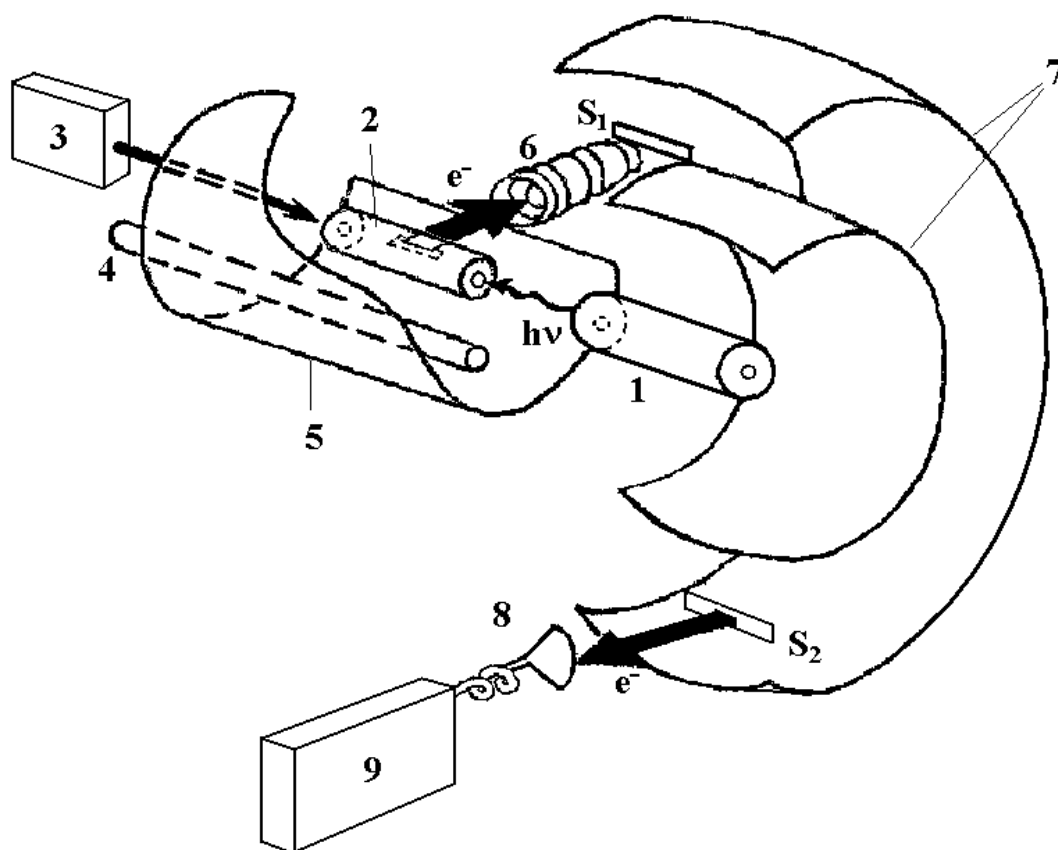


Рис. 2.5. Схема аналитической части электронного спектрометра ЭС3201. 1 – источник ВУФ излучения; 2 – камера ионизации; 3 – система напуска исследуемых соединений 4 – лампа для нагрева ионизационной камеры; 5 – тепловой эллиптический экран; 6- электронно-оптическая система; 7-энергоанализатор электронов с регулируемыи входной (S_1) и выходной (S_2) щелями; 8 – каналный электронный умножитель ВЭУ-6; 9 – система регистрации;

практически невозможен). Локальный разогрев порождает два существенных неудобства: во-первых, происходит переконденсация вещества в аналитической камере на элементах, имеющих меньшую температуру, чем зона разогрева; во-вторых, температурные градиенты вызывают изменение контактных разностей потенциалов между деталями тракта энергоанализатора, оказывая негативное влияние на аппаратную функцию прибора. Сложность ситуации усугубляется тем, что на протяжении эксперимента величина температурных градиентов меняется сложным образом вследствие теплообмена между узлами аналитической части спектрометра.

В итоге многочисленных экспериментов была разработана модифицированная высокотемпературная система ввода пробы, принцип действия которой показан на разрезе аналитической камеры спектрометра на рис. 2.5. Там же приведены основные элементы новой системы ввода пробы:

- кварцевая осветительная лампа КГ-250 , мощностью 250 Вт;
- защитный экран из нержавеющей стали;
- модифицированная ионизационная камера.

Осветительная лампа КГ-250 служит для регулируемого нагрева системы ввода пробы с помощью подачи регулируемого напряжения от 0 до 170 В.

Защитный экран, изготовленный из полированной фольги из нержавеющей стали 1Х18Н9Т толщиной 0.15 мм, препятствует нагреву энергоанализатора и канального электронного умножителя. Экран имеет форму цилиндрического эллипсоида, в одном фокусе которого находится лампа КГ-250, в другом ионизационная камера. Этим достигается концентрация теплового излучения лампы в области ионизационной камеры.

Наиболее существенные изменения были внесены в конструкцию узлов системы прямого ввода пробы и ионизационной камеры. Конструкция разработанной системы показана на рис. 2.7.

Она состоит из модифицированной ионизационной камеры, ампулы, изготовленной из нержавеющей стали марки 1Х18Н9Т, и штока для ввода ампулы. В металлическую ампулу **2** насыпалось исследуемое соединение, ампула закрывалась крышкой **3** с отверстием 0.5 мм и с помощью вакуумно-уплотненного штока **5** вставлялась до упора в ионизационную камеру. Таким образом, внутри ионизационной камеры образовывался изолированный объем, в котором создавалось повышенное давление паров испаряемого вещества. Для облегчения попадания реперного газа Хе в область ионизации служит отверстие **6**.

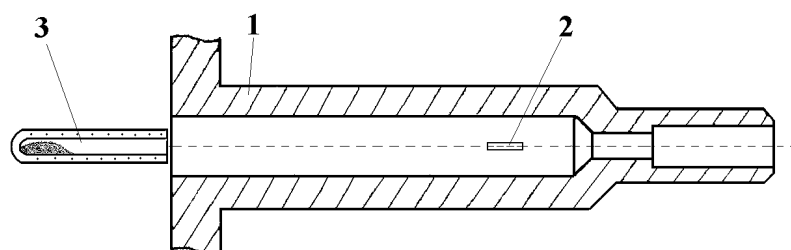


Рис. 2.6. Штатная система прямого ввода пробы 1 – ионизационная камера; 2 – щель для выхода фотоэлектронов 3 – стеклянная ампула-испаритель.

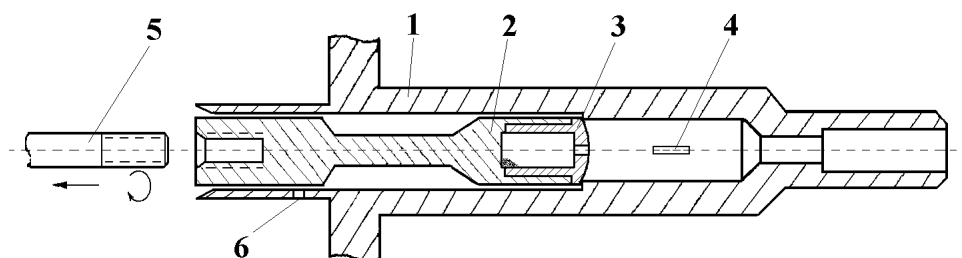


Рис. 2.7. Модифицированная система прямого ввода пробы: 1 – ионизационная камера; 2 – металлическая ампула с исследуемым соединением; 3 – крышка ампулы; 4 – щель для выхода фотоэлектронов; 5 – шток для ввода ампулы; 6 – отверстие для напуска калибровочного газа.

Для уменьшения теплоотвода через шток ионизационной камеры сам шток механизма перемещения пробы снабдили байонетным захватом для ампулы с веществом. Он обеспечивал надежный захват ампулы. Шток отделялся от ампулы вращением по часовой стрелке. Контроль температуры нагрева ионизационной камеры осуществлялся с помощью прикрепленного к ней градуированного термосопротивления, подсоединенного к цифровому омметру. В ходе экспериментальной процедуры включалась лампа КГ-250. Нагрев ионизационной камеры осуществляется постепенным увеличением напряжения на лампе от 0 до 170 В.

Последовательное усовершенствование системы ввода пробы потребовало детальной проверки ее работоспособности. Так, на примере исследования термонестабильных соединений, таких как ртутьорганические соединения и родаминовые красители, было показано, что плавная регулировка температуры позволяет надежно получать ФЭ спектры вблизи порога пиролиза [2.2-2.5]. Кроме того, успешные ФЭ исследования труднолетучих органических соединений [2.7, 2.8], координационных соединений никеля(II) с тетрадентатными лигандами [2.9] и порфириноподобных макроциклических комплексов никеля [2.10] показали, что ионизационную камеру можно нагреть до максимальной температуры $\sim 650^\circ\text{K}$. При этом, минимальная масса испаряемых навесок вещества, необходимая для получения удовлетворительных ФЭ спектров, снизилась до ~ 5 мг вместо 500 мг в режиме «молекулярного пучка».

Особое внимание в ходе работы мы уделяли проблеме загрязнения тракта энергоанализатора фотоэлектронов конденсатом исследуемого вещества. Тщательный периодический контроль основного параметра энергоанализатора - разрешающей способности показал (см. рис.2.8), что за период 1982-1989 этот параметр изменился незначительно, несмотря на большое количество экспериментов с труднолетучими соединениями.

Таким образом, разработка модифицированной системы прямого ввода пробы привела к принципиальным улучшениям характеристик спектрометра ЭС3201:

- возможности получения ФЭ спектров термонестабильных соединений, температура пиролиза которых лишь на несколько градусов превосходит температуру сублимации;
- повышению максимального температурного предела нагрева до $\sim 650^\circ\text{K}$, что резко расширило круг исследуемых объектов;

- снижению массы исследуемого образца до нескольких миллиграмм, что привело к экономии дорогостоящих соединений;
- улучшению энергетического разрешения спектрометра благодаря минимизации загрязнения входных щелей вследствие конденсации паров труднолетучих соединений;
- удлинению до 5 лет срока эксплуатации спектрометра ЭС3201 без профилактической чистки энергоанализатора вследствие загрязнения конденсатом исследуемых паров, при средней интенсивности измерений 100 соединений/год.

В ходе усовершенствования системы ввода пробы был использован методический опыт, приобретенный при разработке других фотоэлектронных спектрометров для исследования труднолетучих соединений [2.6].

2.1.5. Система управления, сбора и представления данных.

Управление системами форвакуумной и высоковакуумной откачки, ВУФ источником и другими системами, включая блоки питания энергоанализатора, канального электронного умножителя, цифрового генератора развертки, проводилось в штатном режиме и не требовало модернизации, поэтому их описание здесь не приводится (см. [1.19]).

Система управления, сбора и представления данных претерпела значительную модернизацию от системы первого поколения (1983-87), построенной на базе простого спектровычислителя РОСА-1, системы управления прибором и обработки информации (СУОИ) второго поколения (1988-95), построенной на основе базового комплекта ЭВМ «Электроника-60М», к современной (1996-2000) автоматизированной системе управления и регистрации, основанной на ПК типа Pentium4, предназначенной для многофункционального электронного спектрометра [2.11-2.13]. Современная система включает специализированную плату для управления сбором ФЭ данных и универсальное прикладное программное обеспечение для обработки сложных электронных спектров (ПО ФЭС). Эта часть работы была проделана совместно с Институтом Аналитического Приборостроения РАН.

Первые программы получения и первичной обработки спектров на ЭВМ «Электроника» обладали множеством ограничений и недостаточностью своих возможностей, прежде всего из-за своей аппаратной составляющей. Быстрое развитие

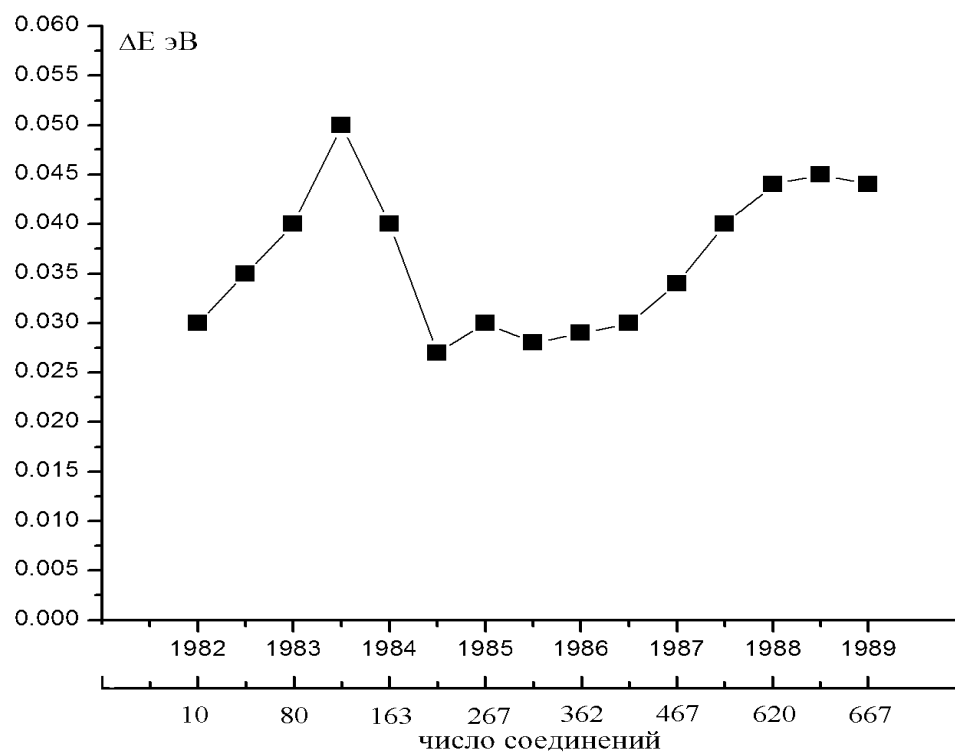


Рис.2.8. Зависимость разрешающей способности спектрометра ЭС3201 от времени эксплуатации. За меру разрешающей способности бралась ширина на половине высоты ($\Delta E_{1/2}$) пика $X^2P_{3/2}$ Хе.

компьютерной техники позволило реализовать многие ранее недоступные функциональные возможности первичной обработки ФЭ спектров.

Пакет ПО ФЭС предназначен для получения ФЭ спектров и позволяет проводить первичную математическую обработку спектра. В программе предусмотрена возможность визуального сравнения исследуемого спектра с ФЭ спектрами родственных соединений. Кроме этого, ПО обладает минимальным набором функций математической обработки спектров, необходимых в некоторых случаях для предварительной подготовки спектра к анализу.

Программа позволяет работать со спектрами, хранящимися в файлах формата "DAT", который представляет собой текстовый файл, состоящий из нескольких колонок чисел, разделённых пробелами; кроме того, допускается любое количество строк и колонок в файле. Одновременно может быть открыто любое количество файлов и построены графические изображения спектров. В одной системе координат можно построить графики, хранящиеся в разных файлах. Предусмотрена возможность изменения стиля отображения графиков, вывода на печать и копирования их в буфер обмена для дальнейшей подготовки к публикации. Возможно редактирование отдельных точек графика, копирование данных в буфер обмена, вставка из буфера, отмена сделанных изменений.

Математическая обработка включает:

- нормировку спектра - нормировка по оси интенсивности;
- привязку спектра — сопоставление одной точке спектра нового значения потенциала ионизации; координаты остальных точек автоматически пересчитываются;
- масштабирование спектра— сопоставление двум точкам спектра новых значений потенциалов ионизации; координаты остальных точек автоматически пересчитываются;
- фурье-фильтр — применение к спектру прямого и обратного косинус-фурье-преобразования, с отбрасыванием части данных после прямого преобразования; это позволяет сгладить спектр, освободив его от статистического шума;
- вычитание фона — вычитание заданной линейной фоновой составляющей.

Программа обладает современным, интуитивно понятным, удобно настраиваемым интерфейсом. Все функции доступны из главного меню программы или из всплывающих контекстных меню. При активации некоторых режимов работы программы выводятся подсказки о том, что именно нужно делать пользователю, чтобы получить требуемый результат. ПО ФЭС достаточно функционально и совместимо со всеми разновидностями ОС семейства Microsoft® Windows: Windows

95, Windows 98, Windows 98SE, Windows ME, Windows NT, Windows 2000, Windows XP, Windows.NET.

2.1.6. Методика оценки экспериментальных относительных сечений фотоионизации.

Стремление получить всю доступную спектральную информацию из ФЭ спектров побудило провести детальный анализ площадей полос ФЭ спектров большинства исследованных соединений. Площадь под ФЭ полосой является мерой вероятности ФИ перехода, а парциальные сечения ФИ являются численной характеристикой этой вероятности. В общем виде интегральную площадь произвольной ФЭ полосы $S(K)$ для данной энергии ионизирующего излучения можно представить как сумму площадей индивидуальных ФЭ полос S_i , каждая из которых пропорциональна сечению ФИ отдельного перехода (σ_i) [2.22, 2.23]:

$$S(K) = \sum_i S_i = A \cdot T(\theta) \cdot \sum_i \sigma_i(K) \quad (24)$$

где K – номер ФЭ полосы, состоящей из i индивидуальных ФЭ полос; S_i – площадь, соответствующая отдельному ФИ переходу; A – аппаратный фактор, объединяющий в себе как апертурные параметры электронного тракта ФЭ спектрометра, так и экспериментальные параметры (давление паров исследуемого соединения, интенсивность излучения ВУФ-источника); $T(\theta)$ – фактор угловой анизотропии фотоэлектронов; $\sum \sigma_i(K)$ – сумма сечений ФИ отдельных фотоионизационных переходов, формирующих ФЭ полосу K .

В предположении изотропного углового распределения фотоэлектронов экспериментальные относительные сечения ФИ $\sigma_i^{эксн}$ можно получить из прямой оценки площадей S_i , соответствующих ФЭ полос, нормированной на полную сумму площадей ФЭ полос $\Sigma(S_K)$ в определенном интервале ПИ, обычно 6-12 эВ. Процедура определения S_i проходила следующим образом: из исходного ФЭ спектра вычитался фон рассеянных электронов, который в интервале 6-15 эВ был линейен, а затем полученный ФЭ спектр разлагался на отдельные гауссовы функции (ГФ) с помощью программы Origin 4.5. Путем минимизации суммы квадратов отклонений модельного и экспериментального спектров достигалась подгонка суммарного модельного спектра к экспериментальному ФЭ спектру. Качество подгонки определялось по методу χ^2 . ГФ являлись простыми и эффективными пробными функциями, несмотря на то, что, строго говоря, контур ФЭ полосы не всегда симметричен. Хотя подавляющее большинство индивидуальных ФЭ полос исследуемых комплексов имеет гауссову форму, в некоторых явных случаях асимметричности индивидуальной полосы для определения площади S_i использовались две и более ГФ

с целью точного определения площади ФЭ полосы. Как показали отдельные исследования, выигрыш в точности определения S_i при использовании асимметричных пробных функций незначителен, в то время как трудоемкость и неоднозначность возрастают существенно.

Хотя, как хорошо известно, процесс разложения контуров сложных полос на отдельные спектральные линии является неоднозначным, в случае ФЭ спектроскопии неоднозначность можно существенно уменьшить путем уменьшения числа независимых варьируемых параметров. К ним относятся: число ГФ, равное числу ионных состояний в определенном интервале потенциалов ионизации, обычно 6-12 эВ. В подавляющем большинстве случаев число ионных состояний в заданном энергетическом интервале известно априори из анализа ФЭ спектров родственных или изоэлектронных соединений и из предварительных квантово-химических расчетов. Кроме того, при разложении полос, состоящих из 3-5 перекрывающихся индивидуальных полос, на параметры ГФ накладывались некоторые ограничения. В частности, на ГФ накладывалось требование равных площадей и, иногда, равных полуширин для ионных состояний одинакового характера. Это физически обоснованное требование следует из модели Гелиуса [1.49, 2.25] и из практики ФЭС. В каждом случае окончательный результат получали исходя из максимальности коэффициента нелинейной корреляции при вариациях условий ограничения. Погрешность определения таким способом $\sigma_i^{экс}$ составляла в большинстве случаев 10-15%.

2.2. Методика неэмпирических квантово-химических расчетов.

Методический опыт, полученный при применении полуэмпирических и неэмпирических квантово-химических расчетов к интерпретации ФЭ спектров галогенфенилтиазидов [2.1], гетероциклических тиазинов [2.7], порфириноподобных макроциклических комплексов никеля [2.10], позволил достаточно быстро овладеть высокопроизводительными методами расчета электронной структуры сложных металлоорганических соединений, основанными на теории функционала электронной плотности в приближении Кона-Шема, и применить полученные данные к оценке вертикальных ПИ и интерпретации ФЭ спектров.

В данной работе для квантово-химических расчетов электронного строения изучаемых комплексов были использованы, в основном, методы теории функционала плотности с гибридным обменно-корреляционным функционалом B3LYP, который включает комбинацию корреляционного градиентно-подправленного функционала LYP [1.107] с трёхпараметрическим гибридным обменным функционалом Becke [1.111].

С целью изучения устойчивости результатов решения уравнений КШ к различным обменно-корреляционным функционалам расчеты электронной структуры для железотрикарбонильных комплексов проводились тремя различными методами функционала плотности: 1) в приближении локальной плотности с обменным-корреляционным функционалом Слэтера, Воско, Вилка и Нусера SVWN [1.96, 1.102]; 2) с градиентно-подправленным функционалом Беке и Пердюю BP86 [1.106, 1.47]; 3) с гибридным обменно-корреляционным функционалом Ли, Янга и Парра B3LYP [1.107, 1.111]. Поскольку оказалось, что методы B3LYP и BP86 дают практически равноценные результаты, то, учитывая более широкое использование в научной практике функционала B3LYP, расчеты производных бисбензолхрома, хромтрикарбонильных комплексов и ферроценов проводились только с гибридным обменно-корреляционным функционалом B3LYP. Подавляющее большинство расчетов выполнено в базисе 6-31G(d) с полной оптимизацией геометрии; критерием достижения локального минимума служило отсутствие отрицательных значений частот нормальных колебаний. Следует отметить, что прежде, чем получить результаты расчетов на уровне B3LYP/6-31G(d), была проведена большая расчетная работа полуэмпирическими методами MNDO и PM3, неэмпирическими методами ХФ и ТФП, с использованием малых (3-21G) и средних (6-31G) стандартных базисов, для всех представленных в данной работе соединений. На основе анализа полученных данных был сделан вывод о предпочтительности использования метода B3LYP/6-31G(d) из-за лучшего согласия расчетных и экспериментальных геометрических и энергетических параметров. Вместе с тем, в отдельных случаях (для комплексов с лигандами, содержащими атомы галогенов) расчеты проводились с использованием псевдопотенциалов, в частности, в базисе LANL2DZ. Результаты расчетов сопоставлялись с результатами расчетов на уровне B3LYP/6-31G(d). Для интерпретации ФЭ спектров и характера ионных состояний использовались только одноэлектронные энергии и волновые функции Кона-Шема.

Расчеты проводились в Петродворцовом Телекоммуникационном Центре СПбГУ

с использованием лицензионного пакета квантово-химических программ GAUSSIAN-03 [2.24], установленного на высокопроизводительном LINUX-кластере, построенном на базе ПК с 4×2 процессорами Intel Xeon/2200, с 4 Gb RAM и 80 Gb HDD.

2.2.1. Метод теоретической оценки сечений фотоионизации.

Для теоретической оценки относительных сечений ФИ была использована модель Гелиуса [1.49, 2.25]. Поскольку бисареновые комплексы хрома и ферроцены

состоят из двух фрагментов (атома переходного металла M и органических лигандов L с заместителем R), то выражение (7) удобно представить в виде:

$$\sigma_i = N_i(M) * \sigma(3dM) + N_i(L) * \sigma(2pC) + N_i(R) * \sigma(npR) . \quad (25)$$

Для трикарбонильных π -комплексов хрома и железа, состоящих из трех разных фрагментов – атома металла, органического лиганда L и $(CO)_3$ -группы выражение (7) принимает вид:

$$\sigma_i = N_i(M) * \sigma(3dM) + N_i(L) * \sigma(2pC) + N_i(CO) * \sigma(2pC) . \quad (26)$$

Здесь $\sigma(3dM)$, $\sigma(2pC)$ и $\sigma(npR)$ атомные сечения ФИ валентных электронов атомов переходного металла, углерода и заместителя R в органическом лиганде. Для сечений ФИ $\sigma(3dFe)$ и $\sigma(2pC)$ при энергии фотонов 21.2 эВ были выбраны наиболее надежные расчетные величины 3.818 и 9.308 Мбарн, соответственно, [1.58]. В случае атома Cr ситуация менее благоприятная, так как экспериментальные и надежные расчетные сечения ФИ 3d-оболочек атома Cr для энергии фотонов 21.2 эВ отсутствуют. Кроме того, при расчетах сечений ФИ с использованием (25) и (26) мы пренебрегали малыми вкладами АО водорода и полагали $\sigma(2pO)$ равным $\sigma(2pC)$ в силу их близости при энергии фотона 21.2 эВ [1.58].

Для оценки характера валентных МО и, соответственно, характера ионных состояний всех изучаемых комплексов по результатам квантовохимических ТФП расчетов вычислялись нормированные вклады АО для выбранного фрагмента молекулы (атома металла M , π -лиганда L или группы $(CO)_3$) в интересующую нас молекулярную орбиталь КШ. Нормированный вклад электронной плотности N_i фрагмента f в i -ую МО КШ определялся как

$$N_i = \sum_f c_{if}^2 / \sum_m c_{im}^2 , \quad (27)$$

где индекс f пробегает значения всех АО выбранного фрагмента, а индекс m – значения всех АО молекулы. Выбор выражения (27) для нормированного вклада неявно предполагает пренебрежение дифференциальным перекрыванием. Хотя такой подход и не является строгим, но именно это простое приближение нулевого дифференциального перекрывания использовалось в модели Гелиуса. Следует отметить также, что использование выражения (27) для оценки парциальных вкладов электронной плотности является общепринятым и вполне приемлемо при использовании результатов неэмпирических расчетов сложных многоатомных систем [2.26, 2.27].

Если сложная ФЭ полоса с номером K состоит из n индивидуальных ФЭ полос,

то суммарное сечение ФИ определяется как следующая сумма:

$$\sum_n \sigma_i(K) = \sigma(3d M) * \sum_n N_i(M) + \sigma(2p C) * \sum_n N_i(L) + \sigma(np R) * \sum_n N_i(R) \quad (28)$$

Относительное сечение ФИ определяется нами как величина отношения парциального сечения ФИ $\sigma_i(K)$ к сумме всех сечений ФИ в рассматриваемом интервале ПИ. Иногда определяемые таким образом относительные сечения ФИ называют коэффициентами ветвления (branching ratio).

В случае ферроценов и железотрикарбонильных π -комплексов можно провести прямое сравнение рассчитанных и экспериментальных сечений ФИ, поскольку расчетные сечения ФИ для 3d-оболочки атома Fe известны. В случае же π -комплексов хрома невозможно провести прямое сравнение рассчитанных и экспериментальных сечений ФИ, однако для них можно решить обратную задачу – оценить сечения ФИ для 3d-оболочки атома Cr используя выражения (25), (26) и относительные сечения ФИ, полученные из ФЭ спектров π -комплексов хрома.

Выводы.

1. Проведена большая методическая работа по улучшению спектральных характеристик спектрометра ЭС3201, разработана, создана и испытана модифицированная система напуска труднолетучих соединений. Это дало принципиальную возможность получать фотоэлектронные спектры труднолетучих соединений с температурой сублимации вплоть до $\sim 650^\circ\text{K}$ и с минимальным количеством пробы (~ 5 мг) исследуемого соединения.
2. Усовершенствована система сбора, обработки и представления фотоэлектронных данных. Разработана методика оценки относительных сечений фотоионизации, основанная на анализе экспериментальных и расчетных данных.
3. Проведенный анализ возможностей неэмпирических квантово-химических расчетов методом теории функционала плотности на уровне теории B3LYP/6-31g(d) показал перспективность исследования энергетического спектра ионных состояний π -комплексов переходных металлов.

Глава 3.

Бисареновые π -комплексы хрома.

В настоящей главе представлены результаты исследования электронного строения производных бисбензолхрома (ББХ) методами молекулярной фотоэлектронной спектроскопии и методом теории функционала плотности в приближении B3LYP/6-31G(d). Результаты исследований, приведенные в данной части работы, опубликованы в [3.1 – 3.5].

3.1 Геометрия π -комплексов бисбензолхрома.

В группу исследованных π -комплексов бисбензолхрома входят 10 соединений в основном несимметричные цианпроизводные - $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{R}_1)\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CN})$, $\text{R}_1=\text{CN}$, CF_3 , F , Cl , H , CH_3 , OCH_3 , а также сам ББХ и его метильные и дифенильные производные $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3)_2\text{Cr}$ и $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}$, η^6 обозначает эквивалентность 6-ти Cr-C связей. Выбор соединений определялся требованием высокой термостабильности комплексов. Синтез был проведен в Лаборатории бисареновых соединений Института элементоорганических соединений им. ак. А.Н.Несмеянова АН СССР. Достаточно широкий спектр донорных и акцепторных заместителей в верхнем бензольном кольце позволял проследить влияние заместителей на первые и более высокие ПИ. Аналитическая чистота соединений контролировалась методами ЯМР, ИКС, масс-спектрометрии.

Согласно рентгеноструктурным данным [3.6] и данным электронной дифракции [3.7], молекула ББХ относится к точечной группе симметрии D_{6h} . Геометрическая структура и главные структурные данные для ББХ и некоторых дизамещенных циановых производных ББХ с CN-, CH_3 - и CF_3 -группами в верхнем кольце [3.8] показаны на рис. 3.1. Во всех соединениях альтернации длин C-C-связей в кольце не наблюдается, а сами длины C-C-связей несколько увеличены по сравнению со свободным бензолом. Выполненные на уровне B3LYP/6-31G(d) ТФП расчеты воспроизводят наблюдаемую заслоненную конформацию двух бензольных колец. Расстояния между плоскостями колец, как незамещенных, так и монозамещенных бензолов, составляют $3.28 \pm 0.01 \text{ \AA}$ и хорошо воспроизводятся в расчетах ($3.268 \pm 0.012 \text{ \AA}$). Согласно расчетам, угол отклонения C-H-связей от плоскости бензольного кольца в сторону атома хрома составляет 2° . В целом, ТФП расчеты хорошо воспроизводят экспериментальную геометрию, включая заслоненную конформацию.

	$R(\text{C-C}) = 1.419 \text{ \AA}, (1.423 \text{ \AA})$ $R(\text{C-H}) = 1.086 \text{ \AA}, (1.090 \text{ \AA})$ $R(\text{Cr-C}) = 2.162 \text{ \AA} (2.208 \text{ \AA})$
	$R(\text{C-C}) = 1.421 \text{ \AA} (1.419 \text{ \AA})$ $R(\text{Cr-C}) = 2.166 \text{ \AA} (2.115 - 2.137 \text{ \AA})$ $R(\text{C-N}) = 1.164 \text{ \AA} (1.191 \text{ \AA})$
	$R(\text{C-C}) = 1.422 \text{ \AA} (1.420 \text{ \AA})$ $R(\text{Cr-C}) = 2.168 \text{ \AA}, (2.112 \text{ \AA})$ $R(\text{C-N}) = 1.167 \text{ \AA} (1.194 \text{ \AA})$
	$R(\text{C-C}) = 1.417 \text{ \AA} (1.425 \text{ \AA})$ $R(\text{C-F}) = 1.354 \text{ \AA} (1.382 \text{ \AA})$ $R(\text{Cr-C}) = 2.170 \text{ \AA}, (2.185 \text{ \AA})$ $R(\text{C-N}) = 1.164 \text{ \AA} (1.190 \text{ \AA})$

Рис.3.1. Геометрия бисбензолхрома ($\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$)₂Cr и циановых производных бисбензолхрома с CN-, CH₃- и CF₃-группами в верхнем кольце согласно расчетам ТФП в приближении V3LYP/6-31G(d). В скобках выделенным шрифтом приведены данные электронографии для бисбензолхрома [3.7] и рентгеноструктурные данные его циановых производных [3.8].

3.2. Электронная структура бисбензолхрома.

В настоящее время порядок последовательности электронных состояний иона ББХ в диапазоне ПИ от порога до 11 эВ установлен надежно [3.9, 3.10].

На рис 3.2 представлена энергетическая диаграмма, иллюстрирующая формирование электронной структуры ББХ из двух фрагментов – атома хрома и димера $(C_6H_6)_2$. 3d АО Cr вырождены по энергии и классифицируются в симметрии D_{6h} по неприводимым представлениям: $a_{1g} - 3d_z^2$, $e_{2g} - 3d_{x^2-y^2}$, $3d_{xy}$ и $e_{1g} - 3d_{xz}$, $3d_{yz}$. В правой части диаграммы показаны верхняя заполненная и нижняя вакантная π -МО молекулы бензола, энергии которых соответствуют первому вертикальному ПИ и энергии первого оптического перехода, соответственно. Закрашенные уровни означают полностью заполненные электронами уровни, незакрашенные уровни – свободные уровни. При параллельном сближении двух молекул бензола до расстояния 3.26 Å, что соответствует расстоянию между кольцами в ББХ, происходит расщепление исходных одноэлектронных уровней и образование новых π -МО симметричных и антисимметричных относительно центра инверсии. Экспериментально определить величину такого расщепления невозможно, поэтому эту величину оценивают с помощью квантово-химических расчетов. Так, например, в приближении MNDO [3.2] расщепление составляет 0.44 и 0.18 эВ для $e_{1g} - e_{1u}$ МО и $e_{2g} - e_{2u}$ МО, соответственно.

Взаимодействие между двумя фрагментами возможно только для АО и МО, относящихся к одному и тому же неприводимому представлению. В случае ББХ – это орбитали e_{2g} - и e_{1g} -типа, орбитали фрагментов e_{2u} -, e_{1u} - и a_{1g} -типа не будут взаимодействовать, и их энергии в первом приближении останутся такими же, как и во фрагментах. С учетом вышесказанного, энергии $1a_{1g}$ АО, $1e_{1u}$ π -МО и $1e_{2u}\pi^*$ -МО не изменятся. Взаимодействие $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{xy}$ АО Cr, лежащих в плоскости параллельной плоскости колец, с $e_{2g}\pi^*$ -МО димера $(C_6H_6)_2$ невелико. Оно приводит к стабилизации $1e_{2g}$ МО ББХ и частичному заселению разрыхляющих $1e_{2u}\pi^*$ -МО молекулы бензола. Именно это взаимодействие ответственно за увеличение на 0.02 Å длин С-С-связей в бензольном кольце при координации.

Вакантные $e_{1g} - 3d_{xz}$, $3d_{yz}$ АО хрома эффективно взаимодействуют с e_{1g} МО димера $(C_6H_6)_2$, образуя новые связывающие и разрыхляющие МО ББХ. Результатом этого взаимодействия будет образование достаточно прочной связи между атомами хрома и углерода, а также переход части электронной плотности с заполненных МО бензола на вакантные 3d АО металла, что также способствует ослаблению С-С-

связей в кольце и уменьшению ароматичности координированного бензола. Такой механизм прямой и обратной подачи электронов является характерным для образования химической связи в большинстве металлоорганических соединений и зачастую приводит к активации С-С-связей в органической молекуле.

В центральной части рис. 3.2 приведен экспериментальный ФЭ спектр ББХ. В рамках приведенной энергетической диаграммы становится понятной интерпретация ФЭ спектра. Первая узкая полоса с $PI_1=5.40$ эВ связана с удалением электрона из полносимметричной МО типа a_{1g} , локализованной на 95-85 % на атоме Cr. Об этом свидетельствует ширина полосы (0.15 эВ на полувысоте) и малая интенсивность. Молекулярный ион ББХ при этом образуется в основном электронном состоянии X^2A_{1g} . Вторую полосу с $PI_2=6.40$ эВ формируют электроны, образующиеся при фотоионизации вырожденной МО e_{2g} типа, образованной на 50-60% $3d_{x^2-y^2}$ и $3d_{xy}$ АО Cr. Молекулярные ионы ББХ при этом образуются в первом возбужденном электронном состоянии A^2E_{2g} . Третья широкая полоса в области 9.5-9.7 эВ соответствует фотоионизации ББХ с образованием двух электронно возбужденных вырожденных состояний V^2E_{1g} и S^2E_{1u} . Полосы с более высокими ПИ сильно перекрываются, и их однозначная интерпретация затруднена.

Поскольку колебательная структура в полосах ФЭ спектра ББХ не разрешена, то основным методом анализа при интерпретации производных ББХ будет детальный анализ характеристик полос, сравнительный анализ спектров в рядах с различными заместителями, а также квантово-химические расчеты в приближении ТФП.

3.3. Фотоэлектронные спектры производных бисбензолхрома.

НеI фотоэлектронные спектры производных ББХ приведены на рис.3.3, вертикальные потенциалы ионизации представлены в табл. 3.1.

Первое, что обращает на себя внимание, – это схожесть или подобность ФЭ спектров. Практически все они состоят из 3-х групп четко разделенных полос. При более внимательном рассмотрении видно, что существуют довольно значительные сдвиги всего спектра в зависимости от типа заместителя. Так, электроноакцепторные заместители (CN, CF_3, F, Cl) сдвигают все ФЭ полосы в сторону высоких ПИ, а донорные заместители (CH_3, OCH_3, C_6H_5) сдвигают все полосы в сторону низких ПИ. Кроме того, при введении заместителей в кольцо не наблюдается дополнительного уширения первых и вторых полос, и с удивительным постоянством сохраняется разность величин $PI_2 - PI_1$, равная 1.00 ± 0.05 эВ. Более широкая

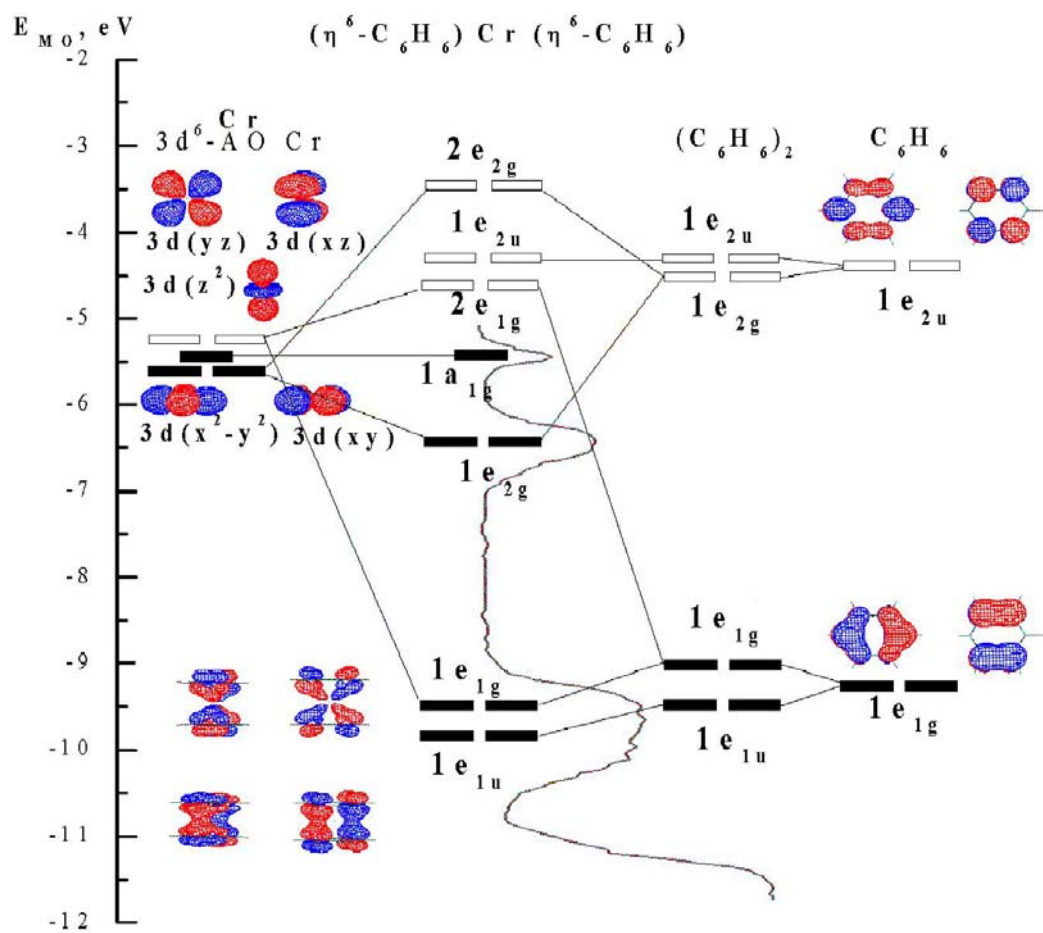


Рис 3.2. Энергетическая диаграмма бисбензолхрома.

третья полоса в некоторых случаях неразрешена, а иногда показывает появление дополнительных полос.

Более детальный анализ вертикальных ПИ комплексов позволил выдвинуть предположение о том, что, возможно, влияние заместителей на ПИ₁ и ПИ₂ аддитивно. Для доказательства этого предположения нами был предпринят анализ наших данных совместно с данными Габелли [1.148]. В результате удалось показать, что первые и вторые ПИ симметрично и асимметрично замещенных комплексов ББХ вида $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{R}_1)\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{R}_2)$ и $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{R}_1\text{R}_2)\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{R}_3\text{R}_4)$ хорошо описываются соотношениями:

$$\text{ПИ}_1 = 5.40 + \sum (\Delta R_i), \text{ эВ} \quad (29)$$

$$\text{ПИ}_2 = 6.40 + \sum (\Delta R_i), \text{ эВ} \quad (30)$$

где $\Delta(R_i)$ - величина энергетического сдвига, постоянная для каждого заместителя, а суммирование ведется по всем заместителям.

Среднее квадратичное отклонение рассчитанных по формулам (29) и (30) ПИ от экспериментальных ПИ составляет ± 0.05 эВ для ПИ₁ и ± 0.11 эВ для ПИ₂ на массиве 19 замещенных комплексов ББХ. Эти результаты позволяют со всей уверенностью утверждать, что, действительно, для комплексов ББХ наблюдается аддитивность энергетических сдвигов первых и вторых ПИ при введении заместителей в бензольные кольца. Аналогичная закономерность наблюдалась для электрохимических окислительно-восстановительных потенциалов $E_{1/2}$ при исследованиях растворов замещенных ББХ [3.3], что, впрочем, не удивительно, поскольку там же была продемонстрирована линейная корреляция между первыми ПИ₁ и электрохимическими потенциалами $E_{1/2}$ для широкого класса замещенных ББХ. Аддитивный эффект заместителей на ПИ замещенных бензолов наблюдался при исследовании методом ФЭС [3.10], однако для полизамещенных бензолов аддитивность носила менее выраженный характер [3.11]. Следует подчеркнуть, что аддитивность энергетических характеристик - довольно редкое явление и для π -комплексов переходных металлов обнаружена нами впервые, поэтому можно обоснованно утверждать, что установленная закономерность аддитивного влияния заместителей на первые два ПИ является характерным свойством π -комплексов ББХ. Такие эмпирические закономерности имеют определенный практический интерес, поскольку позволяют надежно предсказывать с высокой точностью первые ПИ π -комплексов бисбензолхрома без привлечения квантово-химических расчетов.

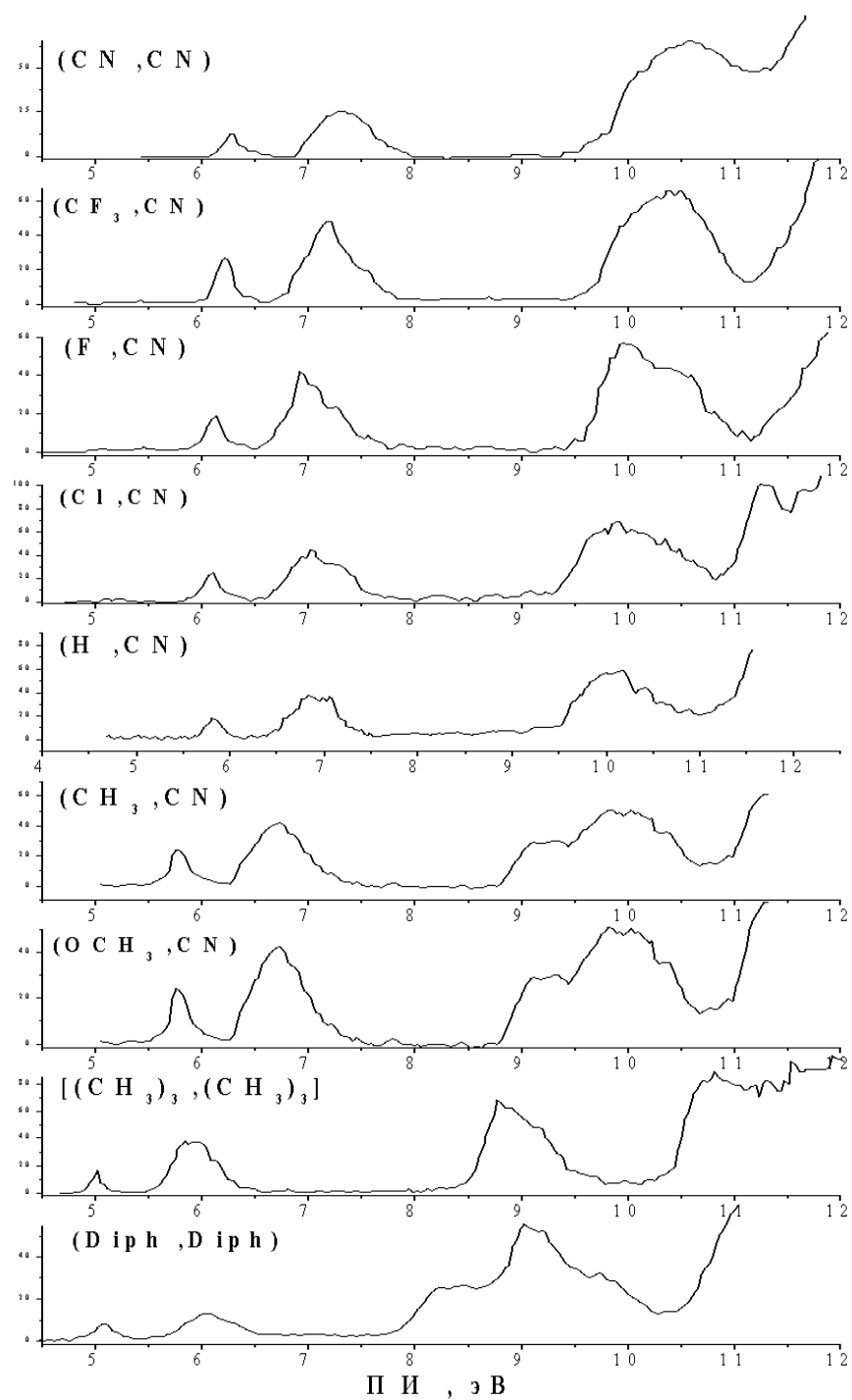


Рис 3.3. HeI – фотоэлектронные спектры производных бисбензолхрома $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{R}_1)\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{R}_2)$, $\text{R}_1=\text{CN}$, $\text{R}_2=\text{CN}, \text{CF}_3$, F , Cl , H , CH_3 , OCH_3 ; $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3)_2\text{Cr}$, $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}$.

Таблица 3.1. Вертикальные потенциалы ионизации бисареновых π -комплексов хрома (η^6 -C₆H₅CN)Cr(η^6 -C₆H₅R₂) в эВ.

	(R ₁ ,R ₂)	ПИ ₁	ПИ ₂	ПИ ₃	ПИ ₄	ПИ ^{ит} _{3,4}
1	(H,H)	5.40	6.40	9.6		9.6
2	(CN,CH ₃)	5.73	6.70	9.61	9.97	9.8
3	(CN,OCH ₃)	5.75	6.75	9.10	10.00	9.8
4	(CN,H)	5.85	6.89	9.93	10.41	10.1
5	(CN,Cl)	6.09	7.09	9.70	10.50	10.0
6	(CN,F)	6.14	7.09	9.93	10.49	10.2
7	(CN,CF ₃)	6.21	7.21	не разрешена		10.4
8	(CN,CN)	6.41	7.41	10.14	10.54	10.3

Точность определения ПИ₁ - $\pm 0,02$ эВ, ПИ₂ - $\pm 0,04$ эВ, ПИ_{3,4} - $\pm 0,10$ эВ

Таблица 3.2. Величины $\Delta(R_i)$ для различных заместителей (эВ)

$\Delta(OCH_3)$	$\Delta(CH_3)$	$\Delta(H)$	$\Delta(Cl)$	$\Delta(F)$	$\Delta(CF_3)$	$\Delta(CN)$
-0.10	-0.05	0.00	+0.20	+0.25	+0.33	+0.50

Таким образом, выбор нужных заместителей позволяет направленно синтезировать π -комплексы ББХ с заранее заданными потенциалами ионизации в интервале 6.4 - 5.2 эВ для дизамещенных π -комплексов ББХ, и в более широком интервале ПИ (7.5-4.5 эВ) для полизамещенных π -комплексов ББХ. Представляется перспективным использование π -комплексов ББХ как материалов для фотокатодов ФЭУ открытого типа с регулируемой работой выхода.

3.4. Потенциалы ионизации и молекулярные электростатические потенциалы.

Хорошо известно, что аддитивной физической характеристикой в системе заряженных частиц является электростатический потенциал (ЭП), создаваемый этими зарядами в определенной точке пространства. Молекулярный ЭП, создаваемый эффективными зарядами на атомах, является аналогом потенциала Маделунга в теории твердого тела. Предположение о том, что на атом хрома действует электростатический потенциал со стороны атомов лигандов и вызывает сдвиг исходных 3d уровней, вполне естественно, и его можно проверить путем расчета ЭП в точке расположения атома Cr. В простейшем варианте расчет можно осуществить квантово-химическими методами в приближении невзаимодействующих фрагментов, то есть в предположении, что сильных зарядовых перераспределений по бензольному кольцу при образовании связи металл-лиганд не происходит. Тогда, в предположении, что заряд центрирован на атоме, молекулярный ЭП в точке с координатами (x,y,z) можно рассчитать по формуле:

$$\varphi(x,y,z)=\sum q_i/R_i, \quad (31)$$

где q_i – рассчитанный по Малликену атомный заряд, R_i - расстояние от атома лиганда до точки с координатами (x,y,z), а суммирование ведется по всем атомам лигандов.

Тогда величина сдвига $E_0 = e \cdot \varphi$ первого ПИ у производных ББХ будет определяться разностью энергий атомных термов Cr в электростатическом поле лигандов и при отсутствии этого поля. В отсутствие поля, т.е. при $E_0 = 0$, величина первого ПИ такого комплекса должна быть близка к ПИ свободного атома Cr.

С целью проверки высказанного предположения нами были проведены как полуэмпирические расчеты методом ХФ (MNDO), так и неэмпирические квантово-химические расчеты методом ТФП соответствующих димеров, которые состоят только из двух органических лигандов, расположенных параллельно один над

другим на расстоянии 3.2 - 3.3 А. В расчетах использовалась геометрия свободных производных бензола.

Методом MNDO были рассчитаны 18 димеров, для которых имелись надежные ФЭ данные по соответствующим комплексам. Результаты расчетов представлены в таблице 3.3. В первых двух колонках представлены величины ЭП, создаваемые верхним и нижним лигандом в месте расположения атома Cr, соответственно. Как видно из приведенной таблицы, с ростом акцепторной способности заместителя молекулярный ЭП (МЭП) постепенно меняется от отрицательных значений к положительным. Согласно расчетам, максимальный положительный МЭП (+0.79 В) генерируется при введении в каждую молекулу бензола двух CF₃-групп, а самый отрицательный (-1.83 В) - при введении в каждую молекулу бензола четырех CH₃-групп. Величина энергетического сдвига потенциалов ионизации $E_0(R) = e^*(\varphi_1(R) + \varphi_2(R))$ представлена в третьей колонке. Рассчитанный ПИ₁, каждого из рассматриваемых соединений, можно представить как:

$$\text{ПИ}_1^{\text{расч}}(R) = \text{ПИ}_1^0 + E_0(R), \quad (32)$$

где ПИ₁⁰ – первый ПИ комплекса, лиганды которого создают нулевой МЭП. Если принять бисбензолхром за «точку отсчета», то для ПИ₁⁰ получим выражение

$$\text{ПИ}_1^0 = 5.40 - (-1.32) = 6.72 \text{ эВ} \quad (33)$$

Эта величина практически совпадает с ПИ атома Cr, равным 6.78 эВ [3.12]. Это может означать, что приближение невзаимодействующих фрагментов выполняется и малликеновские атомные заряды, полученные методом MNDO, достаточно хорошо воспроизводит МЭП.

В колонках 4 представлены рассчитанные с использованием соотношения (32) величины ПИ₁^{расч}(R). Как следует из анализа этой таблицы, наблюдается хорошее соответствие между рассчитанными по формуле (32) и экспериментальными ПИ₁ для молекул, не содержащих атомы галогенов. Как видно из таблицы 3.3, отклонение рассчитанных ПИ₁ от экспериментальных ПИ₁ не превышает ±0.10 эВ.

Для галогенсодержащих соединений расчеты в приближении MNDO сильно завышают МЭП, что, по-видимому, связано с неудачной параметризацией характеристик атомов галогенов в методе MNDO. Впрочем, в большинстве как полуэмпирических, так и неэмпирических методов расчета атомы галогенов являются «неудобными» элементами, с трудом поддающимися корректному описанию. Вместе с тем наблюдается хорошая линейная корреляция между

рассчитанными и экспериментальными ПИ как для соединений, не содержащих атомы галогенов, так и для галогенсодержащих молекул, что иллюстрирует рис. 3.4.

Более того, поскольку разность величин $PI_2 - PI_1$ постоянна при изменении заместителей в БХ (см. табл. 3.1), то это свидетельствует о том, что изменения энергии как основного, так и первого электронно-возбужденного ионных состояний обусловлены влиянием электростатического поля лигандов на 3d- уровни атома хрома.

Исходя из полученных результатов можно достаточно просто и с достаточной точностью (± 0.1 эВ) оценить величины первых и вторых ПИ производных БХ вида $(\eta^6-C_6H_5R_1)Cr(\eta^6-C_6H_5R_2)$, для которых экспериментальные данные отсутствуют. Для этого достаточно воспользоваться выражениями (29), (30) или (32). В последнем случае достаточно провести полуэмпирические расчеты в приближении MNDO электронной структуры соответствующих лигандов, определить заряды по Малликену и рассчитать величины молекулярного электростатического потенциала и энергетического сдвига $E_0(R)$.

Что касается высоко возбужденных состояний ионов с ПИ в области 10 эВ, то для них также наблюдается достаточно постоянная разность между величиной ПИ, соответствующего центру тяжести третьей полосы, и первым потенциалом ионизации $PI_{3}^{шт} - PI_1$, равная $4,08 \pm 0.14$ эВ.

Результаты расчетов электростатических потенциалов методом ТФП приведены в таблице 3.4. Они рассчитаны уже не в приближении точечных зарядов, а с использованием распределенной плотности электронов :

$$V(\mathbf{r}) = \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}|} - \int \frac{\rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}$$

где первый член описывает потенциал положительно заряженных ядер, а второй - потенциал, создаваемый распределением полной электронной плотности молекулы, в точке \mathbf{r} . Как видно из таблицы, величины МЭП в два раза выше, чем дает полуэмпирический расчет, а достаточно удовлетворительное согласие предсказанных и экспериментальных ПИ достигается при $PI_1^0 = 7.62$ эВ. Интересно отметить, что метод MNDO дает лучшее описание зарядовых характеристик молекул, чем метод ТФП. Известна особенность ТФП плохо передавать зарядовые заселенности.

Таблица 3.3. Величины молекулярных электростатических потенциалов φ (В), $E_0 = e^*(\varphi_1 + \varphi_2)$ (эВ) и потенциалы ионизации (эВ) для замещенных бисареновых комплексов $(\eta^6-R_nC_6H_{6-n})Cr(\eta^6-R'_nC_6H_{6-n})$

(R, R')	φ_1 (В)	φ_2 (В)	E_0 (эВ)	$ПИ_1^{расч.}$	$ПИ_1^{эксп.}$
(H, H)	-0.657	-0.657	-1.315	5.400	5.40
(CN, CH ₃)	-0.167	-0.748	-0.915	5.800	5.73
(CN, H)	-0.168	-0.671	-0.839	5.876	5.85
(CN, Cl)	-0.193	-0.362	-0.555	6.160	6.09
(CN, F)	-0.194	-0.273	-0.467	6.248	6.14
(CN, CN)	-0.199	-0.199	-0.398	6.317	6.41
(CF ₃ , CF ₃)	-0.0865	-0.0865	-0.173	6.542	6.10
(F, F)	-0.264	-0.264	-0.528	6.187	5.91
(Cl, Cl)	-0.377	-0.377	-0.755	5.960	5.90
(m-Cl ₂ , m-Cl ₂)	-0.104	-0.104	-0.208	6.507	6.20
(p-F ₂ , p-F ₂)	+0.155	+0.155	+0.311	7.026	6.38
(p-F,CF ₃ , p-F,CF ₃)	+0.308	+0.308	+0.616	7.332	6.58
(m-(CF ₃) ₂ , m-(CF ₃) ₂)	+0.395	+0.395	+0.790	7.506	6.70
(CH ₃ , CH ₃)	-0.728	-0.728	-1.456	5.258	5.31
(o-(CH ₃) ₂ , o-(CH ₃) ₂)	-0.793	-0.793	-1.586	5.129	5.21
(1,3,5-(CH ₃) ₃ , 1,3,5-(CH ₃) ₃)	-0.848	-0.848	-1.696	5.019	4.97
(1,2,3-(CH ₃) ₃ , 1,2,3-(CH ₃) ₃)	-0.854	-0.854	-1.708	5.006	5.04
(1,2,4,5-(CH ₃) ₄ , 1,2,4,5-(CH ₃) ₄)	-0.916	-0.916	-1.832	4.882	4.85

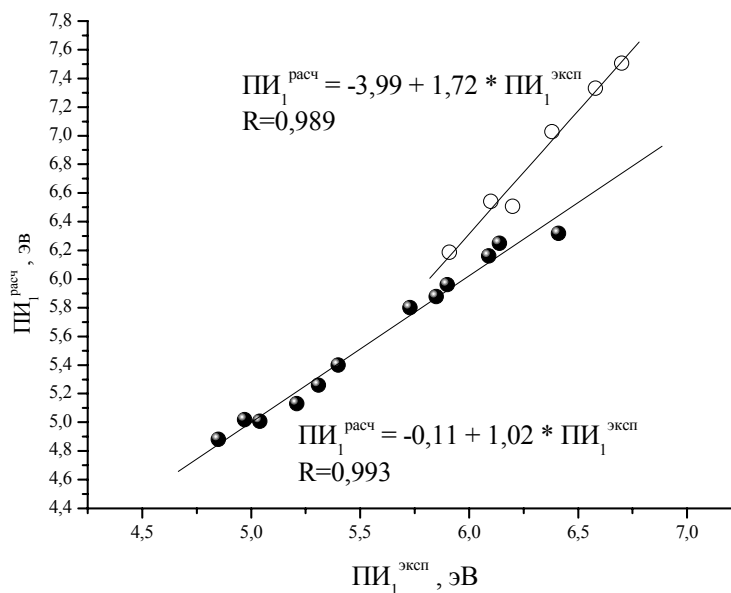


Рис. 3.4. Корреляция между $PI_1^{расч}(R) = PI_1^0 + E_0(R)$ и экспериментальными потенциалами ионизации $PI_1^{эксп}$ бисареновых комплексов хрома, не содержащих (●) и содержащих (○) атомы галогенов

Таблица 3.4. Электростатические потенциалы, создаваемые лигандами в точке расположения атома хрома, данные расчетов методом ТФП в приближении ВЗLYP/6-31(d)

(R, R')	φ_1 (В)	φ_2 (В)	E_0 (эВ)	$PI_1^{расч}$ (эВ)	$PI_1^{эксп}$ (эВ)
(H,H)	-1,232	-1,232	-2,464	5,12	5.40
(H,CN)	-1,232	-0,533	-1,765	5,84	5.85
(CN,CN)	-0,533	-0,533	-1,066	6,53	6.41
(CH ₃ ,CN)	-1,382	-0,533	-1,915	5,69	5.73
(F,CN)	-0,535	-0,615	-1,150	6,45	6,14
(OCH ₃ ,CN)	-1,137	-0,533	-1,670	5,93	5.75
(CF ₃ , CN)	-0,849	-0,533	-1,382	6,22	6.21

Таким образом, установленная закономерность аддитивного влияния заместителей на энергии ионных состояний производных ББХ обусловлена электростатическим полем лигандов и является характерным свойством π -комплексов ББХ.

3.5. Расчеты методом теории функционала плотности и интерпретация ФЭ спектров бисареновых комплексов хрома.

С целью интерпретации ФЭ спектров методом теории функционала плотности были проведены расчеты производных ББХ в приближении V3LYP в базисах 6-31G(d) и LACVP с полной оптимизацией геометрии. Основными результатами расчетов являются полные энергии, длины связей и другие геометрические характеристики комплексов, энергии молекулярных орбиталей, одноэлектронные молекулярные орбитали, заселенности связей по Малликену, атомные заряды по Малликену, дипольные моменты. Для интерпретации ФЭ спектров важны энергии МО и сами одноэлектронные молекулярные орбитали.

В таблицах 3.5 -3.12, помимо потенциалов ионизации, представлены энергии МО, дефекты Купманса, тип симметрии (НП), состав и характер МО производных бисбензолхрома согласно расчетам методом ТФП на уровне V3LYP/6-31G(d). Фактически, именно в этих таблицах и собраны все важнейшие экспериментальные и расчетные данные относительно основных и возбужденных ионных состояний бисареновых комплексов хрома. На рис. 3.5 приведены МО бисбензолхрома и неприводимые представления, к которым они относятся. Результаты расчетов в базисе LACVP очень близки к результатам, полученным в полном базисе 6-31G(d), и не вносят ничего принципиально нового, поэтому они не приводятся, чтобы не загромождать главу дополнительными таблицами.

На рисунках 3.6 – 3.12 приведены обработанные HeI-фотоэлектронные спектры исследованных комплексов. Процедура разложения сложных ФЭ полос на индивидуальные спектральные компоненты детально описана в 2.1.6. Погрешности определения вертикальных ПИ составляют в среднем для первых и вторых полос ± 0.04 эВ, а для третьих полос погрешность несколько больше и равна в среднем ± 0.1 эВ. Такие же величины погрешностей можно принять и для максимумов гауссовых функций, на которые разложен экспериментальный спектральный контур и которые приведены на рисунках в виде штриховых линий.

Сплошная линия описывает модельный ФЭ спектр как сумму всех гауссовых функций. Во всех случаях коэффициент нелинейной корреляции был не хуже 0.990. Установлено, что площади полос *I*, *II* и *III* относятся в среднем как 0.2:1.0:2.5. Такое отношение говорит о том, что полосе *I* может соответствовать одно ионное состояние, полосе *II* - 2 ионных состояния, а полосе *III* - 4-5 ионных состояний.

Интерпретация ФЭ спектров комплексов основана на анализе формы полос, сравнительном анализе ФЭ спектров и квантово-химических расчетах методом ТФП. Благодаря хорошо разделенным отдельным полосам и простоте разложения на отдельные спектральные гауссовы компоненты интерпретация ФЭ спектров не вызывает трудностей.

Первые ФЭ полосы всех исследованных комплексов связаны с удалением электронов из МО, локализованных на атоме хрома. Об этом свидетельствует ряд чисто экспериментальных факторов:

- необычно малое значение PII_1 и малая ширина полосы I, которая составляет в среднем 0.16 ± 0.02 эВ, что характерно для ионизации атомов или удаления электронов из несвязывающих МО;
- аномально малая площадь полосы I по сравнению со второй полосой и независимость формы полосы I от типа заместителя;
- постоянство разности вертикальных ПИ второй и первой полос, которое для 9 исследованных комплексов составляет 1.00 ± 0.05 эВ.

Квантово-химические расчеты полностью подтверждают вышеизложенное. Действительно, как видно из таблиц 3.5-3.12, вклад атома Cr в ВЗМО практически постоянен и составляет 85%, вне зависимости от типа заместителя. Расчеты правильно предсказывают сдвиг энергий ВЗМО при введении заместителей. Так, если рассмотреть БХ и дициан-БХ (см. табл.3.5 и 3.12), то разность энергий ВЗМО этих комплексов составит 1.14 эВ, что почти совпадает с 1.01 эВ, величиной стабилизации PII_1 БХ при введении двух электроноакцепторных CN-групп. Кроме того, разность энергий ВЗМО и следующих двух МО не зависит от типа заместителей и достаточно постоянна - 0.34 ± 0.06 эВ. Такое значительное отличие от разности вертикальных ПИ второй и первой полос связано с зависимостью дефектов Купманса для орбиталей КШ с различным вкладом 3d АО Cr, что будет обсуждено ниже. Таким образом, первая полоса в ФЭ спектрах замещенных БХ соответствует удалению электронов из практически атомной 3d орбитали Cr.

Вторая полоса в ФЭ спектрах комплексов связана с удалением электронов из двух МО $\pi^*+3d(x^2-y^2)$ - и $\pi^*+3d(xy)$ -типа. Эти МО имеют смешанный характер. Вклад $3d$ АО Cr в эти МО также практически постоянен, но составляет всего $37\pm 4\%$, в то время как вакантные разрыхляющие π^* -МО органических лигандов доминируют с вкладом 67% . Это достаточно неожиданный результат, поскольку ранее на основании ХФ расчетов считалось, что эти МО имеют доминирующий вклад $3d$ АО Cr. Как нетрудно видеть из таблиц 3.5-3.12 вклад АО гетероатомов крайне мал и не превышает 3.5% .

Прямым подтверждением значительной заселенности разрыхляющих π^* -МО в БХ является тот факт, что длина C-C связей в координированном бензоле больше, чем в свободной молекуле. Об этом же свидетельствуют расчеты геометрической структуры БХ различными методами, в том числе и методом ТФП. Так например, заселенность C-C-связи по Малликену в приближении B3LYP/6-31G(d) составляет для свободного бензола - 0.55, а для координированного бензола - 0.43, что меньше на 22%. В это уменьшение порядка C-C-связи вносит свой вклад и взаимодействие заполненных π -МО лигандов с вакантными $3d(yz)$ и $3d(yz)$ АО хрома, вследствие чего электронная плотность на атоме Cr повышается, а на бензольном кольце уменьшается.

Для первых трех ионных состояний циан-производных БХ наблюдается хорошая линейная корреляция между энергиями КШ и вертикальными ПИ:

$$\varepsilon_1 = 0,625 - 0,889 \cdot \text{ПИ}_1, R = -0,992, \quad \varepsilon_{2,3} = 2,08 - 1,01 \cdot \text{ПИ}_2, R = 0,981.$$

Количественный анализ площадей ФЭ полос в комплексах БХ представляет самостоятельный интерес и поэтому будет рассмотрен отдельно в параграфе 3.7.

Таким образом, все в целом позволяет считать надежно установленной структуру первых трех ионных состояний несимметричных дизамещенных бисареновых комплексов хрома.

Полоса III в ФЭ спектрах комплексов БХ формируется при фотоионизации 4-х МО π -типа. При понижении точечной группы симметрии комплексов с D_{6h} до C_s или C_1 вырождение $1e_{1g}$ и $1e_{1u}$ МО снимается. Как показывают расчеты, локальная симметрия монозамещенных бензолов C_{2v} , при этом, сохраняется в несимметричных комплексах, поэтому π -МО комплексов удобно классифицировать с использованием неприводимых представлений группы C_{2v} . Согласно расчетам, полоса *III* должна состоять из 4-х близко лежащих полос, соответствующих отдельным ионным состояниям, которые образуются при удалении электронов из 4-х МО π -типа:

$b_1(\text{RBz})+3d(yz)$, $b_1(\text{CNBz})+3d(yz)$, $a_2^-+3d(xz)$ и $a_2^++4p(\text{Cr})$, локализованных на замещенных бензолах.

В отличие от $1e_{1g}$ и $1e_{1u}$ МО незамещенного ББХ в дизамещенных несимметричных бисареновых комплексах типа $(\text{R}_1\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CNC}_6\text{H}_5)$ не наблюдается смешивание π -МО b_1 -типа верхнего и нижнего лигандов, а происходит их локализация на одном из лигандов $\text{R}_1\text{C}_6\text{H}_5$ или CNC_6H_5 и трансформация в молекулярные орбитали $b_1(\text{R}_1\text{C}_6\text{H}_5)$ - и $b_1(\text{CNC}_6\text{H}_5)$ -типа. В качестве примера, на рис. 3.13 показаны молекулярные орбитали π -типа несимметричного комплекса $(\text{ClC}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CNC}_6\text{H}_5)$. Видно, что $23a'$ МО b_1 -типа формируется при взаимодействии $3d(yz)$ и $b_1(\text{ClC}_6\text{H}_5)$ МО, имеющие значительный вклад $3p$ АО Cl, в то время как $22a'$ МО b_1 -типа формируется при взаимодействии $3d(yz)$ и $b_1(\text{CNC}_6\text{H}_5)$ МО, имеющие значительный вклад π -МО CN-группы. Величины вкладов $3d(yz)$ АО Cr в молекулярные орбитали $b_1(\text{R}_1\text{C}_6\text{H}_5)$ - и $b_1(\text{CNC}_6\text{H}_5)$ -типа варьируются в пределах от 6 до 12 %.

Молекулярные орбитали a_2^- и a_2^+ -типа остаются делокализованными на верхнем и нижнем бензольных кольцах (см. рис.3.13), как в незамещенном ББХ. Обращает на себя внимание удивительное постоянство величин вкладов АО Cr в эти МО, равные $12.4\pm 0.1\%$ и $8.7\pm 0.1\%$, соответственно, что связано с полным отсутствием вкладов АО заместителей R и CN в силу симметрии a_2 -МО бензола.

Разница между средним значением ПИ третьей полосы в ФЭ спектрах ББХ и средним значением ПИ двух верхних МО свободных замещенных бензолов составляет $0,41\pm 0,12$ эВ. Другими словами, при координации замещенных бензолов энергии ионных состояний, соответствующих π -орбиталям, стабилизируются в среднем на $0,41\pm 0,12$ эВ. Это хорошо согласуется со средней величиной стабилизации МО для симметрично-замещенных бисареновых комплексов хрома - 0.3-0.6 эВ [1.148].

Как видно из рисунков 3.6 -3.12, разложение третьей полосы на составляющие ГФ с равными площадями позволяет достоверно описать их форму и уверенно сопоставить максимумы ГФ энергиям более высоких ионных состояний. Собственно интерпретация ионных состояний проведена путем прямого сопоставления энергий КШ, полученных из расчетов методом ТФП, потенциалам ионизации ПИ*, при которых ГФ достигают максимумов.

На рис. 3.14 представлена энергетическая диаграмма ионных состояний бисареновых комплексов хрома $(\text{R}_1\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CNC}_6\text{H}_5)$, построенная на основании

Таблица 3.5. Потенциалы ионизации, энергии МО, дефекты Купманса, состав и характер МО бисбензолхрома (C_6H_6) $Cr(C_6H_6)$, согласно расчетам методом ТФП (B3LYP/6-31(d)).

Полоса ФЭ спектра	ПИ, эВ	ПИ*, эВ	Энергия МО, эВ	Дефект Купманса эВ	Тип МО (D_{6h})	Вклад АО в МО (%)		Характер МО
						Cr	$\pi(Bz)$	
I	5.40	5.40	-3.931	1.469	$2a_{1g}$	85.1	14.9	$3d(z^2)$
II	6.40	6.40	-4.323	2.077	$1e_{2g}$	37.4	62.6	$\pi^* + 3d(x^2 - y^2)$ $\pi^* + 3d(xy)$
		6.40	-4.323	2.077	$1e_{2g}$	37.4	62.6	
III	9.60	9.43	-7.318	2.112	$1e_{1g}$	12.3	87.7	$b_1^- + 3d(yz)$
		9.43	-7.318	2.112	$1e_{1g}$	12.3	87.7	$a_2^- + 3d(xz)$
		9.87	-7.594	2.276	$1e_{1u}$	8.5	91.5	$b_1^+ + 4p_y(Cr)$
		9.87	-7.594	2.276	$1e_{1u}$	8.5	91.5	$a_2^+ + 4p_x(Cr)$

ПИ* положение максимума ГФ в разложении экспериментального ФЭ спектра

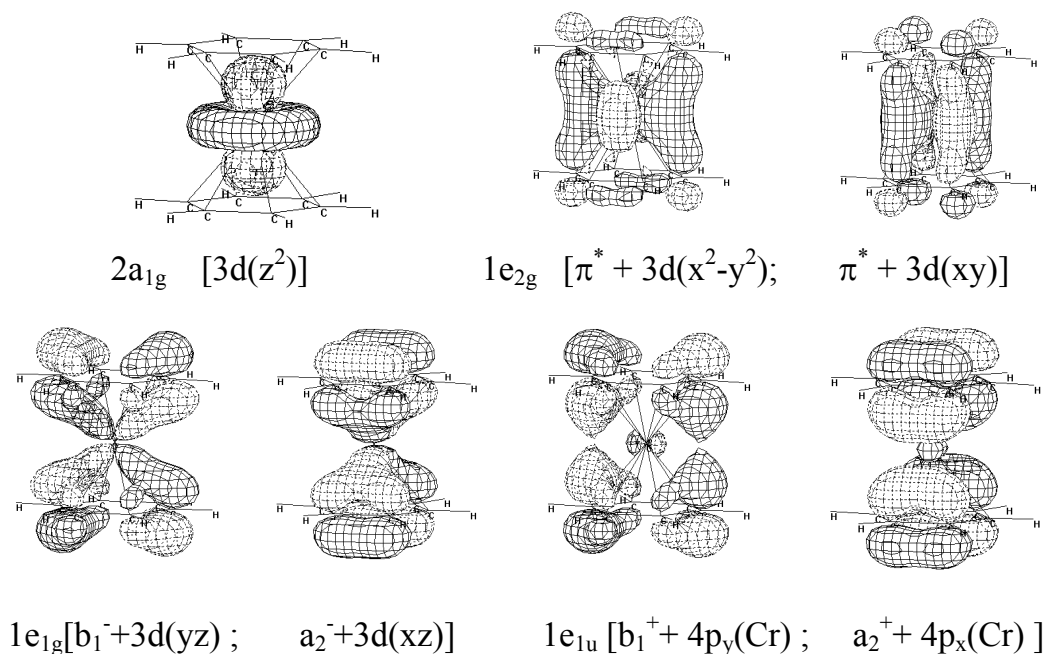


Рис. 3.5. Молекулярные орбитали бисбензолхрома (C_6H_6) $Cr(C_6H_6)$.

Таблица 3.6. Потенциалы ионизации, энергии МО, дефекты Купманса, состав и характер МО комплекса $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CNC}_6\text{H}_5)$ согласно расчетам методом ГФП (B3LYP/6-31(d)).

Полоса ФЭ спектра	ПИ, эВ	ПИ*, эВ	Энергия МО, эВ	Дефект Купманса эВ	Тип МО (C_s)	Вклад АО в МО (%)		Характер МО
						Cr	2p(N)	
<i>I</i>	5.73	5.73	-4.485	1.245	25a'	84.5	0.1	3d(z^2)
<i>II</i>	6.70	6.63	-4.811	1.819	24a'	42.0	3.4	$\pi^* + 3d(x^2-$
		6.79	-4.858	1.932	15a''	34.0	0.1	$y^2)$ $\pi^* + 3d(xy)$
<i>III</i>	9.61	9.55	-7.538	2.012	23a'	10.2	19.5	$b_1 + 3d(yz)$
		9.81	-7.650	2.160	22a'	11.0	0.5	$b_1 + 4p(\text{Cr})$
		9.97	-7.818	2.302	14a''	12.3	0	$a_2^- + 3d(xz)$
		10.31	-8.085	2.225	13a''	8.7	0	$a_2^+ + 4p_x(\text{Cr})$

ПИ* положение максимума ГФ в разложении экспериментального ФЭ спектра

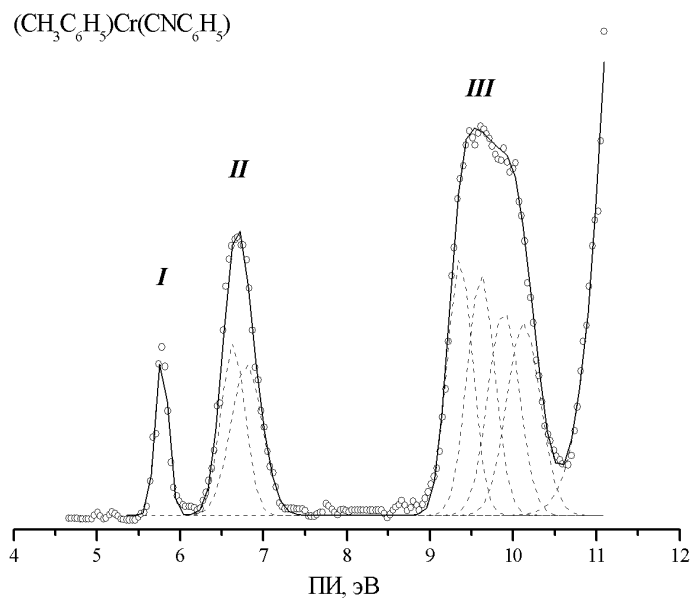


Рис. 3.6. HeI-фотоэлектронный спектр комплекса $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CNC}_6\text{H}_5)$

Таблица 3.7. Потенциалы ионизации, энергии МО, дефекты Купманса, состав и характер МО комплекса $(\text{OCH}_3\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CNC}_6\text{H}_5)$ согласно расчетам методом ТФП (B3LYP/6-31(d)).

Полоса ФЭ спектра	ПИ, эВ	ПИ*, эВ	Энергия МО, эВ	Дефект Купманса, эВ	Тип МО (C_1)	Вклад АО в МО (в %)		Характер МО
						Cr	2p(O)	
I	5.75	5.75	-4.488	1.262	68a	84.7	0.4	$3d(z^2)$
II	6.75	6.64	-4.722	1.918	67a	34.0	2.9	$\pi^* + 3d(x^2-y^2)$
		6.85	-4.843	2.007	66a	41.0	0.1	$\pi^* + 3d(xy)$
III	9.10	9.20	-6.996	2.204	65a	7.8	35.1	$b_1(\text{OCH}_3\text{Bz})+3d(yz)$
		9.70	-7.501	2.199	64a	9.2	0.2	$b_1(\text{CNBz})+3d(yz)$
	10.00	10.01	-7.845	2.165	63a	12.3	0	$a_2^-+3d(xz)$
		10.34	-8.100	2.240	62a	8.6	0	$a_2^++4p_x(\text{Cr})$

ПИ* положение максимума ГФ в разложении экспериментального ФЭ спектра

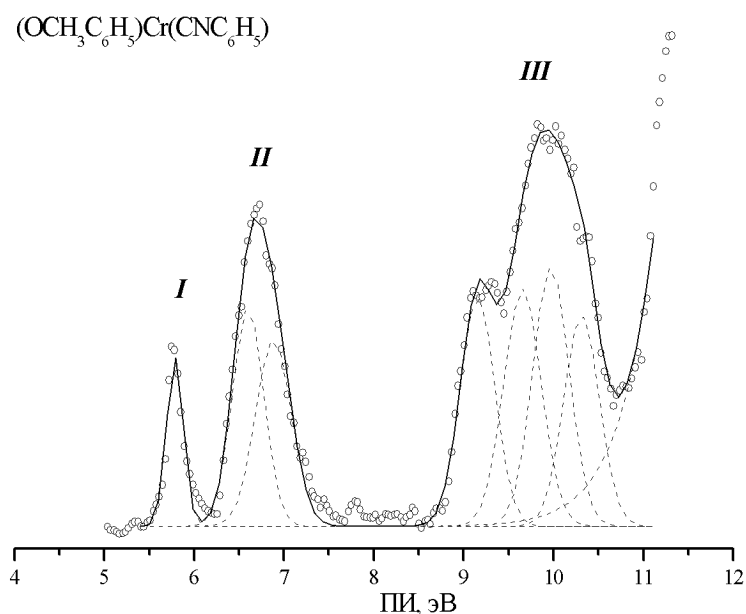


Рис. 3.7. HeI-фотоэлектронный спектр комплекса $(\text{OCH}_3\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CNC}_6\text{H}_5)$

Таблица 3.8. Потенциалы ионизации, энергии МО, дефекты Купманса, состав и характер МО комплекса $(C_6H_6)Cr(C_6H_5CN)$ согласно расчетам методом ТФП (B3LYP/6-31(d)).

Полоса ФЭ спектра	ПИ, эВ	ПИ*, эВ	Энергия МО, эВ	Дефект Купманса, эВ	Тип МО (C_s)	Вклад АО в МО (в %)		Характер МО
						Cr	2p(N)	
I	5.85	5.85	-4.538	1.312	23a'	85.2	0	3d(z ²)
II		6.81	-4.79	2.02	22a'	40.5	2.4	$\pi^* + 3d(x^2-y^2)$
		7.06	-4.99	2.07	15a''	33.8	0.1	$\pi^* + 3d(xy)$
III	9.93	10.0	-7.583	2.417	21a'	9.0	23.6	b ₁ (CNBz)+3d(yz)
		10.0	-7.866	2.134	14a''	12.4	0)
	10.4	10.58	-7.960	2.040	20a'	10.5	1.0	a ₂ ⁻ +3d(xz)
	1	10.58	-8.134	2.446	13a''	8.7	0	b ₁ (Bz)+3d(yz) a ₂ ⁺ +4p _x (Cr)

ПИ* положение максимума ГФ в разложении экспериментального ФЭ спектра

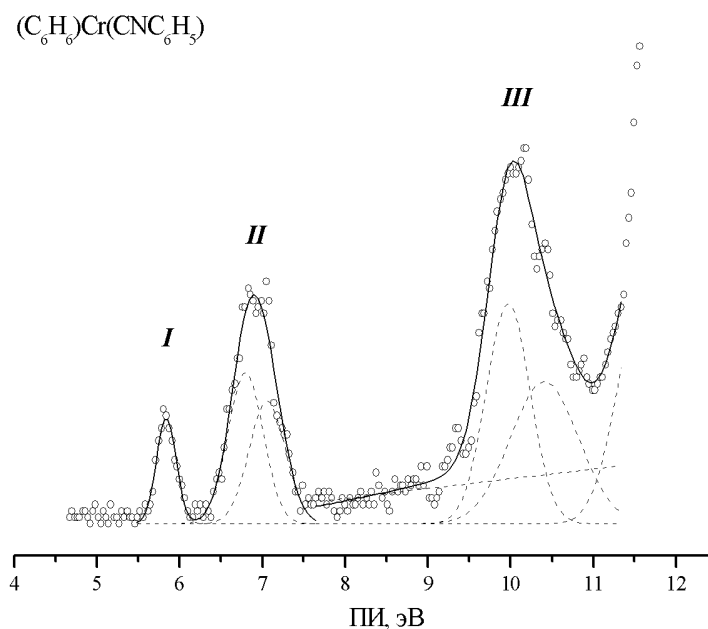


Рис. 3.8. HeI-фотоэлектронный спектр комплекса $(C_6H_6)Cr(CNC_6H_5)$

Таблица 3.9. Потенциалы ионизации, энергии МО, дефекты Купманса, состав и характер МО комплекса $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cr}(\text{CNC}_6\text{H}_5)$ согласно расчетам методом ТФП (B3LYP/6-31(d)).

Полоса ФЭ спектра	ПИ эВ	ПИ* эВ	Энергия МО, эВ	Дефект Купманса , эВ	Тип МО (Cs)	Вклад АО в МО (в %)			Примечание
						Cr	2pN	3pCl	
I	6.09	6.09	-4.824	1.266	25a'	84.3	0	1.5	3d(z ²)
II	7.09	6.94	-5.098	1.842	24a'	40.5	2.1	2.2	$\pi^* + 3d(x^2-y^2)$
		7.29	-5.161	2.129	15a''	33.7	0.1	0.2	$\pi^* + 3d(xy)$
III	9.70	9.65	-7.609	2.041	23a'	5.7	5.0	43.2	b ₁ (ClBz)+3d(yz)
		9.92	-7.820	2.100	22a'	10.3	18.3	5.0	b ₁ (CNBz)+3d(yz)
	10.50	10.20	-8.127	2.073	14a''	12.6	0.0	0.3)
		10.54	-8.384	2.156	13a''	8.7	0.0	0.5	a ₂ ⁻ +3d(xz)
	11.29	11.29	-8.653	2.73	12a''	0.2	0.2	85.0	a ₂ ⁺ +4p _x (Cr) 3pCl

ПИ* положение максимума ГФ в разложении экспериментального ФЭ спектра

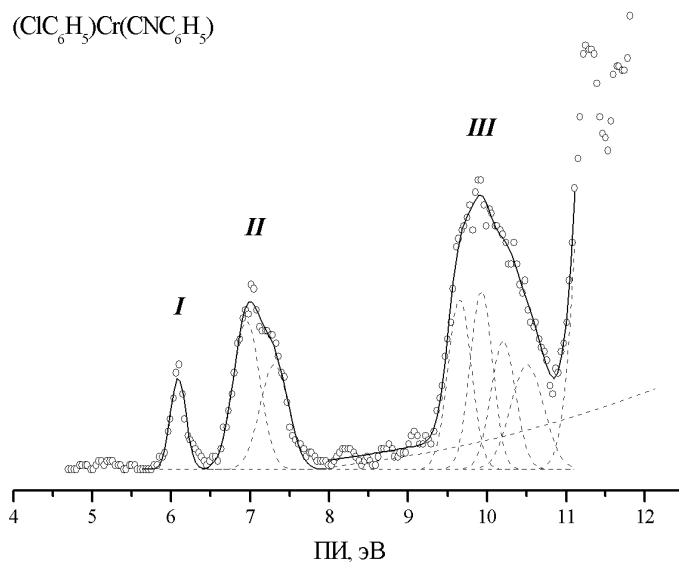


Рис. 3.9. HeI-фотоэлектронный спектр комплекса $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cr}(\text{CNC}_6\text{H}_5)$

Таблица 3.10. Потенциалы ионизации, энергии МО, дефекты Купманса, состав и характер МО комплекса $(\text{FC}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CNC}_6\text{H}_5)$ согласно расчетам методом ТФП (B3LYP/6-31(d)).

Полоса ФЭ спектра	ПИ эВ	ПИ* эВ	Энергия МО, эВ	Дефект Купманса, эВ	Тип МО (Cs)	Вклад АО в МО (в %)			Характер МО
						Cr	2pN	2pF	
I	6.14	6.11	-4.719	1.391	25a'	85.0	0	0	$3d(z^2)$
II	7.09	6.95	-4.990	1.96	24a'	42.2	0.2	1.5	$\pi^* + 3d(x^2-y^2)$
		7.25	-5.059	2.191	15a''	34.0	2.8	0.0	$\pi^* + 3d(xy)$
III	9.93	9.88	-7.685	2.195	23a'	12.2	0.8	9.0	$b_1(\text{FBz})+3d(yz)$
		10.04	-7.832	2.208	22a'	7.2	14.5	1.6	$b_1(\text{CNBz})+3d(yz)$
		10.35	-8.053	2.297	14a''	12.7	0.0	0	$a_2^-+3d(xz)$
		10.49	-8.320	2.34	13a''	8.9	0.0	0.3	$a_2^++4p_x(\text{Cr})$

ПИ* положение максимума ГФ в разложении экспериментального ФЭ спектра

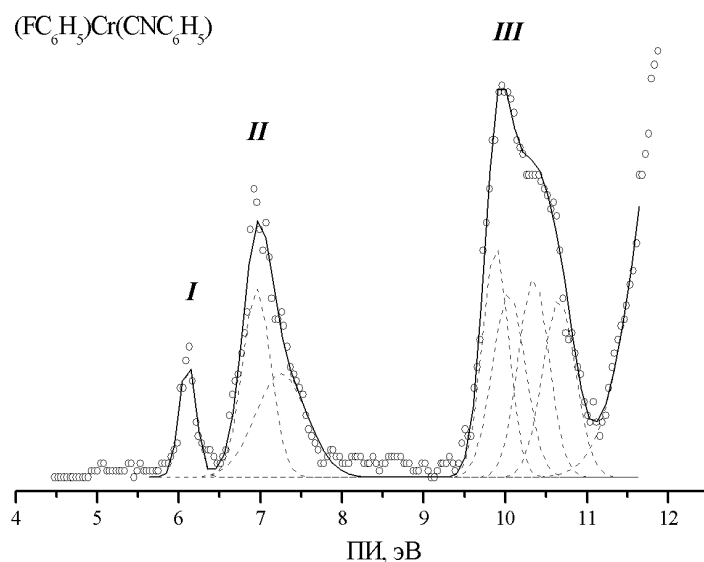


Рис. 3.10. HeI-фотозлектронный спектр комплекса $(\text{FC}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CNC}_6\text{H}_5)$

Таблица 3.11. Потенциалы ионизации, энергии МО, дефекты Купманса, состав и характер МО комплекса $(CF_3C_6H_5)Cr(CNC_6H_5)$ согласно расчетам методом ТФП (B3LYP/6-31(d)).

Полоса ФЭ спектра	ПИ эВ	ПИ* эВ	Энергия МО, эВ	Дефект Купманса , эВ	Тип МО (Cs)	Вклад АО в МО (в %)			Характер МО
						Cr	2pN	2pF	
I	6.21	6.21	-4.860	1.35	30a'	84.4	0	0.2	3d(z ²)
II	7.21	7.22	-5.226	1.994	29a'	34.2	0.1	0.2	$\pi^* + 3d(x^2-y^2)$
		7.33	-5.236	2.094	19a''	40.0	2.3	0.7	$\pi^* + 3d(xy)$
III	10.39	9.95	-7.872	2.078	28a'	8.7	13.6	0.2	b ₁ (CNBz)+3d(yz)
		10.23	-8.181	2.049	22a'	12.5	0.0	0.0	a ₂ ⁻ +3d(xz)
	10.39	10.48	-8.312	2.168	18a''	10.5	0.5	6.1	b ₁ (CF ₃ Bz)+3d(yz)
		10.74	-8.431	2.309	21a''	8.7	0.0	0.2	a ₂ ⁺ +4p _x (Cr)

ПИ* положение максимума ГФ в разложении экспериментального ФЭ спектра

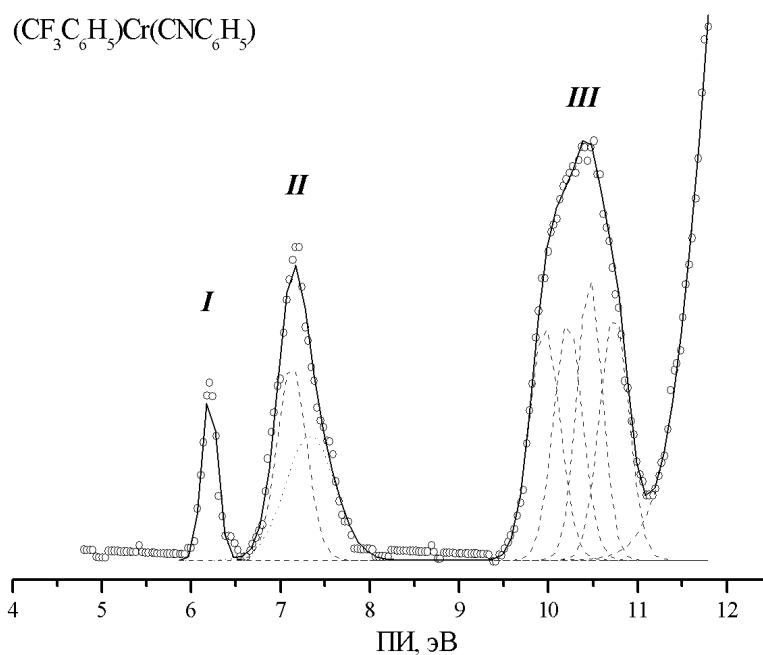


Рис. 3.11. HeI-фотоэлектронный спектр комплекса $(CF_3C_6H_5)Cr(CNC_6H_5)$

Таблица 3.12. Потенциалы ионизации, энергии МО, дефекты Купманса, состав и характер МО комплекса $(\text{CNC}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CNC}_6\text{H}_5)$ согласно расчетам методом ТФП (B3LYP/6-31(d)).

Полоса ФЭ спектра	ПИ, эВ	ПИ*, эВ	Энергия МО, эВ	Дефект Купманса эВ	Тип МО (C_{2h})	Вклад АО в МО (в %)		Характер МО
						Cr	2p(N)	
I	6.41	6.41	-5.073	1.337	$3a_g$	85.3	0.0	$3d(z^2)$
II	7.41	7.20	-5.402	1.798	$2a_g$	39.8	2.0	$\pi^* + 3d(x^2-y^2)$
		7.49	-5.441	2.049	$3b_g$	34.4	0.1	$\pi^* + 3d(xy)$
III	10.14	10.05	-7.995	2.055	$1b_u$	6.0	15.3	b_1^+
		10.30	-8.087	2.213	$1a_g$	10.9	9.6	$b_1^- + 3d(yz)$
		10.54	-8.374	2.186	$2b_g$	12.6	0	$a_2^- + 3d(xz)$
		10.86	-8.627	2.233	$2a_u$	8.9	0	$a_2^+ + 4p_x (\text{Cr})$

ПИ* положение максимума ГФ в разложении экспериментального ФЭ спектра

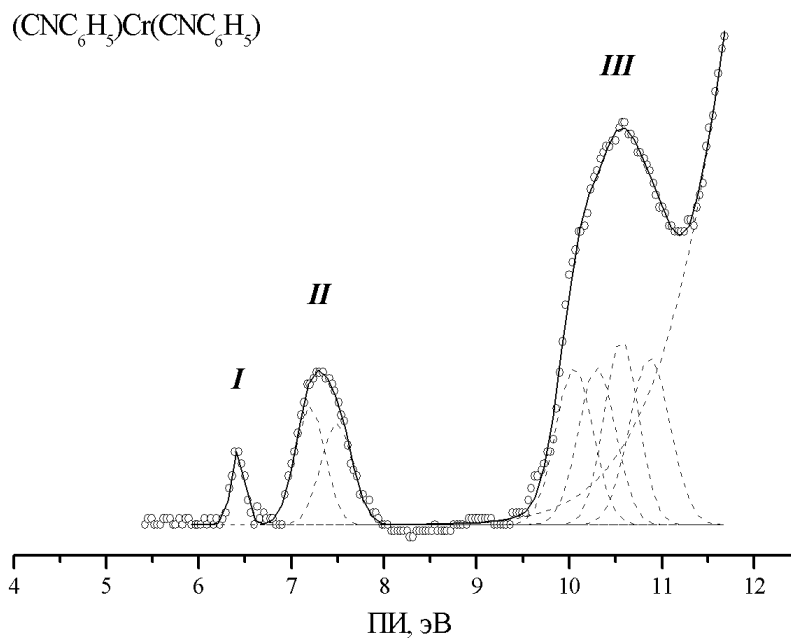


Рис. 3.12. HeI-фотоэлектронный спектр комплекса $(\text{CNC}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CNC}_6\text{H}_5)$

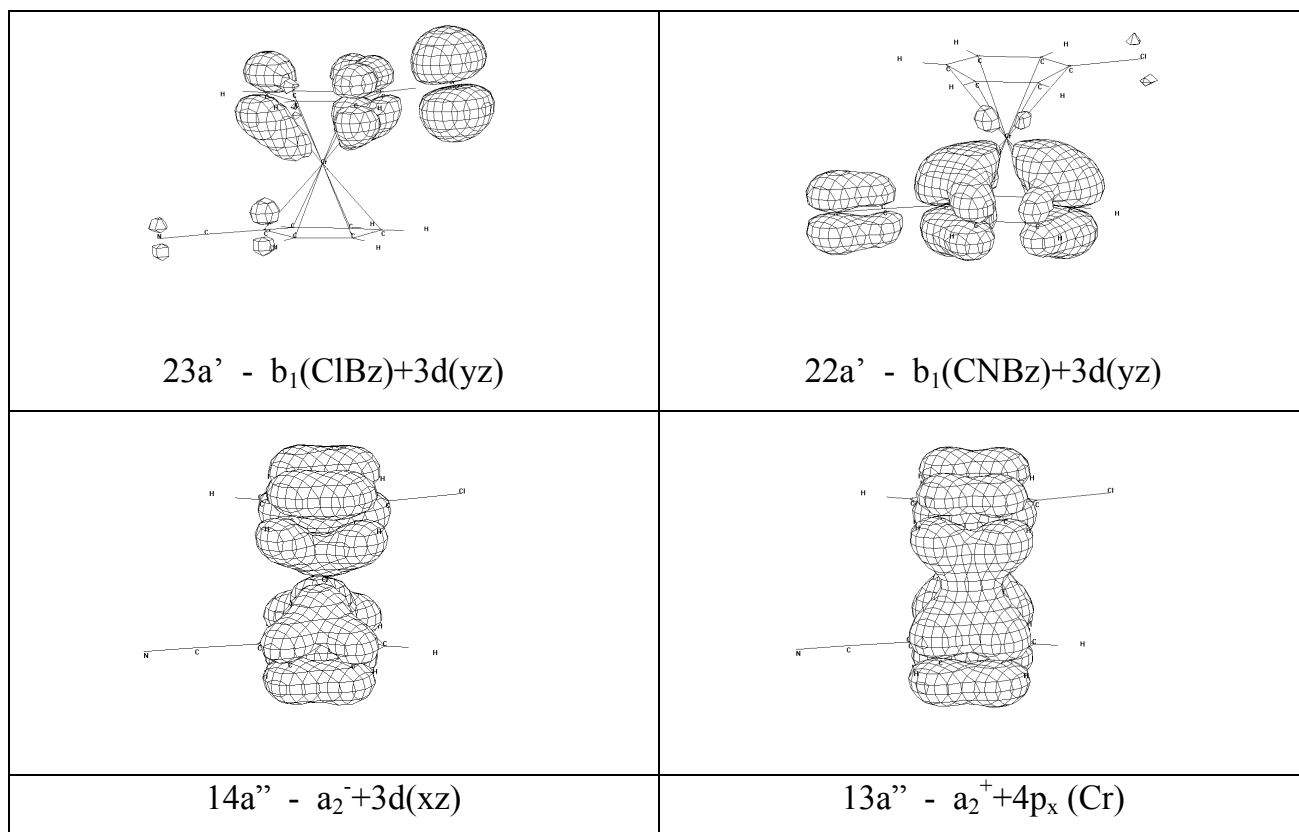


Рис. 3.13. Молекулярные орбитали π -типа несимметричного комплекса $(\text{ClC}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CNC}_6\text{H}_5)$

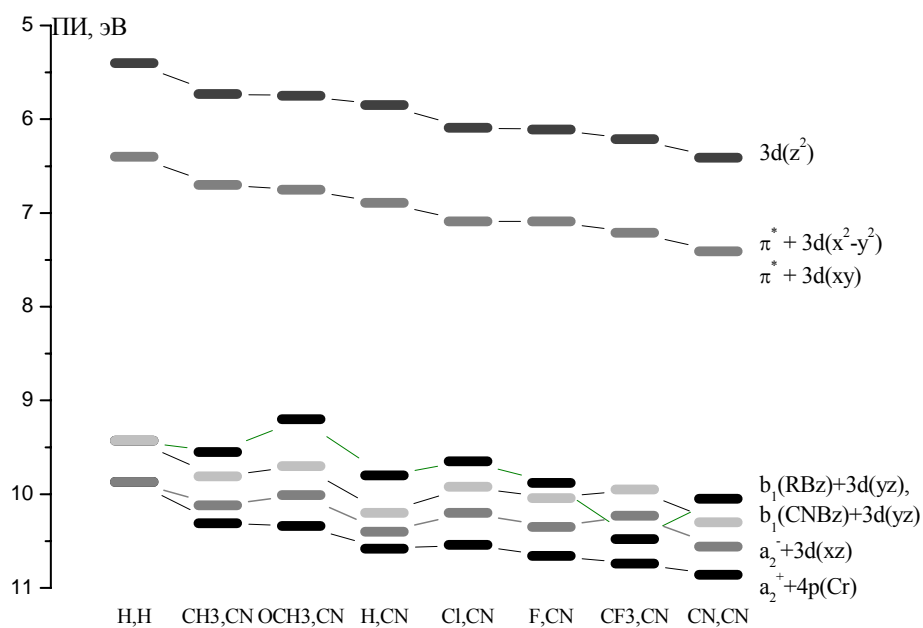


Рис. 3.14. Энергетическая диаграмма ионных состояний бисареновых комплексов хрома $(\text{R}_1\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{R}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ согласно данным фотоэлектронной спектроскопии.

экспериментальных данных (см. таблицы 3.5-3.12). Видно, как закономерно увеличиваются ПИ комплексов с увеличением электроноакцепторности заместителя R_1 , достигая максимальных значений для (CN,CN) комплекса. Такое закономерное изменение первого ПИ открывает принципиальные возможности регулирования этой важной энергетической характеристики путем целенаправленного подбора заместителя или заместителей в бензольном кольце.

При интерпретации ФЭ спектров мы не остановились на обсуждении такой важной характеристики, как дефект Купманса, который приведен в таблицах 3.5-3.12. В следующем разделе детально рассматривается зависимость дефекта Купманса от таких важных характеристик, как числа валентных электронов в рассматриваемой молекуле и вклада АО металла в данную МО.

3.6. Дефект Купманса.

Дефект Купманса D_K , определяемый как сумма потенциала ионизации и рассчитанных энергий МО (одноэлектронных энергий КШ, Хартри-Фока или Дайсона), является мерой отклонения рассчитанных одноэлектронных энергий ε_i от экспериментальных вертикальных ПИ $_i$, т.е. мерой нарушения теоремы Купманса. Именно поэтому дефект Купманса является удобным инструментом анализа качества теоретических приближений квантовой химии для описания энергетики ионных состояний молекул.

На основании немногочисленных результатов, опубликованных к настоящему времени и рассмотренных ранее в разделе 1.4 главы 1, можно было предположить, что энергии КШ, рассчитанные методом ТФП с использованием более совершенного гибридного обменно-корреляционного потенциала B3LYP, будут хорошим приближением к вертикальным ПИ органических соединений. Для проверки этого предположения нами были проведены расчеты методами ХФ в базисе 6-31(d) и ТФП на уровне B3LYP/6-31(d) электронной структуры небольшого, но представительного ряда линейных непредельных и ароматических органических соединений от этилена до гексатриена и от бензола до антрацена. 26 вертикальных ПИ этих соединений были взяты из работы [1.45]. Результаты расчетов для ароматических соединений представлены на рис. 3.15 в форме зависимости дефекта Купманса от вертикальных ПИ для двух методов расчета.

Видно, что эти зависимости принципиально разные для расчетов методом ХФ и ТФП. Вертикальная горизонтальная линия при $D_K=0$ соответствует выполнимости

теоремы Купманса. Дефект Купманса для расчетов методом B3LYP/6-31G(d) практически постоянен даже для высоковозбужденных состояний ионов, в то время как расчеты методом ХФ показывают сильную зависимость D_K от энергий ХФ и демонстрируют явное нарушение теоремы Купманса для возбужденных состояний ионов, хотя первые ПИ описываются в рамках теоремы Купманса вполне удовлетворительно.

Анализ показал, что для расчетов методом B3LYP величина дефекта Купманса постоянна в диапазоне ПИ 8-26 эВ и равна 2.41 ± 0.25 эВ, в более узком диапазоне ПИ 8-13 эВ, соответствующем ионизации π -МО, величина D_K равна 2.30 ± 0.15 эВ. Таким образом, расчеты энергий КШ ароматических соединений подтвердили вывод о существовании аналога теоремы Купманса в теории функционала электронной плотности, сформулированный в работах Беренда [3.13, 1.80].

Однако оказалось, что дефект Купманса закономерно уменьшался от 3.2 до 2.2 эВ для линейных и циклических π -систем в ряду этилен-антрацен. На рис. 3.16 представлена зависимость дефекта Купманса от числа валентных электронов (N_e) для ВЗМО 8-ми органических соединений. Видно, что с увеличением числа валентных электронов в молекуле величина D_K систематически уменьшается. Обнаруженная зависимость прекрасно описывается функцией экспоненциального затухания, которая на рис. 3.16 показана пунктирной линией:

$$D_K(N_e) = 2.12(\pm 0.06) + 1.80 \cdot \exp(-N_e/23) \text{ эВ}, \quad \chi^2 = 0.0012; \quad R^2 = 0.992; \quad (41)$$

Асимптотический предел 2.12 ± 0.06 эВ описывает системы с большим числом валентных электронов, причем, начиная с $N_e > 55$, эту функцию затухания можно аппроксимировать константой $D_K(N_e > 55) = 2.2 \pm 0.2$ эВ.

Таким образом, два подхода к определению D_K , один из которых учитывал первые и более высокие ПИ, а другой учитывал только первые ПИ, дали согласованный результат. Установленная закономерность (41), по-видимому, отражает тот факт, что приближение ТФП лучше описывает системы с большим числом электронов, и поэтому энергии КШ многоатомных молекул ближе к экспериментальным ПИ, чем энергии КШ малоатомных молекул.

На основании вышеизложенных данных можно сделать вывод о том, что энергии КШ лучше описывают энергетику ионных состояний ароматических молекул, чем энергии ХФ. Этот вывод позволяет более обоснованно интерпретировать ФЭ спектры органических соединений в терминах энергий КШ и распространить аналогичный подход к π -комплексам переходных металлов.

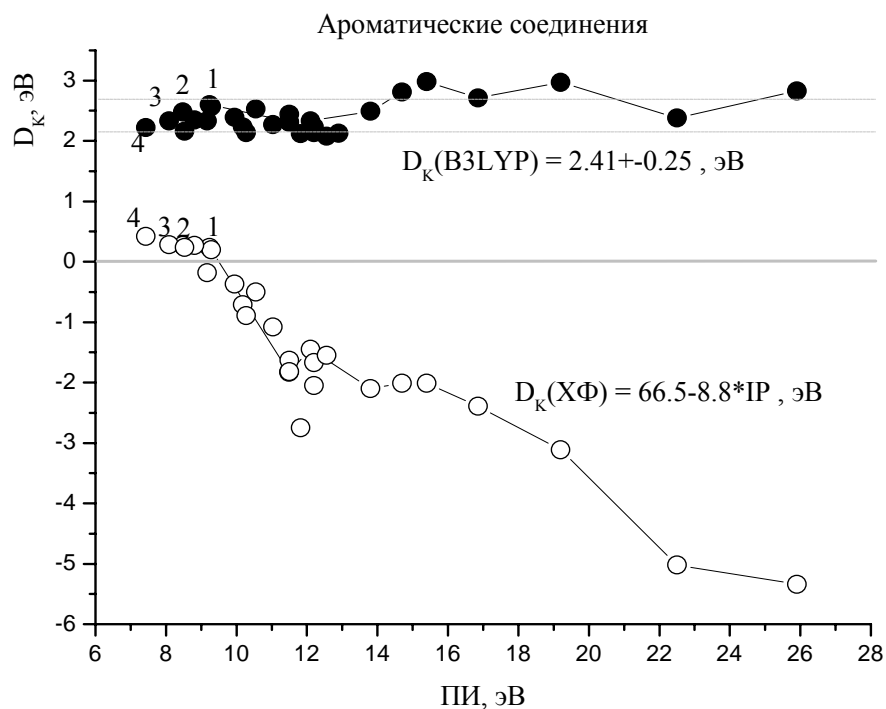


Рис. 3.15. Зависимость дефекта Купманса $D_K = \varepsilon_i + \text{ПИ}_i$ от вертикальных ПИ для различных методов расчета: бензола (1), стирола (2), нафталина (3) и антрацена (4). ● - метод ГФП, ○ - метод ХФ.

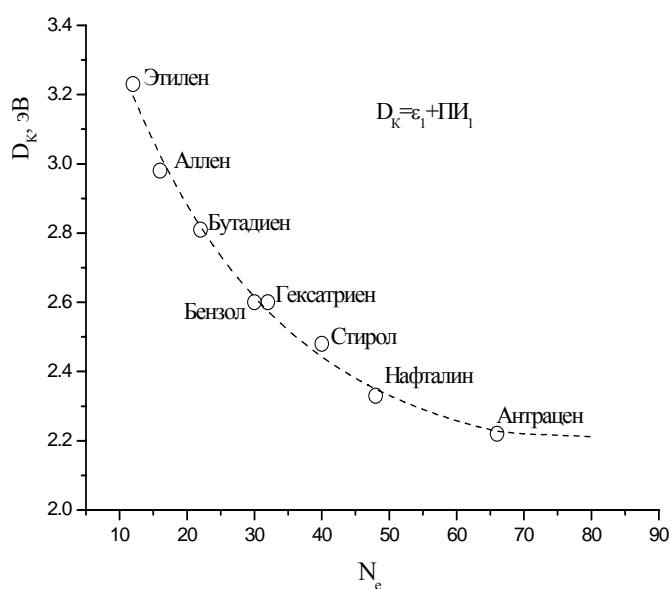


Рис. 3.16. Зависимость дефекта Купманса (B3LYP/6-31(d)) для ВЗМО непредельных и ароматических углеводородов от числа валентных электронов.

Возвращаясь к анализу дефектов Купманса бисареновых комплексов, отметим, что, как видно из таблиц 3.5-3.12, где приведены значения дефектов Купманса для 58 ионных состояний бисареновых комплексов, D_K зависит от величины вклада АО Cr в рассматриваемую МО, т.е. от степени локализации электронной плотности на атоме хрома. Чем больше вклад АО Cr в МО, тем меньше D_K . Вместе с тем, величина D_K постоянна в пределах 8-11 % для МО одинакового типа.

Усредненные по всему массиву ПИ и ε_i значения дефектов Купманса D_K (эВ) и вкладов АО хрома $N(\%)$ в однотипные МО представлены в табл. 3.13. Отметим, что для каждого из трех типов МО дефект Купманса постоянен с точностью до 0.1 эВ.

Зависимость усредненного дефекта Купманса D_K для ионных состояний, формирующих ФЭ полосы **I-III** бисареновых комплексов, от степени локализации МО $N(\%)$ на атоме хрома приведена на рис. 3.17. Функциональная зависимость D_K от $N(\%)$ прекрасно описывается параболической зависимостью $D_K = 2,24 - 0,004 * N - 0,00008 * N^2$ ($R=1,00$) со свободным членом 2.24 эВ, который описывает дефект Купманса для МО с нулевым вкладом атома Cr, и прекрасно согласуется с величиной D_K для свободных ароматических соединений с числом валентных ($2s, 2p$) электронов >55 .

Причина существования зависимости D_K от степени локализации МО на атоме хрома заключается, по-видимому, в виде гибридного обменно-корреляционного потенциала B3LYP (см. выражение (21)), в обменную часть которого включено 20% хартри-фоковской обменной энергии. Как известно, расчеты методом ХФ значительно занижают энергии МО с большим вкладом 3d АО металла, поэтому энергии КШ для них будут несколько ниже. Как будет показано в 6-й главе, дефекты Купманса, рассчитанные с обменно-корреляционными потенциалами, не включающими хартри-фоковской обменной энергии, не зависят от степени локализации электронной плотности на атоме металла.

В качестве иллюстрации практического использования постоянства дефекта Купманса на рисунке 3.18 приводится HeI-фотоэлектронный спектр бис-(1-,3-,5-триметилфенил)хрома. Вертикальные ПИ приведены над ФЭ полосами. В верхней части в виде вертикальных линий приведены ПИ, рассчитанные согласно формуле:

$$\text{ПИ} = -\varepsilon_{\text{КШ}} + D_K \quad (36)$$

Хорошее согласие рассчитанных по уравнению (36) вертикальных ПИ с использованием величин D_K , приведенных в табл. 3.13, и экспериментальных ПИ иллюстрирует физический смысл энергий КШ, как приближенных потенциалов

Табл. 3.13. Усредненные значения дефектов Купманса D_K (эВ) и вкладов 3d АО хрома N (%) для определенных молекулярных орбиталей бисареновых комплексов хрома. Расчеты методом ТФП в приближении B3LYP/6-31(d).

Характер МО	D_K	N
$3d(z^2)$	1.33 ± 0.08	84.8 ± 0.3
$\pi^* + 3d(x^2-y^2)$	1.98 ± 0.07	37 ± 4
$\pi^* + (xy)$		
π	2.19 ± 0.11	10 ± 2

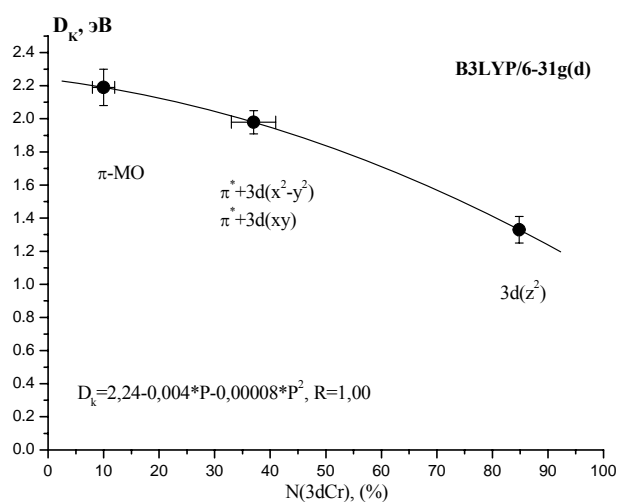


Рис. 3.17. Зависимость усредненного дефекта Купманса D_K бисареновых комплексов I-VIII от степени локализации МО на атоме хрома $N(3dCr)$.

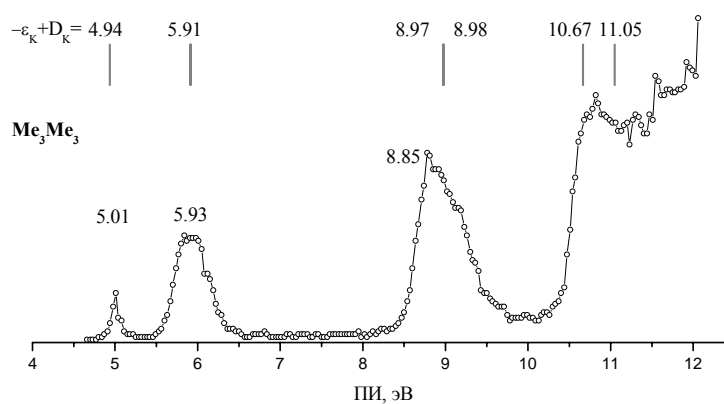


Рис. 3.18. НеI-фотоэлектронный спектр бис-(1-,3-,5-триметилфенил)хрома. Рассчитанные ПИ приведены в верхней части.

ионизации, и демонстрирует работоспособность формулы (36) для оценки энергий ионных состояний π -комплексов хрома.

Таким образом, дефект Купманса для расчетов методом V3LYP зависит от вклада АО металла в валентные МО бисареновых комплексов предсказуемым образом и может служить достаточно надежной калибровочной функцией для оценки потенциалов ионизации производных ББХ с точностью, соизмеримой с экспериментальной точностью.

3.7. Оценка относительных сечений фотоионизации.

Методика определения относительных сечений ФИ комплексов описана в главе 2. Для бисареновых комплексов с учетом числа ионных состояний в каждой полосе отношение усредненных по полосе индивидуальных сечений ФИ можно выразить через отношения площадей ГФ, описывающих ФЭ полосу, следующим образом:

$$\sigma(I) : \sigma(II) : \sigma(III) = s(I) : s(II)/2 : s(III)/4.$$

В таблице 3.14. представлены нормированные площади полос и усредненные по полосе относительные сечения ФИ для исследованных бисареновых комплексов, а рисунок 3.19, на примере HeI-фотоэлектронного спектра комплекса $[(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3]_2\text{Cr}$, поясняет понятие усредненной площади ГФ, соответствующей индивидуальному ФИ переходу.

Как видно из таблицы 3.14 относительные сечения ФИ $\sigma(I)$ практически постоянны в пределах 20%. Если исключить из рассмотрения комплекс $[(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3]_2\text{Cr}$, который структурно сильно отличается от остальных соединений, то среднее значение $\sigma(I)$ станет равным $0,58 \pm 0,07$, а относительная ошибка для усредненного сечения ФИ $\sigma(I)$ уменьшится до 12%. Для второй и третьей полос наблюдается большее постоянство величин $\sigma(II)$ и $\sigma(III)$ с относительной погрешностью 8% и 4%, соответственно. Приведенные данные согласуются с постоянством состава соответствующих МО, обсужденных в предыдущей части 3.4. Кроме того, сами величины $\sigma(I) - \sigma(III)$ коррелируют с величиной вклада 3d АО Cr в соответствующие МО: чем больше вклад 3d АО металла в МО, тем меньше сечение ФИ этой МО.

В случае бисареновых π -комплексов хрома отношение усредненных сечений отдельных ФИ переходов σ_i/σ_j , определяется с использованием модели Гелиуса (см. уравнение (25) в главе 2) следующим образом:

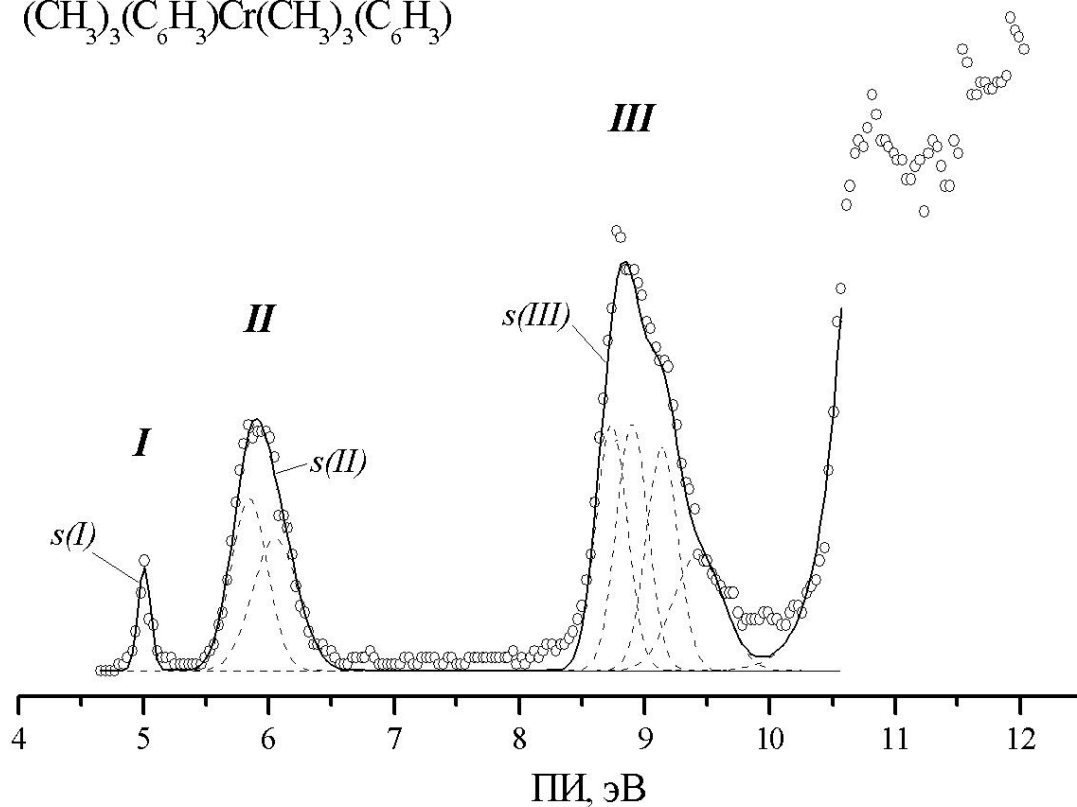


Рис.3.19. HeI-фотоэлектронный спектр комплекса бис-(1-,3-,5-триметилфенил)хрома; $s(I)$, $s(II)/2$ и $s(III)/4$ – площади под ГФ, соответствующие индивидуальным ФИ переходам.

Таблица 3.14. Нормированные площади ФЭ полос и усредненные по полосе относительные сечения отдельных ФИ переходов для бисареновых комплексов.

$(\text{R}_1\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{R}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ (R_1, R_2)	$S(I)$	$S(II)$	$S(III)$	$\sigma(I)$	$\sigma(II)$	$\sigma(III)$
(CH_3, CN)	0.57	2.40	7.03	0.57	1.20	1.76
(OCH_3, CN)	0.58	2.60	6.81	0.58	1.30	1.70
(H, CN)	0.59	2.73	6.68	0.59	1.36	1.67
(Cl, CN)	0.64	2.91	6.45	0.64	1.46	1.61
(F, CN)	0.59	2.81	6.59	0.59	1.41	1.65
(CF_3, CN)	0.65	2.73	6.62	0.65	1.37	1.66
(CN, CN)	0.42	2.33	7.25	0.42	1.17	1.81
(Me_3, Me_3)	0.31	2.82	6.87	0.31	1.41	1.72
Средние значения	0.5 ± 0.1	2.7 ± 0.2	6.8 ± 0.3	0.5 ± 0.1	1.35 ± 0.10	1.70 ± 0.07

$$\sigma_i/\sigma_j = [N_i(K) * \sigma(3dCr) + (1-N_i(K)) * \sigma(2pC)] / [N_j(M) * \sigma(3dCr) + (1-N_j(M)) * \sigma(2pC)], \quad (36)$$

где N_i и N_j – сумма вкладов всех АО металла (в основном 3d для Cr) в молекулярные орбитали i и j , с которыми связаны рассматриваемые ФИ переходы, формирующие ФЭ полосы K и M ; $1-N_i(K)$ и $1-N_j(M)$ – сумма вкладов 2p АО от всех атомов углерода в молекулярные орбитали i и j , $\sigma(3dCr)$ и $\sigma(2pC)$ – сечения ФИ 3d-оболочки атома Cr и 2p-оболочки атома углерода, соответственно. Естественно, что поскольку сечения ФИ комплексов мы сопоставляем с площадями HeI-фотоэлектронных спектров, то и атомные сечения ФИ должны соответствовать энергии фотонов 21.21 эВ.

Выражение (36) можно представить в несколько ином виде:

$$\sigma_i/\sigma_j = \sigma(K)/\sigma(M) = [N_i(K) * R + 1 - N_i(K)] / [N_j(M) * R + 1 - N_j(M)], \quad (37)$$

где $R = \sigma(3dCr) / \sigma(2pC)$ представляет собой отношение атомных сечений ФИ, которое можно рассматривать как определяемый параметр. Таким образом, для того, чтобы определить сечения ФИ для молекулярных систем в относительных единицах, кроме величины R , необходимо знать величины вкладов $N_i(K)$ и $N_j(M)$, которые получают из квантово-химических расчетов (см. табл. 3.5-3.12).

Из (31a) следуют следующие выражения для сечений ФИ производных ББХ:

$$\sigma(I)/\sigma(II) = [N_i(I) * R + 1 - N_i(I)] / [N_j(II) * R + 1 - N_j(II)] \quad (38)$$

$$\sigma(III)/\sigma(II) = [N_i(III) * R + 1 - N_i(III)] / [N_j(II) * R + 1 - N_j(II)] \quad (39)$$

$$\sigma(I)/\sigma(III) = [N_i(I) * R + 1 - N_i(I)] / [N_j(III) * R + 1 - N_j(III)] \quad (40)$$

Итак, каждое из этих 3-х уравнений подходит для решения прямой задачи – определения относительных сечений ФИ, но только в том случае, если известно отношение атомных сечений ФИ $\sigma(3dCr) / \sigma(2pC)$. Заметим, что только два из (38)-(40) являются независимыми. Как было отмечено ранее, для атома хрома нет пока экспериментальных и надежных расчетных данных относительно атомарных сечений ФИ $\sigma(3dCr)$. Поскольку данных для того, чтобы решать прямую задачу, нет, то имеет смысл решить обратную задачу – определить параметр R , используя экспериментально определенные молекулярные сечения ФИ и результаты расчетов методом ТФП. Если окажется, что величины параметра R для бисареновых комплексов хрома и хромтрикарбонильных комплексов совпадут, то это будет свидетельствовать о правомерности применения орбиталей КШ в модели Гелиуса.

Таблица 3.15. Усредненные сечения ФИ (в отн. ед.), вклады АО Cr в соответствующие МО (B3LYP/6-31(d)), отношение атомных сечений ФИ $R = \sigma(3dCr) / \sigma(2pC)$ для 4 бисареновых комплексов

(R ₁ C ₆ H ₅)Cr(R ₂ C ₆ H ₅) (R ₁ ,R ₂)	Относительные сечения ФИ			Вклады АО Cr в МО			R = $\sigma(3dCr) / \sigma(2pC)$		
	$\sigma(I)$	$\sigma(II)$	$\sigma(III)$	$N_i(I)$	$N_i(II)$	$N_i(III)$	R(I-II)	R(II-III)	R(I-III)
(CH ₃ ,CN)	0.57	1.20	1.76	0.845	0.380	0.120	0.195	0.079	0.175
(OCH ₃ ,CN)	0.58	1.30	1.70	0.847	0.375	0.095	0.190	0.218	0.195
(F,CN)	0.59	1.41	1.65	0.850	0.381	0.102	0.165	0.504	0.217
(CF ₃ ,CN)	0.65	1.37	1.66	0.844	0.371	0.101	0.217	0.390	0.246
Усредненные значения R							0.19	0.30	0.21
							±0.02	±0.19	±0.03

Таблица 3.16. Отношение атомных сечений ФИ $R = \sigma(3dCr) / \sigma(2pC)$ для 4 бисареновых комплексов для расчетов на уровне теории B3LYP/6-31(d) и сечение ФИ 3d-оболочки атома хрома.

$\sigma(3dCr) / \sigma(2pC)$	$\sigma(3dCr)$, Мбарн
0.20±0.05	1.9±0.5

При решении обратной задачи критическим фактором является точность определения площадей полос ФЭ спектра, поэтому для того, чтобы минимизировать возможные ошибки, необходимо выбрать спектры с хорошей статистикой, у которых все три полосы изолированы. Таким условиям удовлетворяют ФЭ спектры только 4-х соединений ($\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{R}_1$)Cr($\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CN}$), с заместителями в верхнем кольце $\text{R}_1 = \text{CH}_3, \text{OCH}_3, \text{F}$ и CF_3 . Поэтому при определении параметра R были использованы данные именно для этих соединений.

В таблице 3.15 представлены результаты оценки величины R по формулам (38)–(40) для расчета методом B3LYP/6-31(d). Как видно, полученные величины R достаточно хорошо согласуются между собой. Однако, решение для R(II-III) обладает большой погрешностью и сильно отличается от двух других. Это связано, прежде всего, с близостью величин $\sigma(\text{II})$ и $\sigma(\text{III})$, что приводит к большим отклонениям R(II-III). Кроме того, хорошо видно, что R(I-II) и R(I-III) прекрасно согласуются друг с другом, в отличие от R(II-III). Поскольку только два решения из трех R являются независимыми, то вполне обоснованно можно отбросить решение, обладающее большей погрешностью.

Таблица 3.16 содержит окончательное усредненное значение R, которое можно принять как наиболее вероятное значение. Если использовать в качестве наиболее достоверного значения для $\sigma_{584}(2p\text{C})$ (атомарное сечение ФИ оболочки 2p атома углерода) величину 9,308 Мбарн, полученную из данных работы [1.58], то для $\sigma_{584}(3d\text{Cr})$ (атомарное сечение ФИ оболочки 3d атома хрома) получим значение $1,9 \pm 0,5$ Мбарн. Трудно обсуждать достоверность полученной величины, поскольку экспериментальные данные для атома хрома отсутствуют. Приведенные в табл. 3.16 величины сечений ФИ 3d-оболочки Cr для энергии фотонов 21.2 эВ являются пока единственными данными, основанными, хотя и косвенно, на эксперименте.

Выводы.

На основании результатов, представленных в данной главе, можно сделать следующие выводы:

1. Получены и проанализированы HeI-фотоэлектронные спектры 10 π -комплексов - несимметричных цианпроизводных бисбензолхрома ($\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{R}_1$)Cr($\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CN}$), $\text{R}_1 = \text{CN}, \text{CF}_3, \text{F}, \text{Cl}, \text{H}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3$. Впервые установлены эмпирические закономерности аддитивного влияния заместителей на первые два потенциала ионизации, что позволяет надежно и с высокой точностью предсказывать первые ПИ

π -комплексов бисбензолхрома без привлечения квантово-химических расчетов. Представляется перспективным использование установленных закономерностей для разработки на основе π -комплексов ББХ материалов для фотокатодов ФЭУ открытого типа с регулируемой длинноволновой границей.

2. Предложена простая электростатическая модель, основанная на использовании квантово-химических расчетов методом Хартри-Фока в полуэмпирическом варианте MNDO, предсказывающая аддитивность влияния заместителей на первые потенциалы ионизации π -комплексов бисбензолхрома.

3. Проведены неэмпирические квантово-химические расчеты методами Хартри-Фока и теории функционала плотности на уровне B3LYP в базисе 6-31G(d) основных электронных состояний 8 непредельных и ароматических соединений от этилена до антрацена с полной оптимизацией их геометрии. Показано, что энергии Кона-Шема лучше описывают энергии электронных состояний ионов ароматических молекул в диапазоне потенциалов ионизации 8-26 эВ, чем энергии Хартри-Фока. Выявленная связь между энергиями Кона-Шема и вертикальными потенциалами ионизации свидетельствует о том, что энергии Кона-Шема имеют вполне определенный физический смысл приближенных потенциалов ионизации. Установлено, что для π -МО ароматических соединений величина дефекта Купманса постоянна в диапазоне ПИ 8-13 эВ и равна 2.41 ± 0.25 эВ.

4. Выполнены неэмпирические квантово-химические расчеты методом теории функционала плотности на уровне B3LYP в базисе 6-31G(d) всех указанных выше π -комплексов бисбензолхрома с полной оптимизацией их геометрии. Установлено, что одноэлектронные энергии Кона-Шема правильно описывают последовательность возбужденных ионных состояний в диапазоне энергий 7-12 эВ, а относительные сечения фотоионизации в валентной области хорошо могут быть описаны в рамках модели Гелиуса с использованием одноэлектронных функций Кона-Шема.

5. На основании детального сравнительного анализа большого массива экспериментальных и расчетных данных интерпретированы ФЭ спектры исследованных π -комплексов бисбензолхрома.

6. Выявлено, что на уровне B3LYP/6-31G(d) дефекты Купманса не зависят от энергий Кона-Шема, но возрастают с уменьшением вклада 3d(Cr)-АО в МО Кона-Шема.

Так, для МО с большим вкладом 3d(Cr)-АО (~85 %) дефект Купманса равен 1.33 ± 0.08 эВ, для МО с умеренным вкладом 3d(Cr)-АО (~ 40%) дефект Купманса равен 1.98 ± 0.07 эВ, для МО с небольшим вкладом 3d(Cr)-АО (~ 10%) дефект Купманса равен 2.19 ± 0.11 эВ. Зависимость дефекта Купманса от вклада 3d(Cr)-АО хорошо описывается квадратичной функцией.

7. Сформулировано предположение о возможности определения вертикальных ПИ в соответствии с уравнением:

$$\text{ПИ}_i = -\varepsilon_i + D_K,$$

в котором ε_i – одноэлектронные энергии Кона-Шема, а D_K - дефект Купманса, играющий роль известной энергетической поправки. Показана работоспособность предложенного подхода.

Глава 4.

Хромтрикарбонильные π -комплексы.

В настоящей главе представлены результаты исследования электронного строения ареновых хромтрикарбонильных π -комплексов методами молекулярной фотоэлектронной спектроскопии и методом теории функционала плотности на уровне B3LYP/6-31G(d) и B3LYP/LACVP. Результаты исследований, представленные в данной части работы, опубликованы в [4.1 - 4.10].

4.1 Геометрия ареновых хромтрикарбонильных π -комплексов.

Все исследованные комплексы можно условно разделить на комплексы с моноциклическими и полициклическими лигандами. Среди первой группы можно выделить комплексы с монозамещенными и полизамещенными бензолами. А среди комплексов с монозамещенными бензолами особой группой выделяются галогенпроизводные бензолхромтрикарбонила (БХТК). Именно по такому структурному признаку организован материал в этом и последующих параграфах.

В первую группу входят 14 монозамещенных бензолхромтрикарбониллов со структурной формулой $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{R})\text{-Cr}(\text{CO})_3$, где η^6 обозначает эквивалентность 6 связей Cr-C, а R=H; F; Cl; Br; J; C₂H₅; C₂H₄Cl; C₂H₄Br; (CH₂)₃Br; CH₂-OH; CH=CH₂; OCH₃; NH₂; N(CH₃)₂; 4 дизамещенных БХТК - $(\eta^6\text{-1,2-(CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_4)\text{-Cr}(\text{CO})_3$, $(\eta^6\text{-1,3-(CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_4)\text{-Cr}(\text{CO})_3$, $(\eta^6\text{-1,4-(CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_4)\text{-Cr}(\text{CO})_3$; $(\eta^6\text{-1-OCH}_3, 3\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)\text{-Cr}(\text{CO})_3$ и тетразамещенный БХТК со структурной формулой $(\eta^6\text{-1,3,5-CH}_3, 4\text{-(CH}_2)_3\text{Br-C}_6\text{H}_2)\text{-Cr}(\text{CO})_3$.

Во вторую группу входят 9 хромтрикарбонильных (ХТК) π -комплексов с полициклическими лигандами: индан-ХТК - $(\eta^6\text{-C}_9\text{H}_{10})\text{Cr}(\text{CO})_3$, тетрагидронафталин-ХТК - $(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{12})\text{Cr}(\text{CO})_3$, инден-ХТК - $(\eta^6\text{-C}_9\text{H}_8)\text{Cr}(\text{CO})_3$, дигидронафталин-ХТК - $(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{10})\text{Cr}(\text{CO})_3$, нафталин-ХТК - $(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{Cr}(\text{CO})_3$, 1-бромнафталин-ХТК - $(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{Br})\text{Cr}(\text{CO})_3$, 2-бромнафталин-ХТК - $(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{Br})\text{Cr}(\text{CO})_3$, флуорен-ХТК - $(\eta^6\text{-C}_{13}\text{H}_{10})\text{Cr}(\text{CO})_3$ и 2-бромфлуорен-ХТК $(\eta^6\text{-C}_{13}\text{H}_9\text{Br})\text{Cr}(\text{CO})_3$.

Согласно данным газовой электронографии [4.11], рентгеноструктурным данным [4.12-4.13] и данным микроволновой спектроскопии [4.14] молекула бензолхромтрикарбонила относится к точечной группе симметрии C_{3v}. Геометрическая структура и структурные данные представлены на рис. 4.1, из

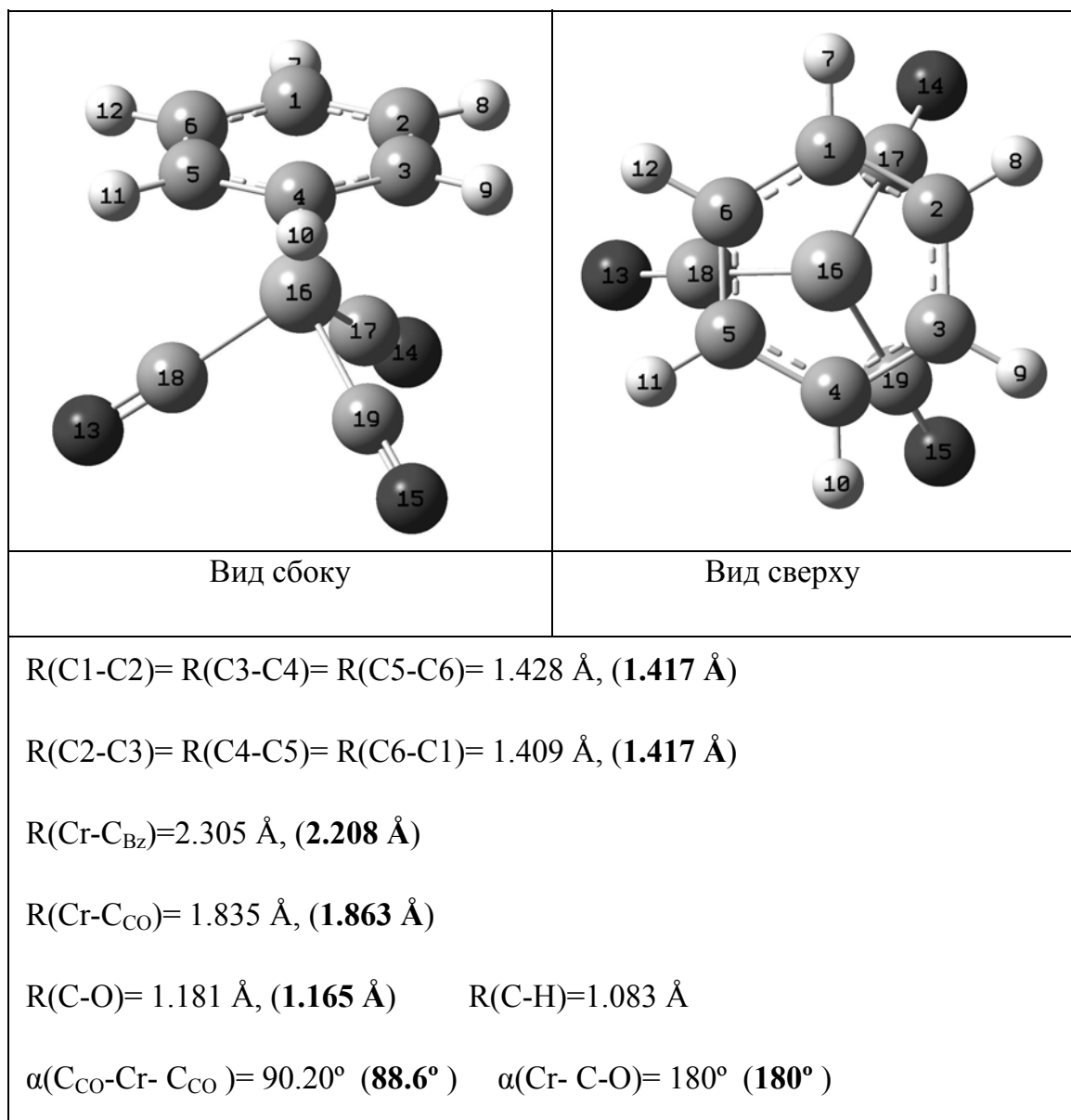


Рис.4.1. Геометрия бензолхромтрикарбонила ($\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$)Cr(CO)₃ согласно расчетам ТФП в приближении B3LYP/6-31G(d). В скобках выделенным шрифтом приведены данные газовой электронографии [4.11].

которого видно хорошее согласие рассчитанных характеристик с полученными экспериментально. Согласно выполненным ТФП расчетам длины С-С-связей в координированном на ХТК-группе бензоле альтернируют, причем альтернация определяется ориентацией ХТК-группы: С-С-связи с увеличенной длиной ориентированы по направлению Cr-C_{CO}-связи. Отметим, что хотя разрешение метода газовой электронографии достаточно для наблюдения альтернации длин С-С-связей, тем не менее, она не наблюдается при комнатной температуре, возможно, из-за быстрого вращения ХТК-группы вокруг оси третьего порядка. Рентгеноструктурные данные для ХТК-комплексов с полициклическими лигандами скудны, известна одна работа по структуре ХТК-комплексов с нафталином [4.15].

Ниже приведены избранные структурные данные для нафталин-ХТК, рассчитанные в приближении B3LYP/6-31G(d), а в скобках для сравнения даны экспериментальные длины связей в Å, определенные методом рентгеновской кристаллографии [4.15]: R(Cr-C_{CO})=1.836, 1.854 (1.815, 1.830), R(Cr-C₁)=2.231 (2.186, 2.214), R(Cr-C₂)=2.228 (2.191, 2.213), R(Cr-C_{4a})=2.361 (2.306, 2.337), R(C₂-C₃)=1.424 (1.375), R(C₃-C₄)=1.400 (1.389, 1.383), R(C₄-C_{4a})=1.441 (1.447, 1.404), R(C_{4a}-C_{8a})=1.437 (1.439).

Как видно из сравнения этих данных, расчеты методом ТФП достоверно воспроизводят экспериментальную геометрию ХТК-комплексов. На рис.4.2 представлены оптимизированные геометрии основных ареновых ХТК-комплексов согласно ТФП расчетам в приближении B3LYP/6-31G(d). Более детально геометрическая структура ареновых ХТК-комплексов обсуждается ниже в соответствующих параграфах.

Моно- и полизамещенные бензолхромтрикарбонильные π-комплексы были синтезированы в Институте элементоорганических соединений им. ак. А.Н.Несмеянова АН СССР в лаборатории проф. Н.А.Устынюка, а хромтрикарбонильные π-комплексы с полициклическими лигандами - на химическом факультете Московского государственного университета в лаборатории проф. Ю.А.Устынюка. Аналитическая чистота соединений контролировалась методами ЯМР, ИКС, масс-спектрометрии.

4.2. Электронная структура бензолхромтрикарбонила .

На рис. 4.3 представлен NeI фотоэлектронный спектр БХТК, полученный в нашей лаборатории. NeI фотоэлектронный спектр приводится, в частности, для

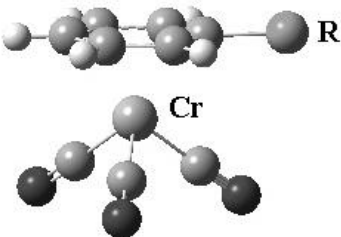
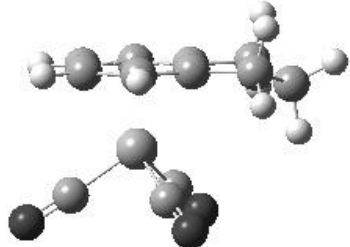
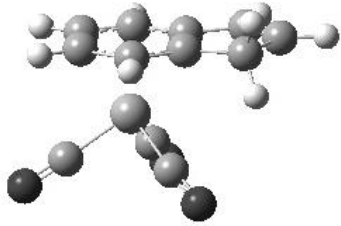
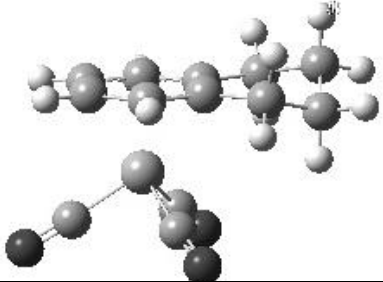
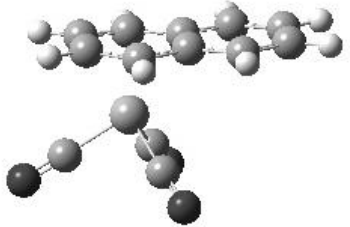
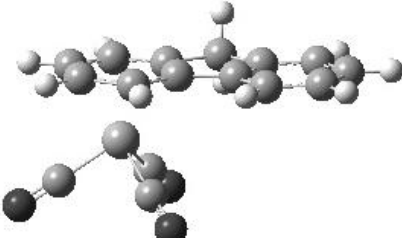
<p>Монозамещенный бензол-ХТК</p> <p>$(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{R})\text{Cr}(\text{CO})_3$</p>	
<p>Индан-ХТК</p> <p>$(\eta^6\text{-C}_9\text{H}_{10})\text{Cr}(\text{CO})_3$</p>	
<p>Инден-ХТК</p> <p>$(\eta^6\text{-C}_9\text{H}_8)\text{Cr}(\text{CO})_3$</p>	
<p>Тетрагидронафталин-ХТК</p> <p>$(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{10})\text{Cr}(\text{CO})_3$</p>	
<p>Нафталин-ХТК</p> <p>$(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{Cr}(\text{CO})_3$</p>	
<p>Флуорен-ХТК</p> <p>$(\eta^6\text{-C}_{13}\text{H}_{10})\text{Cr}(\text{CO})_3$</p>	

Рис.4.2. Геометрия ареновых хромтрикарбонильных комплексов согласно ТФП расчетам в приближении B3LYP/6-31G(d).

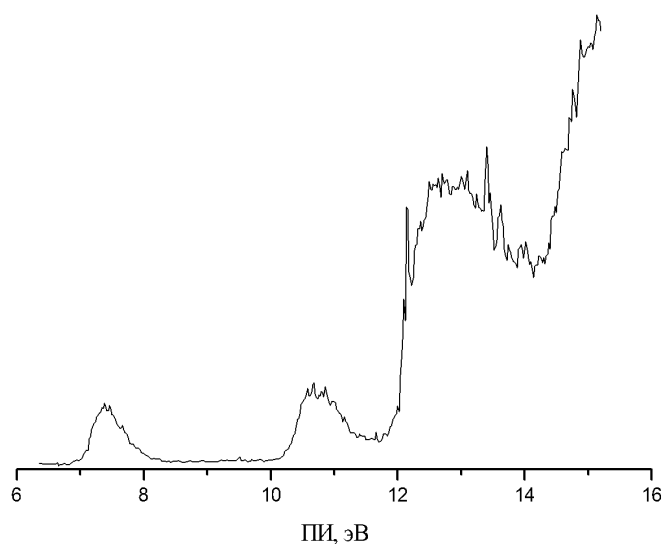


Рис 4.3. NeI фотоэлектронный спектр бензолхромтрикарбонила.

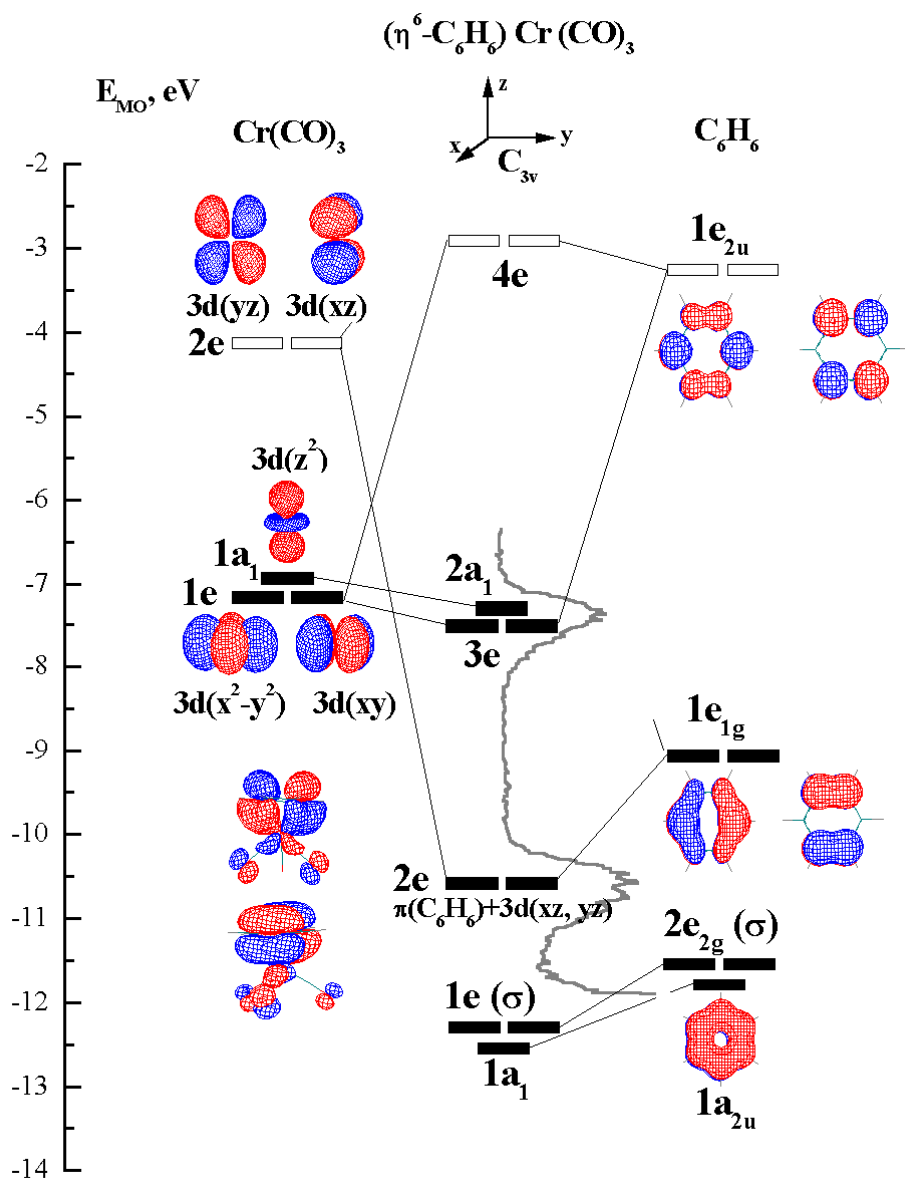


Рис 4.4. Энергетическая диаграмма бензолхромтрикарбонила.

иллюстрации влияния процессов автоионизации на вид ФЭ спектра сложного π -комплекса. По сравнению с HeI спектром полоса с ПИ 12.2 - 13.7 эВ в HeI спектре имеет значительно более высокую интенсивность, что свидетельствует о предпочтительном заселении возбужденных электронных состояний иона БХТК при распаде автоионизационных состояний. Интересно отметить, что совершенно аналогичная картина наблюдается при фотоионизации молекул бензола фотонами с энергией в области 16–17 эВ [1.25].

Порядок последовательности ионных состояний БХТК в диапазоне потенциалов ионизации от порога до 12 эВ подробно обсужден в параграфе 1.5.2. На рис 4.4 представлена энергетическая диаграмма, иллюстрирующая формирование молекулярной электронной структуры БХТК из двух фрагментов – ХТК-группы и молекулы бензола.

В левой части диаграммы представлены НСМО и ВЗМО фрагмента $\text{Cr}(\text{CO})_3$ (группа симметрии C_{3v}). Пять 3d АО Cr образуют две группы уровней. В одну группу входят заполненные орбитали типа 1e МО с доминирующим (50-60 %) вкладом $3d_{x^2-y^2}$ и $3d_{xy}$ АО Cr и невырожденная полностью симметричная $1a_1$ МО с доминирующим (до 80 %) вкладом $3d_{z^2}$ АО Cr. Вторую группу формирует вакантная вырожденная 2e МО с доминирующим вкладом $3d_{xz}$ и $3d_{yz}$ АО Cr. Следует отметить, что согласно квантово-химическим расчетам в различных приближениях [1.126, 1.147, 4.16] заряд на атоме Cr положительный вследствие сильного акцепторного эффекта карбонильных групп и переноса значительной части электронной плотности с атомов углерода на терминальные атомы кислорода.

Справа представлены π -молекулярные орбитали бензола. Закрашенные уровни означают полностью заполненные уровни, незакрашенные уровни – свободные уровни. При сближении молекулы бензола и $\text{Cr}(\text{CO})_3$ группы их уровни начинают взаимодействовать, и происходит образование новых МО. Доминирующим взаимодействием, определяющим образование химической связи в БХТК, является взаимодействие заполненной $1e_{1g}$ -МО бензола и вакантной 2e МО- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ группы. В результате ВЗМО бензола понижает свою энергию на 1.4 эВ. Сопутствующим результатом является перенос электронной плотности с заполненных $1e_{1g}$ -МО бензола на вакантные 2e МО $\text{Cr}(\text{CO})_3$ группы. Тем самым, π -связь в бензольном кольце ослабляется, что проявляется в увеличении длин C-C-связей, их альтернации и частичном нарушении ароматичности.

Стабилизация заполненных $1e$ - и $1a_1$ - орбиталей $\text{Cr}(\text{CO})_3$ группы под влиянием взаимодействия с вакантной e_{2u} - МО бензола не так значительна, поскольку их ориентация относительно π -НСМО бензола не способствует сильному орбитальному перекрыванию, и, поэтому первая ФЭ полоса фактически формируется в основном при ионизации $3d$ -Cr МО $\text{Cr}(\text{CO})_3$ группы. Как и в случае бисареновых комплексов при образовании химической связи реализуется механизм прямой и обратной подачи электронов.

Более глубоко лежащие $1a_{2u}$ π -МО и $2e_{2g}$ σ -орбитали бензола испытывают стабилизацию только вследствие сильного индуктивного эффекта поля со стороны $\text{Cr}(\text{CO})_3$ группы.

В центральной части рис. 4.4 приведен экспериментальный ФЭ спектр БХТК. Из приведенной энергетической диаграммы становится понятной интерпретация ФЭ спектра. Первая полоса соответствует образованию ионов БХТК в основном и возбужденном электронном состоянии X^2A_{1g} и A^2E , а вторая полоса связана с образованием ионов БХТК в возбужденном электронном вырожденном состоянии V^2E , связанном с удалением электронов из π -МО бензола. Остальные полосы с ПИ ≥ 12 эВ соответствуют ионизации нескольких МО, в основном σ -типа. Поскольку колебательная структура в полосах ФЭ спектра БХТК не разрешена, то основным методом анализа при интерпретации производных БХТК будет детальный анализ характеристик полос, в основном площадей, сравнительный анализ спектров в рядах с различными заместителями, а также результаты квантово-химических расчетов.

4.3. Фотоэлектронные спектры ареновых хромтрикарбонильных комплексов.

Фотоэлектронные спектры ареновых хромтрикарбонильных комплексов представлены на рис. 4.5-4.7, а вертикальные ПИ собраны в таблицах 4.1-4.3. Как видно из сравнения приведенных на рис. 4.5-4.7 ФЭ спектров ареновых ХТК-комплексов, они довольно существенно отличаются друг от друга в зависимости от типа заместителей в бензольном кольце, в отличие от ФЭ спектров бисареновых комплексов, которые мало отличались при введении заместителей в бензольное кольцо. Вместе с тем для всех ФЭ спектров хромтрикарбонильных π -комплексов характерна отдельно стоящая первая полоса с ПИ в области 7.0 – 7.5 эВ и шириной на половине высоты пика ~ 0.6 – 0.7 эВ. Положение и ширина этой полосы слабо зависят от типа лиганда, а небольшие сдвиги первой ФЭ полосы отражают общую тенденцию

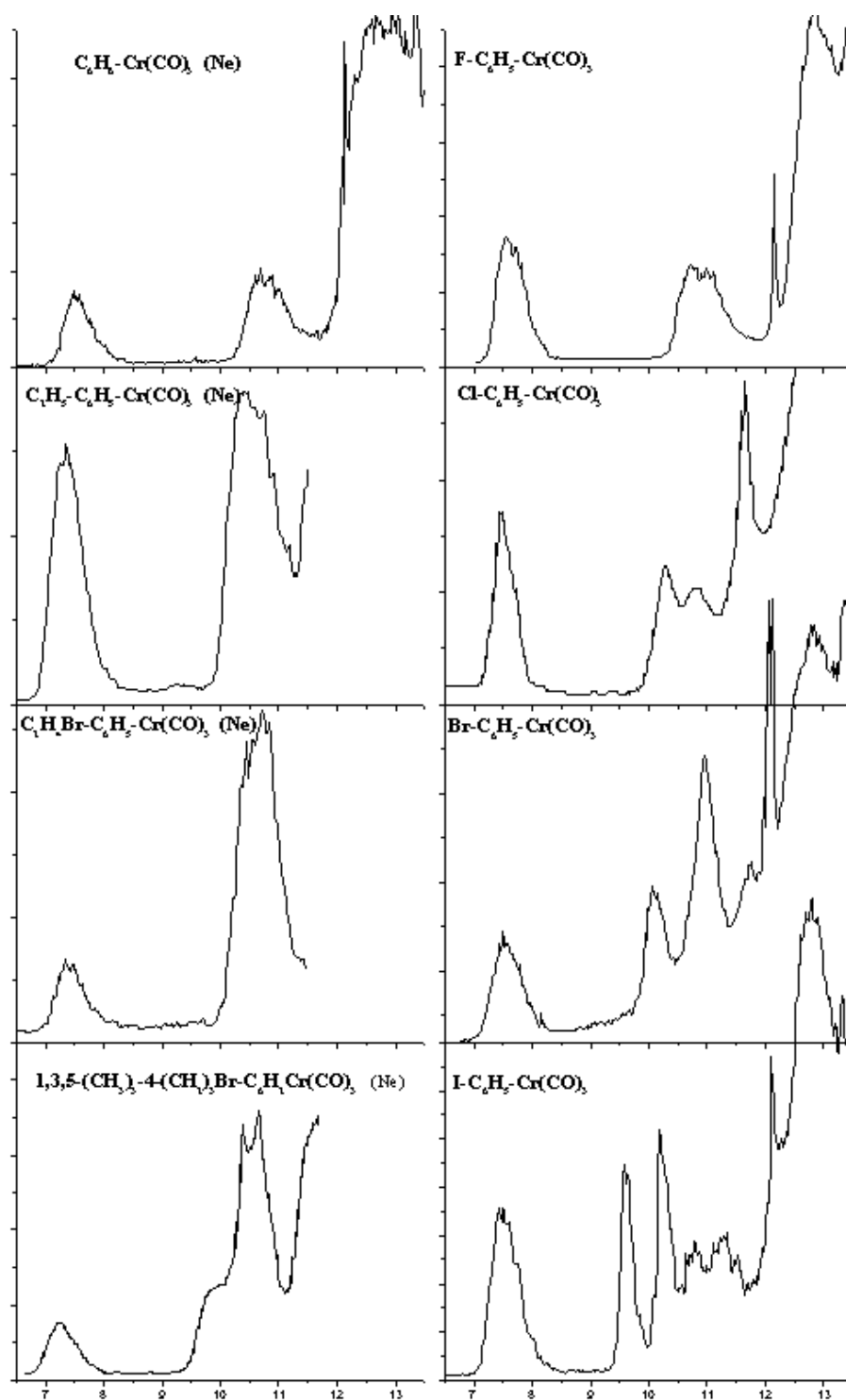


Рис 4.5. HeI- и NeI-фотоэлектронные спектры производных бензолхромтрикарбонила $(C_6H_5R_1)Cr(CO)_3$, $R_1 = -F, -Cl, -Br, -I$ (правая колонка); $(C_6H_5R_1)Cr(CO)_3$, $R_1 = -H, -C_2H_5, -C_2H_4Br$; $(1,3,5-(CH_3)_3, 4-(CH_2)_3Br-C_6H_2)Cr(CO)_3$, (левая колонка).

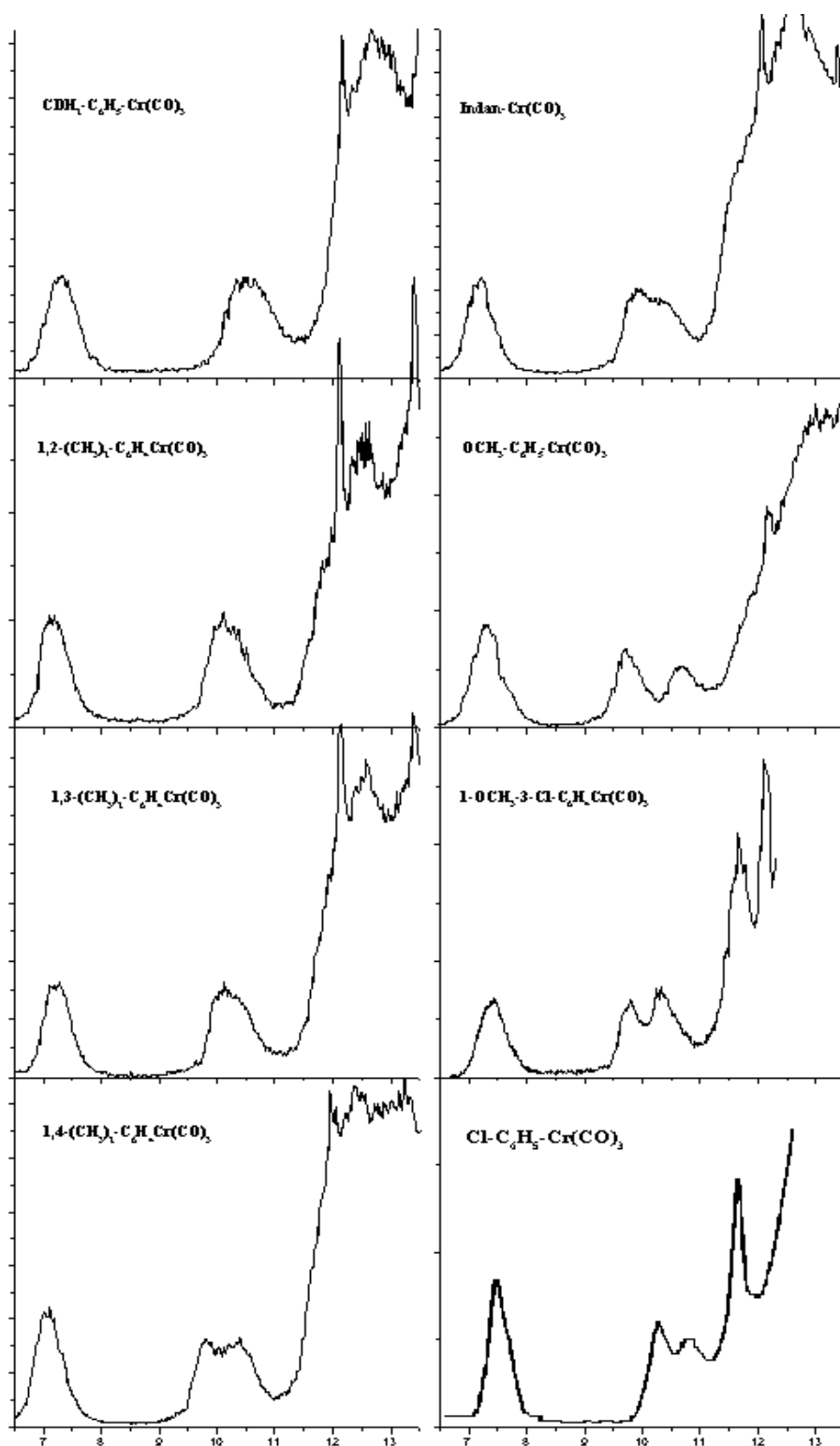


Рис 4.6. HeI – фотоэлектронные спектры производных бензолхромтрикарбонила $(\text{C}_6\text{H}_5\text{R}_1\text{R}_2)\text{Cr(CO)}_3$, $\text{R}_1=\text{H}$, $\text{R}_2=-\text{CDH}_2$; 1 $\text{R}_1=-\text{CH}_3$, 2 $\text{R}_2=-\text{CH}_3$, 3 $\text{R}_2=-\text{CH}_3$, 4 $\text{R}_2=-\text{CH}_3$; (левая колонка); индан, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{R}_1\text{R}_2)\text{Cr(CO)}_3$, 1 $\text{R}_1=-\text{OCH}_3$, $\text{R}_2=-\text{H}$, 3 $\text{R}_2=-\text{Cl}$; $\text{R}_1=\text{H}$, $\text{R}_2=-\text{Cl}$ (правая колонка).

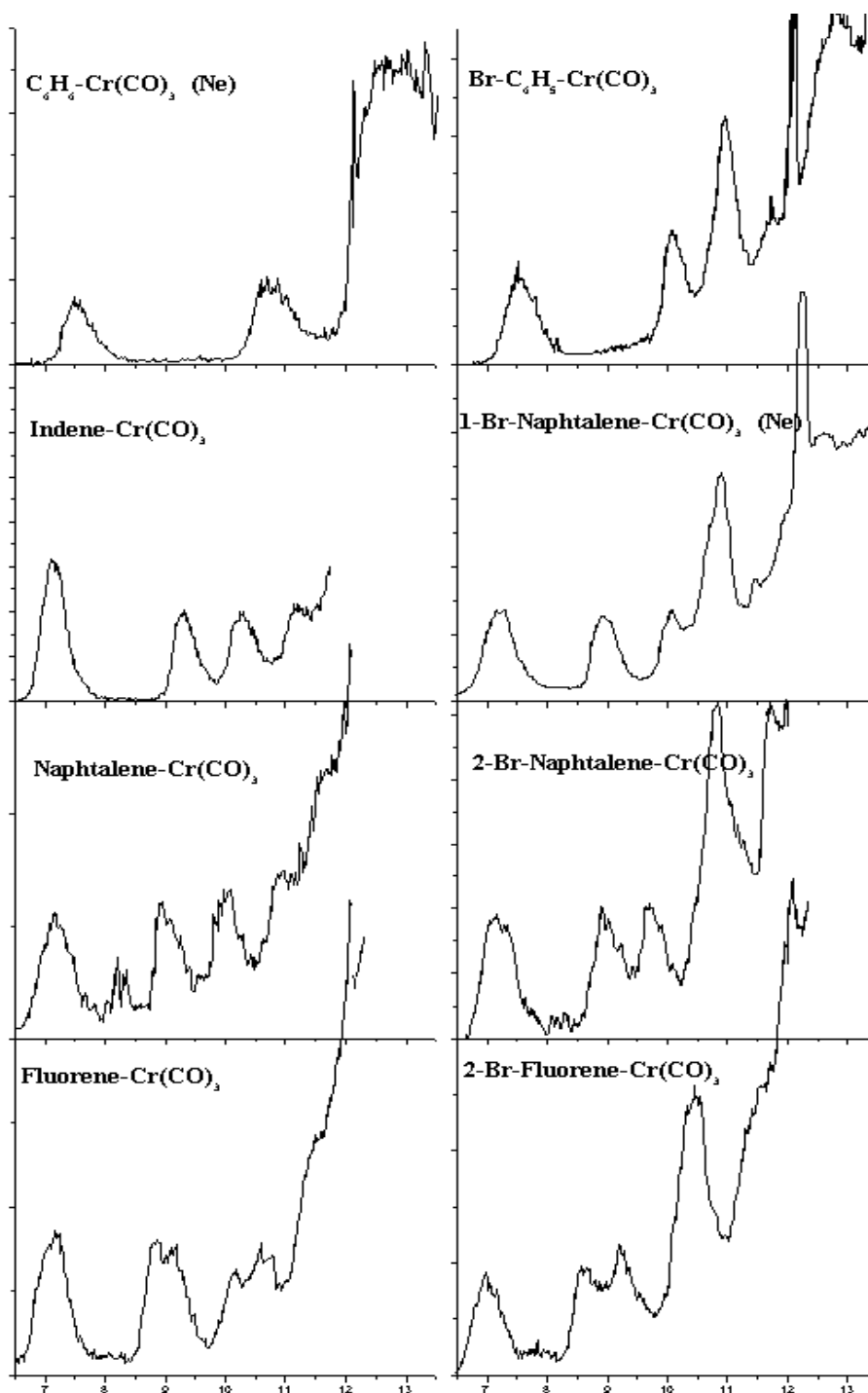


Рис.4.7. NeI- и NeI-фотоэлектронные спектры полициклических ареновых хромтрикарбонильных комплексов $(\eta^6\text{-Arene})\text{Cr}(\text{CO})_3$, Arene= бензол, инден, нафталин, флуорен, (левая колонка); индан, бромбензол, 1-бром-нафталин, 2-бром-нафталин, 2-бром-флуорен (правая колонка).

Таблица 4.1 Потенциалы ионизации 12 монозамещенных (η^6 -C₆H₅R)Cr(CO)₃-производных бензолхромтиракбонила (эВ).

(η^6 -L)Cr(CO) ₃	3d(Cr)	π [b ₁ (C ₆ H ₅)- p(R)]	π [a ₂ (C ₆ H ₅)]	np(R)	σ (C ₆ H ₅)
L					
C ₆ H ₆	7.39	10.65	10.65	-	12.27
C ₆ H ₅ F	7.59	10.71	11.00	14.49	12.85
C ₆ H ₅ Cl	7.53	10.27	10.81	11.68	12.68
C ₆ H ₅ Br	7.49	10.08	10.84	11.00	11.79
C ₆ H ₅ I	7.45	10.78	11.30	9.53 - 10.21	12.13
C ₆ H ₅ -COOMe	7.42	10.63	10.91	10.49	12.34
C ₆ H ₅ -HC=CH ₂	7.42	10.69	11.43	9.70	12.62
C ₆ H ₅ NH ₂	7.40	10.60	10.82	9.47	12.14
C ₆ H ₅ CDH ₂	7.39	10.45	10.63		12.34
C ₆ H ₅ CH ₂ OH	7.37	10.53	11.02	10.70	12.15
C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	7.34	10.34	10.58		12.17
C ₆ H ₅ OCH ₃	7.32	9.85	10.65	9.69	11.88
C ₆ H ₅ N(CH ₃) ₂	7.00	10.37	10.95	8.45	12.07

Точность определения ПИ₁ - $\pm 0,04$ эВ, ПИ₂ - $\pm 0,05$ эВ, ПИ₃₋₅₄ - $\pm 0,10$ эВ

Таблица 4.2 Потенциалы ионизации полизамещенных (η^6 -C₆H₄R₁R₂)Cr(CO)₃ и (η^6 -1,3,5-CH₃, 4-(CH₂)₃Br-C₆H₂)Cr(CO)₃ производных бензолхромтиракбонила (эВ).

(η^6 -L)Cr(CO) ₃	3d(Cr)	π [b ₁ (C ₆ H ₅)-	π [a ₂ (C ₆ H ₅)]	np(R)	σ (C ₆ H ₅)
L					
1,2-CH ₃ -C ₆ H ₄	7.18	10.10	10.38		11.80-13
1,3-CH ₃ -C ₆ H ₄	7.17	9.97	10.31		11.70-13
1,4-CH ₃ -C ₆ H ₄	7.09	9.81	10.39		11.70-13
1-OCH ₃ -3-Cl--C ₆ H ₄	7.44	9.79	10.25	11.64	11.50
1,3,5-CH ₃ -4-(CH ₂) ₃ Br-C ₆ H ₂	7.23	9.83	10.5	10.19 - 10.68	11.62

Точность определения ПИ₁ - $\pm 0,04$ эВ, ПИ₂ - $\pm 0,05$ эВ, ПИ₃₋₅₄ - $\pm 0,10$ эВ

Таблица 4.3 Потенциалы ионизации 7 полициклических ареновых трикарбонильных комплексов (η^6 -Arene)Cr(CO)₃ (эВ).

(η^6 -Arene)Cr(CO) ₃	ПИ ₁	ПИ ₂	ПИ ₃	ПИ ₄	ПИ ₅	
Arene	3d(Cr)	π_3	π_2	π_1	np(R)	σ
Индан C ₉ H ₁₀	7.31	9.95	10.50		-	12-13
Инден C ₉ H ₈	7.10	9.25	10.30	11.20	-	11,5-13
Нафталин C ₁₀ H ₈	7.12	8.98	9.98	10.84	-	11.5-13
1-бромнафталин 1-Br-C ₁₀ H ₇	7.24	8.92	10.05	10.65	10.65- 10.91	11.5-13
2-бромнафталин 2-Br-C ₁₀ H ₇	7.14	8.90	9.89	10.9	10.82	11.5-13
Флуорен - C ₁₃ H ₁₀	7.25	8.88	9.30	10.30 10.72	-	11-13
2-бромфлуорен 2-Br-C ₁₃ H ₉	6.97	8.59	9.21	10.5	10.48	11-13

Точность определения ПИ₁ - $\pm 0,04$ эВ, ПИ₂ - $\pm 0,05$ эВ, ПИ₃₋₅ - $\pm 0,10$ эВ

Таблица 4.4. Вертикальные ПИ₂ ХТК комплексов (η^6 -C₆H₅R)Cr(CO)₃ и ПИ₁ соответствующих метилпроизводных CH₃R (эВ).

R	Cl	Br	I	COOMe	HC=CH 2	NH ₂	CH ₂ OH	N(CH ₃) 2
ПИ ₂ (R)	11.68	10.92	9.53 10.21	10.49	9.70	9.47	10.70	8.45
CH ₃ R [4.29]	11.32	10.70	9.54 10.16	10.48	10.01	9.64	10.64	8.44

понижения величин ПИ с увеличением донорных свойств заместителя в бензольном кольце, их числа или присутствия второго цикла. Анализ показал, что простые электростатические модели не применимы для исследования электронных состояний ионов ХТК комплексов из-за сильного влияния полярных групп СО.

Вторая полоса всех моно- и дизамещенных комплексов, за исключением заместителей, содержащих атомы галогенов Cl, Br и J, лежит в области 9.5-11.5 эВ и напоминает ФЭ спектры соответствующих производных бензола. Поэтому даже на основании такого сравнительного анализа можно предположить, что вторая ФЭ полоса комплексов с монозамещенными бензолами связана с удалением электронов из верхней π -МО бензольного кольца. В некоторых случаях даже наблюдается расщепление второй полосы на две, если заместитель сильно сопряжен с π -системой фенильного кольца. Дополнительные узкие и интенсивные полосы в ФЭ спектрах галогенсодержащих комплексах однозначно можно отнести к ионизации неподеленных электронных пар атомов галогенов, не участвующих в сопряжении с π -системой бензольного кольца.

Необходимо отметить, что координация производных бензола на группе $\text{Cr}(\text{CO})_3$ приводит к значительному (на 1-2 эВ) повышению ПИ молекулярных орбиталей бензольного лиганда. Напомним, что в случае БХТК величина стабилизации π -полосы координированного бензола составляет 1.41 эВ.

Ключом к пониманию электронной структуры координированных лигандов послужил ФЭ спектр комплекса $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{J})\text{Cr}(\text{CO})_3$, который в области ПИ 10-12 эВ совершенно не похож на ФЭ спектр свободного йодбензола. Как видно из рис. 4.8 перед двумя широкими малоинтенсивными полосами при 10.78 и 11.30 эВ, отвечающим ПИ π -системы координированного лиганда, расположены две интенсивные и относительно узкие (0.3 эВ на полувысоте) полосы с ПИ 9.53 и 10.21 эВ, которые практически совпадают с ПИ йодистого метила CH_3J (9.54 и 10.16 эВ [4.17]). Более того, наличие двух полос с равной интенсивностью и с расщеплением 0.50- 0.65 эВ характерно для первых полос ФЭ спектров йодалканов [4.18 -4.21] и связано со спин-орбитальным расщеплением основного ионного состояния на две компоненты $x^2E_{3/2}$ и $x^2E_{1/2}$.

Такое спин-орбитальное расщепление в ионах йодалканов, обладающих низкой симметрией C_s , обусловлено локальной $C_{\infty v}$ -симметрией атома йода вследствие слабого взаимодействия внешней $(5p)^4$ оболочки атома J с псевдо- π -МО алкильного радикала. В йодалканах и йодбензоле спин-орбитальное расщепление отсутствует

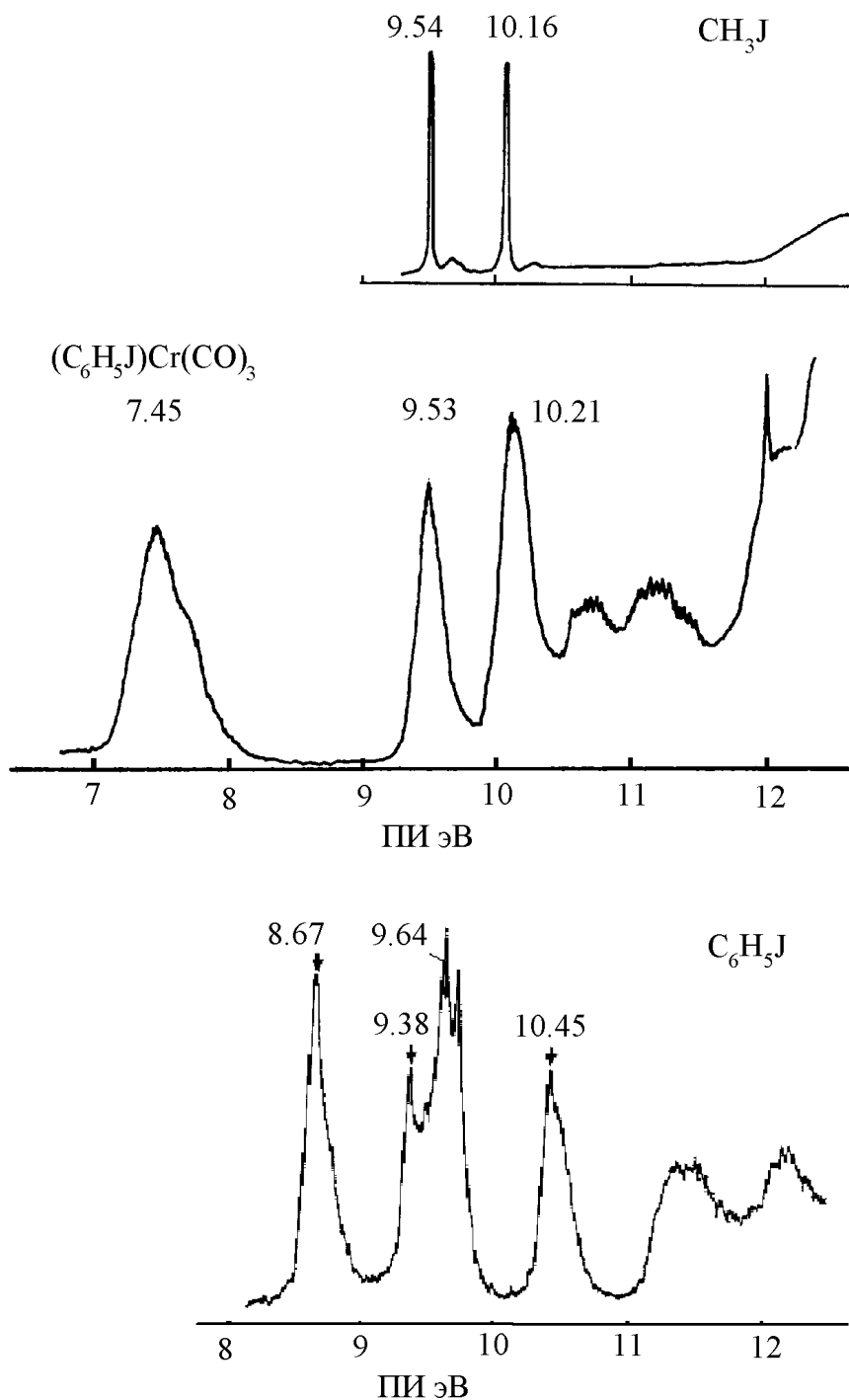


Рис. 4.8 NeI-фотоэлектронные спектры йодистого метила [4.23] , хромтрикарбонильного комплекса йодбензола и йодбензола [1.31].

из-за значительного взаимодействия одной из двух электронных пар атома I с π -системой [4.22]. Отсюда следует, что наличие спин-орбитального расщепления,

характерного для слабо-взаимодействующего атома йода, в ФЭ спектре комплекса $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{J})\text{Cr}(\text{CO})_3$ свидетельствует о значительном ослаблении сопряжения между атомом йода и π -системой бензола при координации на $\text{Cr}(\text{CO})_3$ группе. Более того, можно предположить, что координированный бензол формально выступает по отношению к атому йода как метильный радикал. Для иллюстрации в табл. 4.4 приведены первые ПИ соответствующих метильных соединений CH_3R . Легко убедиться, что ПИ электронов неподеленных пар заместителя в хромтрикарбонильных комплексах и соответствующих метильных производных CH_3R в пределах среднеквадратичного отклонения ± 0.2 эВ совпадают. На рис. 4.9 представлена корреляция между $\text{ПИ}_2(\text{R})$ комплексов и первым ПИ метильных производных CH_3R . Оказалось, что они линейно коррелируют в соответствии с уравнением $\text{ПИ}_2 [\text{RC}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3] = -1.15 + 1.11 * \text{ПИ}_1(\text{RCH}_3)$ ($r=0.984$). Более детально структура ионных состояний ХТК комплексов галогенпроизводных бензола будет рассмотрена в следующем параграфе 4.4 с привлечением расчетных данных методом ТФП.

Для ФЭ спектров комплексов с полициклическими ареновыми лигандами характерно появление в области 8.5-11.5 эВ дополнительных спектральных полос свидетельствующих об их принадлежности к возбужденным ионным состояниям полициклического лиганда.

Завершая обзор основных закономерностей изменения ФЭ спектров ХТК комплексов, следует подчеркнуть, что все выводы в этом параграфе основаны только на анализе экспериментальных данных. Если сравнивать ХТК комплексы с высокосимметричными бисареновыми комплексами, то следует сделать вывод о том, что понижение симметрии до C_{3v} сняло симметрийные запреты на ряд взаимодействий в БХТК и его производных. А это всегда ухудшает возможности интерпретации экспериментальных спектров и усложняет анализ расчетных данных. Поэтому основное внимание было уделено системам с характерными и простыми заместителями. Оказалось, что для исследования электронных состояний ионов БХТК комплексов, как и в случае ферроценов, простые электростатические модели не применимы, поэтому возникла необходимость в квантово-химических расчетах высокого уровня. В следующих параграфах этой главы основное внимание будет сфокусировано на выявлении природы ионных состояний с помощью методов теории функционала плотности и с использованием надежных физических моделей.

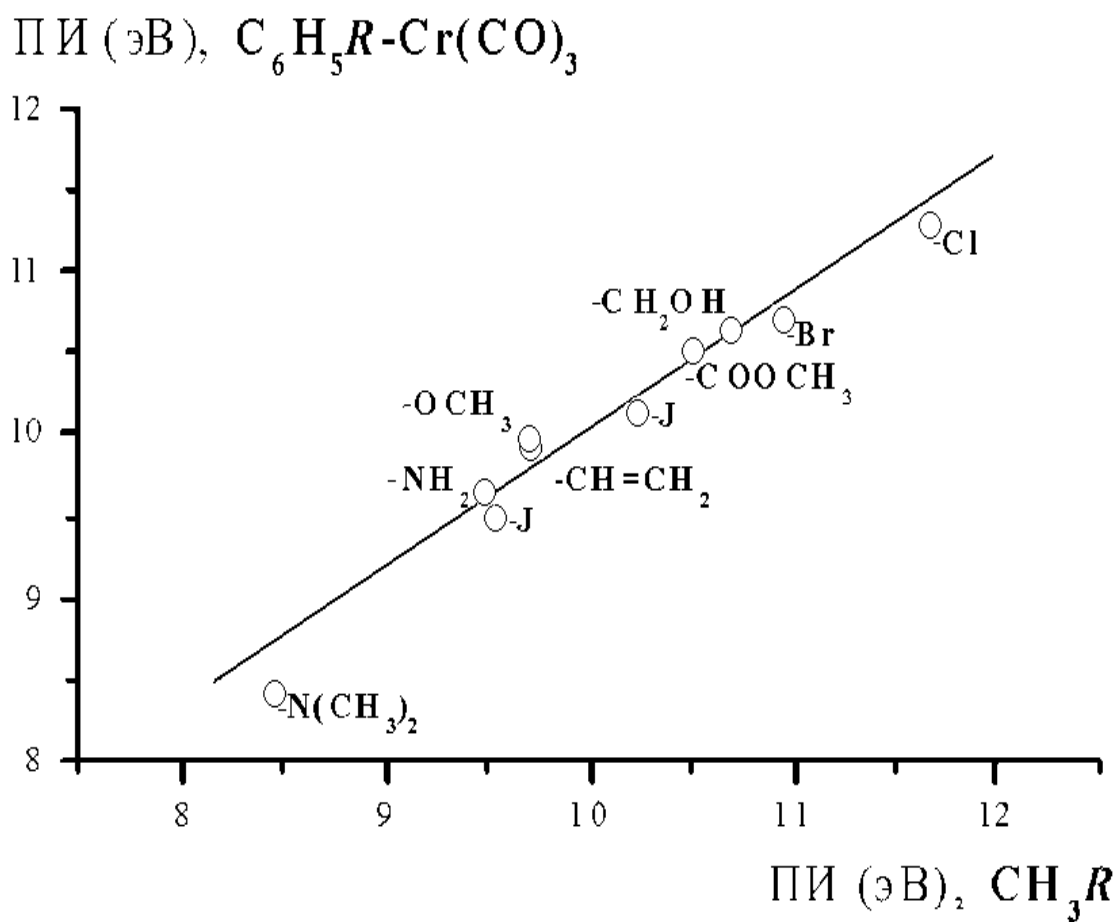


Рис. 4.9. Корреляция между PI_2 ареновых комплексов и PI_1 метильных соединений CH_3R

4.4. Хромтрикарбонильные комплексы с галогенбензолами.

4.4.1. Расчеты методом теории функционала плотности, интерпретация фотоэлектронных спектров.

Ключевыми для понимания природы ионных состояний в комплексах являются ФЭ спектры моногалогенпроизводных бензолов. С целью получения надежной интерпретации ФЭ спектров были проведены расчеты производных БХТК методом теории функционала плотности в приближении B3LYP в базисах LANL2DZ (для фтор-, хлор-, бром- и иод-производных) и 6-31G(d) (для фтор- и хлор-производных) с полной оптимизацией геометрии.

В таблицах 4.5-4.9 собраны все важнейшие экспериментальные и расчетные данные относительно основных и возбужденных ионных состояний хромтрикарбонильных комплексов с моногалогензамещенными бензолами. В них помимо потенциалов ионизации представлены энергии МО, дефекты Купманса, тип симметрии, состав и характер МО производных БХТК согласно расчетам методом ТФП. Результаты расчетов приводятся только для базиса LANL2DZ, поскольку полный базис 6-31G(d) для атомов Br и J к настоящему времени не разработан. Напомним, что для легких элементов LANL2DZ базис тождественен базису 6-31G(d), а для тяжелых элементов и переходных металлов, в том числе и для Br, J и Cr, используются эффективные потенциалы остова (базис Hay-Wadt). На рис. 4.10 приведены молекулярные орбитали незамещенного БХТК и неприводимые представления, к которым они относятся. На рисунках 4.11– 4.14 приведены HeI-фотоэлектронные спектры исследованных комплексов.

Полоса *I* в рассматриваемых спектрах не подвергалась процедуре разложения на 3 индивидуальных полосы, так как в этом случае результаты были бы достаточно неоднозначны, поскольку никакой априорной информацией относительно вероятностей ФИ переходов в три верхних ионных состояния мы не располагали. Поэтому за вертикальные ПИ для всех этих ионных состояний принималось значение максимума первой ФЭ полосы.

ФЭ полосы в области 9-12 эВ были разложены на индивидуальные полосы, соответствующие отдельным ФИ переходам. Процедура разложения сложных ФЭ полос на индивидуальные спектральные компоненты детально описана в 2.1.6. Погрешности определения вертикальных потенциалов ионизации составляют в среднем для первых и вторых полос ± 0.04 эВ. Такие же величины погрешностей можно принять и для максимумов ГФ, на которые разложены некоторые ФЭ полосы и которые приведены на рисунках в виде штриховых линий. Во всех случаях

коэффициент нелинейной корреляции между экспериментальными ФЭ спектрами и результирующей суммой гауссовых компонентов был не хуже 0.990. Установлено, что отношение площади полосы *II* к площади полосы *III* близко к единице, что однозначно свидетельствует о том, что каждой полосе *II* и *III* соответствует только одно ионное состояние.

В целом, хорошая структурность ФЭ спектров и надежное разложение на отдельные спектральные компоненты позволяют однозначно интерпретировать ФЭ спектры в области 7-12 эВ.

Первая ФЭ полоса всех комплексов $(\text{HalC}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3$ связана с образованием трех близлежащих ионных состояний, которые возникают при удалении электронов из трех МО, локализованных, в основном, на атоме хрома. Об этом однозначно свидетельствуют результаты расчетов и ряд чисто экспериментальных факторов, таких как независимость формы полос от типа галогена, а так же удивительное постоянство ширины первой полосы, которая составляет в среднем 0.56 ± 0.03 эВ. Уместно заметить, что во всех исследованных ХТК комплексах ширина первой полосы не превышала 0.62 эВ, что указывает на незначительный вклад со стороны заместителей.

Согласно квантово-химическим расчетам энергии этих МО близки по величине. Более того, как видно из таблиц 4.5-4.9, вклад АО Cr в первые две МО практически постоянен и составляет 64 ± 4 % вне зависимости от типа заместителя (вклад СО групп также постоянен и составляет 17.6 ± 0.2 %) с незначительным вкладом АО галогенов и 12 ± 2 % вкладом от разрыхляющих π^* -МО бензола. Вклад АО Cr в следующую МО также постоянен и составляет 80.0 ± 0.5 %, вклад карбонильных групп составляет 18.4 ± 2 %, с нулевым вкладом АО галогенов и 2.5% вкладом от π -системы бензола. Таким образом, первая ФЭ полоса соответствует 3-м ионным состояниям, образующимся при удалении электронов из МО, с доминирующим вкладом 3d АО Cr и незначительным вкладом от π -системы бензольного кольца.

Электростатическое воздействие со стороны атомов галогенов на 3d АО Cr крайне мало в отличие от производных ББХ, что следует из слабой зависимости PI_1 от типа галогена в ряду H-I-Br-Cl-F :7.39-7.45-7.49-7.53-7.59. Небольшой, практически линейный, рост ПИ с градиентом 0.05 эВ на атом галогена хорошо подтверждается расчетами, дающими средний градиент $0,051 \pm 0,026$ эВ, и связан с увеличением электроотрицательности атомов галогенов. Такой незначительный рост обусловлен доминированием очень сильного индукционного эффекта со стороны

карбонильных групп на атом хрома, по сравнению с которым даже такой сильный акцептор электронов как фтор не может конкурировать и действует крайне слабо.

Таким образом, все в целом позволяет считать надежно установленной структуру первых трех ионных состояний галогензамещенных БХТК комплексов.

Более сложная динамика изменения ФЭ полос наблюдается для полос, связанных с ионизацией π -МО лигандов, координированных на группе $\text{Cr}(\text{CO})_3$. Для сравнения степени изменения ПИ лиганда при координации на рис. 4.15 представлены HeI-фотоэлектронные спектры свободных лигандов HalC_6H_5 [1.31]. Первые две полосы соответствуют удалению электронов из верхних π -МО $2b_1$ и a_2 -типа, узкие и интенсивные полосы связаны с ионизацией локализованных np -АО соответствующего атома галогена. Четвертая полоса во всех галогенбензолах за исключением фторбензола формируется при ионизации π -МО $1b_1$ -типа.

При переходе от незамещенного БХТК к монозамещенным производным происходит понижение точечной группы симметрии комплексов с C_{3v} до C_s , вырождение МО e -типа формально снимается, и эти МО становятся a' - и a'' -типа. Однако можно считать, что локальная симметрия лиганда HalC_6H_5 в комплексе остается C_{2v} , поскольку доминирующим взаимодействием, связанным с изменением симметрии лиганда, является взаимодействие с атомом галогена, а не взаимодействие с $\text{Cr}(\text{CO})_3$ группой, которое действует как возмущение. Тогда симметрия и характер двух верхних заполненные π -МО лиганда HalC_6H_5 будут соответствовать традиционным $2b_1$ и $1a_2$ неприводимым представлениям.

Об этом свидетельствуют и расчеты, согласно которым ФЭ полосы **II** и **III** соответствуют отдельным ионным состояниям, которые образуются при удалении электронов из 2-х МО π -типа a' и a'' , с небольшим (9 ± 3 %) вкладом $3d$ -АО Cr. Как видно из таблиц 4.6-4.9, молекулярные орбитали $2\pi(b_1)$ типа имеют значительный вклад АО галогена, который растет от 20 до 74% в ряду F-Cl-Br-I, в то время как МО $1\pi(a_2)$ типа не имеют никакого вклада от АО атома галогена и практически полностью, на 83 ± 2 %, локализованы на $\pi(a_2)$ МО бензольного кольца, как и $2e_{yz}$ и $2e_{xz}$ МО незамещенного БХТК.

Таблица 4.5. Потенциалы ионизации, энергии МО, дефекты Купманса, состав и характер МО бензол-хромтрикарбонильного комплекса $(C_6H_6)Cr(CO)_3$ согласно расчетам методом ТФП в приближении B3LYP/LANL2DZ.

Полоса ФЭ спектра	ПИ, эВ	Энергия МО, эВ	Дефект Купманс а, эВ	Тип МО (C_{3v})	Вклад АО в МО (%)			Характер МО
					Cr	$\pi(Bz)$	CO	
I	7.39	-5.747	1.643	$1e_{x^2-y^2}$	68.8	10.4	20.8	$3d(x^2-y^2)$
I	7.39	-5.747	1.643	$1e_{xy}$	61.0	13.0	26.0	$3d(xy)$
I	7.39	-6.031	1.359	$1a_1$	80.4	1.8	17.8	$3d(z^2)$
II	10.65	-8.878	1.772	$2e_{yz}$	11.5	82.3	6.2	$\pi(b_1)+3d(yz)$
II	10.65	-8.878	1.772	$2e_{xz}$	11.5	82.3	6.2	$\pi(a_2)+3d(xz)$
	12.27	-10.554	1.716	$3e_x$	12.4	9.5	78.1	$\sigma(Bz)$
	12.27	-10.554	1.716	$3e_y$	14.1	9.2	76.7	$\sigma(Bz)$
	12.27	-10.644	1.626	$2a_1$	7.4	39.9	52.7	$\pi(a_1) (Bz)$

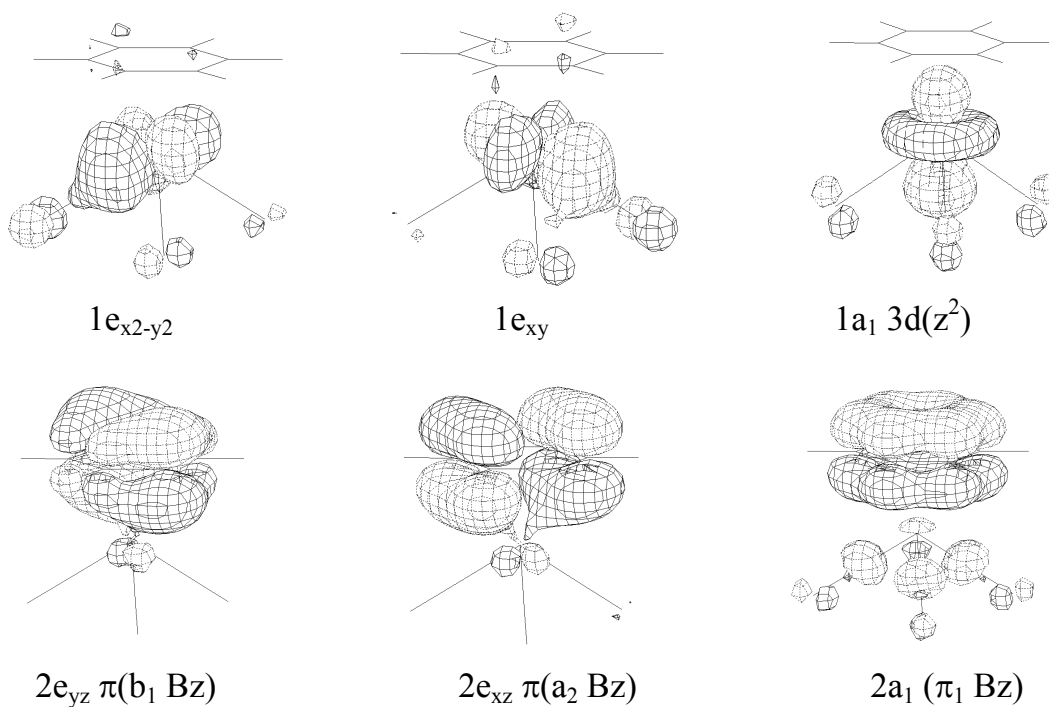


Рис. 4.10. Молекулярные орбитали бензолхромтрикарбонильного комплекса $(C_6H_6)Cr(C_6H_6)$.

Таблица 4.6. Потенциалы ионизации, энергии МО, дефекты Купманса, состав и характер МО комплекса $(\text{FC}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3$ согласно расчетам методом ТФП в приближении V3LYP/LANL2DZ.

Полоса ФЭ спектра	ПИ, эВ	Энергия МО, эВ	Дефект Купман са, эВ	Тип МО (Cs)	Вклад АО в МО (%)			Характер МО
					Cr	2pF	CO	
I	7.59	-5.951	1.64	1a'	68.8	0.3	21.0	3d(x ² -y ²)
I	7.59	-5.961	1.63	1a''	60.4	0	25.0	3d(xy)
I	7.59	-6.247	1.34	2a'	79.0	0.2	17.7	3d(z ²)
II	10.71*	-8.765	1.94	3a'	10.9	20.5	6.7	2π(b ₁)+3d(y z)
III	11.00*	-9.193	1.81	2a''	11.5	0	6.6	1π(a ₂)+3d(y z)
	12.85	-10.707	2.14	4a'	5.0	18.5	35.7	σ(Bz)

* положение максимума ГФ в разложении экспериментального ФЭ спектра

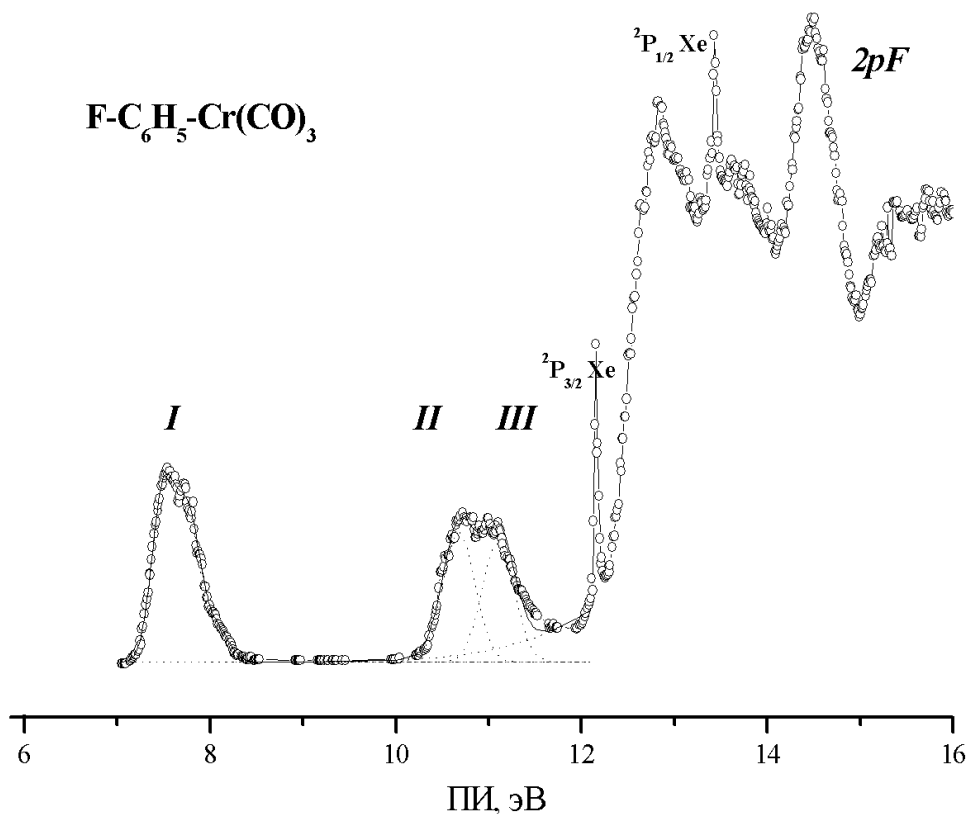


Рис. 4.11. HeI-фотозлектронный спектр $(\text{FC}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3$

Таблица 4.7. Потенциалы ионизации, энергии МО, дефекты Купманса, состав и характер МО ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$) согласно расчетам методом ТФП в приближении B3LYP/LANL2DZ.

Полоса ФЭ спектра	ПИ, эВ	Энергия МО, эВ	Дефект Купманс a, эВ	Тип МО (C_s)	Вклад АО в МО (в %)			Характер МО
					Cr	3pCl	CO	
<i>I</i>	7.53	-5.935	1.59	1a'	62.4	2.0	23.1	3d(x ² -y ²)
<i>I</i>	7.53	-5.982	1.55	1a''	65.6	0.1	22.1	3d(xy)
<i>I</i>	7.53	-6.257	1.27	2a'	79.8	0.4	17.8	3d(z ²)
<i>II</i>	10.27*	-8.412	1.86	3a'	6.8	56	3.6	2π (b ₁)
<i>III</i>	10.81*	-9.166	1.64	2a''	6.3	4.4	0.0	1π (a ₂)
3pCl	11.68*	-9.227	2.45	3a''	2.5	62.9	1.3	3pCl

* положение максимума ГФ в разложении экспериментального ФЭ спектра

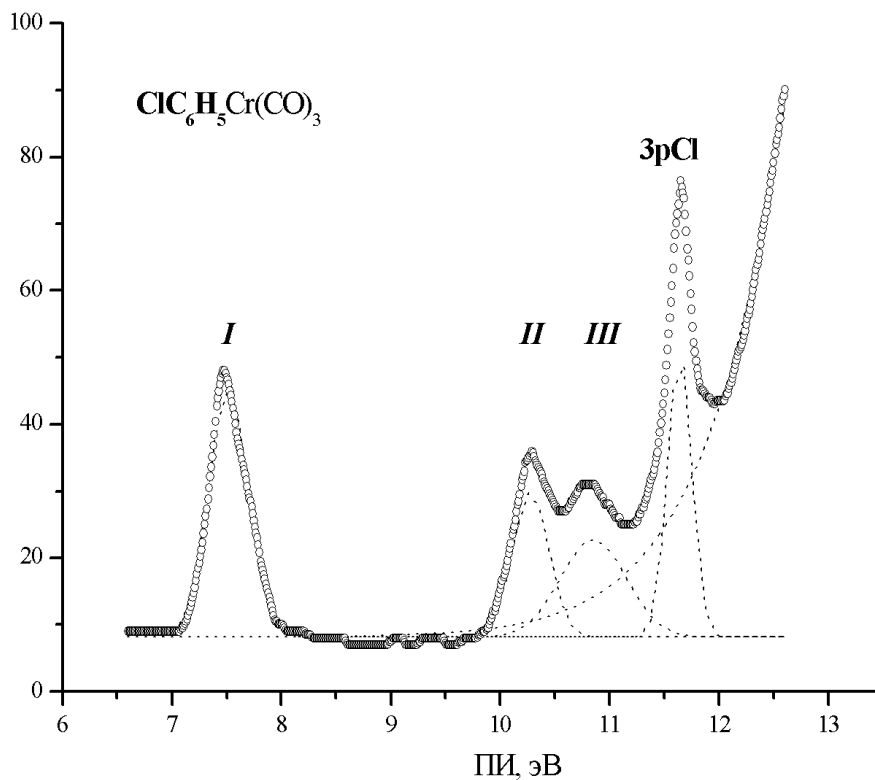


Рис. 4.12. HeI-фотозлектронный спектр ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$)

Таблица 4.8. Потенциалы ионизации, энергии МО, дефекты Купманса, состав и характер МО $(\text{BrC}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3$ согласно расчетам методом ТФП в приближении V3LYP/LANL2DZ.

Полоса ФЭ спектра	ПИ, эВ	Энергия МО, эВ	Дефект Купман са, эВ	Тип МО (C_s)	Вклад АО в МО (в %)			Характер МО
					Cr	4pBr	CO	
I	7.49	-5.865	1.62	1a'	67.3	3.0	19.7	3d(x ² -y ²)
I	7.49	-5.935	1.55	1a''	60.0	0.1	25.3	3d(xy)
I	7.49	-6.230	1.26	2a'	79.8	0.4	17.3	3d(z ²)
II	10.08*	-8.042	2.04	3a'	7.8	64.1	2.8	2π (b ₁)
4pBr	11.00*	-8.473	2.53	2a''	0.1	79.9	0.2	4pBr
III	10.84*	-9.141	1.70	3a''	11.7	0.2	6.1	1π (a ₂)
	11.79	-9.701	2.09	4a'	6.3	24.3	6.4	1π (b ₁)

* положение максимума ГФ в разложении экспериментального ФЭ спектра

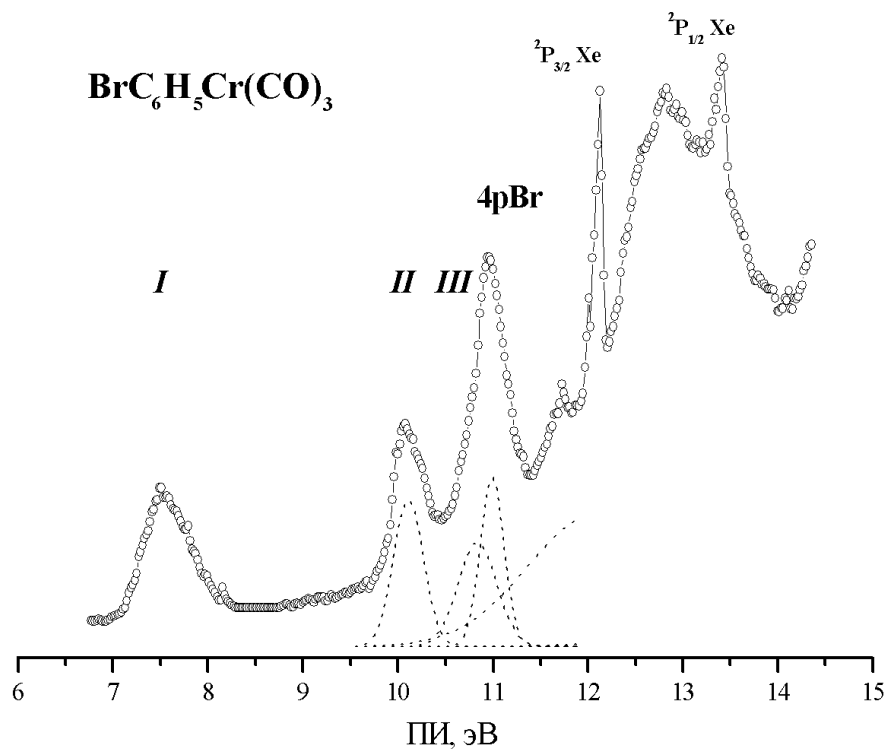


Рис. 4.13. HeI-фотозлектронный спектр $(\text{BrC}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3$

Таблица 4.9. Потенциалы ионизации, энергии МО, дефекты Купманса, состав и характер МО $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ согласно расчетам методом ТФП в приближении B3LYP/LANL2DZ.

Полоса ФЭ спектра	ПИ эВ	Энергия МО, эВ	Дефект Купманс а, эВ	Тип МО (Cs)	Вклад АО в МО (в %)			Характер МО
					Cr	5pJ	CO	
I	7.45	-5.819	1.63	1a'	66.7	4	19.4	3d(x ² -y ²)
I	7.45	-5.901	1.55	1a''	60.5	0	25.6	3d(xy)
I	7.45	-6.187	1.26	2a'	79.7	0	17.4	3d(z ²)
5pJ	9.53*	-7.567	1.96	3a'	7.6	73.8	2.3	5pJ-1π (b ₁)
5pJ	10.21*	-7.813	2.40	2a''	0	83.7	0	5pJ
II	10.78*	-9.080	1.70	3a''	11.7	0	6.0	1π (a ₂)
III	11.30*	-9.433	1.87	4a'	8.0	13.7	5.5	1π (b ₁)
	12.13	-10.269	1.86	4a''	0	32.4	4.7	σ(Bz)

* положение максимума ГФ в разложении экспериментального ФЭ спектра

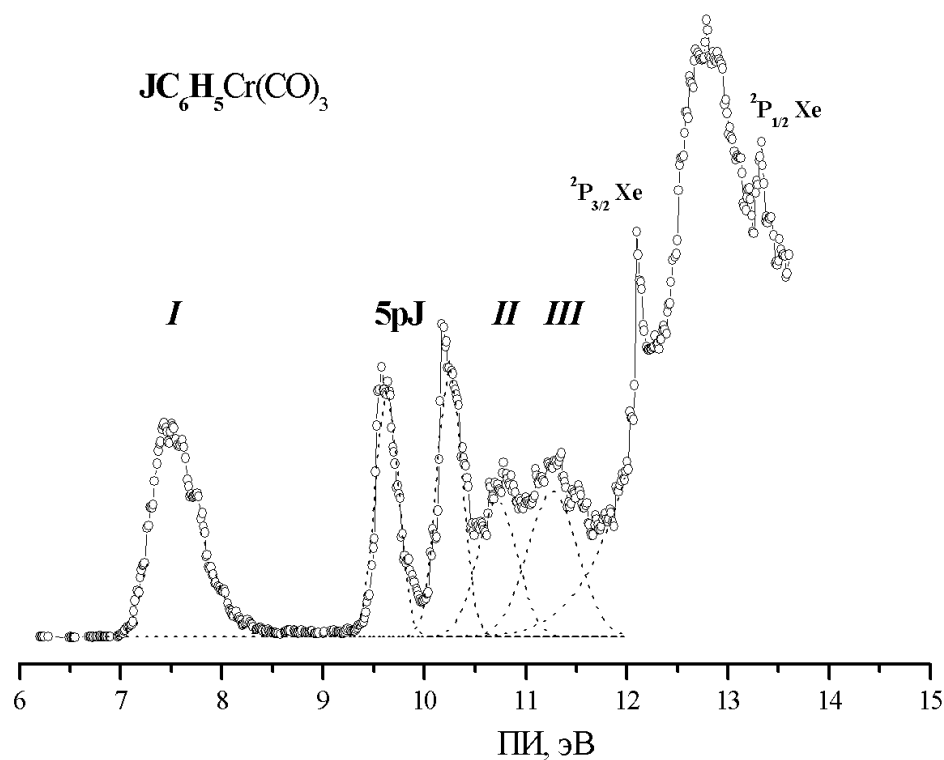


Рис. 4.14. HeI-фотозлектронный спектр $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cr}(\text{CO})_3$

Таблица 4.10. Потенциалы ионизации 2π (b_1), $1\pi(a_2)$ и $p\text{Hal}$ молекулярных орбиталей координированных и свободных лигандов, энергии стабилизации МО при координации (эВ), заряды по Малликену на атомах галогенов $Q(\text{Hal})$ в координированных и свободных лигандах.

	Характер МО	ПИ координиро- ванных лигандов	ПИ свободных лигандов	Энергии стабилизации МО	$Q(\text{Hal})$ координиро- ванных лигандов	$Q(\text{Hal})$ свободных лигандов
C_6H_6	1π (b_1)	10.65	9.24	1.41	-	-
	$1\pi(a_2)$	10.65	9.24	1.41		
FC_6H_5	2π (b_1)	10.71	9.19	1,52	-0.300	-0.299
	$1\pi(a_2)$	11.00	9.80	1,20		
	$2p\text{F}$	14.50	13.68	0,82		
ClC_6H_5	2π (b_1)	10.27	9.06	1,21	+0.140	+0.059
	$1\pi(a_2)$	10.81	9.69	1,12		
	$3p\text{Cl}$	11.68	11.32	0,36		
BrC_6H_5	2π (b_1)	10.08	9.05	1,03	+0.162	+0.070
	$1\pi(a_2)$	10.84	9.67	1,33		
	$4p\text{Br}$	11.00	10.61	0,39		
JC_6H_5	2π (b_1)	9.53	8.67	0,86	+0.269	+0.180
	$5p\text{J}$	10.21	9.64	0,57		
	$1\pi(a_2)$	10.78	9.38	1,40		

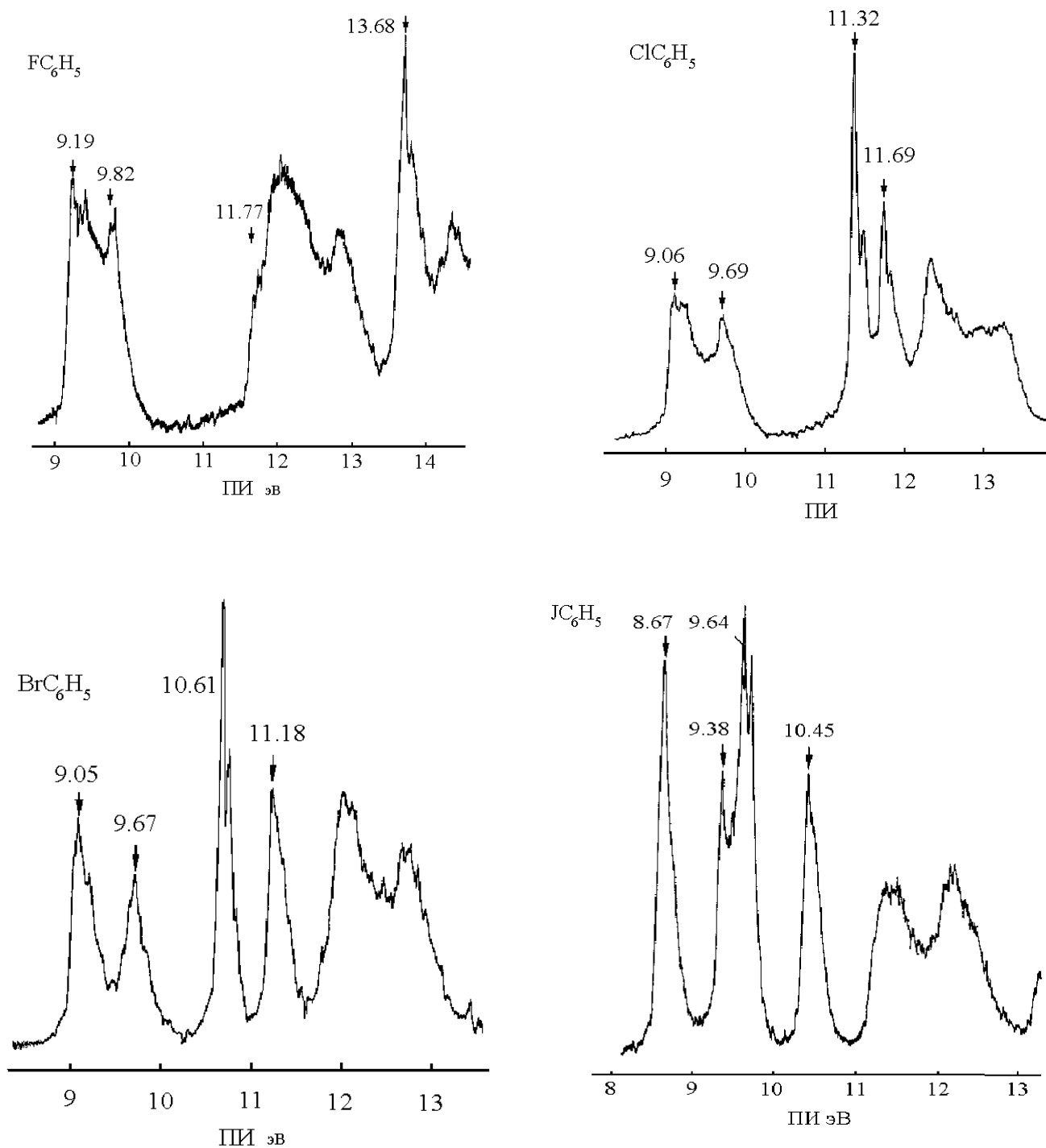


Рис.4.15. HeI-фотоэлектронные спектры галогенбензолов [1.31]

Как хорошо видно на ФЭ спектрах, по мере увеличения атомного номера галогена, энергии ионизации *np*-электронов неподделенных пар атомов галогенов, сдвигаются в сторону меньших ПИ, а *np*-фотоэлектронная полоса начинает перекрываться с полосами *II* и *III*. Идентификация этих состояний не вызывает проблем, поскольку они характеризуются большей интенсивностью и малой шириной.

Если сравнить ПИ координированных и свободных галогенбензолов (см. табл. 4.10), то окажется, что разница между ними будет составлять в среднем $1,26 \pm 0,17$ эВ. Это означает, что π -уровни координированного на $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -группе лиганда HalC_6H_5 стабилизируются примерно на постоянную величину. Причина такой стабилизации обусловлена двумя эффектами – ковалентным взаимодействием 1π (b_1) и 1π (a_2) с $3d(yz)$ и $3d(xz)$ АО хрома и индукционным эффектом со стороны $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -группы. Разделить эти эффекты для галогенпроизводных БХТК и определить какой эффект доминирует в стабилизации достаточно трудно.

Следует отметить, что энергии стабилизации *np*-АО галогенов увеличиваются в ряду Cl-Br-I линейно с увеличением заряда на атоме галогена (см. табл. 4.10), что однозначно свидетельствует об электростатической природе такой стабилизации, связанной с акцепторным влиянием $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -группы.

4.4.2. Спин-орбитальное взаимодействие в молекулярных ионах комплексов $\text{HalC}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$.

Хорошо известно, что спин-орбитальное взаимодействие в молекулярных системах, содержащих атомы тяжелых галогенов, можно успешно изучать методом молекулярной ФЭ спектроскопии, поскольку все спин-орбитальные состояния в большинстве случаев надежно идентифицируются [4.17-4.22]. Впервые для объяснения особенностей спин-орбитальной структуры ионных состояний алкилбромидов Хейльброннер [4.18] успешно использовал простую трехуровневую параметрическую модель, описывающую конкуренцию спин-орбитального взаимодействия и обменного взаимодействий в рамках модели Хюккеля. Секулярное уравнение, описывающее эту конкуренцию представлено ниже:

$$\begin{vmatrix} E_1 - \varepsilon & 0 & \beta \\ 0 & E_{np} - \varepsilon & -\zeta/2 \\ \beta & \zeta/2 & E_{np} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (41)$$

Здесь, E_1 – исходная энергия σ - или π -МО, подходящей по симметрии для взаимодействия с одной из вырожденных МО, составляющих внешнюю $(np)^4$ оболочку атома галогена; E_{np} – исходная энергия валентных np -электронов атома галогена, которая задаётся обычно как центр тяжести двух спин-орбитальных компонент $\tilde{A}^2E_{3/2}$ и $\tilde{A}^2E_{1/2}$, определяемых из экспериментальных ФЭ спектров соответствующих алкилгалогенидов; ζ – параметр или энергия спин-орбитального взаимодействия, которая зависит от типа галогена и составляет 0.02, 0.07, 0.32 и 0.64 эВ для F-, Cl-, Br- и I-алкилов, соответственно [4.23]. Обменный интеграл β зависит от интеграла перекрывания между соседними атомами C и Hal, но в рамках данной модели не рассчитывается и рассматривается как независимый параметр. В двух предельных случаях, при полном отсутствии сопряжения ($\beta=0$) и полном отсутствии спин-орбитального взаимодействия ($\zeta=0$), детерминант (41) правильно описывает исходные электронные состояния ионов.

Как показано в работе [4.18], предложенная модель прекрасно описывает характер ионных состояний, связанных с ионизацией электронов неподеленных пар брома. На рис. 4.16 показана зависимость энергий ионных состояний алкилбромидов согласно модели Хейльброннера. В нижней части приведены HeI –фотоэлектронные спектры алкилбромидов со слабым, средним и сильным сопряжением $(4p)^4$ оболочки Br с σ -МО алкильных групп [4.18]. Обращает на себя внимание тот факт, что величина энергетического расщепления верхних двух ионных состояний остается постоянной в широком диапазоне изменения обменного интеграла, и только при достаточно большом β расщепление начинает заметно увеличиваться. При этом в ФЭ спектрах наблюдается сначала уширение обеих полос, связанное с возбуждением колебательных степеней свободы, а затем и уширение контура ФЭ полосы только одного верхнего ионного состояния. Таким образом, из модели Хейльброннера следует, что даже при достаточно большом взаимодействии $(np)^4$ оболочки с σ - или π -МО органической молекулы величина спин-орбитального расщепления ФЭ полос может оставаться постоянной и равной величине спин-орбитального расщепления ФЭ полос соответствующего метилгалогена CH_3Hal .

Для оценки спин-орбитальных эффектов в ХТК комплексах галогенбензолов была использована модель Хейльброннера. Простота и физичность модели позволяли надеяться, что и для сложных систем, таких как ХТК комплексы с галогензамещенными бензолами, она будет верно описывать спин-орбитальные

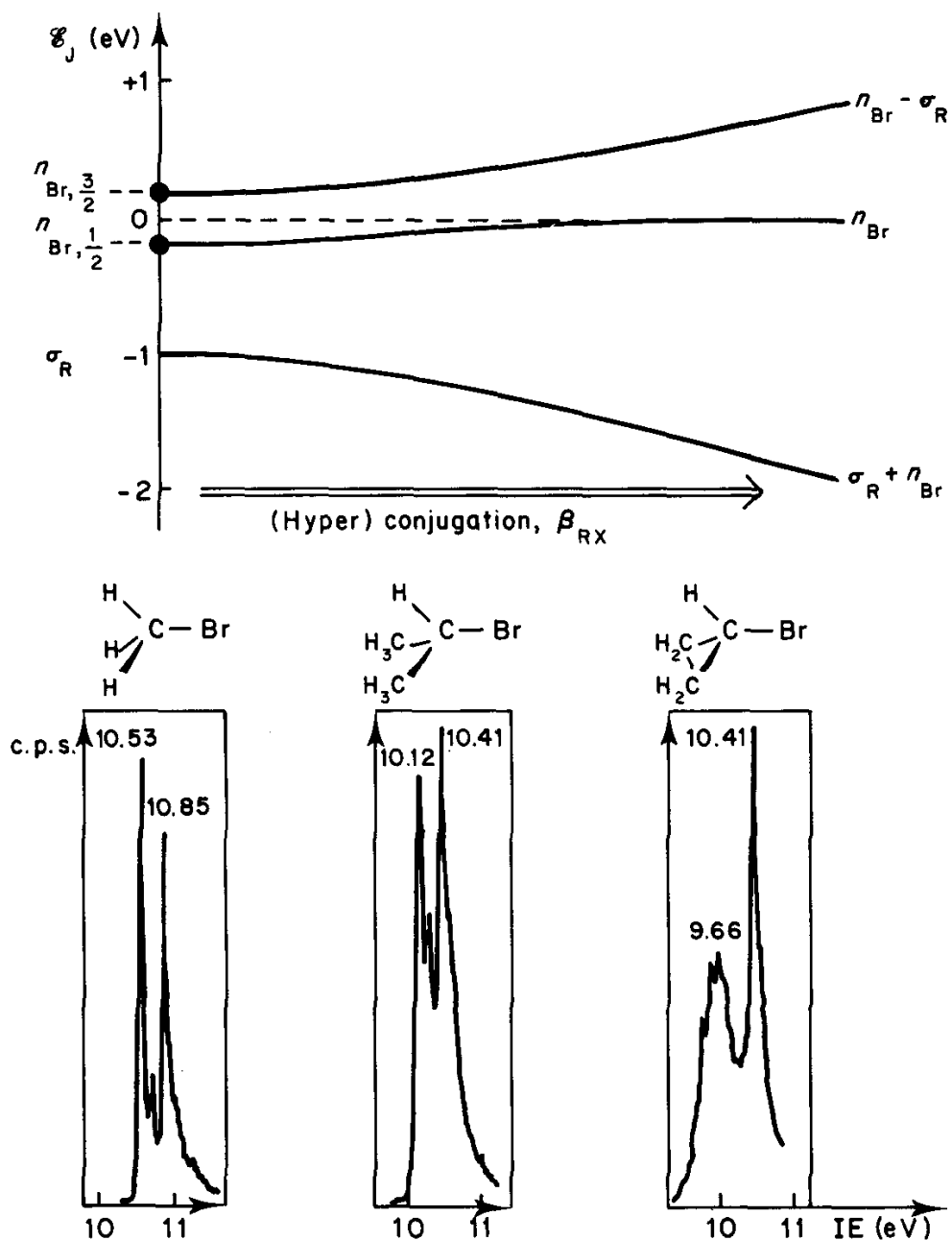


Рис. 4.16. Зависимость энергий ионных состояний алкилбромидов согласно модели Хейльброннера. В нижней части приведены HeI –фотоэлектронные спектры алкилбромидов со слабым, средним и сильным взаимодействием $(4p)^4$ оболочки Br с σ -МО алкильных групп. [4.18].

эффекты, связанные с ионизацией электронов неподеленных пар тяжелых атомов галогенов. Вместе с тем, представляет интерес применить эту модель для всех ХТК комплексов галогенбензолов, а также для свободных галогенбензолов с целью сравнительного анализа характера изменений обменного интеграла β при координации. Такая работа с использованием данных ФЭ спектроскопии была проделана, результаты приводятся ниже

Для ХТК комплекса с иодбензолом нами были проведены расчеты энергий ионных состояний по модели Хейльброннера в зависимости от величины β со следующими параметрами:

$E_1 = -10.78$ эВ, что соответствует ПИ $1\pi(a_2)$ -МО координированного иодбензола,
 $E_{np} = -10.10$ эВ, что соответствует энергии ионизации невозмущенных сопряжением $5p$ -АО атома иода в координированном бензоле. Она была выбрана равной сумме ПИ $5p$ -АО атома иода в свободном иодбензоле (9,64 эВ) и средней энергии стабилизации (0,44 эВ) np -АО атомов галогенов в координированных лигандах;

$\zeta = 0.62$ эВ - стандартное значение спин-орбитального расщепления для большинства алкилиодидов.

Полученные результаты представлены на рис.4.17. Горизонтальные линии соответствуют экспериментальным ПИ комплекса.

Следует подчеркнуть, что общее поведение энергий ионных состояний, вовлеченных в спин-орбитальное взаимодействие, очень похоже на аналогичную картину для алкилбромидов. Кроме того, интересно отметить, что модель Хейльброннера предсказывает некоторое уменьшение спин-орбитального расщепления до 0.59 эВ в области средних (0.3-0.5 эВ) значений β . Но в отличие от работ Хейльброннера, нам удалось количественно предсказать энергии соответствующих ионных состояний. Так при обменном интеграле $\beta = 0.70$ эВ, что отмечено вертикальной линией на рис. 4.17, достигается наилучшее согласие рассчитанных и экспериментальных ПИ с погрешностью всего ± 0.03 эВ. Полученные данные полностью согласуются с последовательностью и характером МО, представленными в табл. 4.9.

Для ХТК с бромбензолом рассчитанные по модели Хейльброннера зависимости энергий ионных состояний приведены на рис. 4.18. Видно, что обменное взаимодействие доминирует уже при относительно малых значениях $\beta \geq 0.4$ эВ, что,

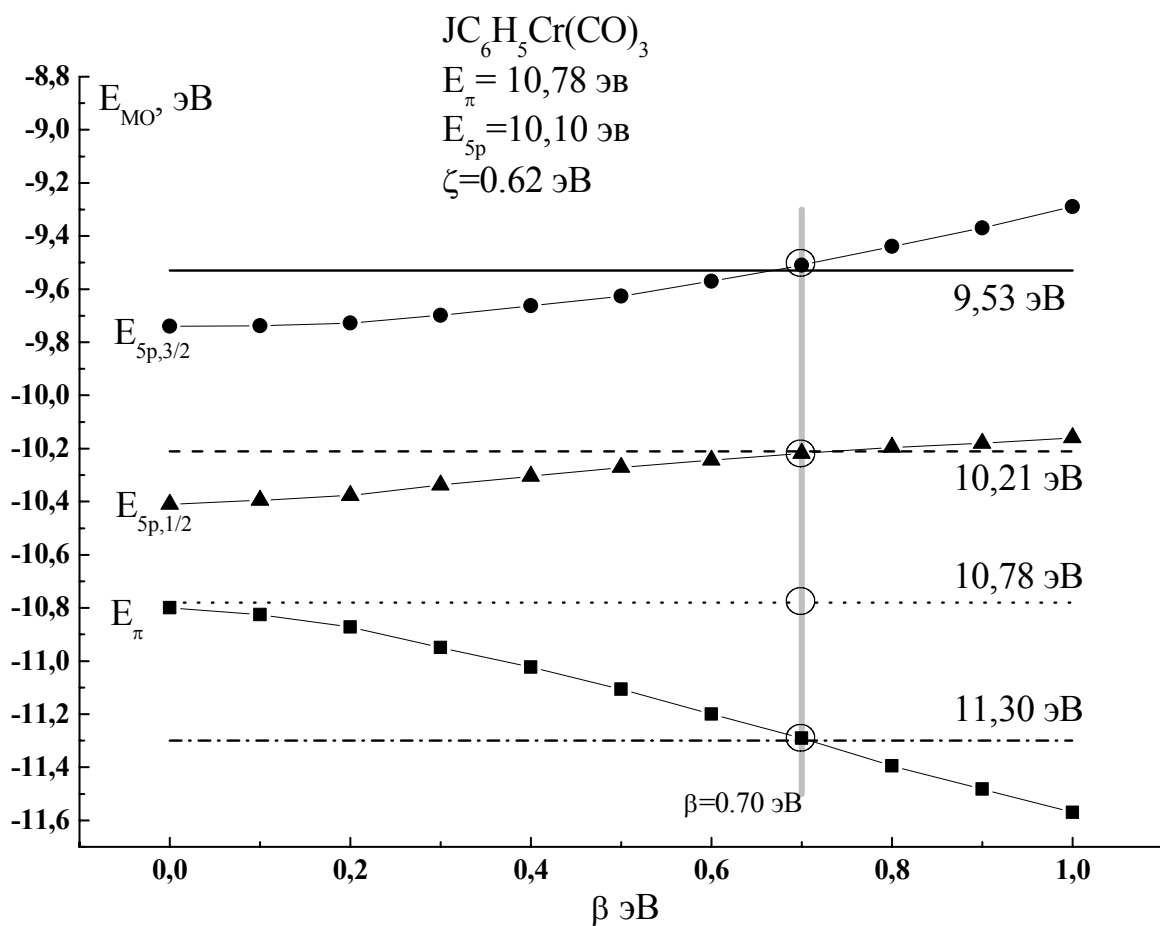


Рис. 4.17. Зависимость энергий ионных состояний хромтрикарбонильного комплекса иодбензола согласно модели Хейльброннера.

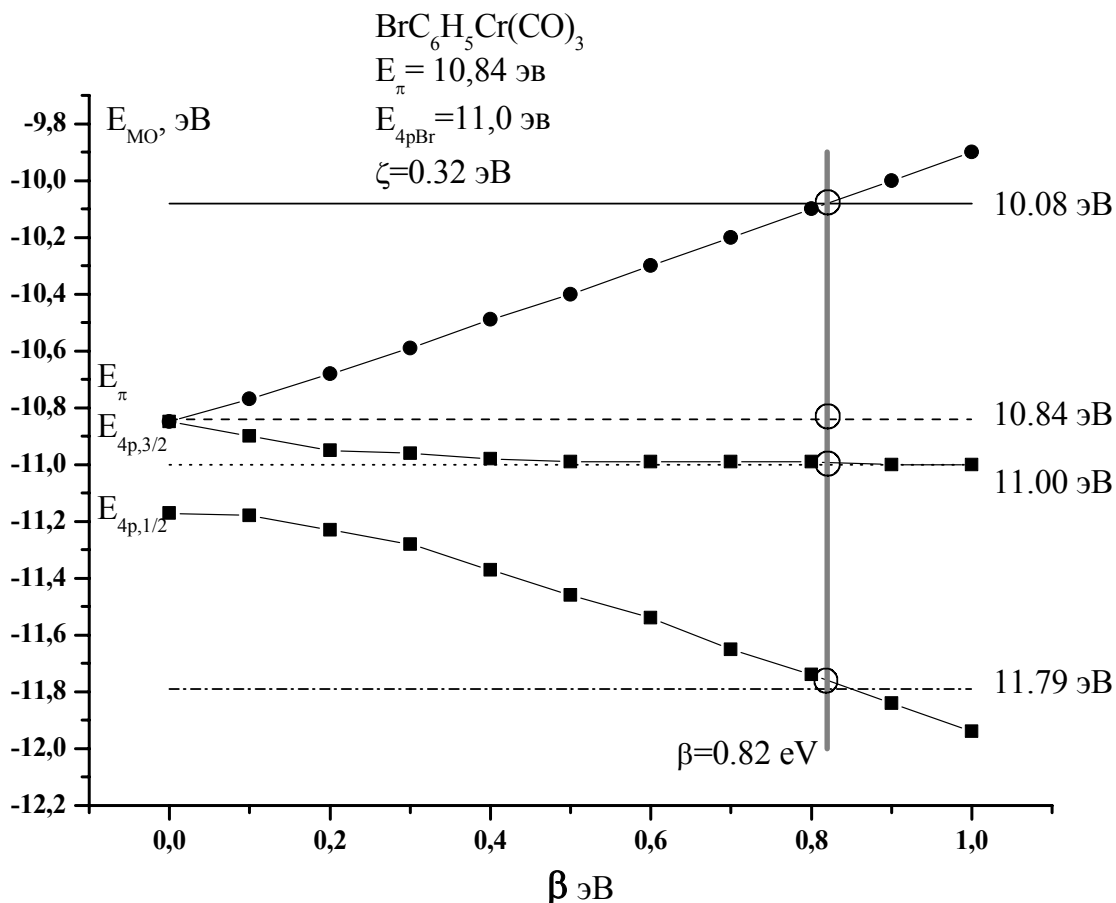


Рис. 4.18. Зависимость энергий ионных состояний хромтрикарбонильного комплекса бромбензола согласно модели Хейльброннера.

Таблица 4.11. Значения обменного интеграла $\beta(\text{C-Hal})$ (эВ) для координированных и свободных галогенбензолов согласно модели Хейльброннера.

	F	Cl	Br	J
ХТК комплекс $\text{HalC}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$	$1,0 \pm 0,06$	$0,84 \pm 0,05$	$0,82 \pm 0,06$	$0,70 \pm 0,03$
Свободный лиганд HalC_6H_5	$1,7 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,05$	$1,0 \pm 0,04$	$0,85 \pm 0,04$

естественно, связано с относительно небольшой энергией спин-орбитального взаимодействия ζ для валентных 4p-электронов атома Br. Наилучшее согласие с ФЭ спектрами достигается при $\beta=0.82$ эВ. Аналогичная картина наблюдается для ХТК комплексов хлор- и фторбензола.

Фактически, для всех ХТК комплексов и свободных лигандов, за исключением иодбензола, модель Хейльброннера превращается в простую модель Хюккеля из-за малости параметра ζ по сравнению с обменным интегралом β . Тем не менее с ее помощью удается показать, что обменное взаимодействие между атомом галогена и π -системой бензольного кольца для ХТК комплексов уменьшается по сравнению со свободными молекулами. Действительно, данные, приведенные в табл.4.11, однозначно свидетельствуют об этом. Видно, что для ХТК комплексов величина обменного интеграла систематически меньше, чем для свободных галогенбензолов, а в ряду F-Cl-Br-I он постепенно уменьшается. Полученные данные полностью согласуются с данными квантово-химических расчетов в приближении ТФП, поскольку, во первых, 3d- π -взаимодействие уменьшает вклад π -МО в $2e_{yz}$ -МО БХТК со 100% в свободном бензоле до 82% в БХТК, как это следует из табл. 4.5, а во вторых, с ростом атомного номера интеграл перекрывания и , соответственно, обменный интеграл уменьшаются вследствие большей диффузности пр АО галогенов.

Таким образом, модель конкуренции двух эффектов - спин-орбитального взаимодействия и обменного взаимодействия не только демонстрирует свою работоспособность для таких сложных систем как ХТК комплексы, но и подтверждает вывод о значительном уменьшении взаимодействия пр АО заместителя с π -системой координированного бензола по сравнению с π -системой свободного бензола.

В заключение, на рис. 4.19 приводится диаграмма энергий электронных состояний ионов ХТК комплексов галогенбензолов, построенная с использованием экспериментальных ПИ с интерпретацией, основанной на результатах квантово-химических расчетов в приближении ТФП совместно с расчетами по методу Хейльброннера. Эта диаграмма в наглядной форме иллюстрирует закономерности изменения энергий электронных состояний ионов ХТК комплексов в зависимости от типа галогена. Эффект индуктивного влияния галогена проявляется в стабилизации энергий МО, локализованных на 3d-АО Cr, а также частично энергий π - и σ -

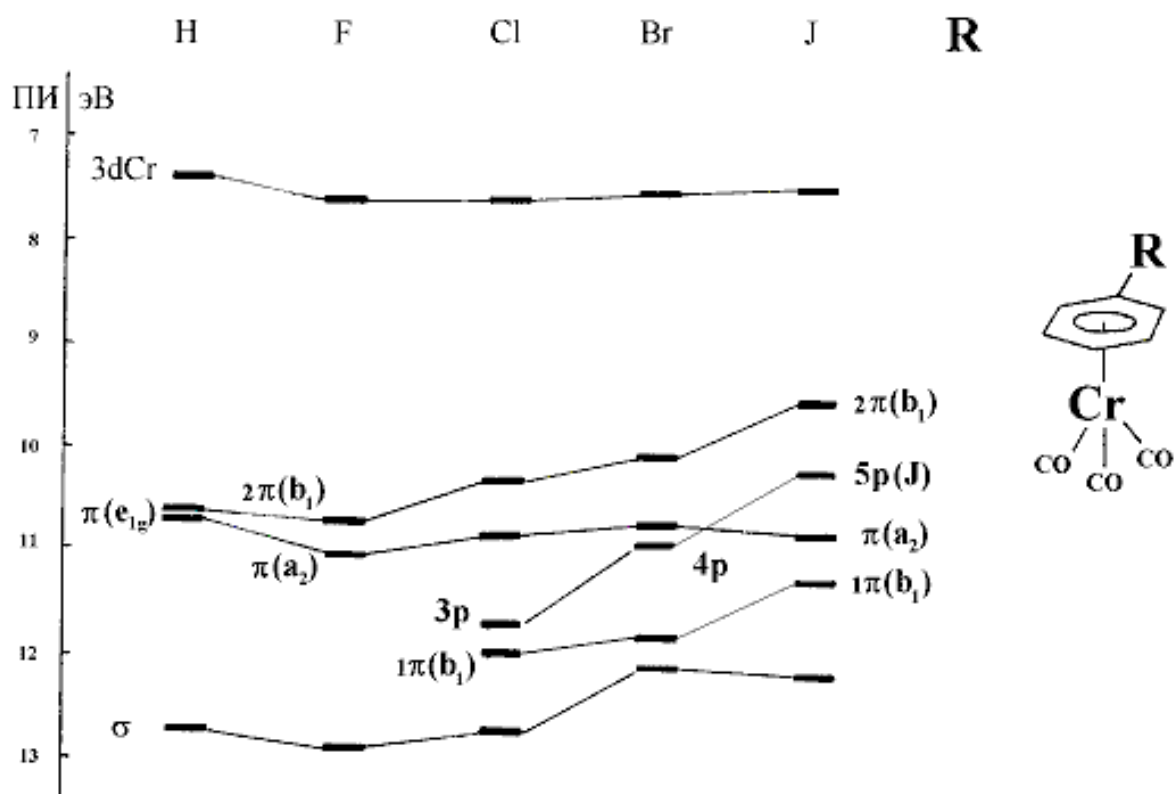


Рис. 4.19. Энергетическая диаграмма электронных состояний ионов ХТК комплексов $(HalC_6H_5)Cr(CO)_3$ согласно данным фотоэлектронной спектроскопии.

состояний. В ряду F-Cl-Br-I энергии π -состояний ведут себя закономерным образом, в соответствии с уменьшением электроноакцепторных свойств. Исключение составляет лишь комплекс $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$, для которого наблюдается инверсия энергий ионных состояний, связанных с ионизацией $5p(\text{J})$ и $\pi(a_2)$ молекулярных орбиталей. Причина этого явления уже обсуждалась ранее и заключается она в сильной стабилизации соответствующих $\pi(b_1)$ и $\pi(a_2)$ МО свободного иодбензола, в результате чего $5p$ АО иода оказываются лежащими выше $\pi(b_1)$ МО.

Таким образом, хорошая структурность ФЭ спектров π -комплексов ХТК галогенбензолов способствует интерпретации, основанной на эмпирических и простых модельных представлениях, а методы ТФП подтверждают полученную интерпретацию.

4.5. Хромтрикарбонильные комплексы с полициклическими лигандами.

Особый интерес вызывают ХТК комплексы с полициклическими лигандами, поскольку протяженная по двум и трем циклам π -система лигандов дает возможность исследовать влияние координации ХТК-группы на энергетику ионных состояний, связанных с ионизацией удаленных некоординированных циклических фрагментов. Данные, приведенные ниже в параграфах 4.5.1. и 4.5.2., выбраны таким образом, чтобы можно было последовательно проследить влияние увеличения размеров соседнего углеводородного кольца и числа двойных связей в нем.

Так, соединения индан и тетрагидронафталин относятся к 1,2-бензоциклоалканам, у которых второе некоординированное кольцо не содержит двойных С-С связей и является циклическим предельным углеводородом. По сути индан и тетрагидронафталин напоминают орто-диметильные производные бензола, и поэтому их естественно рассматривать с диметильными производными.

Индан и дигидронафталин содержат одну двойную связь в некоординированном кольце и относятся к 1,2-бензоциклоалканам, а нафталин, флюорен, и их бром-производные представляют класс ароматических соединений с обобществленной π -системой.

4.5.1. Хромтрикарбонильные комплексы метилпроизводных бензола и предельных дициклических углеводородов.

В эту группу попадают хромтрикарбонильные комплексы с орто-, мета- и парадиметильными производными бензола и двумя полициклическими лигандами - инданом и тетрагидронафталином. Метилбензол включен для полноты картины. Структурные формулы этих соединений приведены на рис 4.20. Пространственная геометрическая структура комплексов индан-ХТК и тетрагидронафталин-ХТК представлена на рис.4.21. Рентгеноструктурные исследования этих комплексов не проводились. Предполагается, что, как и в случае нафталин-ХТК и флюорен-ХТК, группа $\text{Cr}(\text{CO})_3$ ориентирована в экзо-положении, т.е. одна из трех Cr-C связей направлена в сторону, противоположную C2-C3 связи лиганда. Эндо-ориентация $\text{Cr}(\text{CO})_3$ в подобных системах (одна из трех Cr-C связей направлена в сторону C2-C3 связи) не выгодна, и это подтверждается квантово-химическими расчетами, как в приближении метода ХФ, так и на уровне ТФП.

НеI-фотоэлектронные спектры всех 6 соединений приведены на рис. 4.22, потенциалы ионизации приведены в табл. 4.12. Результаты квантово-химических расчетов представлены в табл. 4.13. Рис. 4.23 иллюстрирует пространственное распределение двух верхних заполненных молекулярных орбиталей трех молекул - орто-диметилбензола, тетрагидронафталина и индана.

ФЭ спектры всех соединений очень похожи, что отражает схожесть их структурного строения. На них выделяются в области 7-11 эВ только две полосы, причем полосы **II** явно состоят из двух полос. В согласии с выводами предыдущих параграфов полосу **I** следует отнести к ионизации трех МО, локализованных на атоме Cr, а полосу **II** - к удалению электронов из b_1 - и a_2 -МО π -системы координированного бензола. ФЭ полосы в области 11-16 эВ сильно перекрываются, и их интерпретация затруднена.

Анализ показывает, что первая полоса соединений 1-6 (рис. 4.20) находится в области 7.2 эВ и имеет практически одинаковую ширину – 0.57 ± 0.02 эВ. Из этого наблюдения следует вывод о том, что замещение по орто-положению не влияет на энергии 3dCr-ионных состояний. Этот вывод, основанный только на экспериментальных данных, полностью подтверждается результатами расчетов методом ТФП на уровне B3LYP/LANL2DZ. Как следует из табл. 4.13, средняя по 6 комплексам разность между энергиями КШ $3d(x^2-y^2)$ -, $3d(xy)$ - и $3d(z^2)$ -типа равна

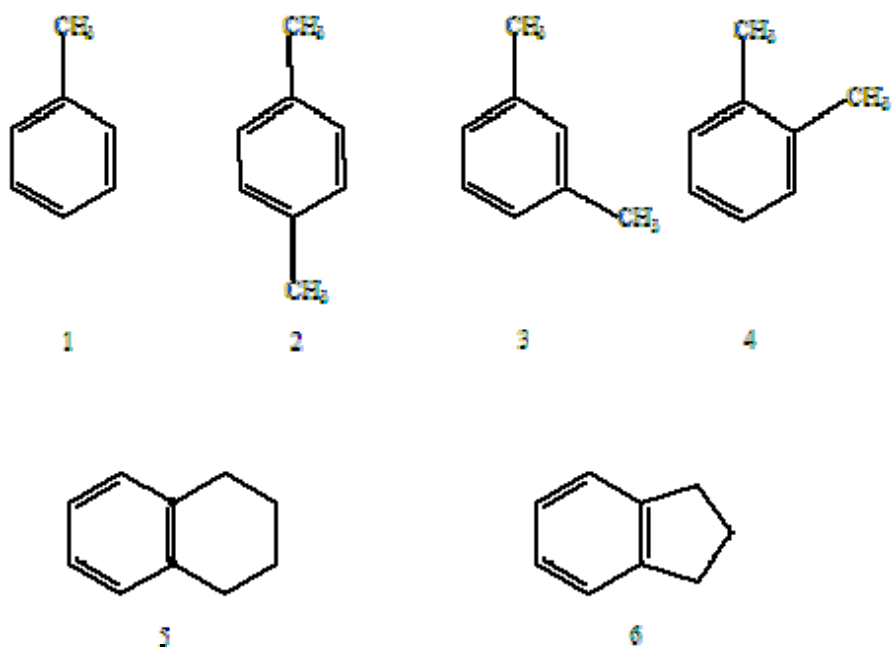


Рис. 4.20. Геометрические структуры лигандов: 1 – метилбензола, 2 - парадиметилбензола, 3 – мета-диметилбензола, 4 – орто-диметилбензола, 5 – тетрагидронафталина и 6 - индана. Атомы водорода не показаны.

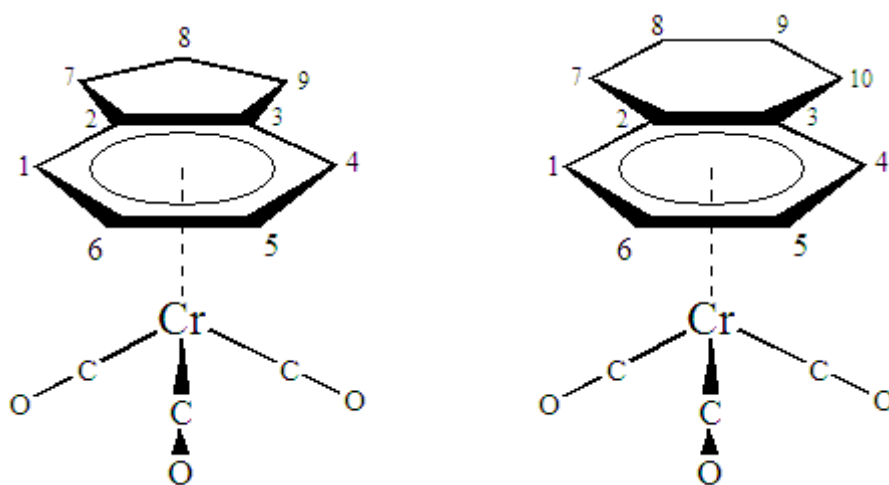


Рис. 4.21. Пространственная геометрическая структура комплексов индан-ХТК и тетрагидронафталин-ХТК. Нумерация атомов углерода приведена согласно правилам ИЮПАК. Атомы водорода не показаны.

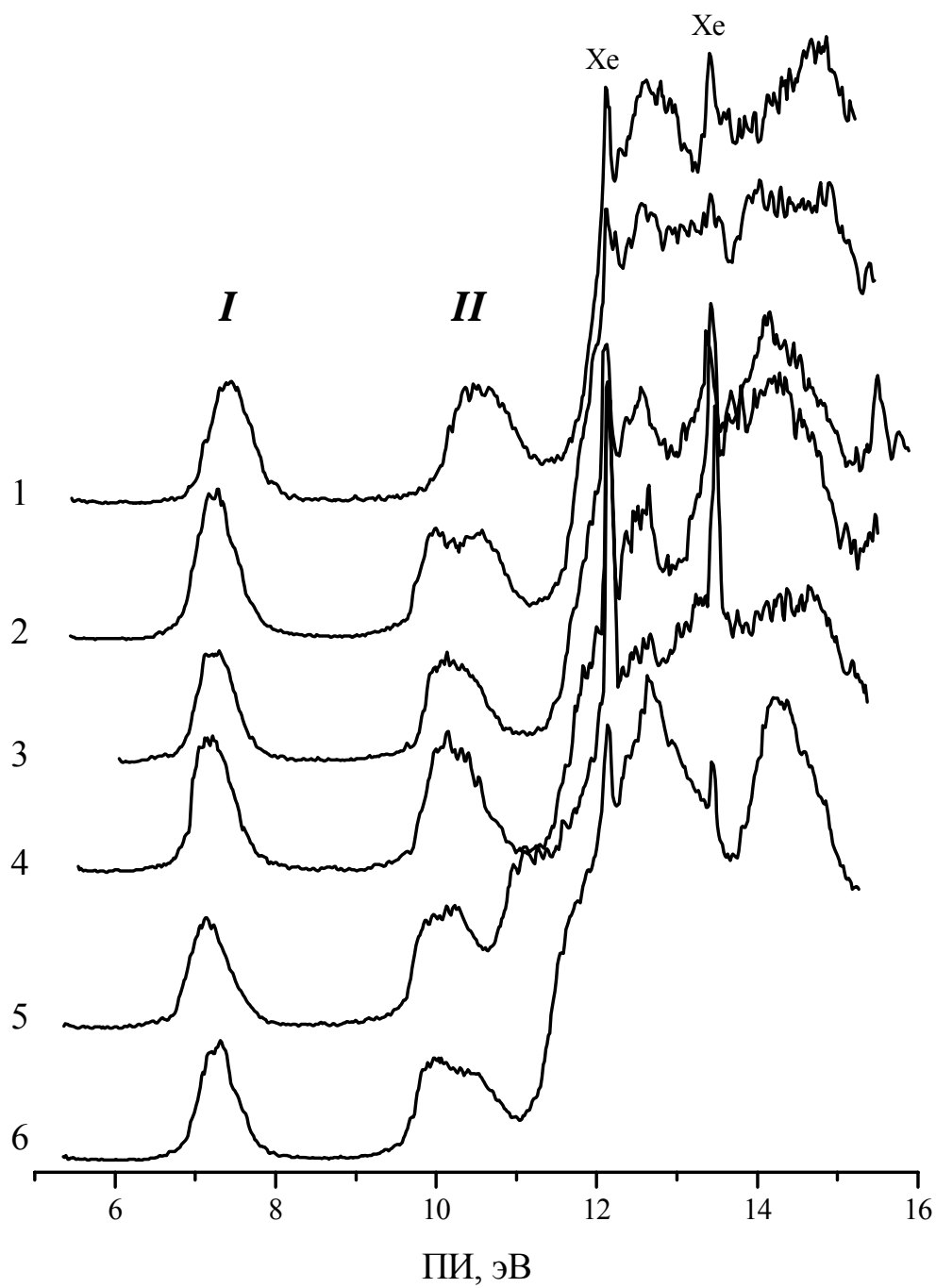


Рис. 4.22. HeI-фотоэлектронные спектры хромтрикарбонильных комплексов метилбензола – 1, пара-диметилбензола - 2, мета-диметилбензола – 3, орто-диметилбензола – 4, тетрагидронафталина – 5 и индана - 6.

Таблица 4.12. Вертикальные потенциалы ионизации хромтрикарбонильных комплексов метилпроизводных бензола, тетрагидронафталина, индана и свободных лигандов (в скобках), в эВ.

L-Cr(CO) ₃	<i>I</i> полоса	<i>II</i> полоса*			Ссылка
Лиганд L	3d(Cr)	4b ₁ –π- МО	2a ₂ –π- МО	ΔПИ(b ₁ , a ₂)* *	
метилбензол	7.39	10.35 (8.72)	10.80 (9.24)	0.45 (0.52)	[4.23]
пара-диметилбензол	7.25	9.98 (8.44)	10.59 (9.14)	0.61 (0.70)	[4.23]
мета- диметилбензол	7.24	10.06 (8.56)	10.47 (9.05)	0.41 (0.49)	[4.23]
орто- диметилбензол	7.17	10.02 (8.56)	10.40 (9.07)	0.38 (0.51)	[4.23]
тетрагидронафталин	7.13	9.89 (8.44)	10.29 (8.96)	0.40 (0.52)	[1.46]
индан	7.27	9.97 (8.46)	10.59 (9.04)	0.62 (0.58)	[1.46]

*- положение максимумов ГФ в разложении экспериментального ФЭ спектра

** - курсивом в приведены значения ΔПИ(b₁, a₂) для свободных лигандов

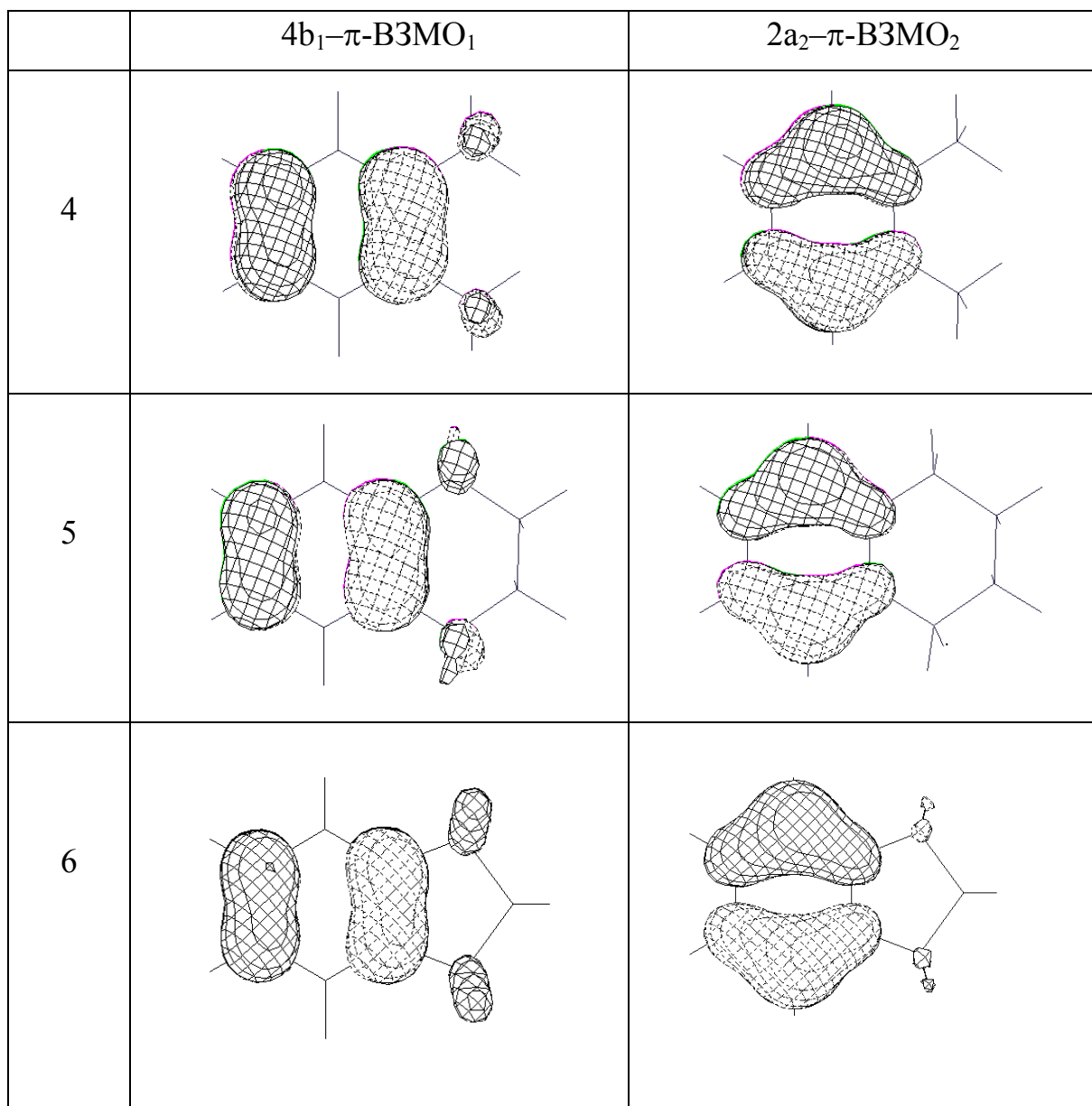


Рис. 4.23. Верхние заполненные молекулярные орбитали лигандов: 4 – орто-диметилбензол, 5 – тетрагидронафталин, 6 - индан.

Таблица 4.13. Энергии КШ (эВ) хромтрикарбонильных комплексов метилпроизводных бензола, тетрагидронафталина и индана, рассчитанные методом ТФП (B3LYP/LANL2DZ).

L-Cr(CO) ₃	3d(x ² -y ²) 3d(xy) 3d(z ²)	4b ₁ -π-МО	2a ₂ -π-МО	ΔE(b ₁ , a ₂)	σ-МО
метилбензол	-5.756 -5.782 -6.037	-8.576	-8.893	0.317	-10.505 -10.525 -10.563
пара-диметилбензол	-5.680 -5.718 -5.966	-8.244	-8.814	0.57	-10.250 -10.335 -10.423
мета- диметилбензол	-5.678 -5.693 -5.969	-8.400	-8.639	0.239	-10.291 -10.366 -10.369
орто- диметилбензол	-5.663 -5.682 -5.957	-8.355	-8.664	0.309	-10.289 -10.357 -10.402
тетрагидро-нафталин	-5.571 -5.606 -5.853	-8.161	-8.451	0.29	-9.153 -9.197 -9.497
индан	-5.688 -5.710 -5.968	-8.201	-8.713	0.512	-9.790 -9.981 -10.101

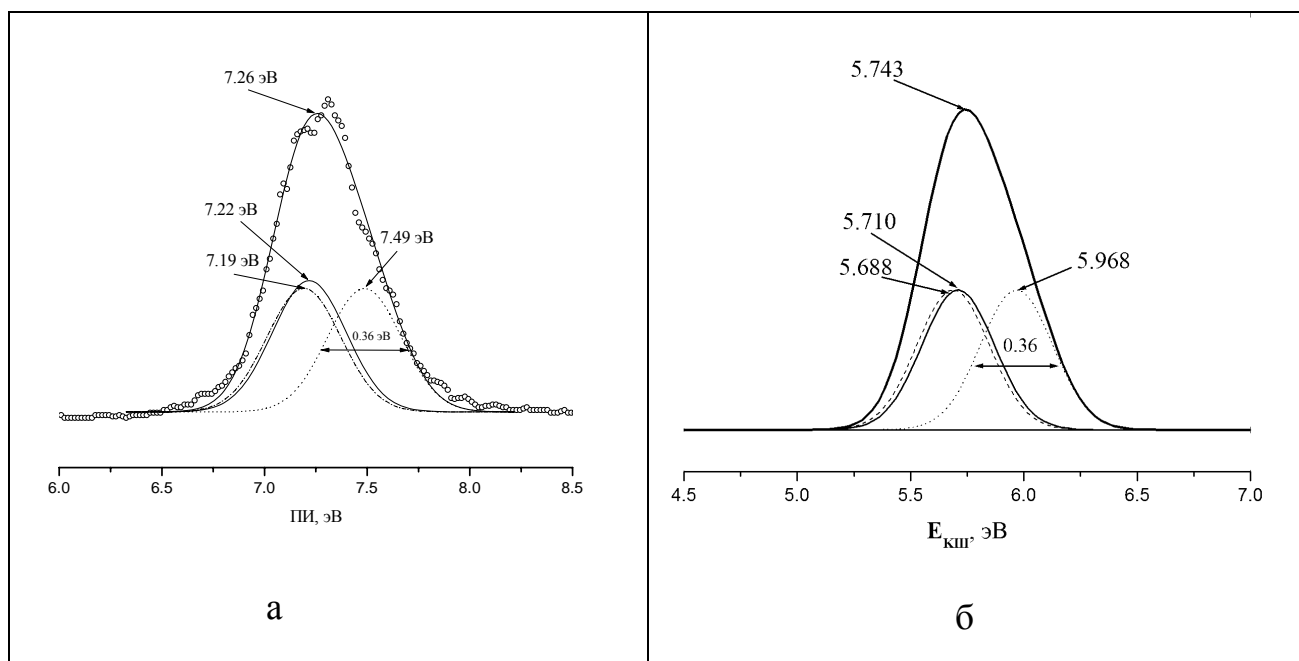


Рис. 4.24. Первая ФЭ полоса комплекса индан-ХТК – (а), реконструкция первой ФЭ полосы по данным расчетов комплекса индан-ХТК методом ТФП – (б).

0.03±0.01 и 0.26±0.01 эВ, соответственно. Отметим, что аналогичные данные для комплексов бензол-ХТК и 4-х галогенбензол-ХТК равны 0.04±0.03 и 0.28±0.01 эВ.

Все это позволяет утверждать, что замещение атомов водорода на достаточно объёмные метильные и циклические алкильные группы не влияет на энергии ионизации МО, локализованных на атоме Cr.

Полоса *II* рассматриваемых комплексов легко разлагается на две индивидуальные ГФ, с приблизительно равными площадями. Значения ПИ, соответствующих максимумам ГФ, считаются энергиями ионных состояний и приведены в табл. 4.12. Для удобства сравнения здесь же показаны значения вертикальных ПИ соответствующих свободным лигандам, а также величины $\Delta\text{ПИ}(b_1, a_2)$, равной разности между $\text{ПИ}(a_2)$ и $\text{ПИ}(b_1)$, как для комплексов, так и для свободных лигандов.

Анализ приведенных данных показывает, что величина расщепления $\Delta\text{ПИ}(b_1, a_2)$ двух ионных π -состояний только на 0.1 эВ меньше, чем аналогичная величина для свободных лигандов. Это свидетельствует о том, что энергия стабилизации $4b_1$ -МО и $2a_2$ -МО свободных лигандов при координации остается приблизительно одинаковой. Действительно, усредненная по всем 12 ионным состояниям энергия стабилизации оказалась равной 1.48±0.09 эВ, что несколько меньше, чем у бензола (1,60±0,02 эВ), и выше, чем у галогенбензолов (1,26±0,17 эВ). Этот факт обусловлен характером метильных заместителей. Псевдо- π МО групп CH_3 и CH_2 лежат достаточно глубоко и слабо взаимодействуют с π -системой фенильного кольца, что наглядно показано на рис. 4.23, иллюстрирующем тождественность электронного распределения на $4b_1$ -МО и $2a_2$ -МО и небольшой вклад от псевдо- π МО заместителей.

Квантово-химические расчеты в приближении ТФП хорошо описывают ФЭ спектры рассматриваемых комплексов. Действительно, как следует из табл.4.13, три верхние МО локализованы на атоме Cr и имеют близкие энергии. Причем энергии МО типа $3d(x^2-y^2)$ и $3d(xy)$ отличаются в среднем на 0.03±0.01 эВ, т.е. они практически вырождены, а энергии МО типа $3d(z^2)$ сдвинуты в среднем на постоянную величину 0.26±0.01 эВ. Отметим, что аналогичная величина, оцененная для комплексов бензола и 4-м галогенпроизводным бензола, равна 0.28±0.01. Такое постоянство сдвига полностью согласуется с постоянством полуширин ФЭ полосы *I*.

Более того, реконструкция первой ФЭ полосы всех обсуждаемых в этом параграфе комплексов по данным расчетов методом ТФП показывает, что

построенные модельные спектры прекрасно воспроизводят контуры экспериментальных полос *I*. В качестве примера на рис 4.24-а приведена экспериментальная ФЭ полоса *I* комплекса индан-ХТК, разложенная на 3 индивидуальных ГФ с одинаковой площадью и одинаковой полушириной. Оказалось, что две ГФ практически совпадают, а третья ГФ отстоит от них на величину 0.29 ± 0.02 эВ.

На рис.4.24-б показана реконструкция первой ФЭ полосы индан-ХТК с использованием 3-х ГФ с максимумами, равными энергиям КШ, и с одинаковыми площадями. По методу χ^2 было установлено, что при полуширине индивидуальной ГФ, равной 0.36 ± 0.02 эВ, достигается наилучшее согласие между контуром экспериментальной и реконструированной согласно расчетам первой полосы. При этом оказалось, что две ГФ практически совпадают, а третья ГФ отстоит от них на величину 0.27 ± 0.02 эВ. Таким образом, полученное в результате анализа практически полное тождество контуров полос *I* не может быть случайным, а свидетельствует о внутренней связи энергий КШ и энергий 3dCr ионных состояний.

Что касается энергий КШ π -электронных состояний комплексов, то расчеты достаточно хорошо воспроизводят величину энергии расщепления π -электронных состояний, особенно для 1,2-бензоциклооканов, а усредненная по 6-ти исследованным комплексам величина дефекта Купманса составляет постоянную величину $D_K(\pi) = 1.78 \pm 0.08$ эВ.

Таким образом, проведенный анализ контуров полосы *I* дает основания с высокой достоверностью предположить, что энергии КШ правильно описывают последовательности 3dCr состояний, а с учетом постоянства дефекта Купманса они описывают их количественно. Аналогичный вывод справедлив и для π -электронных состояний хромтрикарбонильных комплексов 1-6 (рис.4.20).

4.5.2. Хромтрикарбонильные комплексы непредельных и ароматических углеводородов.

В этой части приведены результаты исследования электронного строения шести хромтрикарбонильных π -комплексов с ди- и трициклическими лигандами - инденом, дигидронафталином, нафталином, 1-Br- нафталином, 2-Br -нафталином, флюореном и 2-Br-флюореном. Структурные формулы этих соединений приведены на рис 4.25, а пространственная геометрическая структура ХТК-комплексов с инденом, нафталином

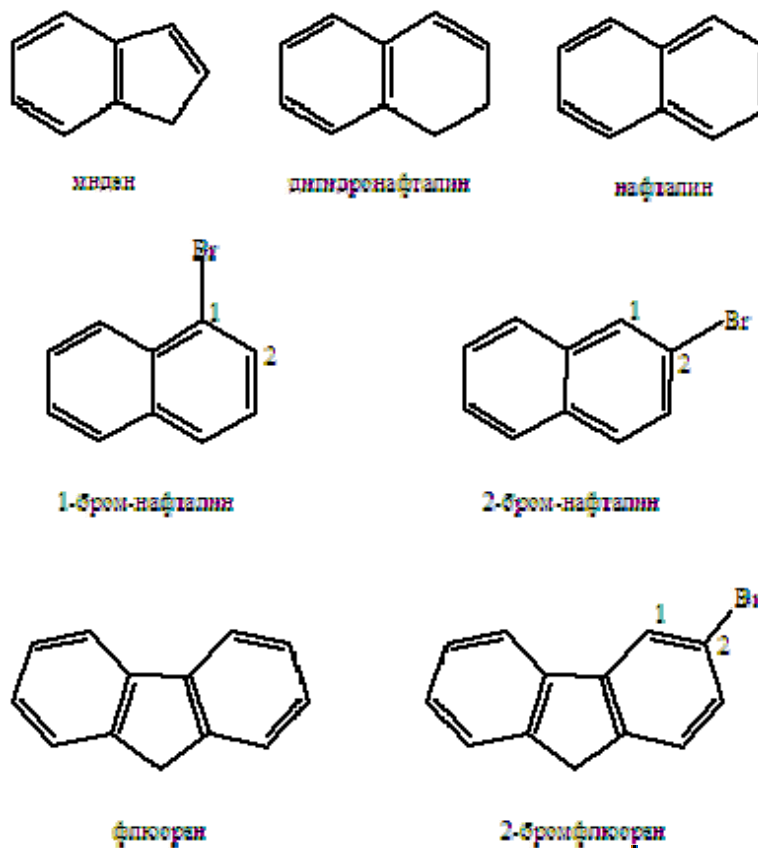
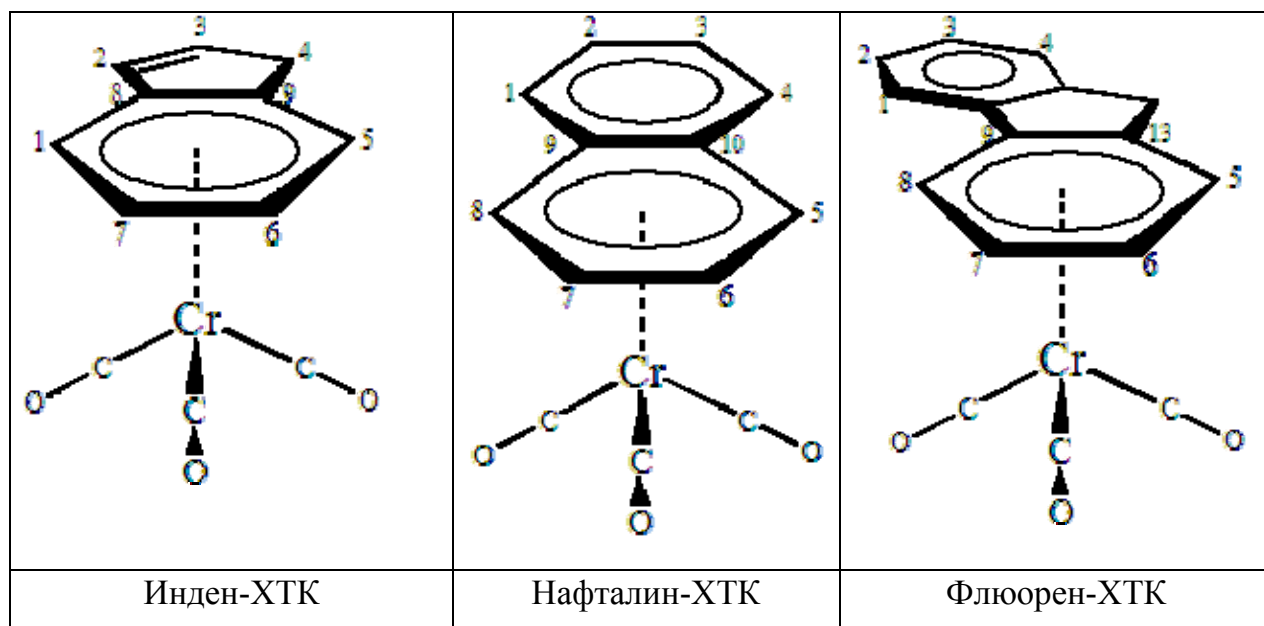


Рис. 4.25. Структурные формулы полициклических лигандов

Рис. 4.26. Пространственная геометрическая структура основных полициклических хромтрикарбонильных комплексов в экзо-конформации группы $\text{Cr}(\text{CO})_3$. Нумерация атомов углерода приведена согласно правилам ИЮПАК.

и флюореном представлена на рис.4.26. Согласно рентгеноструктурным исследованиям комплексов нафталина [4.15] конфигурация органического лиганда становится неплоской при координации. Наблюдается излом по оси C_5-C_8 с углом в 8.6° между плоскостями, образованными атомами $C_5-C_6-C_7-C_8$ координированного фрагмента, и плоскостями, образованными атомами некоординированных фрагментов. Таким образом, для полициклических ароматических соединений нарушается правило эквивалентности длин связей $Cr-C_{Bz}$, справедливое для производных бензол-ХТК. Длины связей $Cr-C_{8-9}$ и $Cr-C_{9-10(13)}$ больше на 0.12 \AA , по сравнению с длинами связи $Cr-C_{5-6-7-1}$ и $Cr-C_{5-6-7-8}$, равными 2.20 \AA для индена и нафталина, соответственно. Длины связей $Cr-C_{CO}$ остаются эквивалентными и равными 1.73 \AA . В координированном цикле происходит альтернирование длин $C-C$ связей (1.406 \AA и 1.423 \AA). В случае нафталин-ХТК и флюорен-ХТК наблюдается экзо-ориентация группы $Cr(CO)_3$, при которой одна из трех $Cr-C$ связей направлена в сторону, противоположную C_9-C_{10} и C_9-C_{13} связи лиганда, соответственно.

HeI-фотоэлектронные спектры всех 7 комплексов приведены на рис. 4.27-4.29, 4.31, 4.33, 4.34, 4.36, а в таблицах 4.14-4.20 приведены основные результаты - потенциалы ионизации, энергии молекулярных орбиталей, дефекты Купманса, состав и характер МО комплексов согласно расчетам методом ТФП в приближении B3LYP/LANL2DZ.

Хромтрикарбонильные комплексы 1,2-бензоциклоалкенов.

Инден и дигидронафталин имеют изоэлектронную π -систему из 4-х π -МО. Поэтому фотоэлектронные спектры хромтрикарбонильных комплексов должны быть похожи. Действительно, как видно из рис. 4.27 и 4.28 и таблиц 4.14 и 4.15 не только первые потенциалы ионизации очень близки, что не удивительно, но и ПИ, соответствующие ионизации π -МО практически совпадают. Полосы **II** и **IV** соответствуют ионизации молекулярных орбиталей типа $4\pi(b_1)$ и $2\pi(b_1)$, представляющих, соответственно, разрыхляющую и связывающую комбинацию $\pi(b_1)$ МО бензола и π -МО двойной связи. Расщепление между этими полосами, характеризующее электронное взаимодействие π -МО двойной связи с π -системой бензола, практически одинаково и равно 1.9 эВ . Полоса **III** соответствует удалению электрона из молекулярной орбитали типа $3\pi(a_2)$, локализованной исключительно

Таблица 4.14. Потенциалы ионизации, энергии МО, дефекты Купманса, состав и характер МО комплекса инден-ХТК согласно расчетам методом ТФП в приближении B3LYP/LANL2DZ.

Полоса ФЭ спектра	ПИ, эВ	Энергия МО, эВ	Дефект Купманса, эВ	Вклад АО в МО (в %)			Характер МО
				Cr	инден	CO	
I	7.12	-5.496	1.624	59.7	14.5	25.8	$3d(x^2-y^2)$
	7.12	-5.546	1.574	63	11.7	25.3	$3d(xy)$
	7.12	-5.838	1.282	73.1	2.5	24.4	$3d(z^2)$
II	9.29	-7.282	2.008	8.1	88.3	3.6	$4\pi(b_1)$
III	10.25	-8.533	1.717	12.5	82.3	5.2	$3\pi(a_2)$
IV	11.19	-9.289	1.901	8	85.9	6.1	$2\pi(b_1)$

ИнденХТК

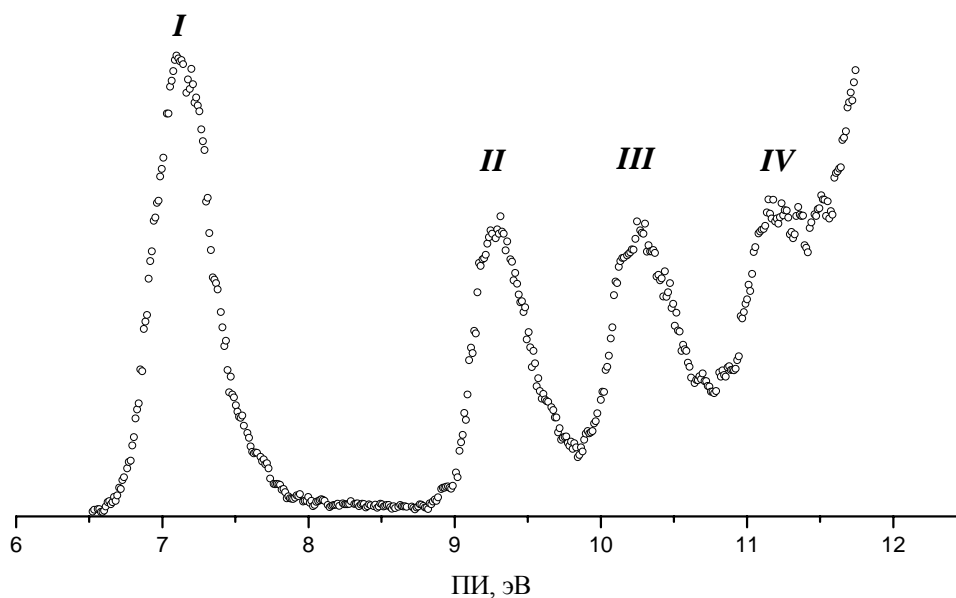


Рис. 4.27. HeI-фотоэлектронный спектр комплекса инден-хромтрикарбонила

Таблица 4.15. Потенциалы ионизации, энергии МО, дефекты Купманса, состав и характер МО комплекса дигидронафталин-ХТК согласно расчетам методом ТФП в приближении V3LYP/LANL2DZ.

Полоса ФЭ спектра	ПИ, эВ	Энергия МО, эВ	Дефект Купманса, эВ	Вклад АО в МО (в %)			Характер МО
				Cr	Дигидро- нафталин	CO	
<i>I</i>	7.17	-5.516	1.654	58.5	16.8	24.7	$3d(x^2-y^2)$
	7.17	-5.579	1.591	67.6	10.8	21.6	$3d(xy)$
	7.17	-5.851	1.319	79.0	2.2	18.8	$3d(z^2)$
<i>II</i>	9.07*	-7.025	2.045	9.9	86.7	3.4	$4\pi(b_1)$
<i>III</i>	10.24*	-8.481	1.759	10.4	84.3	5.3	$3\pi(a_2)$
<i>IV</i>	10.99*	-9.200	1.79	6.8	86.9	6.3	$2\pi(b_1)$
<i>V</i>	11.44*	-9.449	1.991	0.2	99.2	0.6	$\sigma(\text{лиганд})$

- - положение максимума ГФ в разложении экспериментального ФЭ спектра.

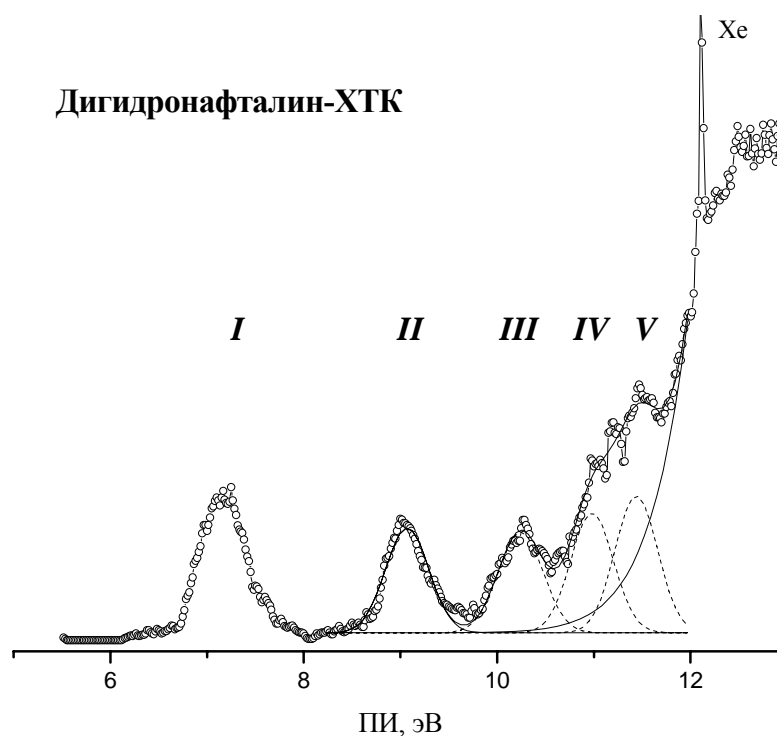


Рис. 4.28. HeI-фотоэлектронный спектр инденхромтрикарбонила.

на бензольном кольце (см. рис. 4.23). Совпадающие ПИ подтверждают эту интерпретацию.

Квантово-химические расчеты этих двух комплексов полностью согласуются между собой и с выводами, основанными на чисто экспериментальном анализе. Таким образом, первая полоса соответствует состояниям, связанными с удалением электронов из трех молекулярных орбиталей, локализованных на 60-70% на атоме хрома с небольшим участием разрыхляющих π -МО координированных лигандов, а остальные полосы соответствуют ионизации связывающих молекулярных орбиталей органических лигандов. Обсуждение величин дефектов Купманса будет проведено далее.

Хромтрикарбонильные комплексы нафталина и его бромпроизводных.

Нафталин.

При получении ФЭ спектра комплекса нафталин-ХТК было замечено, что на ФЭ спектр комплекса накладывался ФЭ спектр свободного нафталина и СО (см. рис.4.7), что однозначно свидетельствовало о частичном разложении комплекса при возгонке. Как показали последующие исследования температура термического разложения была всего на 2-3°C выше температуры возгонки, что сделало невозможным получение ФЭ спектра с высоким отношением сигнал/шум. При последующей обработке ФЭ спектра комплекса из него вычитался ФЭ спектр свободного нафталина. Результирующий спектр представлен на рис. 4.29. Для комплексов с бром-производными нафталина проблем с термическим разложением при возгонке не возникало.

ФЭ спектры ХТК-комплексов нафталинов совместно с расчетами позволяют детально исследовать эффекты взаимодействия двух неэквивалентных сопряженных колец, понять причины перераспределения электронной плотности, вызывающие структурные изменения при координации, выявить степень влияния атома хрома на удаленный атом заместителя.

Точечная группа симметрии молекулы нафталина при координации понижается с D_{2h} до C_s – симметрии всего комплекса. Тем не менее, влияние понижения симметрии на первые электронные $3dCr$ состояния ионов не прослеживается, поскольку ширина первой полосы не меняется по сравнению, например, с БХТК. Это еще раз свидетельствует об обособленности группы $Cr(CO)_3$ из-за относительно малого взаимодействия с π -системой нафталина. Это видно как из табл.4.16 по малым (9-14%) вкладам π -МО, так и из рис.4.30, где в верхней части представлены три верхние

Таблица 4.16. Потенциалы ионизации, энергии МО, дефекты Купманса, состав и характер МО нафталинхромтрикарбонила согласно расчетам методом ГФП в приближении V3LYP/LANL2DZ.

Полоса ФЭ спектра	ПИ, эВ	Энергия МО, эВ	Дефект Купманса , эВ	Вклад АО в МО (в %)			Характер МО
				Cr	нафталин	CO	
I		-5.58	1.55	64.7	9.3	26.0	$3d(x^2-y^2)$
	7.13*	-5.65	1.48	65.8	14.3	19.9	$3d(xy)$
		-5.89	1.26	79.8	1.7	18.5	$3d(z^2)$
II	8.98*	-7.10	1.88	3.4	92.9	3.7	$5\pi(a'')$
III	9.84*	-8.09	1.75	8.3	88.0	3.7	$4\pi(a')$
IV	10.72*	-9.15	1.57	8.8	85.5	5.7	$3\pi(a'')$
V	11.41*	-9.87	1.54	5.2	78.9	15.9	$2\pi(a')$

- - положение максимума ГФ в разложении экспериментального ФЭ спектра.

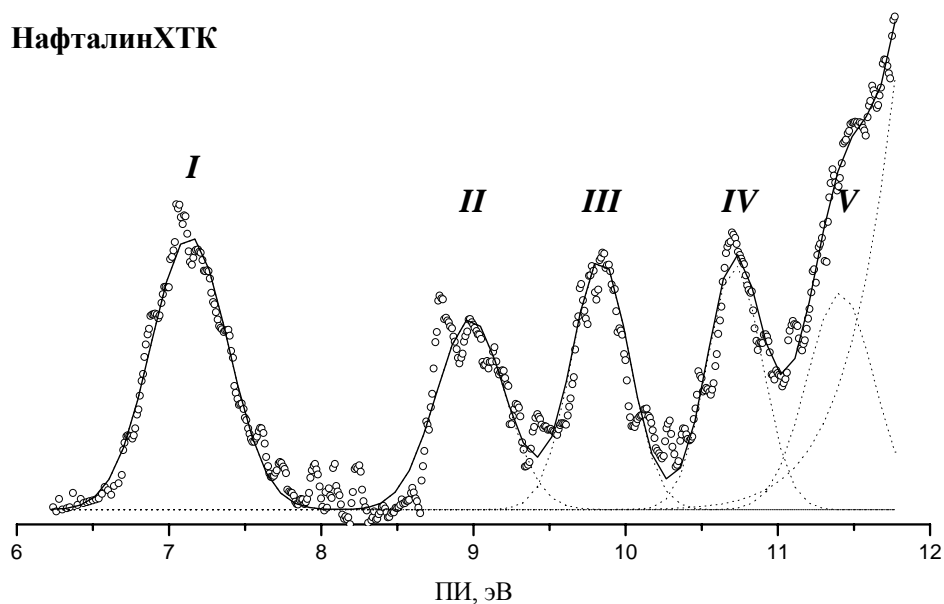


Рис. 4.29. НеI-фотоэлектронный спектр нафталинхромтрикарбонила.

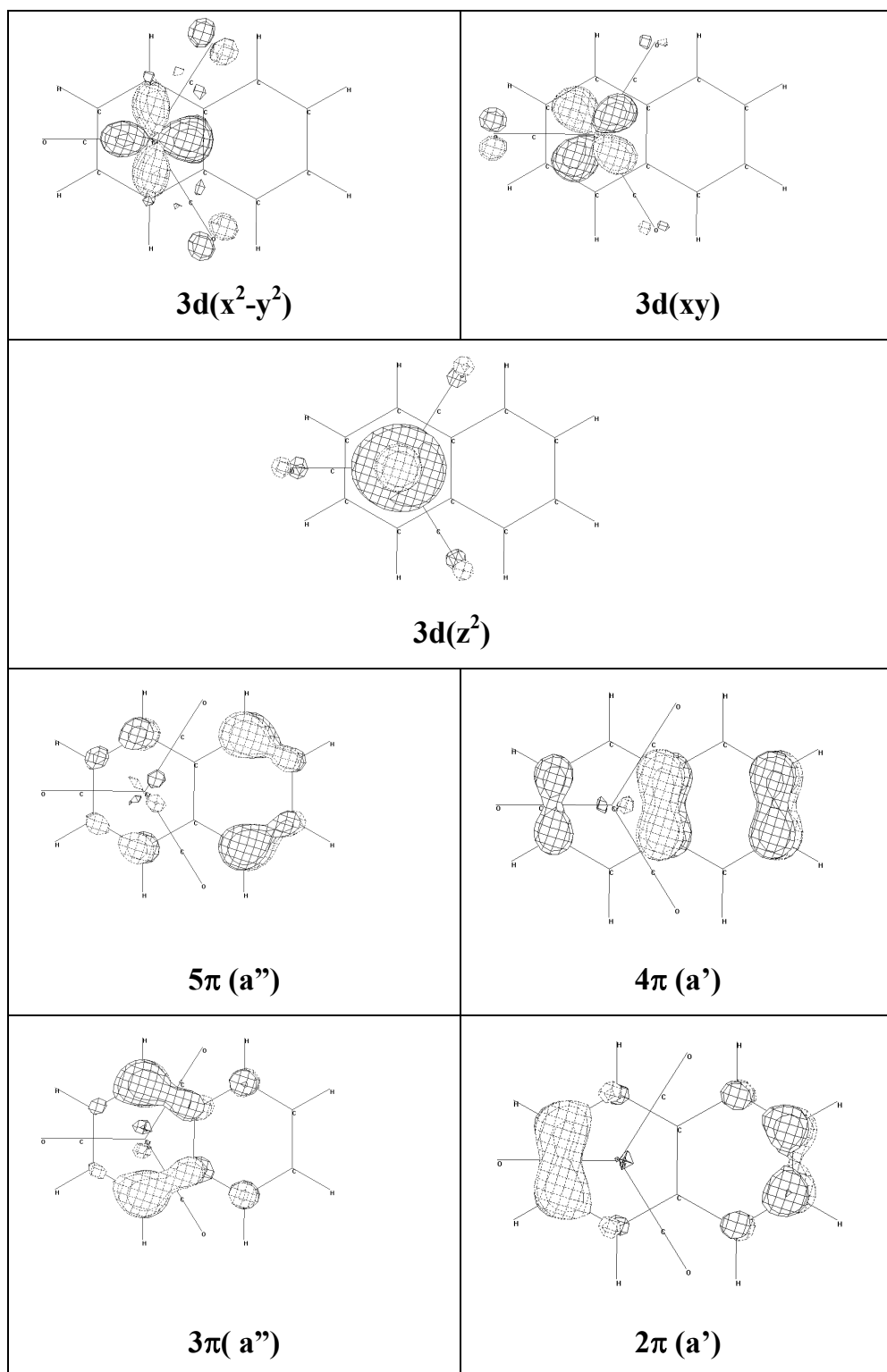


Рис.4.30. Молекулярные орбитали нафталинхромтрикарбонила согласно расчетам методом ТФП (B3LYP/LANL2DZ), вид сверху. Поверхности равной плотности соответствуют уровню $0.05 \text{ e}/\text{Å}^3$.

МО комплекса, локализованные на атоме Cr.

Остальные 4 полосы связаны с ионизацией 4-х МО преимущественно π -типа. Их вид представлен на рис.4.30 в нижней части. Здесь следует обратить внимание на то, что вклады электронной плотности в эти МО от двух колец неодинаковы. Так, в верхних 5π (a'')- и 4π (a')-МО доминирует вклад от некоординированного бензольного кольца, в то время как в лежащих более глубоко 3π (a'')- и 2π (a')-МО наблюдается повышенный вклад от координированного бензольного кольца. Отметим, что для комплекса флюорен-ХТК этот эффект становится явным и приводит к полному нарушению π -взаимодействия двух колец.

Причиной такого асимметричного распределения электронной плотности для различных МО является нарушение планарности координированного нафталина. Расчеты методом ТФП (B3LYP/LANL2DZ) предсказывают излом плоской молекулы по линии C_5-C_8 с диэдрическим углом в 5.6° между плоскостями координированного фрагмента $C_5-C_6-C_7-C_8$ и некоординированной части. Хотя эта величина и несколько меньше, чем экспериментально определенный угол излома, но она достаточно хорошо согласуется с ним, тем более, что структура комплекса в кристалле может отличаться от структуры в свободном состоянии.

Нарушение планарности π -молекулярных систем всегда приводит к нарушению π - π -взаимодействия соседних фрагментов. Движущей силой такого искажения всегда является выигрыш в полной энергии, получаемый при этом. Мы предполагаем, что при нарушении планарности интегралы перекрывания между $3d(xz)$ и $3d(yz)$ АО Cr и компактными более локализованными и бензоло-подобными МО координированного фрагмента $C_5-C_6-C_7-C_8$ нафталина будут больше, и энергетический выигрыш при этом превысит энергетические затраты на искажение плоского нафталина.

Таким образом, можно утверждать, что полосы **II** и **III**, связаны с удалением электронов из МО, локализованных на некоординированном фенильном кольце, полосы **IV** и **V**, образуются при удалении электронов из МО, локализованных на координированном кольце.

1- и 2-бром-нафталины.

Аналогичная, в общем, картина наблюдается и для ионных состояний бром-производных нафталина. Введение атома Br в 1-е или 2-е положение приводит к дальнейшему понижению симметрии до C_1 . Хотя рентгеноструктурные данные для 1- и 2-бромнафталин-ХТК отсутствуют, но проведенные расчеты показали, что

диэдрический угол излома по линии C₅-C₈ составляет 5.27° и 5.32°, соответственно, т.е. как в координированном незамещенном нафталине.

Первые вертикальные потенциалы ионизации рассматриваемых изомеров практически совпадают, они только на 0.06 эВ выше, чем у нафталин-ХТК. Этот, небольшой по величине, но заметный эффект, связанный с отрицательным индуктивным эффектом атома Вг, воспроизводят и квантово-химические расчеты. Уширения первых ФЭ полос не наблюдается, откуда следует вывод, что отдаленные заместители влияют одинаково слабо на все три 3dCr- состояния, которые формируют полосу *I*.

Полосы *II-V* связаны с удалением электронов из МО координированных бромнафталинов. Степень воздействия Cr(CO)₃-группы на π-электронную структуру лигандов хорошо прослеживается путем сравнения ФЭ спектров свободных 1- и 2-бромнафталинов с ФЭ спектрами комплексов (рис.4.31 и 4.33, соответственно). Здесь уместно отметить, что два изомера бромнафталина имеют заметно различные ФЭ спектры. Соответствующие верхние занятые МО 1-бромнафталина приведены на рис.4.32.

Из сравнения ФЭ спектров комплекса и свободного лиганда видно, что, во-первых, взаимодействие с Cr(CO)₃-группой приводит к исчезновению четкой колебательной структуры и уширению ФЭ полос, что свидетельствует о возбуждении при фотоионизации большого числа колебательных мод из-за сложного характера химической связи в комплексах, а, во-вторых, четко виден значительный энергетический сдвиг π-полос (на 0.5÷1.1 эВ) в сторону больших ПИ.

Интерпретация полос *II-III* сложностей не вызывает, поскольку эти изолированные полосы однозначно связаны с ионизацией π-МО 6a''- и 5a''-типа, локализованных на бромнафталиновом фрагменте. Как и в случае комплекса нафталин-ХТК, для этих МО наблюдается доминирование электронной плотности на координированном кольце, по сравнению с некоординированным бензольным кольцом из-за непланарности лигандов. Энергетический зазор между этими ФЭ полосами с точностью до 0.01 эВ воспроизводится расчетами для комплекса 1-бромнафталин-ХТК, и несколько хуже с точностью 0.2 эВ – для его 2-Вг-изомера.

Интерпретация полос *IV* и *V* менее определена, так как следствием упомянутых выше двух факторов является значительное перекрытие ФЭ полос комплексов в зоне 10-12 эВ, где по нашим предположениям находятся три индивидуальные полосы,

Таблица 4.17. Потенциалы ионизации, энергии МО, дефекты Купманса, состав и характер МО 1-бромнафталинхромтрикарбонила согласно расчетам методом ТФП в приближении B3LYP/LANL2DZ.

Полоса ФЭ спектра	ПИ*, эВ	Энергия МО, эВ	Дефект Купманса , эВ	Вклад АО в МО (в %)				Характер МО
				Cr	нафталин	CO	4pBr	
I	7.19	-5.717	1.47	66.6	9.2	23.8	0.3	3d(x ² -y ²)
	7.19	-5.78	1.41	64.2	15.3	20.3	0.1	3d(xy)
	7.19	-6.00	1.19	79.7	1.8	18.4	0.06	3d(z ²)
II	8.91*	-7.06	1.85	2.6	68.7	2.4	26.2	6a''π
III	10.13*	-8.29	1.84	6.6	76.6	3.1	13.5	5a''π
IV	10.61*	-8.55	2.06	6.1	48.3	3.0	42.5	4a''π
	10.91*	-8.32	2.59	0.1	22.5	0.06	77.3	4pBr 1a'σ
V	11.43*	-9.55	1.88	5.8	77.7	5.1	11.3	3a''π

- - положение максимума ГФ в разложении экспериментального ФЭ спектра.
-

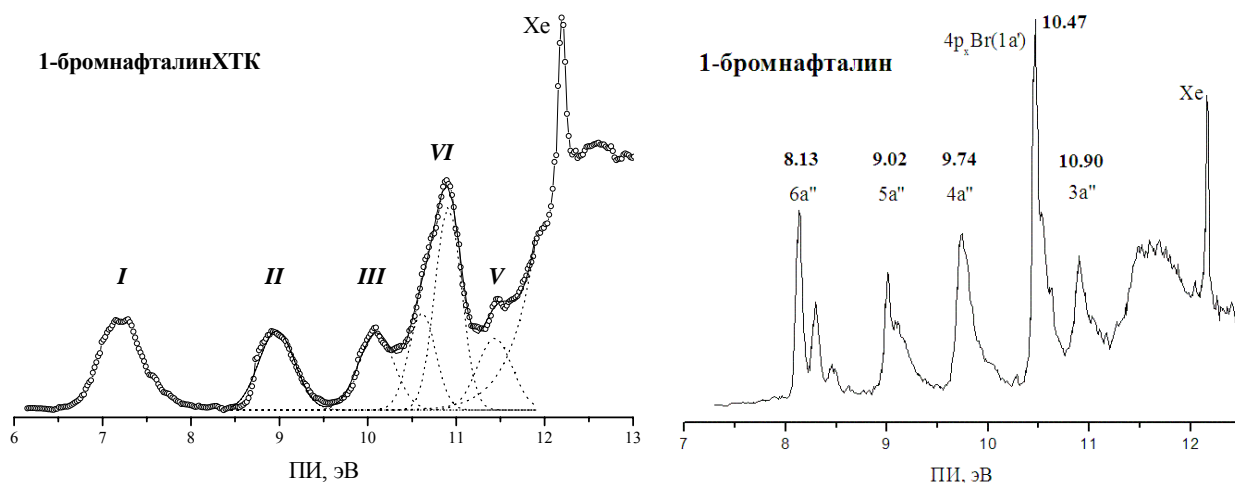
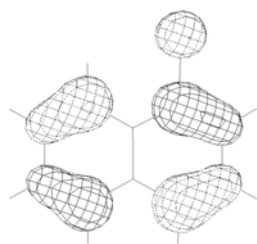
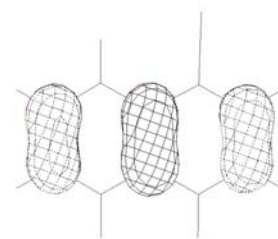


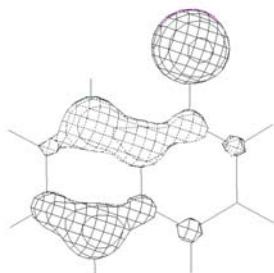
Рис. 4.31. NeI-фотоэлектронные спектры 1-бромнафталинхромтрикарбонила и 1-бромнафталина.



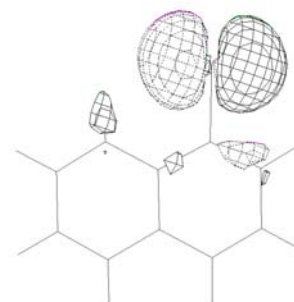
$$6a'' (\text{B3MO}) \equiv 5\pi (a'') - 4p_z \text{Br}$$



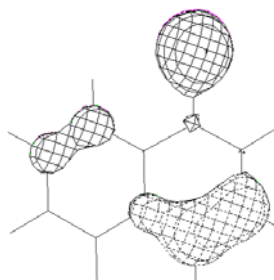
$$5a'' \equiv 4\pi (a')$$



$$4a'' \equiv 3\pi (a'') - 4p_z \text{Br}$$



$$1a' \equiv 4p_x \text{Br} (\sigma)$$



$$3a'' \equiv 3\pi (a'') + 4p_z \text{Br}$$

Рис.4.32. Верхние заполненные молекулярные орбитали 1-бромнафталина (C_s) и их состав согласно расчетам методом ТФП (B3LYP/LANL2DZ). Поверхности равной плотности соответствуют уровню $0.05 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

Таблица 4.18. Потенциалы ионизации, энергии МО, дефекты Купманса, состав и характер МО 2-бромнафталинхромтрикарбонила согласно расчетам методом ТФП в приближении B3LYP/LANL2DZ.

Полоса ФЭ спектра	ПИ*, эВ	Энергия МО, эВ	Дефект Купманса , эВ	Вклад АО в МО (в %)				Характер МО
				Cr	нафталин	CO	4pBr	
<i>I</i>	7.18	-5.754	1.43	65.3	10.1	23.9	0.6	3d(x ² -y ²)
	7.18	-5.818	1.362	65.0	14.5	19.9	0.4	3d(xy)
	7.18	-6.038	1.142	79.8	1.8	18.4	0.0	3d(z ²)
<i>II</i>	8.92	-7.223	1.697	3.6	70.2	3.0	23.2	6a''π
<i>III</i>	9.70	-7.859	1.841	5.0	59.4	2.3	33.3	5a''π
<i>IV</i>	10.76	-8.248	2.512	0.0	18.6	0.0	81.4	4pBr 1a'σ
	11.08	-8.983	2.097	6.0	59.0	3.5	31.5	4a''π
<i>V</i>	11.75	-9.429	2.321	7.6	83.8	5.3	3.3	3a'π

* - положение максимума ГФ в разложении экспериментального ФЭ спектра.

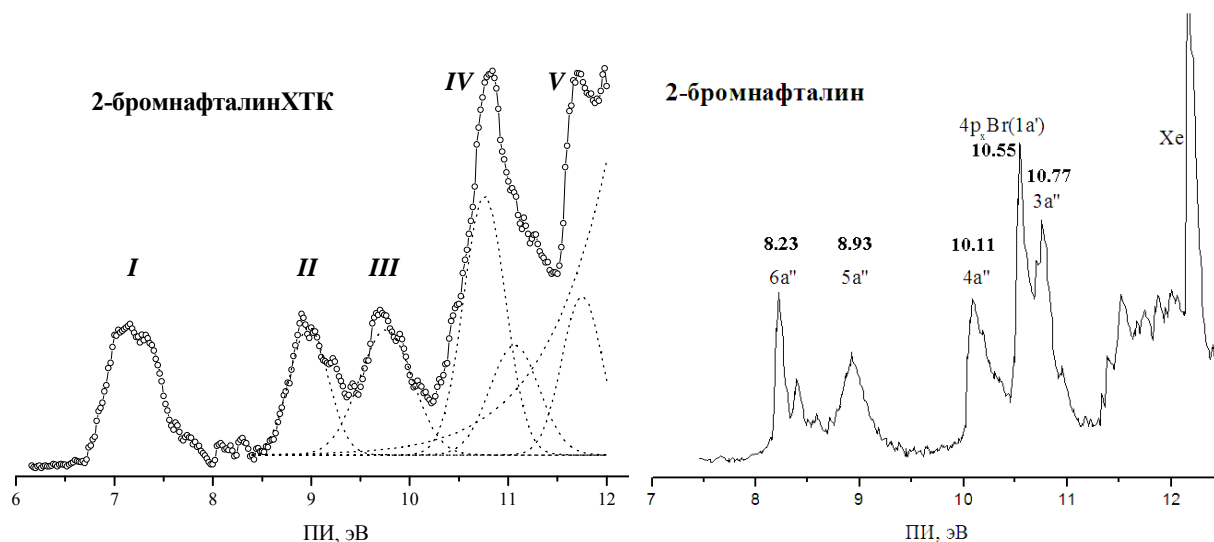


Рис. 4.33. HeI-фотоэлектронные спектры 2-бромнафталинхромтрикарбонила и 2-бромнафталина.

связанные с удалением электронов из МО типа $4a''$ -, $1a'$ - и $3a''$ -типа. Исходя из формы и интенсивности полосы **IV** естественно было предположить, что она сформирована двумя ФИ переходами, связанными с ионизацией $4a''$ -МО π -типа и $1a'(4p_xBr)$ -МО σ -типа. Моделирование полосы **IV** гауссовыми функциями для комплекса 1-бромнафталин-ХТК приводит к последовательности ионных состояний, представленной в табл. 4.17, несмотря на то, что согласно расчетам $1a'(4p_xBr)$ -МО σ -типа лежит выше, чем $4a''$ -МО π -типа. Здесь наблюдается локальное нарушение последовательности электронных состояний иона и последовательности энергий КШ. Для свободных лигандов такого нарушения не наблюдается. Это понятно, поскольку энергия стабилизации МО π -типа больше, чем энергия стабилизации изолированной и удаленной $4p_xBr$ -АО, и в комплексе энергии этих соседних МО сближаются, в точности как в случае комплекса бромбензол-ХТК.

Для комплекса 2-бромнафталин-ХТК полосу **IV** формируют два ФИ перехода с ионизацией $1a'(4p_xBr)$ -МО и $4a''$ -МО. В данном случае последовательность ионных состояний соответствует последовательности энергий КШ. Полосу **V** в ФЭ спектрах обоих комплексов достоверно можно отнести к ионизации $3a'$ МО π -типа.

Дополнительным доводом в пользу правильной интерпретации ФЭ спектров двух изомеров может служить тот факт, что для экспериментальных ПИ выполняется “правило сумм”. Это правило эмпирическое, и согласно ему суммы всех ПИ для каждого из изомеров должны быть равны. С точки зрения простой теории возмущения одноэлектронных уровней это правило можно трактовать как правило постоянства центра тяжести всех энергий МО до и после взаимодействия. Так, например, для свободных 1- и 2- бромнафталинов это правило сумм выполняется приблизительно (48,6 и 48,3 эВ). Как и ожидалось, сумма 4-х ПИ нафталина и ПИ $4pBr$, взятая из CH_3Br , равна 48.66 эВ. Оказалось, что сумма пяти вертикальных ПИ комплексов 1- и 2- бромнафталин-ХТК, соответствующих полосам **II – V**, равны 52.0 и 52.2 эВ, соответственно. Более того, суммы соответствующих энергий КШ также равны -41.77 и -41.74 эВ, соответственно.

Как следствие, сумма энергий стабилизации МО свободных лигандов при координации также должна быть одинакова, что и наблюдается на практике. Как следует из прямого сравнения ПИ комплексов, приведенных в таблице 4.17 и 4.18, с ПИ лигандов (см. рис. 4.31 и 4.33), сумма энергий стабилизации МО лигандов, составляет 3.75 и 3.70 эВ для 1- и 2-бромнафталинов, соответственно. Обсуждение величин дефектов Купманса будет проведено далее.

ХТК-комплексы флюорена и 2 бромфлюорена.

Флюорен. Структура флюорена по сути напоминает структуру бифенила с дополнительной соединительной группой $-\text{CH}_2-$, которая фиксирует плоскую конформацию двух бензольных колец друг относительно друга. Таким образом, две π -системы ароматических циклов могут эффективно взаимодействовать через пятичленный цикл, а каждый из бензольных фрагментов совместно с соседним циклом структурно подобен молекуле индана.

Фотоэлектронный спектр комплекса флюорен-ХТК в области 6.5-12 эВ состоит из 6 полос (рис.4.34). Интерпретация первой полосы однозначно связана с ионизацией трех МО преимущественно $3d\text{Cr}$ -характера. Первый вертикальный ПИ комплекса такой же, как и у бициклических комплексов инден-ХТК и нафталин-ХТК. Это свидетельствует о том, что введение дополнительного бензольного цикла не влияет на энергии первых трех ионных состояний флюорен-ХТК. Квантовохимические расчеты полностью подтверждают этот вывод.

Диэдрический угол излома координированного флюорена по линии $\text{C}_9\text{-C}_{13}$ невелик и составляет 3.6° согласно оптимизации на уровне B3LYP/6-31G(d). Несмотря на небольшой угол излома и его, казалось бы, незначительное влияние на π - π -взаимодействие двух колец, координация одного кольца на группе $\text{Cr}(\text{CO})_3$ приводит к понижению энергий π -МО одного кольца и нарушению π - π -взаимодействия двух бензольных колец флюорена. Этот эффект наглядно виден на рис.4.35, где представлены занятые π -МО координированного флюорена. Две верхние 6π - и 5π -МО, локализованные на некоординированном кольце, схожи с верхними π -МО свободного индана, см. рис 4.23, а две следующие 4π - и 3π -МО, локализованные на координированном кольце, схожи с верхними π -МО координированного индана. В табл.4.19 вклад электронной плотности флюорена в МО приведен в виде суммы величин вкладов от некоординированного бензола (Bz_u) и от координированного бензола (Bz_c). Хорошо прослеживается неэквивалентность вкладов в молекулярные орбитали координированного флюорена. Вклады в 6π - и 5π -МО от некоординированного кольца составляют 73 и 93%, а от координированного кольца - только 17 и 3%, соответственно. Обратная картина наблюдается для 4π - и 3π -МО, вклады от некоординированного колец составляют всего 6.8 и 18%, а вклады от

Таблица 4.19. Потенциалы ионизации, энергии МО, дефекты Купманса, состав и характер МО флюоренхромтрикарбонила согласно расчетам методом ТФП в приближении B3LYP/LANL2DZ.

Полоса ФЭ спектра	ПИ*, эВ	Энергия МО, эВ	Дефект Купманса, эВ	Вклад АО в МО (в %)			Характер МО
				Cr	Флюорен** Bz _u +Bz _c	CO	
I	7.13	-5.501	1.63	60.0	4.2+12.4	23.4	3d(x ² -y ²)
	7.13	-5.603	1.53	55.1	1.1+17.3	26.5	3d(xy)
	7.13	-5.87	1.26	81.4	2.3+1.7	14.7	3d(z ²)
II	8.80	-6.933	1.87	7.1	72.9+17.5	2.5	6π
III	9.21	-7.115	2.10	0.5	96.2+3.1	0.1	5π
IV	10.15	-8.564	1.59	8.0	6.8+81.1	4.1	4π
V	10.64	-8.929	1.71	6.6	18.4+70.8	4.1	3π
VI	11.38	-9.592	1.79	2.6	76.3+18.5	2.5	σ(fluorene)

*- положение максимума ГФ в разложении экспериментального ФЭ спектра.

** - Bz_u, Bz_c – некоординированный бензол, координированный бензол

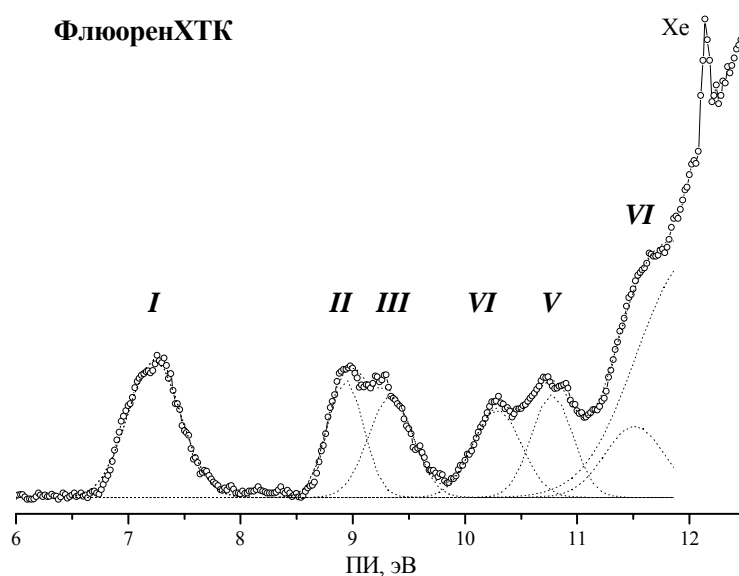


Рис. 4.34. HeI-фотоэлектронный спектр флюоренхромтрикарбонила.

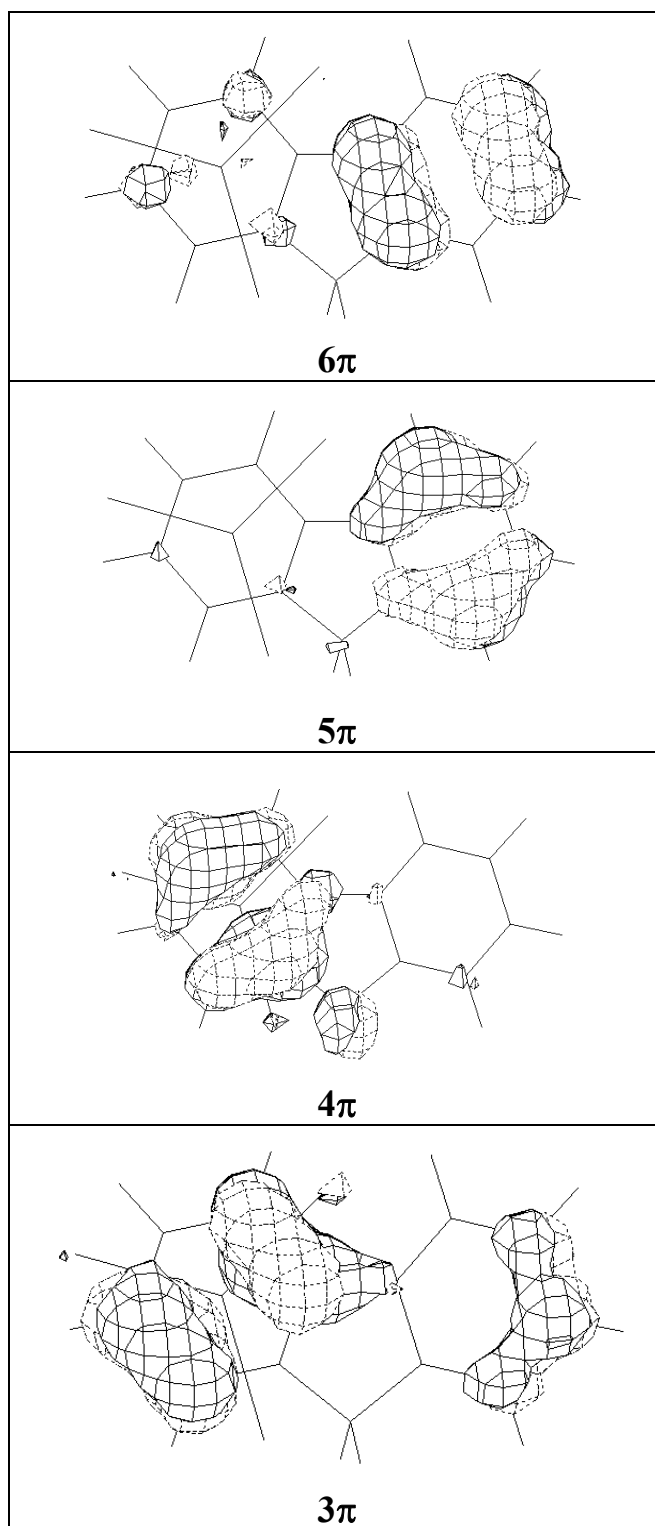


Рис. 4.35. Молекулярные орбитали координированного флюорена согласно расчетам методом ТФП (B3LYP/LANL2DZ). Поверхности равной плотности соответствуют уровню $0.05 \text{ e}/\text{A}^3$.

координированного кольца - 81 и 71%, соответственно. Таким образом, расчеты свидетельствуют о разделении при координации общей π -системы флюорена на две достаточно независимые π -системы, связанные с некоординированным и координированным бензольными кольцами.

Кроме схожести одноэлектронных волновых функций КШ должны быть и сходные энергетические характеристики. Действительно, ПИ координированного индана, равные 9.97 и 10.59 эВ, очень близки к ПИ (10.15 и 10.64 эВ), соответствующих 4 π - и 3 π -МО координированного флюорена. Что касается некоординированного фрагмента, то на него должен влиять электроно-акцепторный эффект со стороны координированного фрагмента, и его ПИ должны быть выше, что и наблюдается на практике: ПИ индана равны 8.46 и 9.04 эВ, а ПИ координированного флюорена, соответствующие 6 π - и 5 π -МО, в среднем на 0.27 эВ выше. Интересно отметить, что разница между центрами тяжести полос **II** и **III** и центром тяжести полос **IV** и **V** составляет 1.40 эВ, что в точности равно энергии стабилизации π -МО бензола при координации на группе Cr(CO)₃.

Таким образом, комплекс флюорен-ХТК представляет удивительный пример существования в одном соединении двух почти изолированных форм - координированного и некоординированного бензола.

2 бромфлюорен. При введении в положение 2 молекулы координированного флюорена атома брома число ФЭ полос в области 6.5-12 эВ должно увеличиться на 2 полосы по сравнению с ФЭ спектром 2-флюорен-ХТК, поскольку атом брома вносит две дополнительные 4p_z(π)- и 4p_x(σ)-АО.

Первый ПИ комплекса 2-бромфлюорен-ХТК практически совпадает с ПИ комплекса флюорен-ХТК, что не удивительно, поскольку атом брома находится на периферии лиганда.

Диэдрический угол излома координированного 2-бромфлюорена по линии C₉-C₁₃ составляет всего 3.2° согласно оптимизации на уровне B3LYP/LANL2DZ. Несмотря на небольшой угол излома координация одного кольца на группе Cr(CO)₃ приводит к понижению энергий π -МО этого кольца и нарушению π - π -взаимодействия с некоординированным фрагментом в комплексе 2-бромфлюорен-ХТК. Как и в случае незамещенного флюорен-ХТК возникает сильная неэквивалентность между двумя ароматическими кольцами. Это особенно хорошо видно из данных таблицы 4.20, где вклады электронной плотности представлены отдельно – для координированного кольца и для некоординированного.

Таблица 4.20. Потенциалы ионизации, энергии МО, дефекты Купманса, состав и характер МО 2-бромфлюоренхромтрикарбонила согласно расчетам методом ГФП в приближении B3LYP/LANL2DZ.

Полоса ФЭ спектра	ПИ*, эВ	Энергия МО, эВ	Дефект Купманса , эВ	Вклад АО в МО (в %)				Характер МО
				Сr	Флюорен** Bz _u +Bz _c	CO	Br	
I	7.03	-5.675	1.355	61.9	3.1+12.2	22.6	0.2	3d(x ² -y ²)
	7.03	-5.751	1.279	66.1	0.4+11.1	22.4	0.0	3d(xy)
	7.03	-6.017	1.013	78.9	1.0+1.2	18.9	0.0	3d(z ²)
II	8.64	-6.883	1.757	2.7	55.2+5.6	1.1	35.4	7π
III	9.26	-7.355	1.905	5.5	71.4+17.7	2.2	3.2	6π
IV	10.21	-8.427	1.783	1.7	47.1+1.2	1.0	49.0	5π
	10.43	-7.961	2.469	0.0	13.6+3.9	0.0	82.3	4p _x Br(σ)
	10.75	-8.741	2.009	11.5	9.3+73.8	5.2	0.2	4π
V	11.34	-9.315	2.025	6.5	22.8+56.7	5.0	9.0	3π

*- положение максимума ГФ в разложении экспериментального ФЭ спектра.

** - Bz_u, Bz_c – некоординированный бензол, координированный бензол

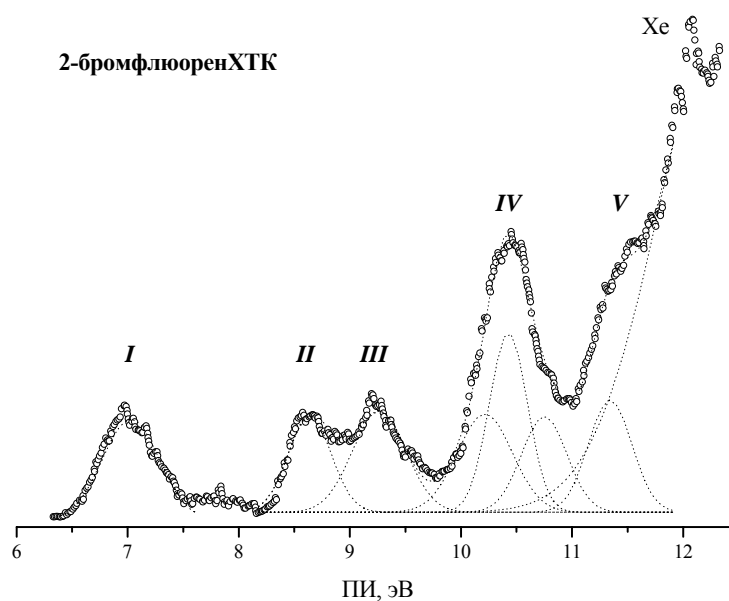


Рис. 4.36. HeI-фотоэлектронный спектр 2-бромфлюоренхромтрикарбонила.

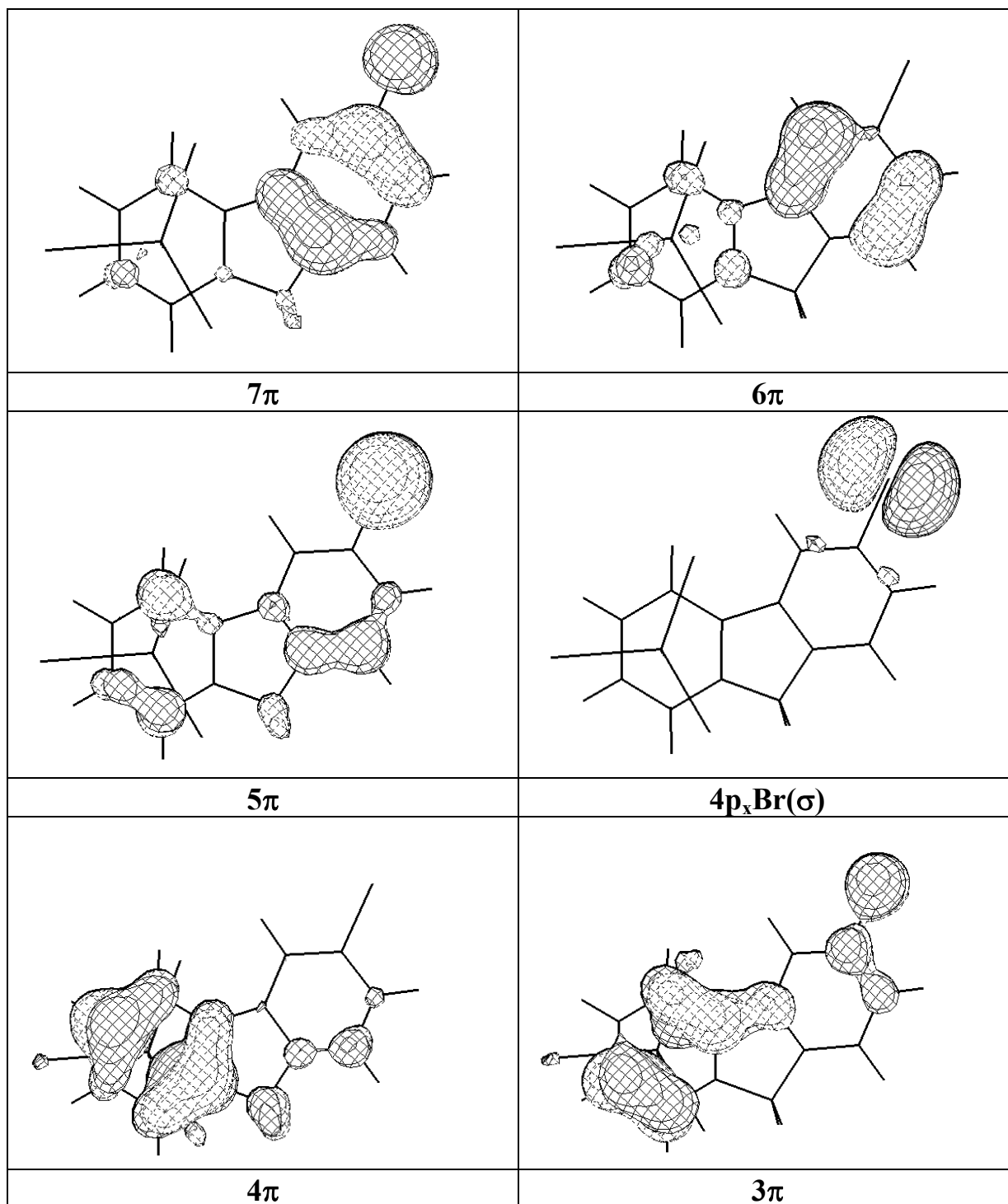


Рис.4.37. Заполненные молекулярные орбитали координированного 2-бромфлюорена согласно расчетам методом ТФП (B3LYP/LANL2DZ). Поверхности равной плотности соответствуют уровню $0.05 \text{ e}/\text{A}^3$.

В верхние 7π - и 6π -МО координированное кольцо дает лишь 10 и 25% от вклада электронной плотности некоординированного кольца.

Этот эффект наглядно виден на рис. 4.37, где представлены занятые МО координированного 2-бромфлюорена. Две верхние 7π - и 6π -МО, локализованные на некоординированном кольце, похожи на верхние π -МО бромбензола. Более корректно их следует сравнивать не с бромбензолом, а со структурно подобной молекулой 6-броминдана, однако у нас нет данных ни о ФЭ спектре этого соединения, ни о его потенциалах ионизации. Поэтому для численного сравнения мы выбрали достаточно близкий дизамещенный аналог - пара-бром, третбутилбензол с ПИ 8.69 и 9.46 эВ. Как видно из табл.4.20 величины ПИ, соответствующих ионизации верхним 7π - и 6π -МО, достаточно близки к приведенным выше ПИ пара-бром, третбутилбензола. Этот факт дополнительно свидетельствует в пользу разделения при координации общей π -системы 2-бромфлюорена на две достаточно независимые π -системы, связанные с координированным и некоординированным бензольными кольцами.

Две следующие 5π - и $4p_x\text{Br}(\sigma)$ -МО, локализованы на атоме Br; первая из них, $4p_z\text{Br}(\pi)$ -характера, локализована на 49% , а вторая, неподеленная пара электронов атома брома, локализована на 82%. Интересно отметить, что ПИ неподеленной пары электронов атома Br в пара-бром, третбутилбензоле равен 10.50 эВ [4.23], что лишь на 0.1 эВ выше ПИ $4p_x\text{Br}(\sigma)$ -МО в рассматриваемом комплексе.

Следующие 4π - и 3π -МО, локализованные на 74 % и 57%, соответственно, на координированном кольце, схожи с верхними π -МО координированного индана. Количественного согласия с ПИ координированного индана получить не удалось, возможно из-за неоднозначности разложения полосы **III** вследствие сильного перекрытия нескольких полос в этой области и невысокого отношения сигнал/шум.

В заключение, следует отметить основные результаты этого параграфа.

Во-первых, надежно и непротиворечиво установлена последовательность ионных состояний подавляющего числа метильных и полициклических комплексов ХТК.

Во-вторых, квантово-химические расчеты на уровне ТФП подтверждают все выводы, основанные на эмпирическом анализе ФЭ спектров, а последовательность энергий КШ совпадает с последовательностью ионных состояний.

В-третьих, показано, что при координации полициклических ароматических молекул на ХТК-группе происходит разделение общей π -системы ароматических молекул на две достаточно независимые π -системы, связанные с координированным и некоординированным бензольными кольцами, являя нам удивительный пример существования в одном соединении двух форм - координированного и некоординированного бензолов.

4.6. Дефект Купманса и калибровочный метод расчета потенциалов ионизации хромтрикарбонильных π -комплексов.

Дефект Купманса. С целью изучения закономерностей изменения дефекта Купманса, установленных ранее для бисареновых комплексов хрома, были проанализированы зависимости дефекта Купманса D_K от степени локализации орбиталей КШ как для расчетов методом B3LYP/LANL2DZ для всех исследованных ХТК комплексов, так и в полном базисе 6-31G(d) для ХТК комплексов с незамещенными полициклическими лигандами. Оказалось, что величины $D_K(\text{LANL2DZ})$ и $D_K[6-31G(d)]$ постоянны для МО определенного типа.

Нами были выделены четыре группы МО, для которых величины D_K были постоянны. Первые две группы с относительно небольшими величинами D_K в области 1.2 и 1.5 эВ составляли $3d(z^2)$ МО, локализованные на 80 % на атоме хрома, и $3d(x^2-y^2)$, $3d(x^2-y^2)$ МО, локализованные на 60-70 % на атоме хрома. К третьей самой многочисленной группе с D_K в области 2.2-1.7 эВ относились МО π -типа, делокализованные по органическому лиганду и с малым вкладом от $3d$ АО хрома. Четвертую группу с D_K в области 2.7-2.5 эВ составляли МО, сильно локализованные на атоме галогена, в частности, на атоме брома. Эти закономерности хорошо прослеживаются по данным, приведенным в таблицах 4.7-4.9, 4.17, 4.18 и 4.20 для моногалогенпроизводных БХТК и ареновых полициклических ХТК-комплексов.

Усредненные по всем комплексам (массив из 61 ПИ) значения D_K , рассчитанные методом B3LYP/LANL2DZ и B3LYP/6-31G(d), для первых трех групп приведены ниже в таблице 4.21. вместе с соответствующим усредненным значением вклада $3d$ АО хрома в МО. Отметим, что среднеквадратичное отклонение D_K от среднего для каждой из этих трех групп не превышает 9%.

На рисунке 4.38 показаны зависимости усредненных дефектов Купманса от вклада $3d$ АО хрома в соответствующую МО, рассчитанные методами B3LYP/LANL2DZ и B3LYP/6-31G(d) для ХТК, а также для бисареновых комплексов

Таблица 4.21. Усредненные значения D_K , рассчитанные методом B3LYP/LANL2DZ и B3LYP/6-31G(d) для ХТК-комплексов.

Тип МО	B3LYP/LANL2DZ		B3LYP/6-31G(d)	
	D_K , эВ	N(3dCr)%	D_K , эВ	N(3dCr)%
$3d_{z^2}$	1.25 ± 0.11	80 ± 3	1.64 ± 0.11	67 ± 4
$3d_{x^2+y^2}; 3d_{xy}$	1.55 ± 0.12	64 ± 4 ;	1.82 ± 0.09	47 ± 4
π	1.80 ± 0.15	8 ± 5	1.91 ± 0.12	8 ± 4

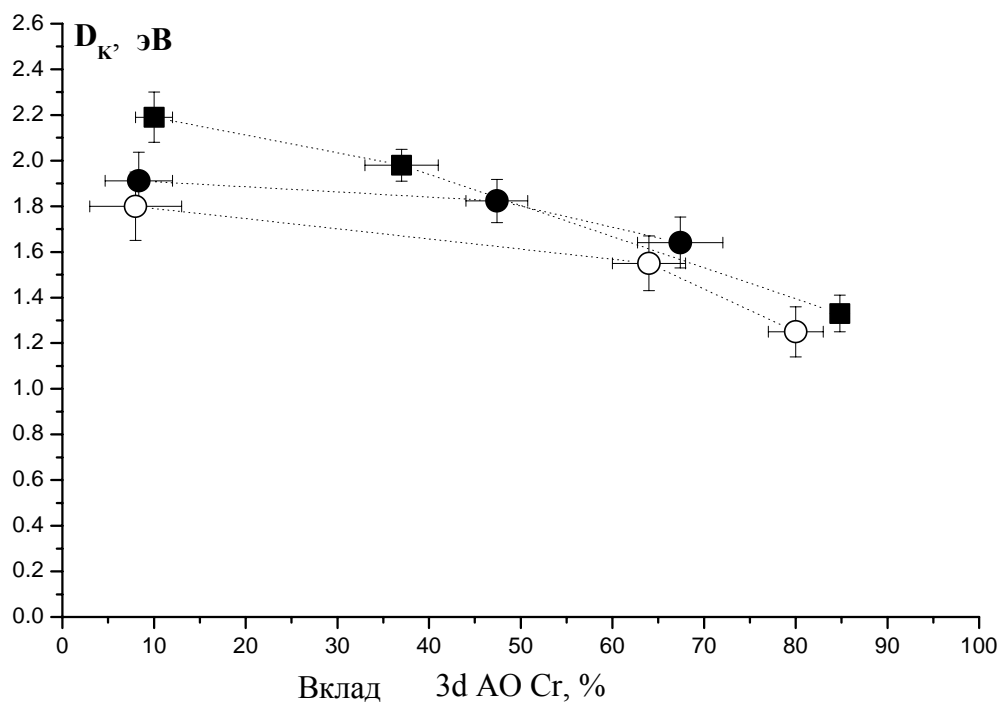


Рис.4.38. Зависимость усредненных дефектов Купманса от вклада 3d АО хрома в соответствующую МО. \circ — данные для хромтрикарбонильных комплексов (B3LYP/LANL2DZ), \bullet — данные для хромтрикарбонильных комплексов (B3LYP/6-31G(d)). \blacksquare — данные для комплексов бисбензолхрома (B3LYP/6-31G(d)).

хрома (B3LYP/6-31G(d)). Как видно из этого рисунка, для базисов LANL2DZ и 6-31G(d) с увеличением степени участия 3d АО хрома в МО хромтрикарбонильных комплексов дефект Купманса систематически уменьшается, как и в случае бисареновых комплексов. Из рисунка видно, что для ХТК комплексов и бисареновых комплексов хрома $D_K^{6-31G(d)}$ для 3d-МО, локализованных на 30-90% на атоме хрома, линейно зависят от величины вклада 3d АО хрома в соответствующие МО. Эта зависимость хорошо описывается линейной функцией:

$$D_K^{6-31G(d)}(3dCr)=2.46\pm 0.08+(-0.0130\pm 0.0013)*N(3dCr), R=0.990. \quad (42)$$

Включение дополнительно данных расчетов в базисе LANL2DZ для ХТК комплексов слегка увеличивает наклон линейной функции и несколько ухудшает коэффициент корреляции:

$$D_K(3dCr)=2.53\pm 0.12+(-0.0147\pm 0.0019)*N(3dCr), R=0.968. \quad (43)$$

Для π -МО, с малым вкладом 3d АО хрома от 0 до 30%, усредненный дефект Купманса $D_K(\pi)$ для производных бис-бензолхрома имеет большее значение, чем для π -комплексов ХТК. По-видимому, причина кроется в том, что в случае ареновых комплексов ХТК число атомов, а, следовательно, и число электронов $N_{эл}$, систематически больше, чем в случае комплексов ББХ. Вследствие этого и $D_K(\pi)$ ареновых комплексов ХТК ниже, чем для комплексов ББХ. Нельзя также исключить и того, что завышенные значения $D_K(\pi)$ для комплексов ББХ связаны с неучтенным вкладом pr -АО гетероатомов заместителей (N, O, F, Cl) в π -МО, что возможно приводит к несколько завышенным на 0.1-0.2 эВ значениям дефекта Купманса, по сравнению с МО, чисто углеродного характера. Тем не менее, можно путем усреднения $D_K^{6-31G(d)}(\pi)$ для обоих типов π -комплексов хрома получить постоянное значение $D_K^{6-31G(d)}(\pi)=2.05\pm 0.25$ эВ для π -МО, локализованных только на 5-30% на атоме хрома. Включение дополнительно данных расчетов в базисе LANL2DZ для ХТК комплексов приводит к «универсальной» постоянной величине $D_K(\pi)=2.0\pm 0.3$ эВ.

Характеризуя полученные результаты в целом, можно утверждать, что для расчетов методами B3LYP/6-31G(d) и B3LYP/LANL2DZ величины дефектов Купманса для π -комплексов хрома постоянны ($D_K=2.0\pm 0.3$ эВ) в области 0-30% вкладов 3d АО металла в МО, и достаточно точно описываются линейной функцией $D_K=2.53-0.0147*N(3dCr)$ в области 30%-90% вкладов 3d АО хрома в МО.

Влияние гетероатомов заместителей на величину дефекта Купманса можно проследить при рассмотрении бромсодержащих π -комплексов ХТК. Действительно, детальный анализ показал, что значение дефекта Купманса для МО π -типа,

содержащих вклад от атома брома, в среднем на 0.2 эВ выше, чем для всех остальных МО π -типа, т.е. равен 2.00 ± 0.14 эВ. Как оказалось, это связано с тем, что величины D_K для МО, локализованных исключительно на атоме Br, существенно превышают величины D_K для π -МО лигандов (см. табл. 4.7-4.9, 4.17, 4.18 и 4.20).

В таблице 4.22 представлены рассчитанные дефекты Купманса $D_K[\sigma(4pBr)]$ для некоторых алкилбромидов, бромсодержащих лигандов и комплексов Br-LCrTC. Видно, что величины $D_K(4pBr)$ для небольших молекул бромалканов заметно выше, чем для бромзамещенных ароматических соединений и исследованных комплексов Br-LCrTC, т.е. прослеживается зависимость от полного числа электронов в молекуле. На рис.4.39 показана зависимость $D_K(4pBr)$ от полного числа электронов в рассматриваемых молекулах. Эта зависимость похожа на аналогичную зависимость дефекта Купманса для ВЗМО непредельных и ароматических углеводородов (рис. 3.16). Полученные данные вновь иллюстрируют тот факт, что чем больше электронов содержит рассматриваемая молекулярная система, тем лучше она описывается в терминах полной электронной плотности.

Оба набора данных хорошо аппроксимируются экспоненциальной убывающей функцией вида $D_K(N_e) = A + B \cdot \exp(-N_e / K)$, где A, B, K – параметры. Наиболее важный из параметров – это параметр A, который соответствует асимптотическому значению $D_K(N_e)$. Для 4pBr-ионных состояний $D_K(N_e)$ прекрасно описывается следующей функцией: $D_K(N_e) = (2.45 \pm 0.05) + (1.6 \pm 0.2) \cdot \exp[-N_e / (63 \pm 12)]$, с коэффициентом нелинейной корреляции $R = 0.981$.

Вместе с тем достаточно очевидно, что для диапазона N_e от 150 до 220 величины $D_K(N_e)$ слабо зависят от N_e , и поэтому их можно считать постоянными для молекул с $N_e > 150$. Если усреднить $D_K(4pBr)$ по всем 4-м комплексам Br-LCrTC, то получим:

$$D_K(4pBr) = 2.52 \pm 0.05,$$

для ионных состояний, образованных при удалении электронов из σ -МО, локализованных на $80 \pm 2\%$ на 4p-АО Br. Такая же локализация характерна для алкилбромидов и бромзамещенных лигандов. Отметим, что само значение дефекта Купманса, зависит от уровня расчетов и, в частности, от базиса. Возможно, причины столь сильного различия в величинах $D_K(4pBr)$ и $D_K(3dCr)$ связаны с типом (4p и 3d) атомной орбитали, из которой удаляется электрон.

Таблица 4.22. Величины дефектов Купманса $D_K[\sigma(4pBr)]$ для некоторых бромзамещенных предельных углеводородов и комплексов Br-LCrTC и полное число электронов в этих соединениях.

Соединение	D_K , eV	$N_{эл}$	Соединение	D_K , eV	$N_{эл}$
CH_3Br	3.27	44	2-Br-нафталин	2.83	102
C_2H_5Br	3.17	52	Бромбензол ХТК	2.53	170
C_3H_7Br	3.11	60	1-Br-нафталин ХТК	2.59	196
Бромбензол	2.90	75	2-Br-нафталин ХТК	2.51	196
1-Br-нафталин	2.76	102	2-Br-флюорен ХТК	2.47	216

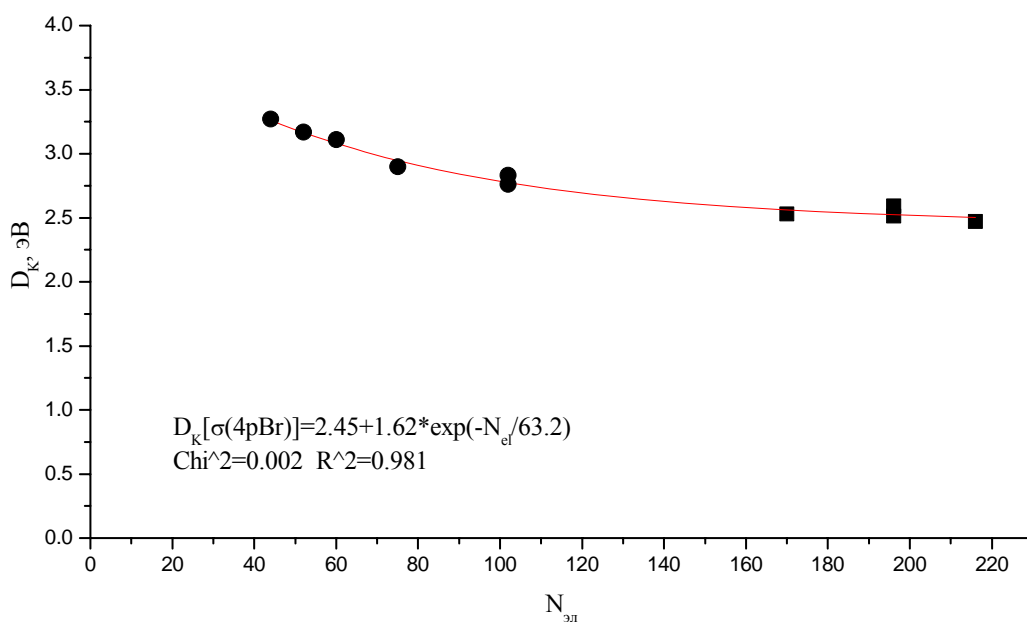


Рис. 4.39. Зависимость величин $D_K(4pBr)$ от полного числа электронов в молекуле $N_{эл}$. ● – данные для алкилбромидов и лигандов, ■ – данные для хромтрикарбонильных комплексов.

Таким образом, величины $D_K(4pBr)$ заметно превышают величины $D_K(\pi)$ и $D_K(3dCr)$ и экспоненциально уменьшаются с увеличением полного числа электронов в молекуле. При полном числе электронов в молекуле, превышающем 150, $D_K(4pBr)$ можно считать постоянным и равным 2.52 ± 0.05 эВ.

Калибровочный метод расчета потенциалов ионизации. Установленные для D_K закономерности позволяют использовать их как калибровочные функции или, что проще, как калибровочные константы в уравнении (29) ($PII = -\epsilon_{KII} + D_K$) для определения первых и более высоких ПИ ареновых ХТК-комплексов с использованием расчетов методом ТФП на уровне B3LYP/LANL2DZ или B3LYP/6-31G(d). Основанием для этого служит хорошее согласие между экспериментальными и рассчитанными с использованием уравнения (29) потенциалами ионизации.

Так, для 6-ти π -комплексов ХТК с метилпроизводными бензола и предельными полициклическими лигандами (массив из 30 ПИ) среднее абсолютное отклонение рассчитанных ПИ от экспериментальных ПИ составляет величину 0.05 эВ с разбросом ± 0.04 эВ. Для 7-ми π -комплексов ХТК с полициклическими ароматическими лигандами (массив из 53 ПИ) среднее абсолютное отклонение составляет несколько большую величину 0.12 эВ с разбросом ± 0.10 эВ. Этой точности, сравнимой с точностью экспериментального определения положения индивидуальных ФЭ полос (0.05-0.15 эВ), вполне достаточно, чтобы интерпретировать ФЭ спектры и предсказывать энергии валентных ионных состояний в интервале энергий 7-12 эВ.

В качестве примера независимой оценки качества такого метода определения ПИ ниже приводятся данные для двух π -комплексов ХТК с лигандами, содержащими атом брома в разных положениях относительно фенильного кольца. Геометрическая структура первого комплекса бромэтилбензол-хромтрикарбонила ($BrC_2H_4C_6H_5$)Cr(CO)₃, полученная путем полной оптимизации методом ТФП, представлена на рис. 4.40. Исходя из такой геометрии можно ожидать, что удаленный атом брома не будет взаимодействовать с π -системой фенильного кольца. Геометрия второго комплекса бромбензол-ХТК (BrC_6H_5)Cr(CO)₃, обсуждалась в разделе 4.3.

ФЭ спектры этих соединений представлены на рис. 4.41 и 4.42, а в таблицах 4.23 и 4.24 собраны соответствующие расчетные и экспериментальные данные – энергии КШ, дефекты Купманса, величины ПИ, рассчитанные с использованием уравнения (29), экспериментальные ПИ. Как видно из этих таблиц, рассчитанные ПИ хорошо

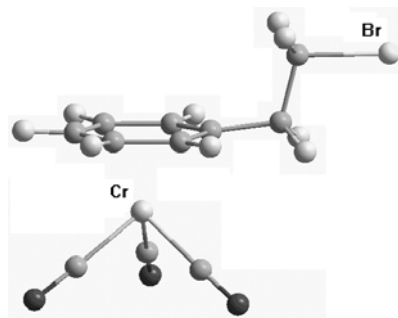


Рис. 4.40. Геометрическая структура комплекса $\text{BrC}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$ согласно расчетам методом ТФП (B3LYP/LANL2DZ)

Таблица 4.23. Энергии КШ (B3LYP/LANL2DZ), рассчитанные и экспериментальные вертикальные потенциалы ионизации (эВ) комплекса $\text{BrC}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$.

$\epsilon_{\text{КШ}}$	Характер МО	$D_{\text{К}}$	$\text{ПИ} = -\epsilon_{\text{КШ}} + D_{\text{К}}$	$\text{ПИ}_{\text{эксп}}$
-5.88	$3d(x^2-y^2)$	1.55	7.43	7.36
-5.89	$3d(xy)$	1.55	7.44	7.36
-6.15	$3d(z^2)$	1.25	7.40	7.36
-7.70	$4p_x \text{ Br}$	2.52	10.22	10.26 - 10.72 - 11.1
-7.74	$4p_y \text{ Br}$	2.52	10.26	
-8.80	$1\pi (b_1)$	1.80	10.60	
-9.03	$1\pi (a_2)$	1.80	10.83	

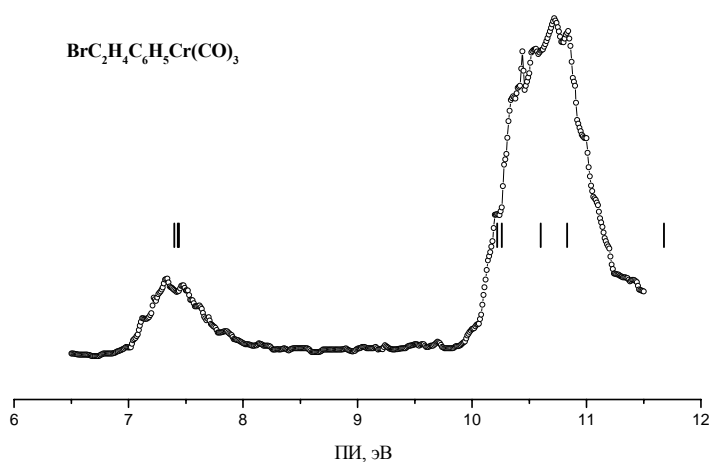


Рис. 4.41. NeI фотоэлектронный спектр комплекса $\text{Br-C}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$. Вертикальные линии соответствуют рассчитанным ПИ.

Таблица 4.24. Энергии КШ, рассчитанные (B3LYP/LANL2DZ) и экспериментальные вертикальные потенциалы ионизации (эВ) комплекса $\text{BrC}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$.

$\epsilon_{\text{КШ}}$	Характер МО	$D_{\text{К}}$	$\text{ПИ}_{\text{ТФП}} = -\epsilon_{\text{КШ}} + D_{\text{К}}$	$\text{ПИ}_{\text{эксп}}$
-5.87	$3d(x^2-y^2)$	1.55	7.42	7.49
-5.94	$3d(xy)$	1.55	7.49	7.49
-6.23	$3d(z^2)$	1.25	7.48	7.49
-8.04	$2\pi(b_1)$	1.80	9.84	10.08
-8.47	$4p\text{Br}$	2.52	10.99	11.00
-9.14	$1\pi(a_2)$	1.80	10.94	10.84
-9.70	$1\pi(b_1)$	1.80	11.50	11.79
-10.65	$\sigma(\text{Bz})$	1.80	12.45	12.30

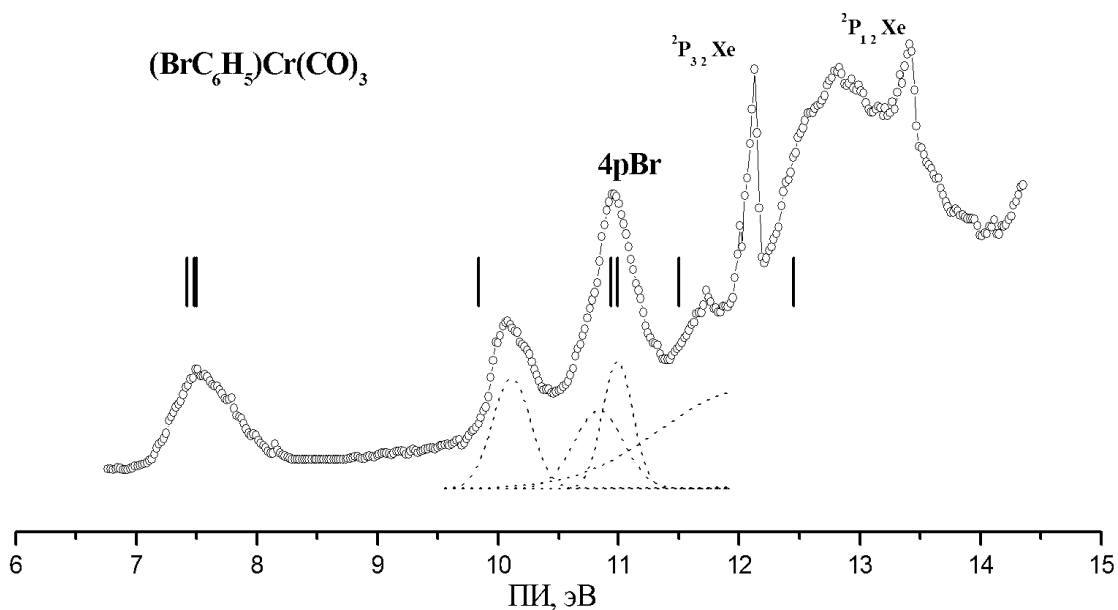


Рис. 4.42. HeI фотоэлектронный спектр комплекса $\text{BrC}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$. Вертикальные линии соответствуют рассчитанным ПИ.

согласуются с экспериментальными ПИ. Это видно и на ФЭ спектре комплекса $\text{BrC}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$, где вертикальными линиями отмечены рассчитанные ПИ. Как показывают расчеты в области сильно перекрывающихся полос с ПИ 10.2-11.1 эВ попадают энергии 4-х ионных состояний, связанных с ионизацией двух π -МО фенильного кольца и двух неподеленных электронных пар атома брома.

В случае комплекса ФЭ спектра бромбензол-ХТК интерпретация, основанная на эмпирических и модельных представлениях, достоверно подтверждается хорошим совпадением рассчитанных и экспериментальных ПИ.

В заключение, в качестве наглядного примера проведем сравнение величин одноэлектронных энергий ХФ, соответствующих им дефектов Купманса и состава орбиталей ХФ и орбиталей КШ на примере трех ХТК-комплексов бензола, индена и нафталина (см. табл. 4.25). Как видно, дефект Купманса для орбиталей ХФ не является константой, а меняется от 0 до -2.6 эВ достаточно сложным образом. Единственная закономерность, которая прослеживается, заключается в том, что минимальный дефект Купманса (-2.6 эВ) соответствует орбиталям ХФ, максимально локализованными на атоме Cr.

Достаточно очевидно, что в отличие от дефекта Купманса, определяемого с помощью энергий КШ, дефект Купманса для орбиталей ХФ не может быть использован для оценки ПИ π -комплексов. Более того, сами орбитали ХФ значительно отличаются от орбиталей КШ. Действительно, как следует из таблицы 4.25, расчеты в приближении ХФ занижают до 2-х раз вклад $3d$ АО Cr в первые две ВЗМО, и существенно, в 2-3 раза, занижают вклад как $3d$ АО Cr, так и вклад лиганда в π -МО комплексов. По-видимому, в приближении ХФ значительно завышен вклад электронной плотности для МО карбонильных групп.

4.7. Оценка относительных сечений фотоионизации. Определение атомных сечений ФИ для $3d$ -оболочки атома Cr.

Расчет относительных сечений ФИ ХТК комплексов был проведен в рамках модели Гелиуса с использованием орбиталей КШ, рассчитанных, как и для бисареновых комплексов хрома, методом V3LYP/6-31G(d). Детали расчета приведены в главе 2 и в разделе 3.6 главы 3.

Таблица 4.25. Энергии ХФ, рассчитанные в базисе 6-31G(d), экспериментальные ПИ, дефект Купманса и состав молекулярных орбиталей ХФ и КШ для хромтрикарбонильных комплексов бензола, индена и нафталина.

Бензол-хромтрикарбонил						
ϵ_{HF} , эВ	ПИ, эВ	D_K , эВ ХФ	Вклад 3dAO Cr (%) ХФ	Вклад 3dAO Cr (%) ТФП	Вклад лиганда ХФ	Вклад лиганда ТФП
-7.296	7.39	0.094	47.4	68.8	28.0	10.4
-7.296	7.39	0.094	41.2	61.0	31.4	13.0
-9.939	7.39	-2.549	83.6	80.4	0.7	1.8
-11.15	10.65	-0.5	4	11.5	89.4	82.3
-11.15	10.65	-0.5	4	11.5	89.4	82.3
Инден-хромтрикарбонил						
ϵ_{HF} , эВ	ПИ, эВ	D_K , эВ ХФ	Вклад 3dAO Cr (%) ХФ	Вклад 3dAO Cr (%) ТФП	Вклад лиганда ХФ	Вклад лиганда ТФП
-7.056	7.12	0.064	33.3	59.7	21.4	14.5
-7.522	7.12	-0.402	45.7	63	14.6	11.7
-9.687	7.12	-2.567	57.1	73.1	10.0	2.5
-9.573	9.29	-0.283	25.3	8.1	34.0	88.3
-10.938	10.25	-0.688	5.4	12.5	75.7	82.3
-12.211	11.19	-1.021	2.8	8	43.9	85.9
Нафталин-хромтрикарбонил						
ϵ_{HF} , эВ	ПИ, эВ	D_K , эВ ХФ	Вклад 3dAO Cr (%) ХФ	Вклад 3dAO Cr (%) ТФП	Вклад лиганда ХФ	Вклад лиганда ТФП
-6.578	7.13	0.552	34.2	64.7	6.1	9.3
-8.356	7.13	-1.226	55.9	65.8	10.5	14.3
-9.14	7.13	-2.01	81.6	79.8	0.9	1.7
-9.646	8.98	-0.666	5.1	3.4	54.8	92.9
-10.209	9.84	-0.369	2.9	8.3	72.1	88.0
-11.741	10.72	-1.021	3.7	8.8	39.4	85.5

Из выражения (26) следует, что для ХТК π -комплексов отношение сечений фотоионизации σ_i/σ_j , с образованием i -го и j -го электронного состояния молекулярного иона определяется как

$$\sigma_i/\sigma_j = \frac{[N_i(3dCr) \cdot \sigma(3dCr) + N_i(L) \cdot \sigma(2pC) + N_i(CO) \cdot \sigma(2pC)]}{[N_j(3dCr) \cdot \sigma(3dCr) + N_j(L) \cdot \sigma(2pC) + N_j(CO) \cdot \sigma(2pC)]}$$

или $\sigma_i/\sigma_j = [N_i(3dCr) \cdot R + N_i(L) + N_i(CO)] / [N_j(3dCr) \cdot R + N_j(L) + N_j(CO)]$, (44)

где $R = \sigma(3dCr) / \sigma(2pC)$ представляет собой отношение атомных сечений фотоионизации.

Как и в случае бисареновых комплексов хрома, для хромтрикарбонильных π -комплексов решается обратная задача, т.е. определяется отношение сечения ФИ 3d-оболочки атома Cr к сечению ФИ 2p-оболочки атома C, которое рассматривается как определяемый параметр R из уравнения (44). При решении обратной задачи важным фактором успеха является точность определения площадей полос ФЭ спектра, поэтому для того, чтобы минимизировать возможные ошибки, необходимо выбрать спектры с хорошей статистикой, у которых π -полосы по возможности изолированы. Для определения параметра R были выбраны ФЭ спектры 5-ти ХТК-комплексов с органическими лигандами бензол, фторбензол, инден, нафталин и флюорен.

Для ХТК комплексов площади первых ФЭ полос во всех случаях были определены с высокой точностью, поэтому площадь именно этой полосы и была выбрана для нормировки. С учетом числа ионных состояний в каждой полосе отношение усредненных по полосе сечений ФИ можно выразить через отношения площадей ГФ, описывающих ФЭ полосу, следующим образом:

$$\sigma(I): \sigma(II) = s(II) : s(I)/3,$$

$$\sigma(III): \sigma(I) = s(III) : s(I)/3,$$

$$\sigma(IV): \sigma(I) = s(IV) : s(I)/3,$$

где $\sigma(I)$ - усредненное по первой полосе относительное сечение ФИ ХТК комплекса, соответствующее удалению электронов из МО, локализованных в основном на атоме хрома; $\sigma(II)$, $\sigma(III)$, $\sigma(IV)$ - относительные сечения ФИ ХТК комплексов, соответствующие удалению электронов из π -МО; $s(I)$ - $s(IV)$ - относительные площади ФЭ полос **I-IV**, рассматриваемых ХТК комплексов.

Нормированные площади полос и относительные сечения ФИ для исследованных ХТК комплексов представлены в таблице 4.26, из которой видно, что относительные сечения ФИ $\sigma(II)$, $\sigma(III)$ и $\sigma(IV)$ в пределах 10% практически

постоянны. Приведенные значения согласуются с постоянством состава соответствующих МО, обсужденных в предыдущей части 4.4. Кроме того, сами величины $\sigma(I) - \sigma(IV)$ коррелируют с величиной вклада 3d АО Cr в соответствующие МО: чем больше вклад 3d-АО металла в МО, тем меньше сечение фотоионизации этой МО.

В таблице 4.27 приведены результаты определения параметра R из выражения (44), а в табл. 4.28 приведены значения абсолютных сечений ФИ 3d-оболочки атома Cr. Естественно, что поскольку сечения ФИ молекулярных орбиталей комплексов мы сопоставляем с площадями HeI-фотоэлектронных спектров, то и атомные сечения ФИ соответствуют ВУФ излучению с длиной волны 584 Å. Величины $\sigma_{584}(3dCr)$ были рассчитаны с использованием абсолютного сечения фотоионизации 2p-оболочки атома Cr, равного 9,308 Мбарн для ионизирующего излучения с длиной волны 584 Å [1.58].

Как видно из таблицы 4.28, и величины R, и $\sigma_{584}(3dCr)$ для бисареновых комплексов хрома и аренхромтрикарбонильных комплексов хорошо согласуются между собой. Усредняя величины $\sigma_{584}(3dCr)$ для π -комплексов хрома двух типов, получаем наиболее вероятное значение для абсолютного сечения ФИ 3d-оболочки атома Cr при длине волны ионизирующего излучения 584 Å:

$$\sigma_{584}(3dCr)=2,2\pm 1,0 \text{ Мбарн.}$$

Таким образом, хорошее согласие между двумя представительными наборами данных позволяет сделать вывод о работоспособности модели Гелиуса совместно с расчетами методом ТФП для описания вероятностей фотоионизационных переходов в валентной области сложных металлоорганических соединений. Более того, решение обратной задачи по нахождению атомарных сечений фотоионизации для труднолетучих переходных металлов впервые дает достоверную оценку для них, если исходить из экспериментальных фотоэлектронных данных для летучих комплексов переходных металлов.

Таблица 4.26. Нормированные площади ФЭ полос и усредненные по полосе относительные сечения отдельных ФИ переходов для ХТК комплексов.

$LCr(CO)_3$ L	S(I)	S(II)	S(III)	S(IV)	$\sigma(I)$	$\sigma(II)$	$\sigma(III)$	$\sigma(IV)$
Бензол	3.00	4.16			1.00	2.08	2.08	
Фторбензол	3.00	1.71	1.71		1.00	1.71	1.71	
Инден	3.00	1.81	2.10	1.90	1.00	1.81	2.10	1.90
Нафталин	3.00	1.84	2.00	1.94	1.00	1.84	2.00	1.94
Флюорен	3.00	1.74	1.86	1.74	1.00	1.74	1.86	1.74

Примечание: нумерация полос соответствует нумерации полос в ФЭ спектрах.

Таблица 4.27. Усредненные относительные сечения ФИ, вклады АО Cr в соответствующие МО (B3LYP/6-31G(s)), отношение атомных сечений ФИ $R = \sigma(3dCr) / \sigma(2pC)$ для ХТК комплексов бензола, фторбензола, индена, нафталина и флюорена.

$LCr(CO)_3$ L	$\sigma(M)/\sigma(I)$	N(I)	N(M)	R
Бензол	2.08	0.701	0.115	0.20
	2.08	0.701	0.115	0.20
Фторбензол	1.71	0.694	0.109	0.34
	1.71	0.694	0.115	0.34
Инден	1.81	0.700	0.034	0.33
	2.10	0.700	0.083	0.24
	1.9	0.700	0.088	0.26
Нафталин	1.84	0.653	0.081	0.26
	2.00	0.653	0.125	0.12
	1.94	0.653	0.080	0.22
Флюорен	1.74	0.655	0.071	0.31
	1.86	0.655	0.005	0.29
	1.76	0.655	0.080	0.30
	1.73	0.655	0.066	0.31
Усредненное значение R=				0.27±0,06

Таблица 4.28. Отношение атомных сечений ФИ $\sigma(3dCr)/\sigma(2pC)$ и абсолютные сечения ФИ 3d-оболочки атома Cr $\sigma_{584}(3dCr)$ для ВУФ излучения с длиной волны 584 Å, рассчитанные методом B3LYP/6-31G(s) для бисареновых и хромтрикарбонильных комплексов.

	$\sigma_{585}(3dCr)/\sigma_{584}(2pC)$	$\sigma_{584}(3dCr)$ Мбарн
Бисареновые комплексы	0.20±0.05	1.9±0.5
Хромтрикарбонильные комплексы	0.27±0.06	2.5±0,6
Усредненное значение $\sigma_{584}(3dCr)=$		2.2±1.0

Выводы

На основании результатов, представленных в данной главе, можно сделать следующие выводы:

1. Установлено, что методы теории функционала плотности на уровне B3LYP/6-31G(d) и B3LYP/LANL2DZ применимы для описания не только геометрии, но и энергий ионных состояний хромтрикарбонильных π -комплексов. На основании анализа экспериментальных и расчетных данных интерпретированы ФЭ спектры π -комплексов моно- и полизамещенных бензолхромтрикарбонила, а также хромтрикарбонильных π -комплексов с ароматическими полициклическими лигандами;
2. Показано, что энергии первых трех ионных состояний, соответствующих удалению электронов из МО, локализованных в основном на атоме хрома, в пределах экспериментальной точности равны и слабо зависят от типа заместителей в лиганде;
3. Установлено, что взаимодействие π -МО лигандов с $\text{Cr}(\text{CO})_3$ - группой приводит к сильной (до 1.4 эВ) стабилизации π -состояний ионов лиганда из-за совместного действия эффектов ковалентного связывания и отрицательного индуктивного эффекта со стороны $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -группы. При этом в комплексах с полициклическими лигандами происходит деформация плоской геометрии лиганда, приводящая к разделению π -системы лиганда на две электронно изолированные π -системы, одна из которых локализована на координированном фрагменте, а другая - на некоординированном фрагменте;
4. Параметрическая модель Хюккеля, описывающая конкуренцию спин-орбитального и обменного взаимодействий, хорошо воспроизводит вертикальные ПИ ХТК-комплексов галогенбензолов и предсказывает значительное ослабление взаимодействия между π -системой координированного бензола и pr -АО галогенов по сравнению со свободными галогенбензолами;
5. Установлено, что дефекты Купманса не зависят от энергий КШ для расчетов методами B3LYP в базисах LANL2DZ и 6-31G(d). Для бисареновых и хромтрикарбонильных π -комплексов величины дефектов Купманса постоянны ($D_K=2.0\pm 0.3$ эВ) в области небольших (до 30%) вкладов 3d АО хрома в МО, и достаточно точно описываются линейной функцией в области повышенных вкладов

3d АО хрома в МО. Повышенные (до 2.5 эВ) значения дефектов Купманса предсказаны для МО, сильно локализованных на 4p-АО Вг.

6. На основании сравнительного анализа большого массива экспериментальных ПИ и рассчитанных энергий КШ установлено, что статистически достоверно выполняется соотношение:

$$\text{ПИ} = -\varepsilon_{\text{КШ}} + D_{\text{К}},$$

где ПИ - величина рассчитываемого потенциала ионизации комплекса, $\varepsilon_{\text{КШ}}$ – энергия КШ, рассчитанная методом ТФП, $D_{\text{К}}$ – постоянная для данного типа МО величина, которую можно рассматривать как калибровочную константу;

7. Установлено, что для расчетов в приближении B3LYP/6-31G(d) калибровочный метод с точностью, близкой к экспериментальной (~0.2 эВ), воспроизводит ПИ ареновых ХТК-комплексов. Это свидетельствует о физическом смысле энергий Кона-Шема, как приближенных потенциалов ионизации.

8. Показано, что вероятность фотоионизации π -комплексов хрома в валентной области хорошо описывается в рамках модели Гелиуса с использованием данных квантово-химических расчетов в приближении ТФП на уровне B3LYP/6-31G(d). Впервые проведена оценка абсолютных сечений фотоионизации 3d-оболочки атома Cr для энергии фотона 21.2 эВ на основании экспериментальных ФЭ данных для летучих π -комплексов хрома .

Глава 5.

Ферроцены.

В настоящей главе представлены результаты исследования электронного строения производных ферроцена методами молекулярной фотоэлектронной спектроскопии и методом теории функционала плотности в приближении B3LYP/6-31g(d). Основная цель исследования выбранных производных ферроцена заключалась в изучении спектральных проявлений взаимодействия π -систем ферроцена и π -органических заместителей. В основе синтеза лежала идея структурного дизайна, элементами которого являлись ферроценильная, винильная, фенильная и СО-группы. Использование СО-группы позволяло разрывать цепь π -сопряжения и ограничивать длину цепи сопряжения в ряду ферроценил-винил-фенил. Линейной комбинацией элементов достигалось многообразие получаемых ферроценовых систем с различными свойствами при ограниченном наборе исходных элементов, что позволило, в свою очередь, изучать различные механизмы электронных межэлементных взаимодействий. Результаты исследований, представленные в данной части работы, опубликованы в [5.1- 5.6].

5.1 Геометрия исследуемых ферроценов.

В соответствии с основной целью все исследованные ферроцены структурно можно разделить на две основные группы. В первую группу входят 5 ферроценов с эффективной системой сопряжения π - систем циклопентадиенила (C_5H_5) и органических заместителей:

1. $Fc-CH=CH_2$ винилферроцен,
2. $Fc-C_6H_5$ фенилферроцен,
3. $Fc-CH=CH-C_6H_5$ стирилферроцен,
4. $Fc-C_6H_5OCH_3$ 1,4-метокси,ферроценил-фенил
5. $Fc-C_6H_5Br$ 1,3-бром,ферроценил-фенил

Оптимизированные геометрии базовых соединений этой группы винилферроцена, фенилферроцена и стирилферроцена приведены на рис.5.1.

Во вторую группу входят 7 ферроценов с СО-группой, непосредственно присоединенной к циклопентадиенильному кольцу, с общей структурной формулой $Fc-CO-R$, где R – органический заместитель с π - системой:

1. Fc-CO-CH=CH_2 ферроценил винил кетон,
2. $\text{Fc-CO-C}_6\text{H}_5$ бензоилферроцен,
3. $\text{Fc-CO-CH=CH-C}_6\text{H}_5$ ферроценил стирил кетон,
4. $\text{Fc-CO-CH=CH-C}_6\text{H}_4\text{J}$ ферроценил орто-иодстирил кетон,
5. $\text{Fc-CO-CH=CH-C}_6\text{H}_4\text{Br}$ ферроценил пара-бромстирил кетон,
6. $\text{Fc-CO-CH=CH-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ ферроценил пара-хлорстирил кетон,
7. $\text{Fc-CO-CH=CH-C}_6\text{H}_4\text{F}$ ферроценил пара-фторстирил кетон.

Оптимизированные геометрии базовых соединений этой группы - ферроценил винил кетона, бензоилферроцена и ферроценил стирил кетона приведены на рис.5.2. Все соединения синтезированы в лаборатории проф. С.Тома Братиславского Университета, Словакия [5.7, 5.8].

В научной литературе рентгеноструктурные данные о геометрии вышеперечисленных соединений в кристаллической фазе имеются только для фенилферроцена [5.9]. Оптимизированные методом ТФП геометрии ферроценов являются достоверным структурным материалом, поскольку метод ТФП предсказывает геометрические параметры неорганических соединений с точностью 1-3% [1.71]. В таблице 5.1 приведены избранные геометрические параметры базовых ферроценильных структур.

Расчеты хорошо воспроизводят все длины связей, включая расстояния Fe-C в ферроценовом фрагменте. Усредненные по Cp-кольцу Fe-C-расстояния во всех сопряженных ферроценах равны $2.06 \pm 0.01 \text{ \AA}$. Длина C=C связи винильного фрагмента везде с точностью до 1% равна 1.35 \AA . В отличие от скрещенной конформации Cp-колец свободного ферроцена расчеты предсказывают заслоненную конформацию Cp-колец для всех исследованных производных ферроценов. Наиболее явно это наблюдается для фенилферроцена. Разворот нижнего Cp'-кольца связан с отталкиванием положительно заряженных атомов водорода нижнего Cp'-кольца и ближайшим атомом водорода винильного, фенильного и стирильного фрагментов. Энергетический барьер между заслоненной и скрещенной конформациями мал и равен всего 0.0029 эВ. Это означает, что при испарении ферроцены должны состоять из равновесной смеси заслоненных и скрещенных конформеров.

Для ферроценов первой группы расчеты предсказывают отклонение плоскостей Cp-кольца и этилена на $\sim 13^\circ$, а для плоскостей Cp- и фенильного колец на $\sim 20^\circ$.

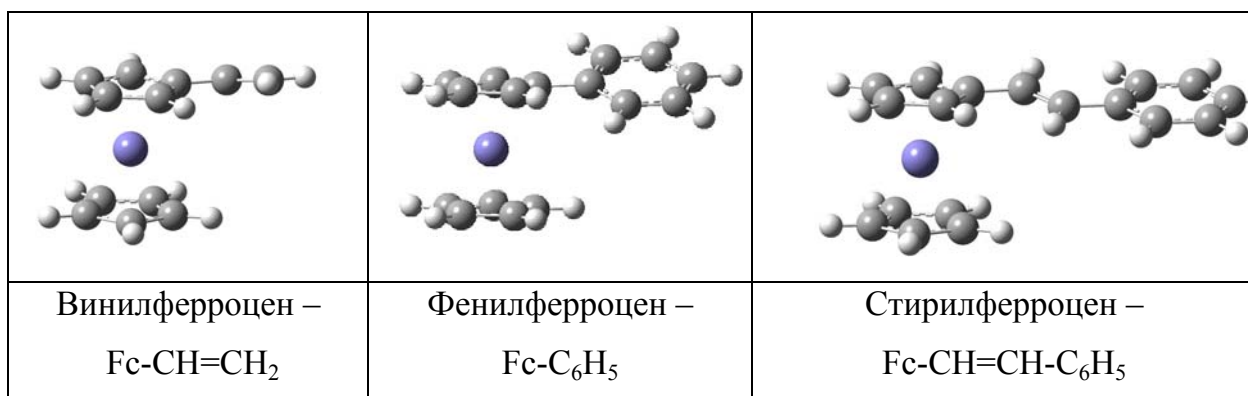


Рис.5.1. Геометрия производных винилферроцена, фенилферроцена и стирилферроцена согласно ТФП расчетам в приближении B3LYP/6-31g(d).

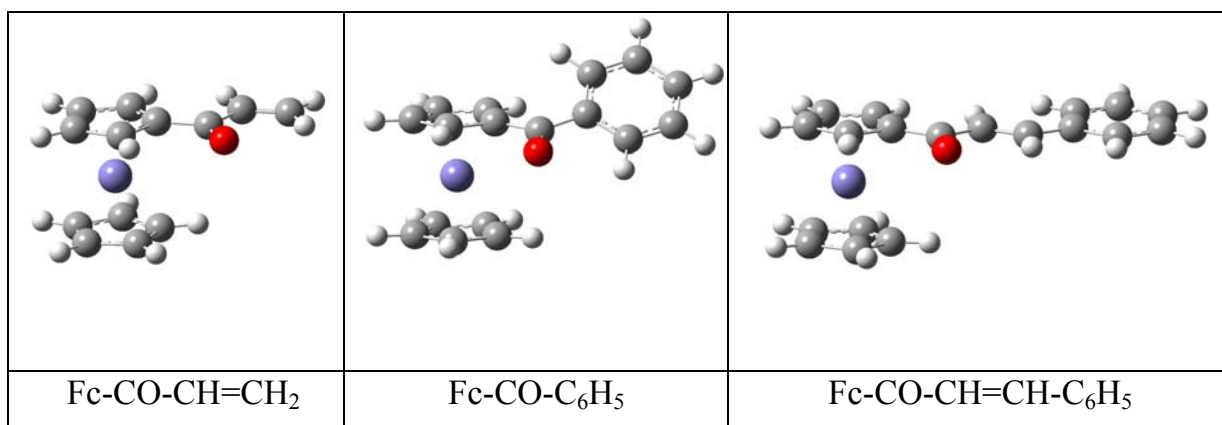


Рис.5.2. Геометрия ферроценил винил кетона Fc-CO-CH=CH_2 , бензоилферроцена $\text{Fc-CO-C}_6\text{H}_5$ и ферроценил стирил кетона $\text{Fc-CO-CH=CH-C}_6\text{H}_5$ согласно ТФП расчетам в приближении B3LYP/6-31g(d).

Таблица 5.1. Основные геометрические параметры ферроцена и его производных (расстояния в Å; углы в градусах) согласно расчетам методом ТФП (B3LYP/6-31g(d)). В скобках приведены данные электронографии в газовой фазе [5.10].

Ферроцен и его производные	R(C-C) в Cp-кольце	α^{**}	β^{***}
Fc	1.429 (1.435)		
Fc-CH=CH ₂	1.428; 1.430*	13.4	
Fc-CH=CH-Ph	1.428; 1.430*	12.8	
Fc-CH=CH-Ph-OCH ₃	1.430	13	
Fc-Ph	1.428; 1.430*	20.5	
Fc-Ph-OCH ₃	1.430	20	
Fc-CO-CH=CH ₂	1.427; 1.429*	0.7	0.8
Fc-CO-CH=CH-Ph	1.427; 1.429*	0.7	1.0
Fc-CO-Ph	1.427; 1.430*	41.3	14.5

Примечания:

*- R(C-C) в нижнем Cp'-кольце.

** - двугранный угол между плоскостью Cp-кольца и плоскостью винильного, фенильного или стирильного фрагментов.

*** - двугранный угол между плоскостью Cp-кольца и плоскостью C_{Cp}-C=O фрагмента.

В кристаллическом состоянии фенилферроцен действительно неплоский с двугранным углом 11.4° между плоскостями Cr-и фенильного колец [5.9]. Такие небольшие углы отклонения допускают эффективное взаимодействие между π -системами верхнего Cr-кольца и органических заместителей. Причиной нарушения планарности является стерическое отталкивание близко расположенных атомов водорода в орто-положении Cr-кольца и α -водорода органического фрагмента. У органических аналогов, стирола и дифенила в газовой фазе, эти двугранные углы равны 0° и $42 \pm 2^\circ$, соответственно [5.11].

По данным микроволновой спектроскопии с Фурье-преобразованием [5.12] ферроценил формальдегид Fc-COH в газовой фазе имеет плоскую конформацию Cr-COH фрагмента. Расчеты воспроизводят плоскую конформацию не только для Fc-COH , но и для ферроценил винил и ферроценил стирил кетонов. В случае ферроценил фенил кетона (см. рис.5.2) сильное стерическое взаимодействие между аномально близкими атомами водорода Cr-кольца и фенильного заместителя выворачивает плоскость фенильного кольца на 41° . Двугранный угол между плоскостью Cr-кольца и плоскостью $\text{C}_{\text{Cr}}\text{-C=O}$ фрагмента равен 14.5° , а атом кислорода при этом отклонен к атому железа. Вероятнее всего, за такую конформацию отвечает кулоновское взаимодействие отрицательно заряженного атома кислорода и положительно заряженного атома Fe. Как будет показано далее, такое взаимодействие действительно проявляется в ФЭ спектрах несопряженных ферроценов.

5.2. HeI фотоэлектронная спектроскопия ферроценов.

5.2.1. Электронная структура ферроцена.

Ферроцен – типичный представитель класса π -комплексов переходных металлов. На рис 5.3 представлена энергетическая диаграмма, иллюстрирующая формирование электронной структуры ферроцена из двух фрагментов – атома железа и димера $(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ или Cr_2 . В целом электронная структура ферроцена очень похожа на электронную структуру изоэлектронного комплекса бисбензолхрома (рис.3.1). Для иллюстрации этого сходства мы проводим рассмотрение всех фрагментных взаимодействий в симметрии D_{5h} , а не в скрещенной геометрии с симметрией D_{5d} реальной молекулы ферроцена.

В левой части диаграммы представлены энергетические 3d уровни атома Fe. Пять вырожденных АО Fe, на которых расположены 8 электронов, классифицируются в точечной группе D_{5h} на $e_{1g}\text{-(}3d_{xz}, 3d_{yz}\text{)}$, $e_{2g}\text{-(}3d_{x^2-y^2}, 3d_{xy}\text{)}$ и $a_{1g}\text{-(}3d_{z^2}\text{)}$ АО Fe. Отметим, что

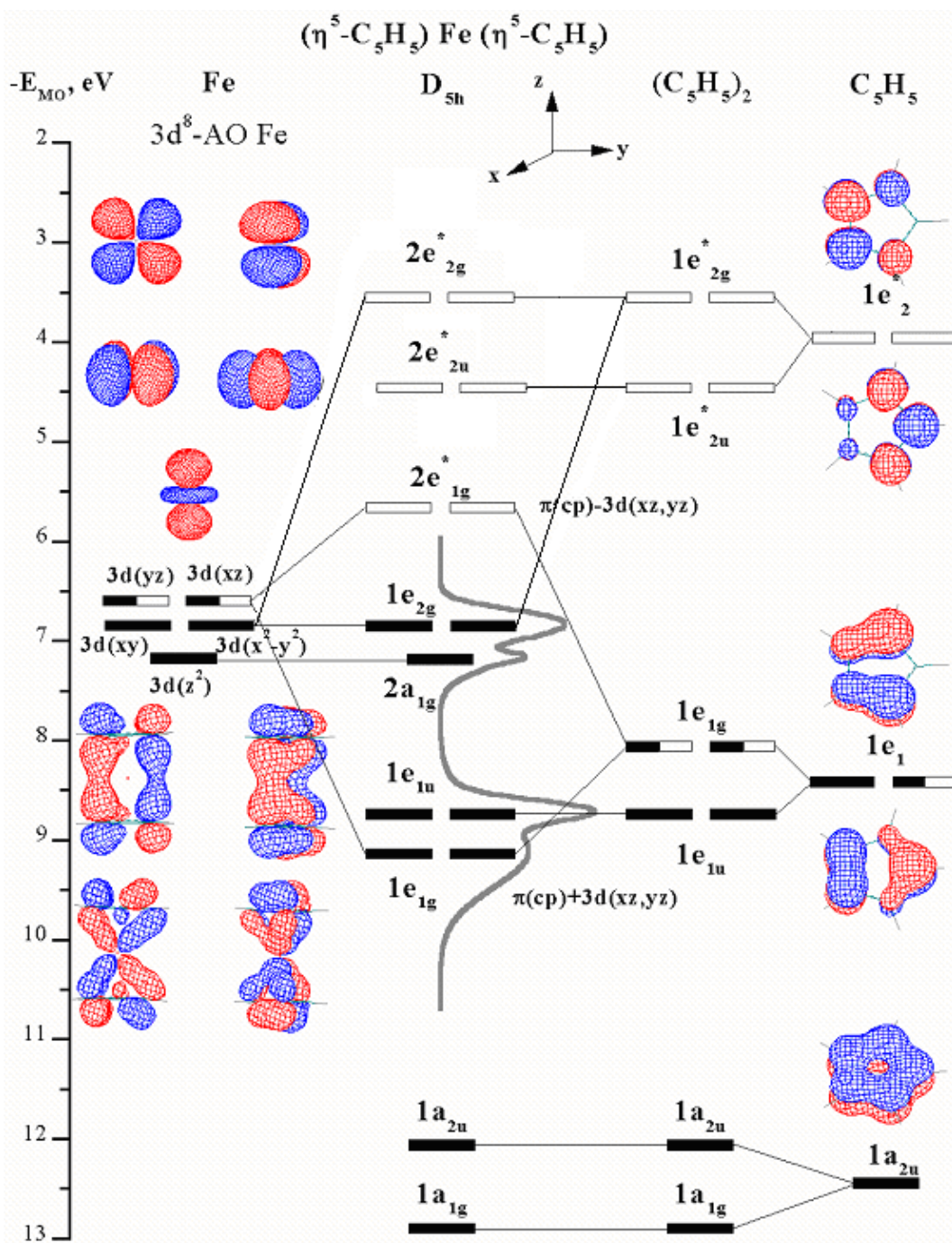


Рис 5.3. Энергетическая молекулярно-орбитальная диаграмма, иллюстрирующая формирование электронной структуры ферроцена из двух фрагментов – атома железа и димера $(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ в симметрии D_{5h} .

первые экспериментальные ПИ атомов переходных металлов имеют низкие значения - 7.90 (Fe), 7.86 (Co), 7.61 (Ni) [5.13], поэтому и первые полосы в ФЭ спектрах соответствующих π -комплексов связаны с удалением электронов из внешней электронной оболочки атома металла.

Справа представлены НСМО и ВЗМО π -типа циклопентадиенила. Закрашенные уровни означают полностью заполненные 2-мя электронами уровни, не закрашенные уровни – свободные уровни. При параллельном сближении двух молекул Cr до расстояния 3.30 Å происходит взаимодействие между исходными одноэлектронными уровнями и образование новых π -МО симметричных и антисимметричных относительно плоскости σ_h , проходящей через центр инверсии. Экспериментально определить величину такого расщепления невозможно, поэтому эту величину оценивают с помощью квантово-химических расчетов. Так, в приближении ХФ в базисе 6-31g энергетическое расщепление e_{1g} - e_{1u} МО и e_{2g} - e_{2u} МО составляет 0.70 и 0,34 эВ, а расчеты методом ТФП на уровне B3LYP/6-31g дают 0.62 и 0.27 эВ, соответственно.

Взаимодействие между АО Fe и МО фрагмента Cr₂ возможно только для тех орбиталей, которые относятся к одному и тому же неприводимому представлению. С учетом вышесказанного МО $1e_{2u}\pi^*$ -, $1e_{1u}\pi$ - и $1a_{2u}\pi$ -типа фрагмента Cr₂ не будут взаимодействовать с атомом Fe и их энергии в первом приближении останутся такими же как и в исходном Cr₂-фрагменте. Вид $1e_{1u}\pi$ -МО представлен на рис.5.3. Кроме того, согласно расчетам $1a_{1g}$ ($3d_{z^2}$)АО Fe и $1a_{1g}\pi$ -МО Cr₂ также не изменят своих энергий из-за малости интеграла перекрытия между ними.

В отличие от ББХ основное электронное состояние иона ферроцена имеет симметрию не $^2A_{1g}$, как у ББХ, а X^2E_{2g} . ВЗМО ферроцена $1e_{2g}$ –типа образуется в результате связывающего взаимодействия между $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{xy}$ -АО Fe, лежащими в плоскости σ_h , параллельной плоскости колец, и $1e_{2g}\pi^*$ -МО димера (C₅H₅)₂. Согласно расчетам в приближении ХФ $1e_{2g}$ МО ферроцена локализована приблизительно на 75 % на атоме Fe и только на 25 % на разрыхляющих $1e_{2u}\pi^*$ -МО лиганда Cr, однако расчеты в приближении ТФП дают равное распределение (50 на 50) электронной плотности между атомом Fe и π^* -МО лиганда Cr. Результатом этого взаимодействия будет образование прочной связи между атомом Fe и Cr кольцами и частичный перенос электронной плотности с атома Fe на разрыхляющие $1e_{2g}\pi^*$ -МО лиганда Cr. Такое перераспределение

электронной плотности приводит к ароматизации Cr-кольца, что проявляется в выравнивании длин C-C связей в кольце.

Вторая ВЗМО $1a_{1g}$ -типа – это практически «чистая» $3d_z^2$ – АО Fe. Она не взаимодействует с π -системой лигандов. Расчеты в приближении ХФ и ТФП дают приблизительно одинаковую (90 %) локализацию этой ВЗМО на атоме Fe.

Наполовину заполненные $1e_{1g}$ -($3d_{xz}$, $3d_{yz}$) АО Fe эффективно взаимодействуют с $1e_{1g}$ МО димера $(C_5H_5)_2$, образуя связывающую $1e_{1g}$ -МО и разрыхляющую $2e_{1g}^*$ -МО. Согласно расчетам в приближении ХФ и ТФП $1e_{1g}$ МО ферроцена локализована только на 25 % на атоме Fe и на 75 % на $1e_{1g}\pi$ -МО лиганда Cr. Вид $1e_{1g}\pi$ -МО представлен на рис.5.3. В результате этого взаимодействия также происходит дальнейшее упрочение связи между атомом Fe и Cr кольцами, а перенос части электронной плотности с атома Fe на связывающие $1e_{1g}\pi$ -МО лиганда Cr способствует усилению ароматичности координированного Cr.

Несмотря на то, что картина орбитальных взаимодействий в ферроцене очень похожа на ситуацию в ББХ, однако, в отличие от ББХ в случае ферроцена бóльшая часть электронной плотности переходит на МО π -типа. Это связано с тем, что атом Fe содержит на 2 электрона больше на внешних АО, чем атом Cr. Тем самым, в молекуле ферроцена на каждое из Cr-колец приходится не 5, а 6 электронов, при этом создается замкнутая электронная структура из 6-ти π -электронов, которая изоэлектронна π -системе бензола, что, собственно, и приводит к увеличению прочности C-C связей в координированных кольцах Cr и усилению ароматичности [5.14].

В рамках приведенной энергетической диаграммы становится понятной интерпретация ФЭ спектра ферроцена, который приведен в центральной части рис. 5.3. Первая полоса с вертикальным потенциалом ионизации 6,85 эВ связана с образованием ионов ферроцена в основном электронном состоянии X^2E_{2g} , вторая узкая полоса с вертикальным потенциалом ионизации 7,21 эВ соответствует образованию иона ферроцена в первом возбужденном электронном вырожденном состоянии \tilde{A}^2A_{1g} . Третья и четвертая полосы с потенциалами ионизации 8,76 эВ и 9,27 эВ соответствуют ионизации с образованием двух электронно-возбужденных вырожденных состояний V^2E_{1g} и C^2E_{1u} .

Поскольку колебательная структура в полосах ФЭ спектров производных ферроцена не разрешена, то основным методом анализа ФЭ полос будет детальный анализ характеристик полос, в основном площадей, сравнительный анализ спектров в рядах с различными заместителями, а также результаты квантово-химических расчетов.

5.2.2. Фотоэлектронная спектроскопия π -сопряженных ферроценов.

В этом параграфе приводится обсуждение общих закономерностей изменения энергетических состояний молекулярных ионов производных ферроцена, основанное исключительно на сравнительном анализе экспериментальных ФЭ спектров. ФЭ спектры представлены на рисунке 5.4, а вертикальные ПИ ферроцена с π -заместителями - винилом, фенилом и стирилом приведены в таблице 5.2.

При введении заместителя в Cr-кольцо его локальная симметрия понижается до C_{2v} и π -МО преобразуются по неприводимым представлениям a_2^- и b_1^- -типа. Для классификации МО в монозамещенных ферроценах удобно рассматривать ферроценовый фрагмент в локальной симметрии C_{2v} , а для сохранения преемственности с исходной симметрией D_{5h} ввести верхние индексы $^+$ и $^-$ для обозначения МО, связывающего и разрыхляющего характера относительно плоскости σ_h ферроцена. Тогда МО $1e_{1u}$ -типа будут соответствовать МО a_2^+ и b_1^+ -типа, которые являются чистыми π -МО лигандов Cr без вкладов АО Fe. Молекулярным орбиталям $1e_{1g}$ типа будут соответствовать МО a_2^- и b_1^- -типа, которые являются смешанными $3d(Fe)$ - $\pi(Cr)$ молекулярными орбиталями.

МО a_2^+ - и a_2^- -типа имеют узловую плоскость, проходящую через место замещения, поэтому МО этого типа не будут взаимодействовать с π МО заместителей, и их энергия остается примерно такой же, как в ферроцене. МО b_1^+ - и b_1^- -типа, имеющие максимальную электронную плотность в месте замещения, могут эффективно взаимодействовать с π -МО заместителей, и их энергия может значительно отличаться от энергии исходных уровней в ферроцене.

Как видно из рис. 5.4, первые две ФЭ полосы в области 7 эВ сохраняют свою форму и показывают небольшой (0.1-0.2 эВ) сдвиг в низкоэнергетическую область для фенилферроцена и стирилферроцена, который обусловлен положительным индуктивным эффектом этих электроно-донорных заместителей. Без сомнения эти две первые полосы следует отнести к ионизации $3d_{xy}$, $3d_{x^2-y^2}$ и $3d_z^2$ – АО Fe, соответственно. Величина расщепления $\Delta\Pi_{3d}$ для этих полос практически постоянна в ряду исследованных соединений и составляет 0.35 ± 0.01 эВ. Это говорит о том, что введение π -заместителей пренебрежимо мало влияет на электронную систему атома Fe.

Характерной особенностью ФЭ спектров винилферроцена, фенилферроцена и стирилферроцена по сравнению с ФЭ спектром ферроцена является появление новых полос в области 7.6 – 8.5 и 10 – 10.5 эВ. Площадь под полосами I и III соответствует

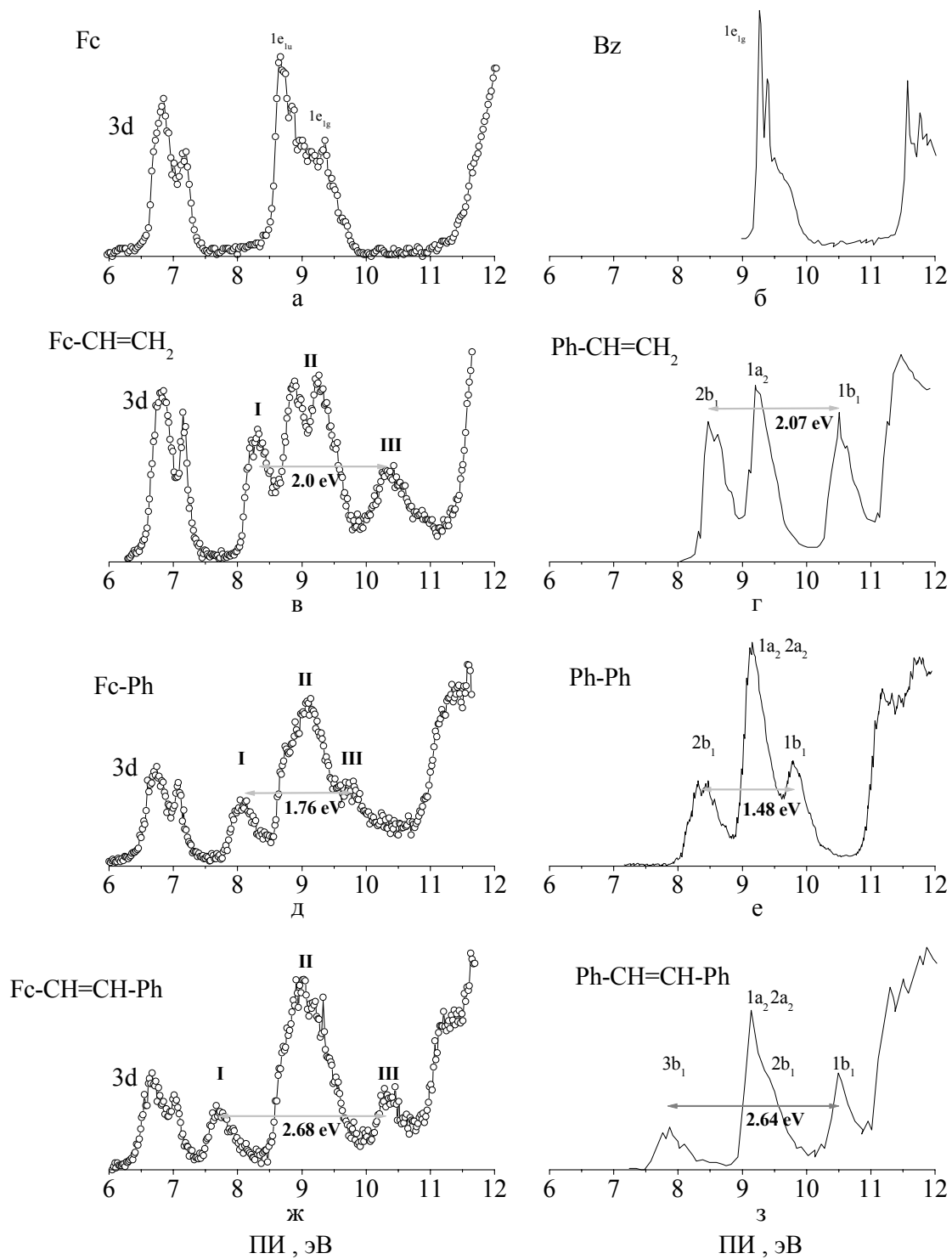


Рис.5.4 HeI-фотоэлектронные спектры ферроцена (а), бензола (б), винилферроцена (в), стирола (г) [5.15], фенилферроцена (д), бифенила (е) [5.16], стирилферроцена (ж) и Е-стильбена (з) [5.17],.

Таблица 5.2. Вертикальные потенциалы ионизации (в эВ) ферроцена, винилферроцена, фенилферроцена и стирилферроцена.

Ферроцен и его производные	$3d_{x^2-y^2}, 3d_{xy}$	$3d_{z^2}$	I-полоса	II-полоса	III-полоса
Fc	6,85	7,21		8,72 - 9,27	
Fc-CH=CH ₂	6,85	7,17	8,31	8,89 - 9,27	10,31
Fc-Ph	6,74	7,08	8,04	8,74 - 9,06	9,80
Fc-CH=CH-Ph	6,67	7,01	7,67	9,01 - 9,21	10,35

Погрешность определения вертикальных ПИ составляет ± 0.05 эВ для $3d(\text{Fe})$ -полос, и ± 0.10 эВ для остальных полос.

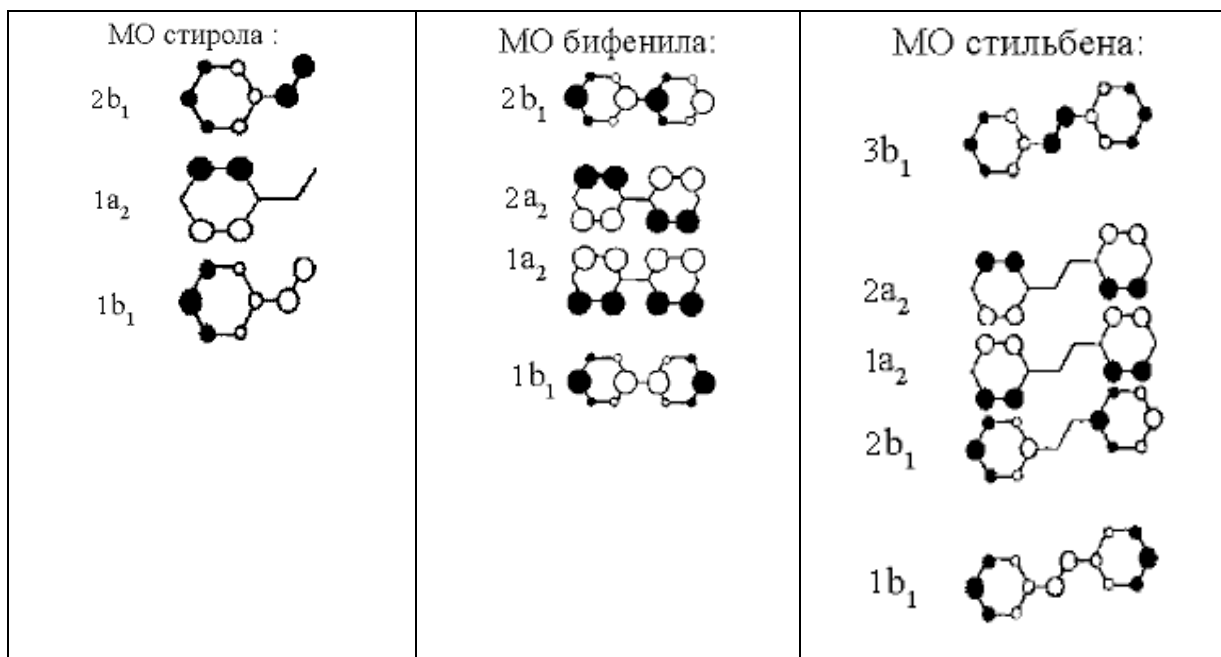


Рис.5.5 Молекулярные орбитали π -типа стирола, бифенила и E-стильбена [1.44].

удалению электронов из одной МО, а характер спектров напоминает ФЭ спектры стирола, дифенила и стильбена, соответственно. Прямое сравнение с ФЭ спектрами их органических аналогов, представленное на рис. 5.4, указывает на механизм π - π взаимодействия.

Рассмотрим более детально механизм этого взаимодействия. На рис. 5.5 приведены π -МО стирола, бифенила и Е-стильбена [1.44], видно, что МО b_1 -типа участвуют в π - π взаимодействии, а МО a_2 -типа (а также 2 b_1 в стильбене) не участвуют из-за узловой вертикальной плоскости, проходящей по месту замещения. Т.е. все МО можно разбить на 2 группы – неактивные МО a_2 -типа и активные МО b_1 -типа. ФЭ полосы, сохраняющие свое положение в области 9.2 эВ, образуются при удалении электронов из неактивных МО a_2 -типа, а ФЭ полосы, симметрично расположенные относительно центральной ФЭ полосы, образуются при удалении электронов из активных МО b_1 -типа. В ряду стирол-бифенил-стильбен с ростом числа невзаимодействующих МО пропорционально растет интенсивность центральной полосы. Легко видеть, что для стирола, дифенила и стильбена число π -МО в диапазоне энергий 7.5-11.0 эВ последовательно растет от 3 до 5, соответственно.

Теперь становится понятной общая схема π - π -взаимодействий в сопряженных ферроценах. Число ФИ переходов, а значит и число индивидуальных ФЭ полос в диапазоне 7.5 – 11.0 эВ однозначно связано с числом невырожденных π -МО, попадающих в этот же диапазон энергий. Так, для ферроцена - это 4 π -МО, для винилферроцена - 5 π -МО, для фенилферроцена 6 π -МО и для стирилферроцена - 7 π -МО. Из них две полосы **I** и **III**, более или менее симметрично расположенные относительно интенсивной полосы **II**, следует отождествить с ионизацией активных МО b_1 -типа, похожих на МО b_1 -типа в π -сопряженных органических соединениях (см. рис.5.5), только вместо π -МО фенильного кольца будут участвовать аналогичные π -МО Ср-кольца. Тогда на центральную группу **II** будут приходиться 3 π -МО для винилферроцена, 4 π -МО для фенилферроцена и 5 π -МО для стирилферроцена. Соотношения площадей ФЭ полос **I**, **II** и **III** согласуются с этим предположением.

Более того, величины расщепления ФЭ полос **I** и **III** для сопряженных ферроценов и органических соединений, равны за исключением пары фенилферроцен-бифенил (см. рис.5.4). Этот факт можно трактовать как количественное подтверждение одинакового

характера π - π взаимодействия в двух разных π -системах Ср-кольца и бензольного кольца.

Следует отметить, что, как показано ранее, в работах Кобаяши [5.18, 5.19], Глейтера [5.16] и др. [5.20–5.22], посвященных конформационному анализу производных стирола, бифенила и стильбена методом ФЭС, величина рассматриваемого расщепления ФЭ полос однозначно связана с величиной двугранного угла между плоскостями взаимодействующих фрагментов и позволяет оценить конформацию таких молекул в газовой фазе достаточно точно. Меньшая величина расщепления $2b_1-1a_2$ полос в бифениле (1.48 эВ) по сравнению с фенилферроценом (1.76 эВ) связана с бóльшим углом разворота фенильных колец, который оставляет $42 \pm 2^\circ$, согласно данным электронографии [5.11].

Дополнительным подтверждением верности предлагаемой интерпретации ФЭ спектров фенилферроцена может служить работа Вондрака [1.180], в которой на основании качественного анализа ФЭ спектра 1,1'-дифенилферроцена и простых МО моделей сделан вывод об эффективном π - π взаимодействии Ср-колец с фенильным заместителем. Этот вывод основан на интерпретации «активных» ФЭ полос и их значительном расщеплении на 1.86 эВ, что на 0.1 эВ больше, чем в монозамещенном фенилферроцене.

Влияние заместителей в бензольном кольце фенилферроцена можно проследить на примере ФЭ спектров 1,4-метоксиферроценилфенила ($\text{Fc-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$) и 1,3-бромферроценилфенила ($\text{Fc-C}_6\text{H}_3\text{Br}$), которые приведены на рис. 5.6. Вертикальные ПИ этих соединений приведены в табл. 5.3.

Видно, что введение донорного заместителя $-\text{OCH}_3$ практически не оказывает никакого влияния на положение первых $3d$ -полос. В то же время, полоса **I** сдвигается на 0,24 эВ в сторону меньших ПИ, полоса **II** остается на месте, полоса **III** сливается с интенсивной центральной полосой, а в области 10,8 эВ появляется новая полоса **IV**, соответствующая ионизации электронов неподеленной пары атома кислорода метокси-группы. При этом энергетическое расщепление полос **I** и **III** составляет 1.7 эВ, т.е. остается практически таким же, как и в случае фенилферроцена.

Таким образом, донорный заместитель в фенильном кольце вызывает сдвиг ПИ, соответствующий удалению электронов из «активных» молекулярных орбиталей, в сторону меньших потенциалов ионизации.

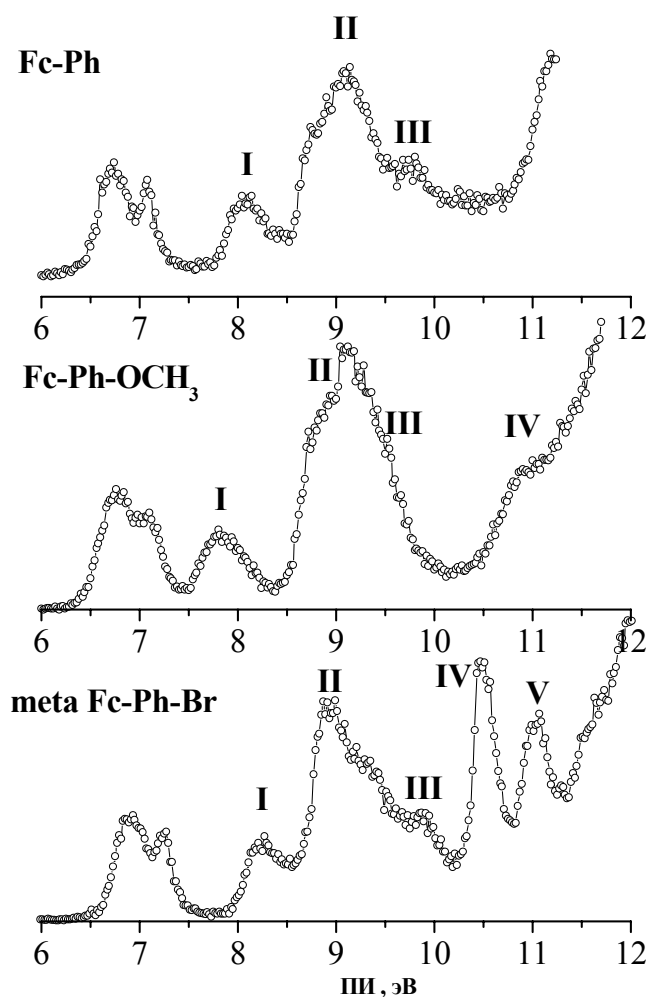


Рис. 5.6. HeI-фотоэлектронные спектры фенилферроцена, 1,4-метокси,ферроценил-фенила и 1,3-бром,ферроценил-фенила.

Таблица 5.3. Вертикальные потенциалы ионизации (в эВ) 1,4-метокси,ферроценил-фенила и 1,3-бром,ферроценил-фенила.

	$3d_{x^2-y^2},$ $3d_{xy}$	$3d_{z^2}$	полоса I	полоса II	полоса III	полосы IV и V
Fc-Ph-OCH ₃	6,75	7,10	7,80	8,7 - 9,1	~9.50	10,8 (π -2pO)
Мета-Fc-Ph-Br	6,93	7,27	8,27	8,8 - 9.3	9,87	10.47(σ -4pBr) 11.07(π -4pBr)

Погрешность определения вертикальных ПИ составляет ± 0.04 эВ для $3d(\text{Fe})$ - и $4p\text{Br}$ - полос, и ± 0.10 эВ для остальных полос.

При введении акцепторного заместителя -Br первые 3d-полосы испытывают сдвиг на 0.2 эВ в сторону высоких ПИ. Полоса **I** сдвигается на 0,23 эВ в сторону высоких ПИ, полоса **II** остается на месте, полоса **III** сдвигается на 0,1 эВ в сторону высоких ПИ. При этом энергетическое расщепление полос **I** и **III** составляет 1.6 эВ, что несколько меньше, чем в случае фенилферроцена. В области 10,5 - 11 эВ появляются две новых узких полосы **IV** и **V**, соответствующие ионизации электронов неподеленных пар атома брома. Интенсивная полоса **IV** соответствует удалению электронов из локализованной на атоме брома 4pBr-орбитали σ -типа, лежащей в плоскости фенильного кольца. Положение полосы **IV** по сравнению с аналогичной полосой σ -4pBr в бромбензоле (10,64 эВ [5.23]) сдвинуто на 0.17 эВ в сторону меньших ПИ, что свидетельствует о значительном положительном индукционном эффекте со стороны ферроцинильного заместителя. Полоса **V**, соответствующая удалению электронов из локализованной на атоме брома 4pBr-орбитали π -типа, также испытывает сдвиг на 0.17 эВ в сторону меньших ПИ.

Таким образом:

1. экспериментальные данные свидетельствуют о сильном взаимодействии между π -системой цикlopentадиенила и π -системами винила, фенила и стирала, аналогичном π - π взаимодействию в стироле, бифениле и Е-стильбене;
2. энергии 3d-электронных состояний, локализованные на атоме железа, слабо зависят от типа π -заместителей и типа заместителей в фенильном кольце;
3. удлинение цепи π -сопряжения и введение донорных заместителей в фенильное кольцо приводит к уменьшению энергетического зазора между электронно-возбужденными состояниями молекулярных ионов π - и 3d-типа.

5.2.3. Фотоэлектронная спектроскопия несопряженных ферроценов

В этом параграфе приводится обсуждение общих закономерностей изменения энергетических состояний молекулярных ионов производных ферроцена, с разделенными π -системами ферроцена и этилена, бензола, стирала, основанное на сравнительном анализе экспериментальных ФЭ спектров. Вертикальные ПИ несопряженных ферроценов приведены в таблице 5.4, а ФЭ спектры представлены на рисунках 5.8. и 5.9.

Во-первых, следует отметить, что форма первой 3d-полосы заметно отличается от формы первой полосы π -сопряженных ферроценов. На рис. 5.8 и 5.9 видно, что 3d₂₂-пик размыт и часто проявляется в виде плеча, а не в виде острого пика, столь характерного

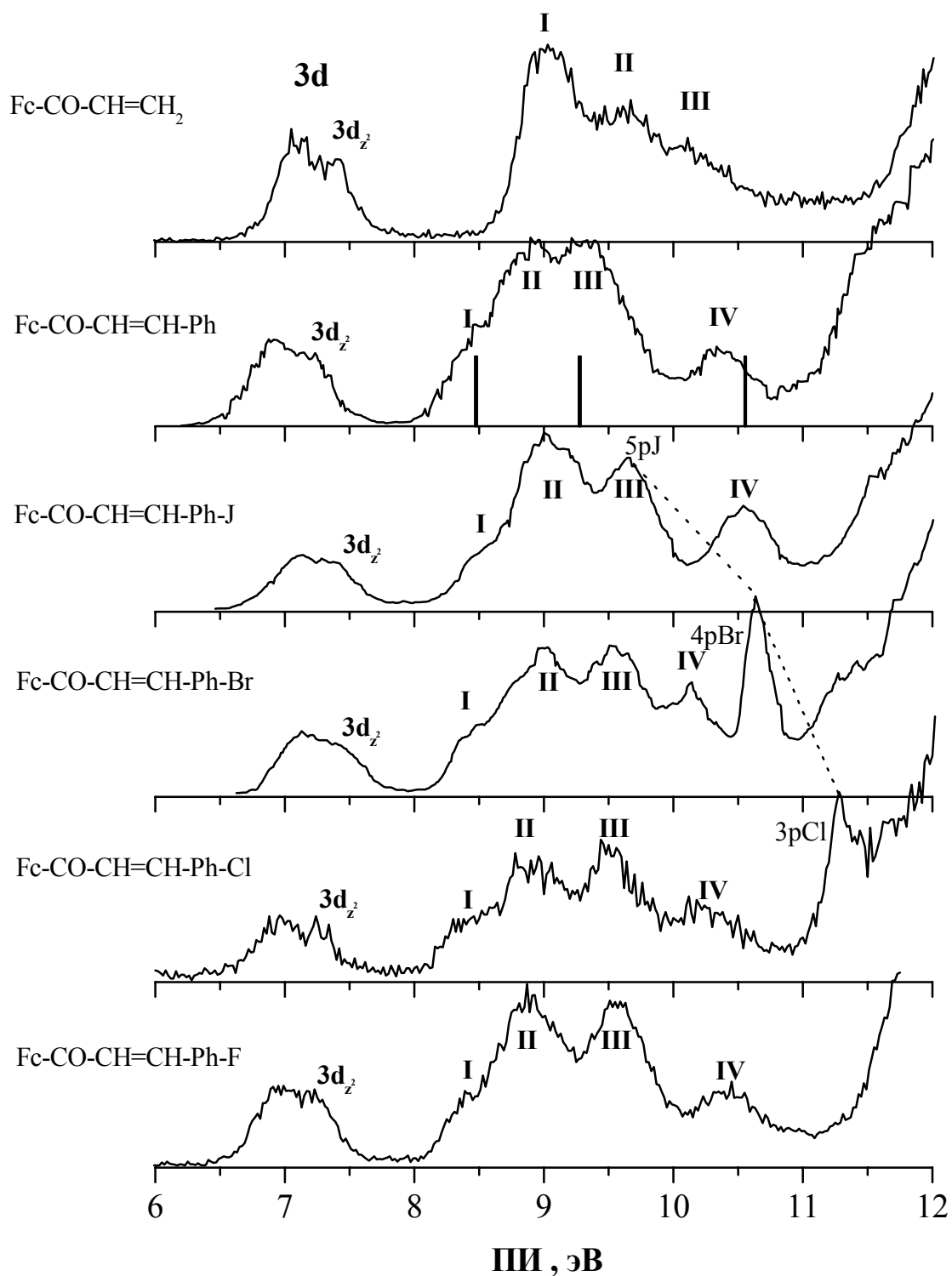


Рис. 5.7. NeI-фотоэлектронные спектры ферроценилвинилкетона, ферроценилстирилкетона и его галогенпроизводных.

Таблица 5.4. Вертикальные потенциалы ионизации (в эВ) ферроценилвинилкетона, ферроценилстирилкетона и его галогенпроизводных.

	$3d_{x^2-y^2},$ $3d_{xy}$	$3d_{z^2}$	I- полоса	II- полоса	III- полоса	IV- полоса	npHal
Fc-CO-CH=CH ₂	7.05	7.43	9.03	9.67	10.11		
Fc-CO-CH=CH-Ph	6.93	7.23	8.5	8.95	9.40	10.36	
o-Fc-CO-CH=CH-Ph-J	7.13	7.37	8.45-	9.00	9.64	10.54	9.64
p-Fc-CO-CH=CH-Ph-Br	7.13	7.42	8.47-	9.00	9.55	10.14	10.63
p-Fc-CO-CH=CH-Ph-Cl	7.00	7.26	8.38-	8.92	9.50	10.22	11.28
p-Fc-CO-CH=CH-Ph-F	6.97	7.21	8.43-	8.89	9.57	10.43	
Fc-CO-Ph	7.02	7.26	9.21				

Погрешность определения вертикальных ПИ составляет ± 0.08 эВ для $3d(\text{Fe})$ -полос, и ± 0.10 эВ для остальных полос.

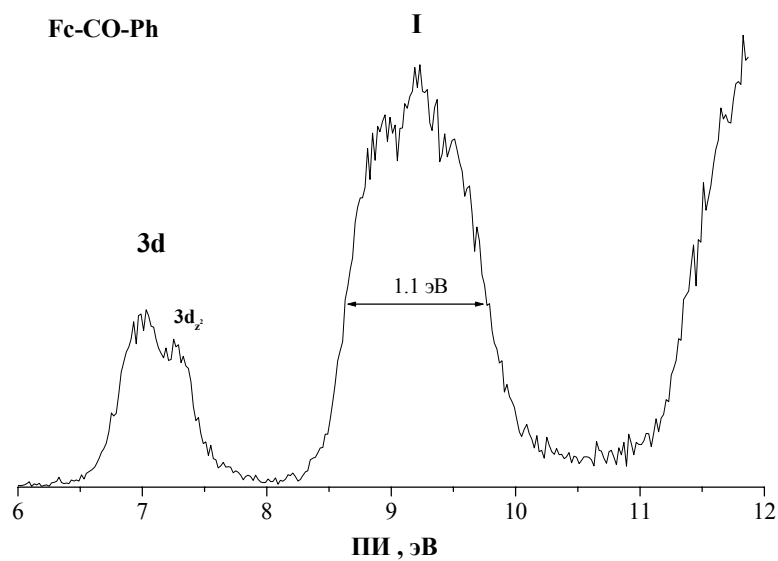


Рис. 5.8. HeI-фотозлектронный спектр бензоилферроцена.

для π -сопряженных ферроценов. Во-вторых, средняя величина расщепления $\Delta\Pi_{3d}$ для всех 7 исследованных ферроценил-кетонов составляет 0.27 ± 0.03 эВ, что заметно меньше, чем расщепление 3d-полос в π -сопряженных ферроценах (0.35 ± 0.01 эВ). Эти факты свидетельствуют о взаимодействии $3d_{z^2}$ -МО ферроцена с атомом кислорода карбонильной группы.

В области 8-11 эВ наблюдается система похожих ФЭ полос **I-IV**, которую формируют ФИ переходы, связанные с удалением электронов из МО, локализованных на всех фрагментах. В эту же систему полос попадает и ФИ переход, связанный с ионизацией электронов неподеленной пары $n(O)$ атома кислорода группы CO. Вероятнее всего, ПИ этой фактически атомной орбитали лежит в области 9.0 - 9.2 эВ, поскольку известно, что ПИ электронов неподеленной пары $n(O)$ у 1,1'-диацетилферроцена равен 9.17 эВ [1.180]. Дополнительным свидетельством в пользу такой интерпретации служит увеличение интенсивности полосы **I** с максимумом при 9.03 эВ в ферроценилвинилкетоне.

Число ФИ переходов, а значит и число индивидуальных ФЭ полос в указанном диапазоне однозначно связано с числом невырожденных МО, попадающих в этот же диапазон энергий. Так, для ферроценилвинилкетона - это 6 МО (5 МО π -типа и 1 $n(O)$ -МО группы CO), для ферроценилфенилкетона - 7 МО, для ферроценилстирилкетона - 8 МО. Вертикальными линиями на ФЭ спектре ферроценилстирилкетона показаны ПИ незамещенного стирола [5.15]. Почти точное совпадение с положением полос **I**, **II** и **IV** свидетельствует об отсутствии взаимодействия между π -системами ферроцена и стирола. Причем, полосы **I** и **IV** в ферроценилстирилкетоне и его галогенпроизводных следует приписать ионизации $2b_1$ и $1b_1$ МО, локализованных только на стирильном фрагменте, поскольку карбонильная группа разрывает цепь π - π -сопряжения.

Влияние галогенов на первую 3d- полосу, если оно и существует, то не превышает экспериментальной погрешности определения вертикальных ПИ. Введение заместителей в фенильное кольцо проявляется только в том, что у иод-, бром- и хлорпроизводных ферроценилстирилкетона наблюдаются дополнительные характерные ФЭ полосы, связанные с ионизацией пр АО соответствующих галогенов. Эти ПИ не испытывают систематического сдвига и с точностью до 0.1 эВ совпадают с соответствующими ПИ в фенилгалогенах - 9.77, 10.64 и 11.34 эВ [5.24], соответственно. Это свидетельствует об отсутствии индуктивного влияния на π -систему фенильного

кольца со стороны ферроценильного фрагмента. Как видно из табл. 5.4 заместители J, Br, Cl и F практически не влияют на положение полосы I, что говорит о малости вклада атомных орбиталей галогенов в эти МО. HeI-фотоэлектронный спектр бензоилферроцена (рис.5.8) в области 7-11 эВ состоит всего из 2-х полос. Ширина на половине высоты интенсивной полосы I составляет всего 1.1 эВ. Это означает, что энергии всех 7 ионных состояний, образующихся при ФИ ферроцена (МО a_2^+ , b_1^+ , a_2^- и b_1^- -типа), карбонильной группы n(O) и фенильного кольца (МО b_1^- и a_2^- -типа) расположены в узкой области с центром тяжести 9.2 эВ. Такая особенность ФЭ спектра бензоилферроцена также дает основания предположить, что взаимодействие между π -системами ферроцена и фенильного кольца отсутствует.

В табл. 5.5 приведены величины энергетического расщепления «активных» МО в π -сопряженных (Fc-R) и несопряженных (Fc-CO-R)ферроценах (эВ). Видно, что в π -сопряженных ферроценах энергия взаимодействия активных МО на 1.0-0.7 эВ больше, чем в несопряженных ферроценах. Для галогенпроизводных ферроценилстирилкетона средняя величина расщепления постоянна и равна 1.9 ± 0.2 эВ.

Экспериментальные энергии электронных состояний молекулярных ионов основных производных ферроцена в обобщенном виде представлены на рис.5.9 в виде единой энергетической диаграммы. Она наглядно иллюстрирует динамику изменения активных [$\pi(b_1^+) - \pi(R)$] МО сопряженных ферроценов с увеличением длины цепи π -сопряжения. В ряду заместителей R -винил, фенил, стирил энергетический зазор между [$\pi(b_1^+) - \pi(R)$] МО и $3d_{z^2}$ МО уменьшается в два раза - с 1.16 до 0.66 эВ, приближаясь энергетически к локализованным на атоме металла $3d$ -состояниям. При достаточной длине цепи сопряжения возможно не только квази-вырождение этих пространственно разных МО, но и превращение [$\pi(b_1^+) - \pi(R)$] МО в верхнюю заполненную МО. Два электронных эффекта, действующих в одном направлении, ответственны за быстрое уменьшение ПИ этой активной МО – эффект π - π взаимодействия и положительный индуктивный эффект заместителей.

Таким образом, карбонильная группа является эффективным блокатором взаимодействия между π -системой ферроцена и π -системами непредельных и ароматических углеводородов; как следствие, электронные системы этих фрагментов слабо влияют друг на друга, энергии валентных электронных состояний фрагментов независимы; кислород карбонильной группы взаимодействует с $3d_{z^2}$ -АО атома железа .

Таблица 5.5. Величина энергетического расщепления «активных» МО в π -сопряженных (Fc-R) и несопряженных (Fc-CO-R) ферроценах (эВ)

R	Fc-R	Fc-CO-R
-CH=CH ₂	2.0	1.08
-Ph	1.76	~1.1
-CH=CH-Ph	2.68	1.86
-CH=CH-Ph-Hal	-	1.9±0.2

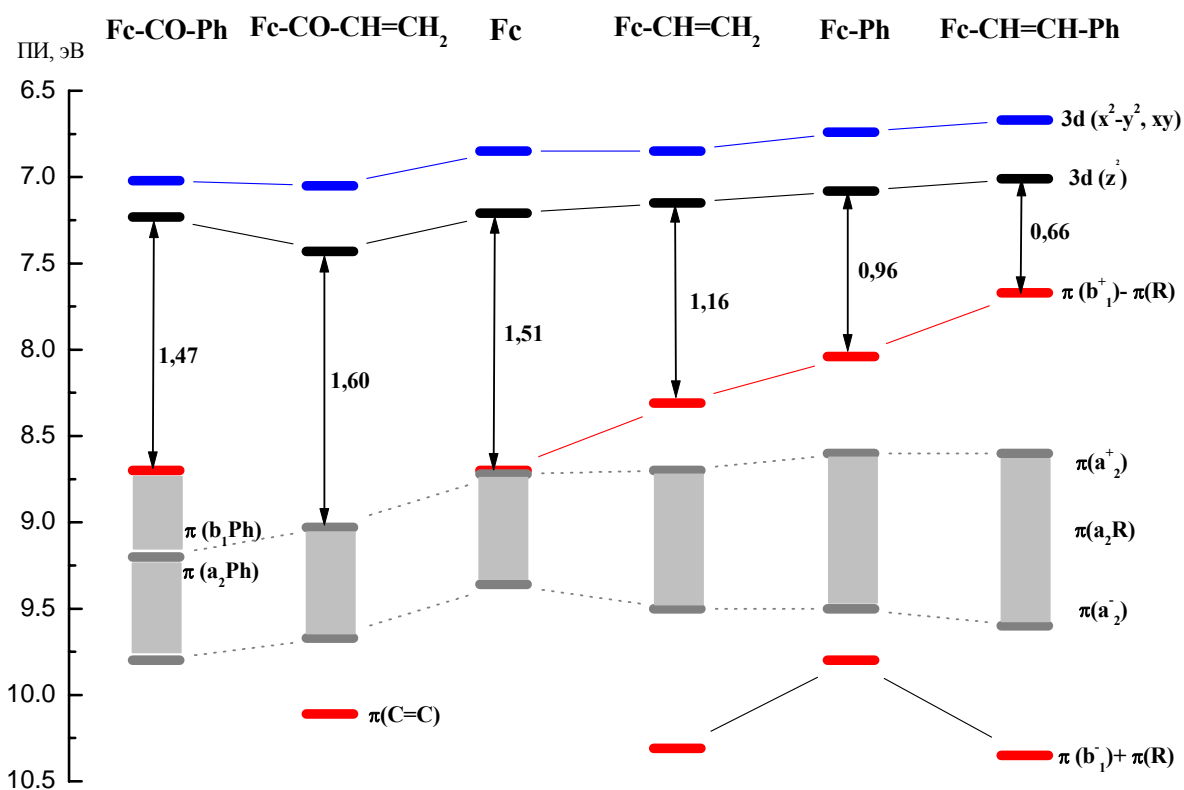


Рис.5.9. Энергетическая диаграмма для π -сопряженных и несопряженных ферроценов по данным фотоэлектронной спектроскопии.

5.3. Расчеты методом теории функционала плотности и интерпретация ФЭ спектров производных ферроцена.

В этом разделе представлен детальный количественный анализ ФЭ спектров с использованием результатов расчетов методом ТФП и идентификация электронных состояний ионов двух основных групп π -сопряженных ферроценов и несопряженных ферроценов.

5.3.1 π -сопряженные ферроцены.

С целью интерпретации ФЭ спектров методом ТФП были проведены расчеты π -сопряженных ферроценов в приближении B3LYP/6-31g(d) с полной оптимизацией геометрии. В таблицах 5.6-5.11 собраны все важнейшие экспериментальные и расчетные данные относительно основных и возбужденных ионных состояний π -сопряженных ферроценов: экспериментальные ПИ, энергии КШ, дефекты Купманса, тип симметрии (НП), состав и характер МО π -сопряженных ферроценов.

На рисунках 5.10– 5.13 приведены обработанные HeI-фотоэлектронные спектры исследованных комплексов. Процедура разложения сложных ФЭ полос на индивидуальные спектральные компоненты детально описана в 2.1.6. Погрешности определения вертикальных ПИ, за которые принимались энергии, соответствующие максимуму ГФ, составляли в среднем ± 0.1 эВ. Сплошная линия описывает модельный ФЭ спектр как сумму всех гауссовых функций. Во всех случаях коэффициент нелинейной корреляции был не хуже 0.99.

Ферроцен.

Как видно из табл.5.6 энергии КШ правильно описывают энергетическую последовательность ионных состояний ферроцена, предсказывая основное состояние иона ферроцена как вырожденное состояние X^2E_{2g} -типа, делокализованное с равным вкладом электронной плотности на атоме Fe и Cr-лигандов. Первое возбужденное состояние иона ферроцена A^2A_{1g} -типа локализовано на 93% на атоме металла. Энергии КШ этих состояний на 1.7 и 1.2 эВ отличаются от экспериментальных ПИ. Более высоко лежащие возбужденные электронные состояния V^2E_{1g} -типа и C^2E_{1u} -типа, локализованы в основном на Cr-кольцах, только V^2E_{1g} -состояние локализовано на 94%, а C^2E_{1u} - состояние на 74%. Энергии КШ этих состояний на 2.1 эВ отличаются от экспериментальных ПИ, т.е. состояния с малым вкладом электронной плотности на атоме металла имеют бóльший дефект Купманса.

Таблица 5.6. Валентные МО ферроцена в симметрии D_{5d} согласно расчетам методом теории функционала плотности (B3LYP/6-31G(d)).

Полоса	ПИ, эВ	Энергия МО, эВ	Тип МО	D_K , эВ	Вклады АО в МО (%)		Характер МО
					Fe	Ср	
I	6.85	-5.149	48, 47;	1.70	46.6	53.4	$3d_{x^2-y^2}(\text{Fe})+\pi^*(\text{Cp})$
		-5.149	e_{2g}		50.0	50.0	$3d_{xy}(\text{Fe})+\pi^*(\text{Cp})$
II	7.21	-5.999	46, a_{1g}	1.21	93.0	7.0	$3d_z^2(\text{Fe})$
III	8.76	-6.669	45,44; e_{1g}	2.09	6.0	94.0	$a_2^+, b_1^+ - \pi(\text{Cp})$
IV	9.27	-7.171	43,42; e_{1u}	2.10	25.7	74.3	$a_2^-, b_1^- - \pi(\text{Cp})+$ $3d_{yz}, 3d_{xz}(\text{Fe})$

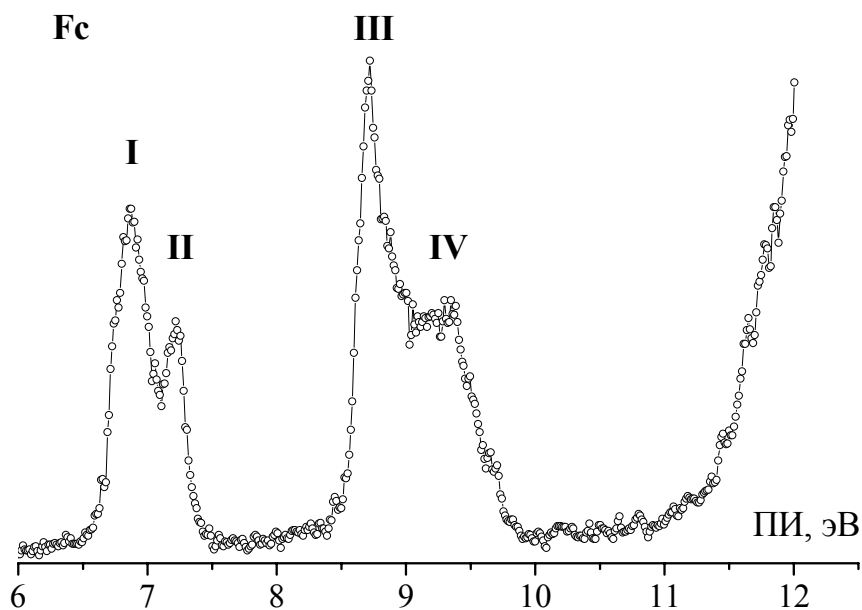


Рис. 5.10. HeI-фотоэлектронный спектр ферроцена.

Винилферроцен.

Как видно из табл. 5.7, расчеты предсказывают одинаковый характер для первых двух электронных состояний иона винилферроцена: электронная плотность распределена практически поровну между Cr-кольцами и атомом Fe. Два следующих состояния требуют обсуждения, так как расчеты предсказывают для третьего состояния пониженную (67% вместо ожидаемой 90%) электронную плотность $3d_{22}$ -МО, а для четвертого повышенную (57% вместо ожидаемой 20%) электронную плотность на атоме Fe по сравнению с другими ферроценами. Поскольку ФЭ полосы I и II винилферроцена (рис. 5.11) не изменяют свою форму по сравнению с другими ферроценами, то причину наблюдаемой аномалии следует искать в расчетах.

Действительно, как следует из табл. 5.7 энергии КШ, соответствующие 53 и 52 МО, практически вырождены. Такое вырождение случайно, но вместе с тем это означает, что любая пара линейных комбинаций исходных одноэлектронных волновых функций этих состояний может являться решением векового уравнения. В нашем случае расчет для двух МО (53 и 52), имеющих существенно разную пространственную локализацию, но очень близкие энергии, может в качестве решения дать две «смешанных» МО с приблизительно равной локализацией электронной плотности на атоме металла. Расчет с использованием разных обменно-корреляционных потенциалов (LSDA, B3PW9, PW91 и B98) в базисе 6-31g(d) показал, что вырождение энергий КШ (МО 53 и 54) в винилферроцене наблюдается только для B3PW9- и B3LYP-расчетов и является случайным. Для LSDA- PW91- и B98-расчетов, где не используется хартри-фоковский обмен, не наблюдается «смешивание» 53-ей и 52-ой МО, имеющих 90% и 25% локализацию на атоме Fe, соответственно. Все вышеизложенное заставляет с вниманием относиться к результатам расчетов локализации электронной плотности методом ТФП для молекул с низкой симметрией в случае вырождения двух или более МО.

Таким образом, 53-я МО является МО $3d_{22}$ -типа, а МО с 52 по 48 являются π -орбиталями. Из табл. 5.7 и рис. 5.12 следует, что, 52-ая и 48-ая МО, являются «активными» МО локальной симметрии b_1 -типа. Именно эти орбитали показаны на энергетической диаграмме (рис. 5.13). Отметим, что расчеты прекрасно описывают величину энергетического расщепления «активных» МО в винилферроцене. Разность энергий КШ МО 52 и 48 составляет 1.94 эВ и фактически совпадает с экспериментальным значением (см. табл. 5.5). МО с 51 по 49 не участвуют во взаимодействии с π -системой винила, так как две из них 51-я и 49-я МО имеют локальную симметрию a_2 -типа, а 50-я

Таблица 5.7. Валентные МО винилферроцена в симметрии C_1 согласно расчетам методом теории функционала плотности (B3LYP/6-31G(d)).

Полоса	ПИ, эВ	ПИ*, эВ	Энергия МО, эВ	Тип МО	D_K , эВ	Вклады АО в МО (%)		Характер МО
						Fe	R	
I	6.85	6.83	-5.15	55A	1.68	40.0	2.0	$3d_{x^2-y^2}(\text{Fe})+\pi^*(\text{Cp})$
		6.83	-5.21	54A	1.62	48.0	0.1	$3d_{xy}(\text{Fe})+\pi^*(\text{Cp})$
II	7.15	7.17	-6.03	53A	1.14	67.0	9.3	$3d_z^2(\text{Fe})$
III	8.31	8.33	-6.13	52A	2.20	57.5	15.5	$b_1(\text{Cp})-\pi(\text{C}=\text{C})$
IV	8.89	8.85	-6.72	51A	2.13	5.9	0.2	$a_2^+(\text{Fc})$
V	9.27	9.21	-7.07	50A	2.14	23.5	4.7	$b_1(\text{Cp}')$
		9.46	-7.24	49A	2.22	26.4	0.1	$a_2^-(\text{Fc})$
VI	10.31	10.41	-8.07	48A	2.24	7.5	43.3	$b_1(\text{Cp})+\pi(\text{C}=\text{C})$

- Вертикальные потенциалы ионизации, соответствующие максимумам ГФ.

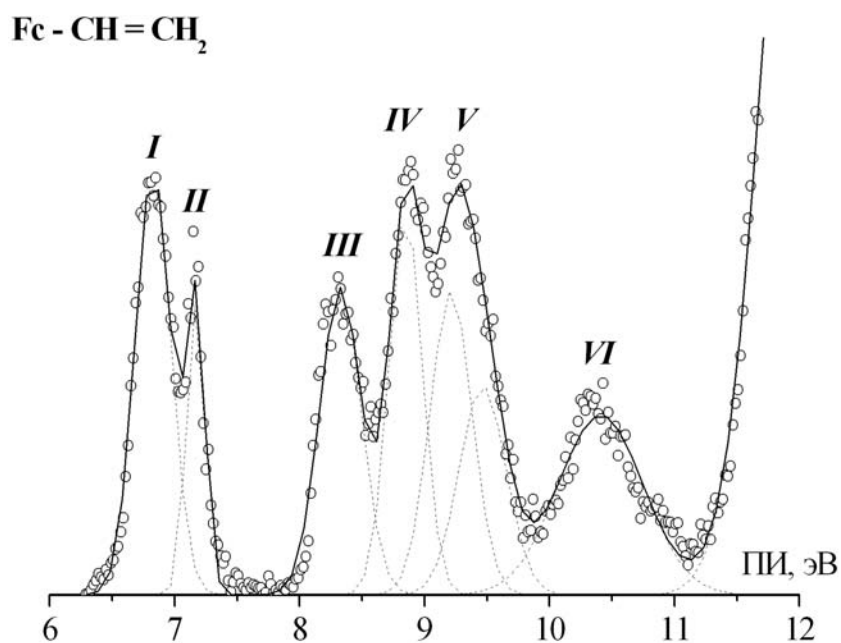


Рис. 5.11. NeI-фотоэлектронный спектр винилферроцена.

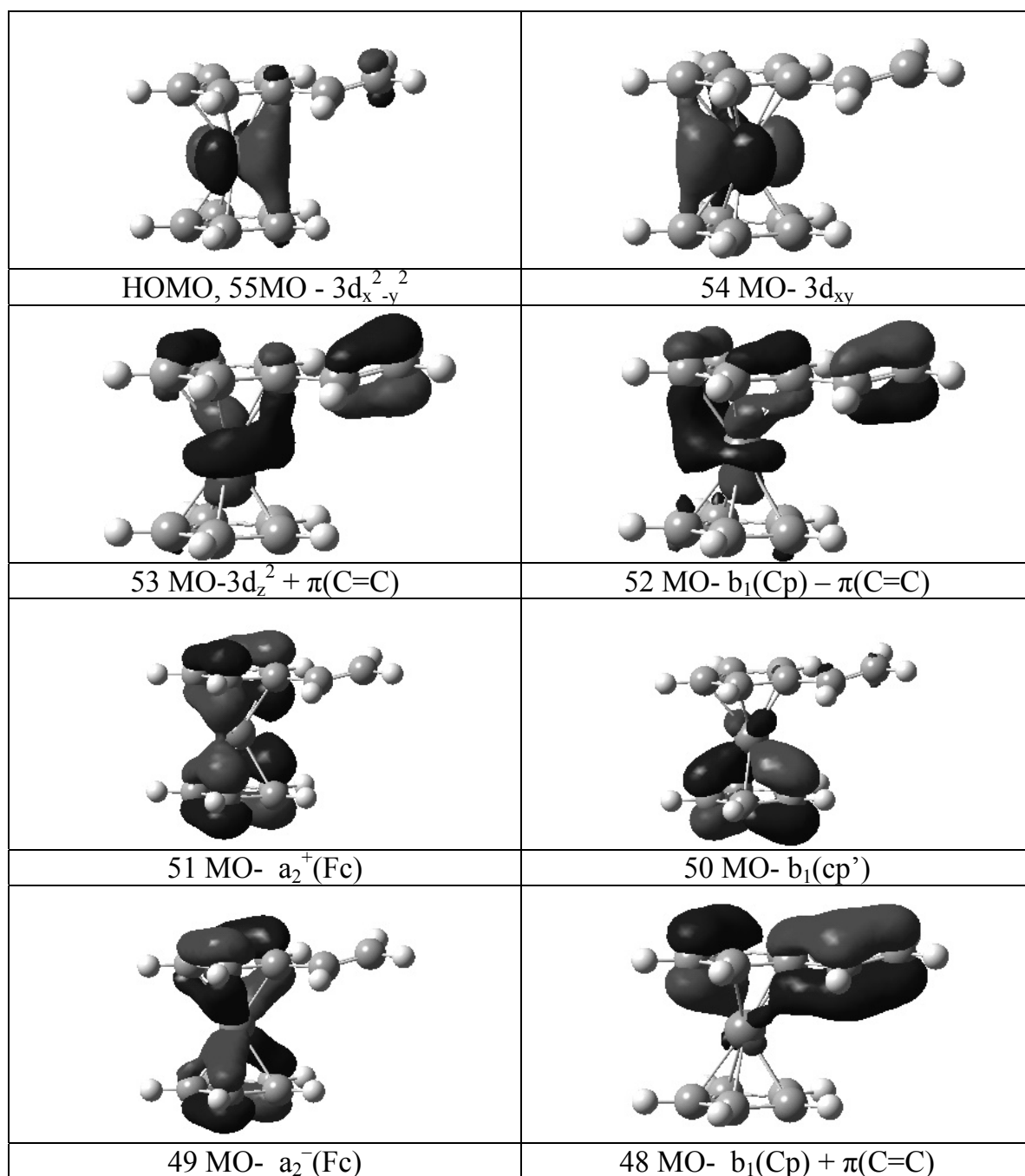


Рис. 5.12. Первые 8 заполненных молекулярных орбиталей КШ винилферроцена согласно расчетам в приближении B3LYP/6-31g(d).

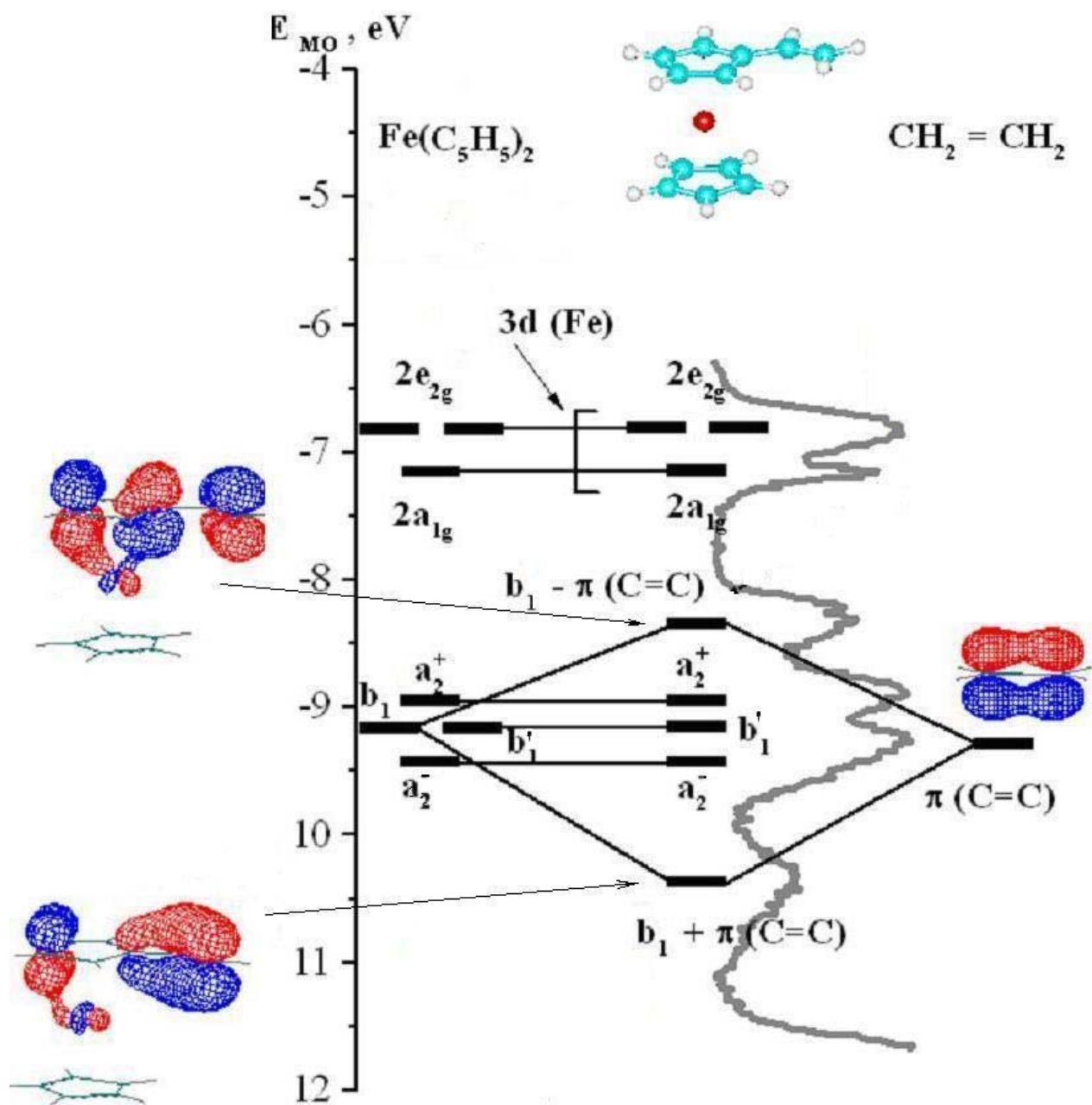


Рис. 5.13. Энергетическая диаграмма взаимодействия π -систем этилена и Ср-кольца ферроцена.

МО полностью локализована на нижнем Cr' -кольце (рис.5.12). Энергии КШ этих трех МО, как и ожидалось, оказались равными энергиям КШ соответствующих e_{1g} и e_{1u} -МО свободного ферроцена.

Следует отметить два важных момента: во-первых, энергии КШ всех пяти π -МО отличаются от экспериментальных ПИ на постоянную величину 2.2 эВ, независимо от вклада АО Fe; во-вторых, введение в верхнее Cr-кольцо винильной группы приводит к обособлению π -систем верхнего (Cr-) и нижнего (Cr'-) колец ферроценильного фрагмента.

Фенилферроцен.

Согласно расчетам первые два ионных состояния имеют тот же характер, что и у ферроцена и винилферроцена. Энергии КШ этих состояний на 1.6 эВ отличаются от экспериментальных ПИ, что близко к аналогичным значениям у ферроцена и винилферроцена.

Как легко видеть из табл. 5.8 и рис. 5.15, наблюдается нарушение последовательности энергий КШ и порядка следования ионных состояний для 66-й и 65-й МО. Действительно, разница в ПИ между этими состояниями (полосы II и III) составляет около 1 эВ, а различие между соответствующими абсолютными энергиями КШ составляет -0.15 эВ. Вообще говоря, в этом нет ничего удивительного, поскольку, как уже обсуждалось выше, гибридный обменно-корреляционный потенциал B3LYP содержит 20% вклад хартри-фоковского обмена, что и приводит к заниженным значениям энергий МО с высоким вкладом АО металла. Поскольку приоритетными для нас являются экспериментальные энергии ионных состояний, а не расчетные энергии КШ, то в табл. 5.8 это отклонение показано в виде нарушения порядка следования энергий КШ 66-й и 65-й МО. Так что, третье электронное состояние иона соответствует удалению электронов из 65-й МО на 82 % состоящей из АО $3d_z^2(\text{Fe})$.

За этим состоянием следуют 6 ионных состояний, связанных с ионизацией шести π -МО с номерами 66 и 64-60. Из табл. 5.8 и рис. 5.14 следует, что, 66-ая и 60-ая МО, являются «активными» МО локальной симметрии b_1 -типа. Отметим, что расчеты удовлетворительно описывают величину энергетического расщепления «активных» МО в фенилферроцене. Разность энергий КШ МО 66 и 60 составляет 1.67 эВ и близка к экспериментальному значению (см. табл. 5.5). МО с 64 по 61 практически не участвуют во взаимодействии с π -системой фенильного кольца, так как три из них 64-я, 63-я и 61-я МО имеют локальную симметрию a_2 -типа, а 62-я МО полностью локализована на нижнем

Таблица 5.8. Валентные МО фенилферроцена в симметрии C_1 согласно расчетам методом теории функционала плотности (B3LYP/6-31G(d)).

Полоса	ПИ, эВ	ПИ*, эВ	Энергия МО, эВ	Тип МО	D_K , эВ	Вклады АО в МО (%)		Характер МО
						Fe	R	
I	6.74	6.74	-5.14	68A	1.60	42.7	2.5	$3d_{x^2-y^2}$ (Fe)
		6.74	-5.20	67A	1.54	44.8	0.5	$3d_{xy}$ (Fe)
II	7.09	7.09	-6.11	65A	0.98	81.9	4.8	$3d_z^2$ (Fe)
III	8.04	8.09	-5.96	66A	2.13	28.5	33.1	$b_1(\text{Cp})-b_1(\text{Ph})$
IV	9.08	8.75	-6.67	64A	2.08	3.4	40.3	$a_2^+(\text{Fc})-a_2(\text{Ph})$
		9.01	-6.78	63A	2.23	3.1	55.3	$a_2(\text{Ph})$
		9.21	-7.03	62A	2.18	18.3	9.9	$+a_2^+(\text{Fc})$
		9.49	-7.23	61A	2.26	30.2	0.5	$b_1(\text{Cp}')$ $a_2^-(\text{Fc})$
V	9.80	9.93	-7.63	60A	2.30	11.1	36.5	$b_1(\text{Cp}) + b_1(\text{Ph})$

• Вертикальные потенциалы ионизации, соответствующие максимумам ГФ.

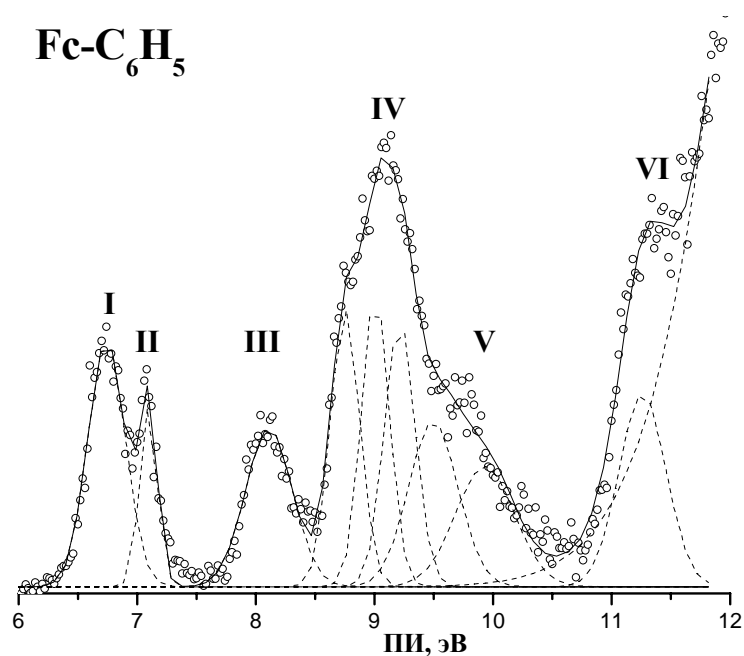


Рис. 5.14. HeI-фотоэлектронный спектр фенилферроцена.

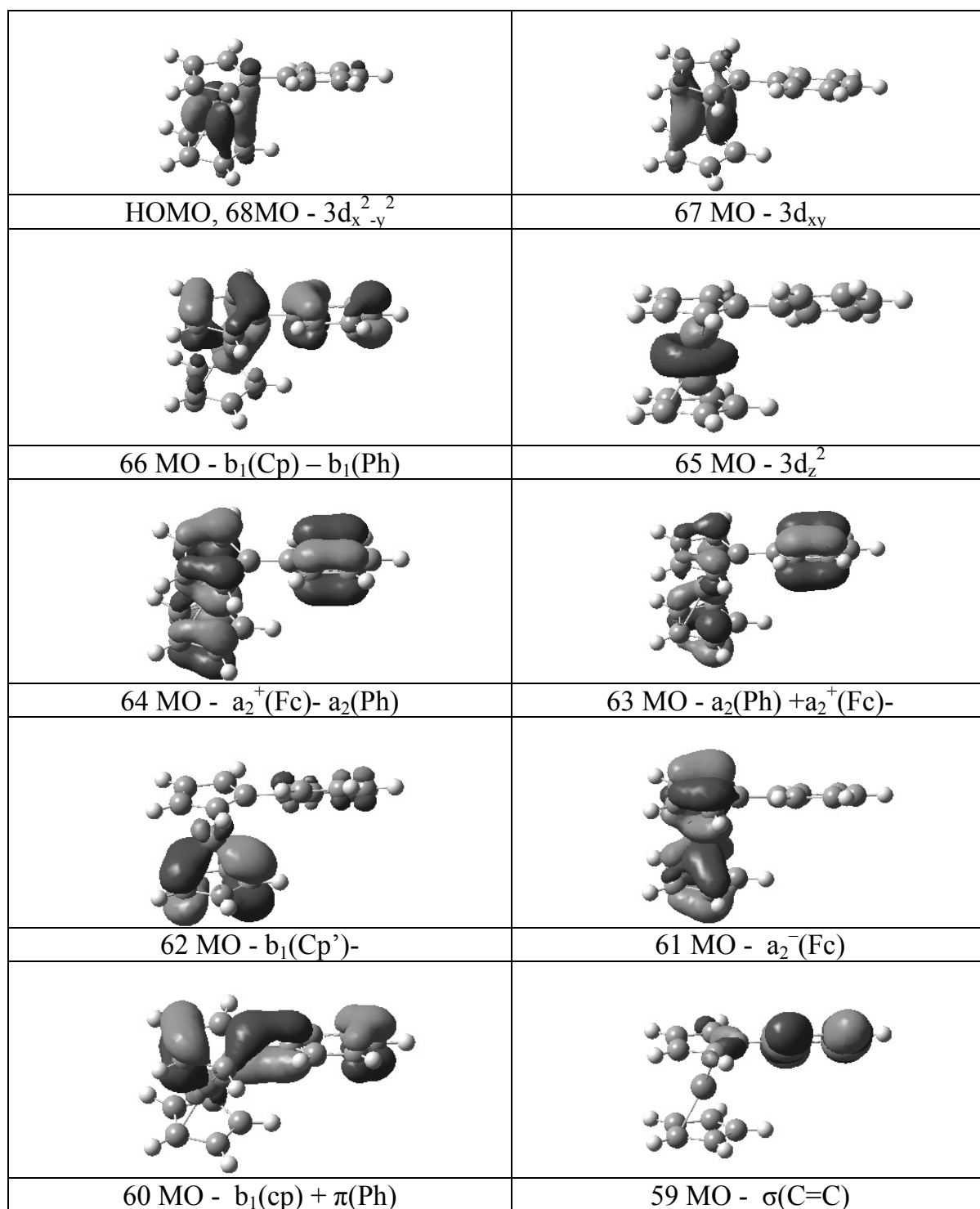


Рис. 5.15. Первые 10 МО КШ фенилферроцена согласно расчетам в приближении B3LYP/6-31g(d).

Cr'-кольце (рис.5.15). Энергии КШ этих четырех МО, как и в случае винилферроцена, оказались равными энергиям КШ соответствующих e_{1g} и e_{1u} -МО свободного ферроцена. Именно они и формируют ФЭ полосу IV.

Следует отметить два важных момента: во-первых, энергии КШ всех шести π -МО отличаются от экспериментальных ПИ на постоянную величину 2.2 ± 0.1 эВ независимо от вклада АО Fe; во-вторых, присоединение фенильной группы к верхнему Cr-кольцу приводит к обособлению π -систем верхнего (Cr-) и нижнего (Cr'-) колец ферроценильного фрагмента.

Стирилферроцен.

Согласно расчетам первые два ионных состояния имеют тот же характер, что и в рассмотренных выше ферроценах. Энергии КШ этих состояний на 1.5 эВ отличаются от экспериментальных ПИ, что на 0.1 эВ меньше аналогичных значений у винилферроцена и фенилферроцена.

Нарушение последовательности энергий КШ и порядка следования ионных состояний для 73-й и 72-й МО наблюдается и для стирилферроцена (см. табл. 5.9). Разница в ПИ между этими состояниями (полосы II и III) составляет 0.66 эВ, а различие между соответствующими абсолютными энергиями КШ составляет -0.55 эВ. Выше уже обсуждалось причины такого нарушения. Так, что третье электронное состояние иона соответствует удалению электронов из 72-й МО, на 91 % состоящей из АО $3d_z^2(Fe)$.

Ионизация семи π -МО с номерами 73 и 71-66 формируют центральную зону ФЭ спектра в области 7.5-11.0 эВ. 73-я МО и 66-я МО являются «активными» МО с локальной симметрией b_1 -типа (см. табл. 5.9). Величина энергетического расщепления «активных» МО в стирилферроцене прекрасно описывается разностью энергий КШ, которая равна 2.72 эВ и совпадает с экспериментальным значением (см. табл. 5.5). Неактивные МО (с 71МО по 67МО) практически не участвуют во взаимодействии с π -системой стирила из-за локальной симметрии a_2 -типа и локализации на нижнем Cr'-кольце. Энергии КШ этих пяти МО, как и в случае других сопряженных ферроценов, оказались расположенными в достаточно узком энергетическом диапазоне 6.7–7.3 эВ, соответствующем энергиям КШ $1e_{1g}$ и $1e_{1u}$ -МО свободного ферроцена. Ионизация этих МО формирует интенсивную центральную ФЭ полосу IV.

Отметим, что энергии КШ всех семи π -МО отличаются от экспериментальных ПИ на постоянную величину 2.1 ± 0.1 эВ независимо от вклада АО Fe. Присоединение фенильной группы в верхнее Cr-кольцо приводит к обособлению π -систем верхнего (Cr-) и нижнего

Таблица 5.9. Валентные МО $\text{Fc-CH=CH-C}_6\text{H}_5$ в симметрии C_1 согласно расчетам методом теории функционала плотности (B3LYP/6-31G(d)).

Полоса	ПИ, эВ	ПИ*, эВ	Энергия МО, эВ	Тип МО	D_K , эВ	Вклады АО в МО (%)		Характер МО
						Fe	R	
I	6.67	6.67	-5.09	75A	1.58	37.6	10.1	$3d_{x^2-y^2}$ (Fe)
		6.67	-5.23	74A	1.44	46.8	0.4	$3d_{xy}$ (Fe)
II	7.01	7.01	-6.12	72A	0.89	91.0	1.2	$3d_z^2$ (Fe)
III	7.67	7.75	-5.62	73A	2.13	21.8	36.5	$b_1(\text{Cp})-\pi(\text{C=C})+$ $b_1(\text{Ph})$
IV	9.03	8.72	-6.73	71A	1.99	0.1	98.3	$a_2(\text{Ph})$
		8.92	-6.74	70A	2.18	5.8	1.8	$a_2^+(\text{Fc})$
		9.05	-6.92	69A	2.13	8.8	22.7	$b_1(\text{Cp}')$
		9.23	-7.26	68A	1.97	24.8	3.9	$a_2^-(\text{Fc})$
		9.49	-7.28	67A	2.21	21.7	22.2	$b_1^-(\text{Fc})-b_1(\text{Ph})$
V	10.29	10.36	-8.34	66A	2.02	4.1	65.8	$b_1(\text{Cp})+\pi(\text{C=C})++b_1(\text{Ph})$

- Вертикальные потенциалы ионизации, соответствующие максимумам ГФ.

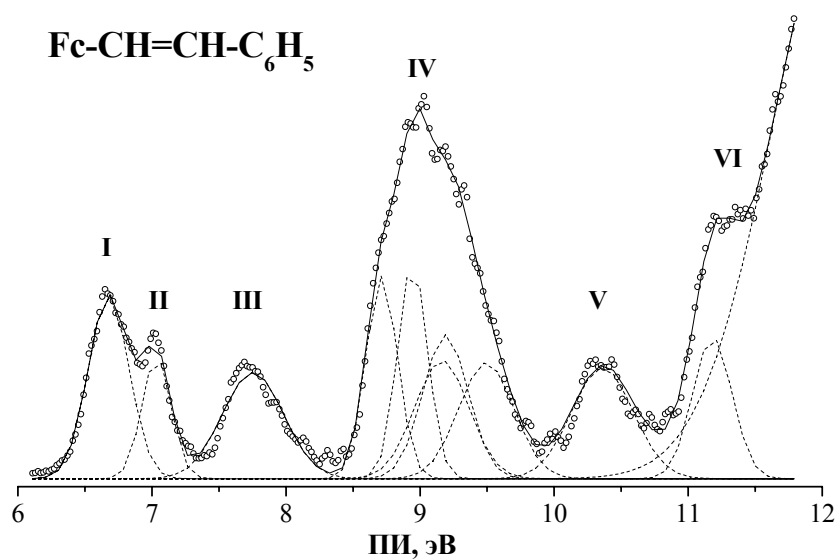


Рис. 5.16. HeI-фотозлектронный спектр стирилферроцена.

(Cr'-) колец ферроценильного фрагмента, а это предполагает их независимость друг от друга.

Влияние заместителей.

Результаты расчетов электронной структуры 1,4-метокси,ферроценил–стирила и 1,4-метокси,ферроценил–фенила, у которых CH_3O -группа введена в пара-положение фенильного кольца, приведены в таблице 5.10 и 5.11. Сравнение с незамещенными ферроценами показывает, что расчеты предсказывают небольшой (~ 0.1 эВ) сдвиг энергий КШ первых трех $3d(\text{Fe})$ -МО в сторону меньших энергий, что характерно для донорных заместителей. Энергии КШ «активных» орбиталей разрыхляющего характера (81-ой МО и 74-ой МО, соответственно) сдвигаются на большие величины 0.25 и 0.39 эВ, хотя соответствующие сдвиги ФЭ полосы III заметно меньше -0.05 и 0.24 эВ. Расчеты прекрасно описывают величину энергетического расщепления «активных» МО, предсказывая величину 2.58 эВ по сравнению с экспериментальным значением 2.52 эВ для 1,4-метокси, ферроценил–стирила, и величину 1.68 эВ по сравнению с экспериментальным значением 1.77 эВ для 1,4-метокси,ферроценил–фенила. Следует отметить, что, как и в других сопряженных ферроценах, разница между энергиями КШ неактивных МО и соответствующих ПИ удивительно постоянна и равна 2.2 эВ.

В целом, расчеты методом теории функционала плотности подтверждают выводы, сделанные на основе анализа экспериментальных данных, о том, что влияние донорных заместителей сводится к небольшому сдвигу всех энергетических состояний ионов в сторону меньших энергий, за исключением энергий Кона-Шема «активных» молекулярных орбиталей, которые сдвигаются сильнее, приближаясь к энергиям $3d(\text{Fe})$ ионных состояний.

Таблица 5.10. Вертикальные ПИ, энергии Кона-Шема, нормированные вклады АО в МО и дефекты Купманса D_K валентных МО комплекса $Fe-CH=CH-C_6H_5OCH_3$ согласно расчетам методом ТФП B3LYP/6-31G(d).

Полоса	ПИ, эВ	ПИ*, эВ	Тип МО	Энергия МО, эВ	D_K , эВ	Вклады АО в МО(%)		Характер МО
						Fe	R	
I	6.81	6.74	83A	-4.93	1.81	32.0	22.8	$3d_{x^2-y^2}(Fe)+\pi^*(Cp)$
		6.74	82 A	-5.15	1.59	46.6	0.4	$3d_{xy}(Fe)+\pi^*(Cp)$
II	7.03	7.07	80 A	-6.04	1.03	91.5	1.2	$3d_z^2(Fe)$
III	7.61	7.57	81 A	-5.37	2.20	28.9	25.4	$b_1(Cp)-\pi(C=C)+b_1(Ph)$
IV	9.09	8.64	79 A	-6.57	2.07	2.9	49.7	$a_2^+(Fe)-a_2(Ph)$
		8.87	78 A	-6.67	2.20	5.8	1.6	$a_2^+(Fe)$
		9.00	77 A	-6.80	2.20	0.5	94.5	$a_2(Ph)$
		9.15	76 A	-7.06	2.09	22.5	12.8	$b_1(Cp')$
		9.49	75 A	-7.19	2.30	26.3	0.2	$a_2^-(Fe)$
V	10.01	10.09	74 A	-7.95	2.14	5.8	54.3	$b_1(Cp)+\pi(C=C)+b_1(Ph)$

*Вертикальные потенциалы ионизации, соответствующие максимумам гауссовых функций.

Таблица 5.11. Вертикальные ПИ, энергии Кона-Шема, нормированные вклады АО в МО и дефекты Купманса D_K валентных МО комплекса $Fe-C_6H_5OCH_3$ согласно расчетам методом ТФП B3LYP/6-31G(d).

Полоса	ПИ, эВ	ПИ*, эВ	МО	Энергия МО, эВ	D_K , эВ	Вклады АО в МО(%)		Характер МО
						Fe	R	
I	6.76	6.76	76	-5.01	1.75	43.4	7.2	$3d_{x^2-y^2}(Fe)+\pi^*(Cp)$
		6.76	75	-5.12	1.64	41.6	0.5	$3d_{xy}(Fe)+\pi^*(Cp)$
II	7.10	7.12	74	-6.02	1.10	90.0	1.7	$3d_z^2(Fe)$
III	7.80	7.85	73	-5.57	2.28	18.3	43.1	$b_1(Cp)-b_1(Ph)$
IV	9.12	8.75	72	-6.63	2.12	5.0	13.4	$a_2^+(Fe)$
		9.00	71	-6.78	2.22	1.5	80.1	$a_2(Ph)$
		9.14	70	-6.84	2.30	8.5	21.8	$b_1(Cp')$
		9.37	69	-7.16	2.21	29.2	0.5	$a_2^-(Fe)$
		9.62	68	-7.25	2.37	18.7	21.2	$b_1(Cp)+b_1(Ph)$

*Вертикальные потенциалы ионизации, соответствующие максимумам гауссовых функций

5.3.2. Несопряженные ферроцены

Основные результаты расчетов электронной структуры 3-х несопряженных ферроценов: ферроценилвинилкетона (Fc-CO-CH=CH_2), бензоилферроцена ($\text{Fc-CO-C}_6\text{H}_5$) и ферроценилстирилкетона ($\text{Fc-CO-CH=CH-C}_6\text{H}_5$), выполненные в приближении B3LYP/6-31g(d) с полной оптимизацией геометрии, собраны в таблицах 5.12-5.14, где приведены экспериментальные ПИ, энергии КШ, дефекты Купманса и характеристики МО. На рисунках 5.17–5.19 приведены обработанные HeI-фотоэлектронные спектры исследованных комплексов. Погрешности определения вертикальных ПИ, за которые принимались энергии, соответствующие максимуму ГФ, составляли в среднем ± 0.1 эВ. Сплошная линия описывает модельный ФЭ спектр как сумму всех гауссовых функций. Во всех случаях коэффициент нелинейной корреляции был не хуже 0.99.

Ферроценилвинилкетон.

Как следует из сравнения с винилферроценом, расчеты предсказывают сдвиг энергий КШ первых трех МО ферроценилвинилкетона на 0.25-0.30 эВ при введении акцепторной СО-группы в сторону больших значений (см. табл. 5.12 и 5.7). Такой сдвиг полностью согласуется с экспериментальными данными. Обращает на себя внимание уменьшение до 75% вклада атомной орбитали $3d_z^2(\text{Fe})$ в 60 МО и одновременное увеличение до ~14% вклада от винил-кетонной группы COCH=CH_2 . Как видно из рис.5.18 60 МО имеет значительную электронную плотность на атоме кислорода. Все это однозначно свидетельствует о взаимодействии $3d_z^2(\text{Fe})$ АО с $n(\text{O})$ АО кислорода. Тем самым подтверждается обнаруженное экспериментально и отмеченное в предыдущем параграфе взаимодействие между $3d_z^2(\text{Fe})$ АО и $n(\text{O})$ АО кислорода. Безусловно, такому взаимодействию способствует конформация комплекса, при которой атом кислорода приближен к атому Fe. Дополнительные расчеты в приближении LSDA/6-31g(d) также подтвердили существование $3d_z^2(\text{Fe})$ - $n(\text{O})$ -взаимодействия.

Как было показано в предыдущем разделе 5.3.1, вертикальный ПИ, связанный с ионизацией электронов неподеленной пары атома кислорода $n(\text{O})$ ферроценильных кетонов, лежит в области 9.0-9.2 эВ. Точное значение этого ПИ определить затруднительно из-за сильного перекрывания ФЭ полос (см. рис. 5.17), поэтому существует некоторая неопределенность в сопоставлении энергий КШ и ПИ в этом случае. Из трех значений вертикальных ПИ, соответствующих максимумам ГФ, (8.89, 9.08 и 9.29 эВ, см. табл.5.12) последнее значение было выбрано в качестве ПИ орбитали $n(\text{O})$ как наиболее вероятное. Тем самым, порядок следования ПИ и энергий КШ

Таблица 5.12. Валентные МО ферроценил винил кетона Fc-CO-CH=CH_2 , в симметрии C_1 согласно расчетам методом ТФП (B3LYP/6-31G(d)).

Полоса	ПИ, эВ	ПИ*, эВ	Энергия МО, эВ	Тип МО	D_K , эВ	Вклады АО в МО (%)		Характер МО
						Fe	R	
I	7.05	7.06	-5.37	62A	1.69	41.56	1.34	$3d_{x^2-y^2}$ (Fe)
		7.06	-5.39	61A	1.67	48.71	0.16	$3d_{xy}$ (Fe)
II	7.41	7.41	-6.31	60A	1.10	75.24	13.55	$3d_z^2$ (Fe)-n(O)
III	9.03	8.89	-6.79	58A	2.10	6.26	12.10	b_1^+
		9.08	-6.89	57A	2.19	5.95	2.20	a_2^+
IV	9.67	9.29	-6.65	59A	2.64	16.02	59.88	n(O)+ $3d_z^2$ (Fe)
		9.63	-7.32	56A	2.31	27.35	3.19	$a_2(\text{Cp}')-\pi(\text{C=C})$
		9.99	-7.43	55A	2.56	20.32	35.82	b_1^-
		10.50	-7.46	54A	3.04	14.79	53.99	$\pi(\text{C=C})+ a_2(\text{Cp}')$

- Вертикальные потенциалы ионизации, соответствующие максимумам ГФ.

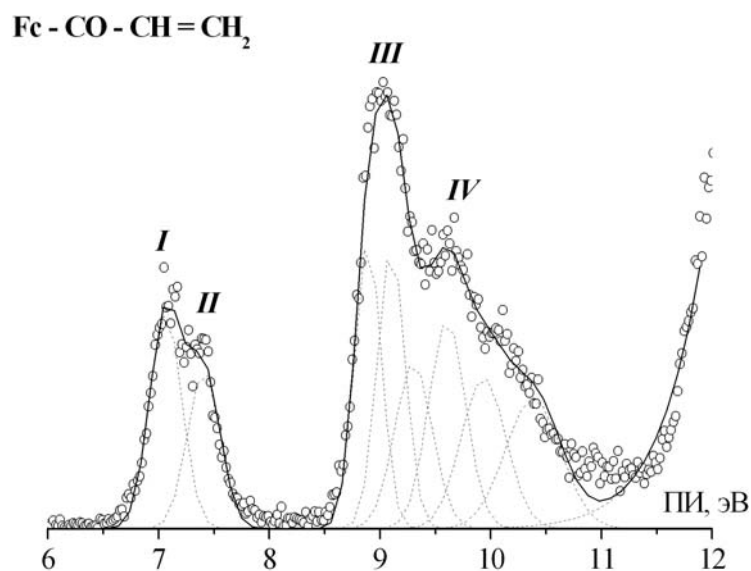


Рис. 5.17. HeI-фотоэлектронный спектр ферроценил винил кетона.

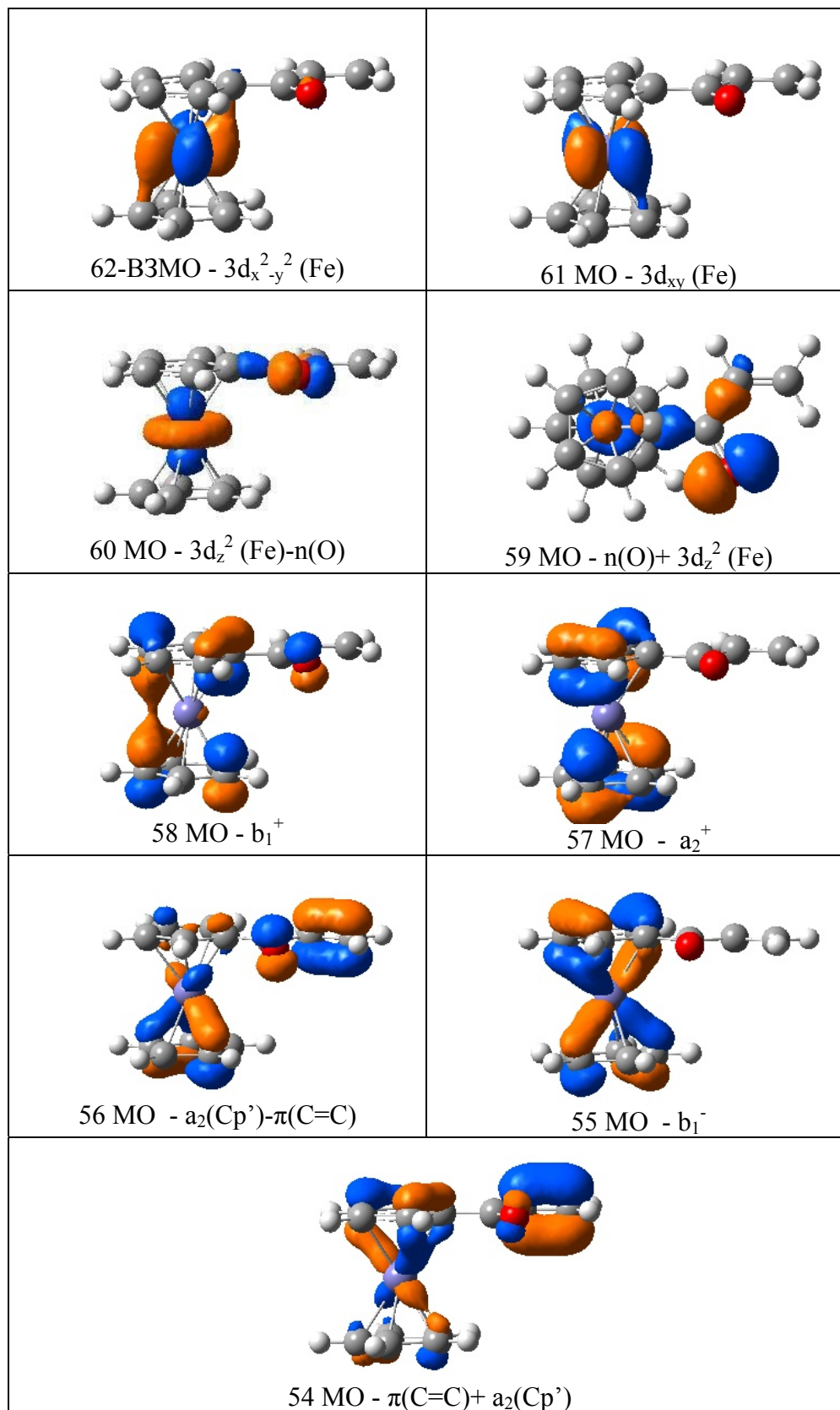


Рис. 5.18. Первые 10 МО КШ ферроценилвинилкетона согласно расчетам в приближении ТФП ВЗLYP/6-31g(d).

вынужденно нарушен, что в пределах 0.4 эВ вполне допустимо, и 59-я МО, сопоставляется пятому возбужденному состоянию иона ферроценилвинилкетона. На рис. 5.18 хорошо виден «смешанный» характер 59-й МО, имеющей доминирующий 60% вклад $n(O)$ и 16% вклад $3d_z^2$ АО Fe. Такая идентификация шестого ПИ с неизбежностью приводит к повышенному значению дефекта Купманса 2.64 эВ для сильно локализованной на $n(O)$ 59-й МО. Это хорошо согласуется с повышенными величинами дефекта Купманса для МО, локализованных на одном или нескольких атомах (см., например, параграфы 3.6 и 4.6).

Порядок следования более высоких ПИ и энергий КШ МО с 56 по 54 не нарушается. По форме МО, представленных на рис. 5.18, можно проследить пространственную локализацию электронной плотности валентных МО ферроценил винил кетона и убедиться, что единая π -система, делокализованная по верхнему Ср-кольцу и винилкетонной группе, отсутствует. Повышенное значение дефекта Купманса для локализованной на π -связи КШ МО винильной группы хорошо согласуется с дефектом Купманса для ВЗМО свободного этилена (см. рис. 3.15). Энергии КШ шести МО с 59 по 54, ионизация которых формирует ФЭ полосы **III** и **IV**, сосредоточены в интервале всего 0.7 эВ, что однозначно свидетельствует об отсутствии взаимодействия между π -системой Ср-кольца и винильной группы.

Бензоилферроцен.

Как следует из сравнения с фенилферроценом, расчеты предсказывают сдвиг энергий КШ первых трех МО с 75-й по 73-ю ферроценил фенил кетона на 0.25-0.30 эВ в при введении акцепторной СО-группы в сторону больших значений (см. табл. 5.13 и 5.8). Такой сдвиг полностью согласуется с экспериментальными данными. Уменьшение до 75% вклада атомной орбитали $3d_z^2(Fe)$ в 73-ю МО и одновременное увеличение вклада от СО-группы до ~22% свидетельствует о $3d_z^2(Fe)$ - $n(O)$ взаимодействии, проявляющимся в аномалиях формы первых ФЭ полос **I** и **II**. Конформация бензоилферроцена, при которой атом кислорода приближен к атому Fe способствует указанному взаимодействию.

Расчеты предсказывают, что следующая 72-я МО локализована в основном на атоме кислорода и является МО $n(O)$ -типа. Этой МО должен соответствовать ПИ в области 9.0-9.2 эВ. Значение 9.02 эВ было выбрано в качестве ПИ орбитали $n(O)$ как наиболее вероятное, с учетом положительного индуктивного влияния со стороны фенильного кольца. Тем самым, порядок следования энергий КШ в этом случае обоснованно нарушен и 72-я МО сопоставляется шестому возбужденному состоянию иона бензоилферроцена.

Таблица 5.13. Валентные МО бензоилферроцена $\text{Fc-CO-C}_6\text{H}_5$ в симметрии C_1 согласно расчетам методом ТФП (B3LYP/6-31G(d)).

Полоса	ПИ, эВ	ПИ*, эВ	Энергия МО, эВ	Тип МО	D_K , эВ	Вклады АО в МО (%)		Характер МО
						Fe	R	
I	7.03	6.97	-5.25	75A	1.72	40.3	1.3	$3d_{x^2-y^2}$ (Fe)
		6.97	-5.27	74A	1.70	48.2	1.4	$3d_{xy}$ (Fe)
II	7.25	7.32	-6.20	73A	1.12	68.5	18.8	$3d_z^2$ (Fe)
III	9.23	8.75	-6.78	71A	1.97	5.0	22.9	$b_1^+ - \pi_1$
		8.87	-6.80	70A	2.07	7.9	14.9	$a_2^+ - \pi_2$
		9.02	-6.51	72A	2.51	22.4	62.0	n(O)
		9.21	-7.02	69A	2.19	1.5	88.0	$a_2(\text{Ph}) - \pi_3$
		9.38	-7.05	68A	2.33	3.8	67.2	$b_1(\text{Ph}) - \pi_4$
		9.57	-7.32	67A	2.25	28.3	3.0	$b_1^- - \pi_5$
		9.81	-7.33	66A	2.48	31.4	3.6	$a_2^- - \pi_6$

- Вертикальные потенциалы ионизации, соответствующие максимумам ГФ.

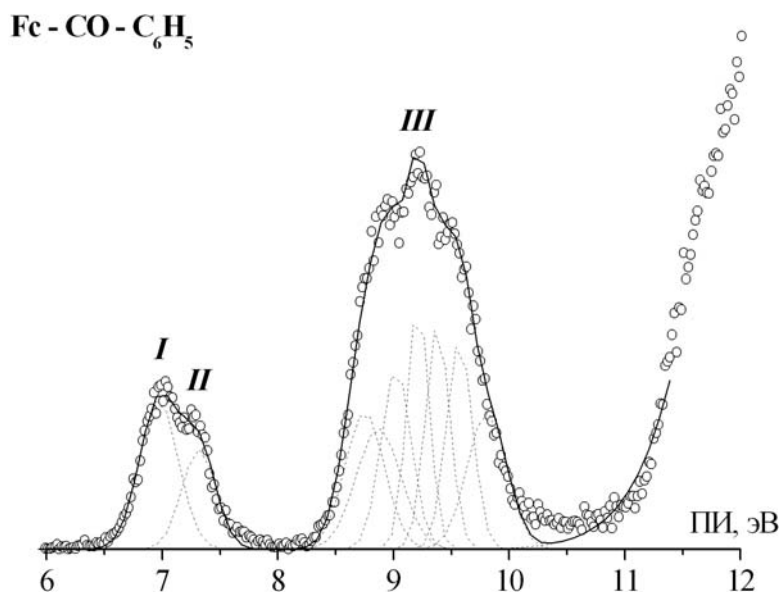


Рис. 5.19. NeI-фотоэлектронный спектр бензоилферроцена.

Такая идентификация шестого ПИ с неизбежностью приводит к повышенному значению дефекта Купманса 2.54 эВ для сильно локализованной на $n(O)$ 72-й МО. Однако она хорошо согласуется с величинами дефекта Купманса для 71-й и 70-й МО, которые практически идентичны b_1^+ и a_2^+ МО ферроцена (см. табл. 5.6) и имеют такие же значения D_K . Порядок следования более высоких ПИ и энергий КШ МО с 69 по 66 не нарушается. МО 69 и 68 практически полностью локализованы на π -МО фенильного кольца, а МО 67 и 66 полностью локализованы на b_1^- и a_2^- -МО ферроцена.

Энергии КШ шести МО с 72-й по 66-ю, ионизация которых формирует ФЭ интенсивную полосу **III**, сосредоточены в интервале всего 0.6 эВ, что однозначно свидетельствует об отсутствии взаимодействия между π -системами Ср- и фенильного колец.

Ферроценилстирилкетон.

Расчеты предсказывают сдвиг в сторону больших значений энергий КШ первых двух МО 82-й и 81-й на 0.25 эВ относительно стирилферроцена при введении акцепторной СО-группы (см. табл. 5.14 и 5.9). Такой сдвиг точно совпадает с экспериментальным сдвигом в 0.25 эВ. Как и в предыдущих двух случаях, о $3d_z^2(Fe)-n(O)$ взаимодействии свидетельствует уменьшение до 68% вклада атомной орбитали $3d_z^2(Fe)$ и одновременное увеличение вклада от СО-группы до ~21% в 80-ю МО.

Расчеты также предсказывают, что следующая 79-я МО является МО $n(O)$ -типа. Ей должен соответствовать ПИ в области 9.0-9.2 эВ. Значение 9.12 эВ было выбрано в качестве ПИ орбитали $n(O)$ как наиболее подходящее. Таким образом, 79-я МО сопоставляется седьмому возбужденному состоянию иона ферроценилстирилкетона, что приводит к повышенному значению дефекта Купманса 2.50 эВ для этой МО.

Для МО с 78-й по 76-ю сохраняется порядок следования энергий КШ и соответствующих ПИ. Первая из этих МО делокализована только по стирильному фрагменту, в то время как две следующих локализованы на b_1^+ и a_2^+ -МО ферроцена. Первая из молекулярных орбиталей 75-73 локализована на 100% на фенильном кольце, а следующие две МО являются b_1^- и a_2^- -МО ферроцена. Наконец, 72-я МО также почти на ~100% локализована на стирильном фрагменте.

Итак, 8 МО ферроценил стирил кетона (с 79-й по 72-ю) локализованы исключительно на ферроценильном (4 МО), стирильном (3 МО) фрагментах и СО-группе.

Энергии КШ семи МО с 79-й по 73-ю, ионизация которых формирует ФЭ интенсивные полосы **III** и **IV** (см. рис.5.20), сосредоточены в интервале 1.16 эВ.

Таблица 5.14. Валентные МО ферроценилстирилкетона $\text{Fc-CO-CH=CH-C}_6\text{H}_5$ в симметрии C_1 согласно расчетам методом ТФП (B3LYP/6-31G(d)).

Полоса	ПИ, эВ	ПИ*, эВ	Энергия МО, эВ	Тип МО	D_K , эВ	Вклады АО в МО (%)		Характер МО
						Fe	R	
I	6.90	6.92	-5.40	82A	1.52	40.7	1.2	$3d_{x^2-y^2}$ (Fe)
		6.92	-5.42	81A	1.50	46.2	0.4	$3d_{xy}$ (Fe)
II	7.23	7.27	-6.22	80A	1.05	68.0	20.7	$3d_z^2$ (Fe)
III	8.90	8.43	-6.27	79A	2.16	9.9	85.1	$b_1(\text{Ph}) - \pi(\text{C}=\text{C})$
IV	9.32	8.72	-6.79	77A	1.93	5.9	13.8	a_2^+
		8.92	-6.90	76A	2.02	6.0	3.2	b_1^+
		9.12	-6.62	78A	2.50	15.1	61.5	$n(\text{O})$
		9.34	-7.05	75A	2.29	0.0	99.9	$a_2(\text{Ph})$
		9.48	-7.40	74A	2.08	29.5	6.1	b_1^-
		9.68	-7.43	73A	2.25	31.9	1.3	a_2^-
V	10.33	10.38	-8.20	72A	2.18	0.5	96.9	$b_1(\text{Ph}) + \pi(\text{C}=\text{C})$

- Вертикальные потенциалы ионизации, соответствующие максимумам ГФ.

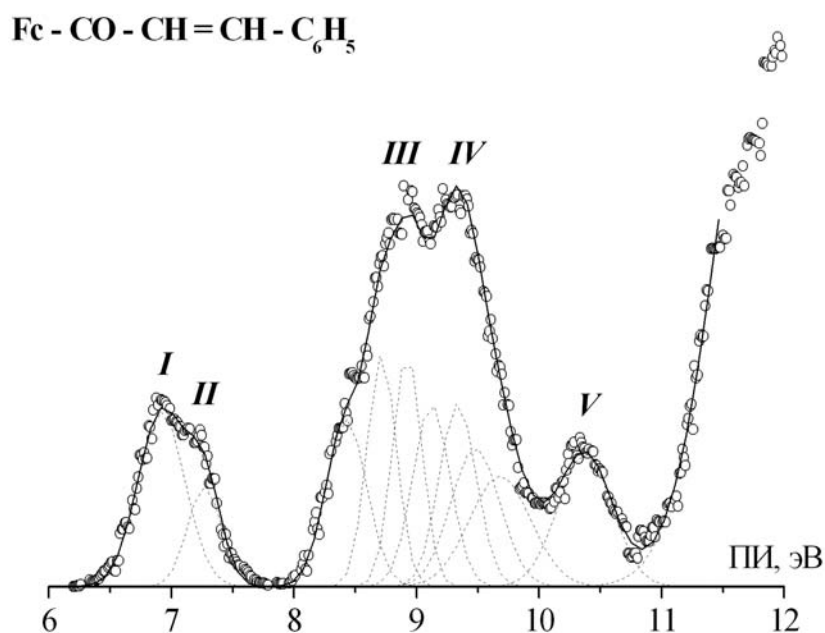


Рис. 5.20. HeI-фотоэлектронный спектр ферроценилстирилкетона.

Следует отметить, что для всех несопряженных ферроценов разница между энергиями КШ для делокализованных МО π -типа и соответствующих ПИ практически постоянна и равна в среднем 2.2 эВ, как и в других сопряженных ферроценах.

Таким образом, расчеты методом ТФП на уровне B3LYP/6-31G(d) основного электронного состояния π -сопряженных и несопряженных ферроценов, во-первых, полностью подтверждают вывод об отсутствии взаимодействия между π -системами ферроцена и непредельных (ароматических) заместителей, разделенных карбонильной группой, в несопряженных ферроценах; а, во-вторых, позволяют правильно описывать в терминах одноэлектронных орбитальных энергий Кона-Шема последовательность основных и возбужденных состояний молекулярных ионов, что позволяет рассматривать энергии Кона-Шема как приблизительные вертикальные потенциалы ионизации.

5.4. Дефект Купманса и калибровочный метод расчета потенциалов ионизации ферроценов.

В таблицах 5.7-5.9 и 5.12-5.14 приводятся дефекты Купманса для валентных МО для π -сопряженных (Fc-L) и несопряженных (Fc-CO-L) ферроценов, а в таблице 5.15 приведены усредненные дефекты Купманса для π -сопряженных и несопряженных ферроценов в зависимости от типа МО.

Рисунок 5.21 демонстрирует линейную зависимость D_K от вклада 3d-АО атома Fe в различные МО сопряженных ферроценов для расчетов методом ТФП в приближении B3LYP/6-31G(d). Молекулярные орбитали с небольшими (от 0 до 30%) вкладами 3d АО Fe обозначаются как МО π -типа. Для них дефект Купманса практически постоянен и близок к дефектам Купманса π -МО ароматических соединений. Для МО с большими или доминирующими вкладами 3d АО Fe характерны заниженные значения дефекта Купманса - 1.5 эВ для МО $3d_{x^2-y^2, xy}$ -типа и 1.0 эВ для МО $3d_z^2$ -типа. Такое же уменьшение D_K для орбиталей 3d-типа было обнаружено для бисареновых и трикарбонильных π -комплексов хрома.

Характеризуя полученные результаты в целом, можно утверждать, что для расчетов методами B3LYP/6-31G(d) величины дефектов Купманса для сопряженных и несопряженных ферроценов постоянны ($D_K=2.17\pm 0.15$ эВ) в области от 0 до 30% вкладов 3d АО Fe в МО, и достаточно точно описываются линейной функцией $D_K=2.41-0.018*N(3dFe)$, $R=0.992$ в области 40-90% вкладов 3d АО железа в МО.

В случае несопряженных ферроценов при 9.2 эВ появляется ФЭ полоса, связанная с удалением электрона из МО, локализованной на 60% на 2p АО кислорода карбонильной

группы. Дефект Купманса такой МО равен 2.53 ± 0.03 эВ, что несколько больше D_K для орбиталей π -типа. Влияние гетероатомов, входящих в структуру π -комплексов, на величину дефекта Купманса было обсуждено в параграфе 4.6 при рассмотрении бромсодержащих π -комплексов ХТК. Было установлено, что повышенное значение дефекта Купманса наблюдается для МО, локализованных на атоме Br, $D_K(4pBr) = 2.52 \pm 0.05$ эВ. По-видимому, для локализованных на гетероатоме состояний np -типа расчеты дают завышенные значения дефекта Купманса, а для локализованных на атоме переходного металла состояний nd -типа расчеты дают заниженные значения дефекта Купманса по сравнению с D_K для делокализованных π -МО.

Установленные закономерности поведения D_K позволяют достаточно просто оценивать вертикальные ПИ в изучаемом классе соединений с экспериментальной точностью. Действительно, для расчета вертикальных ПИ в соответствии с уравнением (35):

$$PI_i = -\epsilon_i + D_K,$$

необходимо провести расчет одноэлектронных энергий Кона-Шема методом B3LYP/6-31G(d), установить тип каждой валентной МО КШ и выбрать соответствующее значение дефекта Купманса для каждой орбитали в соответствии с данными табл. 5.15. Поскольку D_K является известной энергетической поправкой, то она играет роль калибровочной константы для каждой орбитали КШ.

В качестве иллюстрации работоспособности такого подхода в таблице 5.16 представлены расчетные и экспериментальные ПИ, а также абсолютные отклонения величин рассчитанных ПИ от экспериментальных ПИ для пара-ферроценил, метоксифенил- и ферроценил-пара-метоксистирилкетона. На рис. 5.22 приведены HeI-фотоэлектронные спектры этих соединений, там же отмечены вертикальными линиями ПИ, рассчитанные калибровочным методом. Как следует из анализа данных таблицы 5.16, среднеквадратичное отклонение 9-ти рассчитанных ПИ пара-ферроценилметоксифенила от экспериментальных ПИ составляет ± 0.13 эВ, а для 13-ти ПИ ферроценил-пара-метоксистирилкетона - ± 0.17 эВ. Такие величины среднеквадратичных отклонений показывают, что калибровочный метод предсказывает ПИ ферроценов, с точностью, близкой к экспериментальной.

Тем самым, применение расчетных методов ТФП открывает широкие возможности для оценки первых и более высоких ПИ ферроцена.

Таблица 5.15 Дефекты Купманса (эВ) для π -сопряженных (Fc-L) и несопряженных (Fc-CO-L) ферроценов в зависимости от типа МО.

Тип МО	Fc-L*	Диапазон вкладов АО Fe (%)	Fc-CO-L*	Диапазон вкладов АО Fe и O (%)
π -МО	2.18 ± 0.10	0-30	2.15 ± 0.16	0-30
$3d_{x^2-y^2, xy}$ Fe- МО	1.63 ± 0.10	40-50	1.49 ± 0.05	40-50
$3d_z^2$ Fe- МО	1.01 ± 0.08	70-90	1.04 ± 0.05	68-75
2pO			2.53 ± 0.03	58-62

* - L=Vyn, Ph, Styr

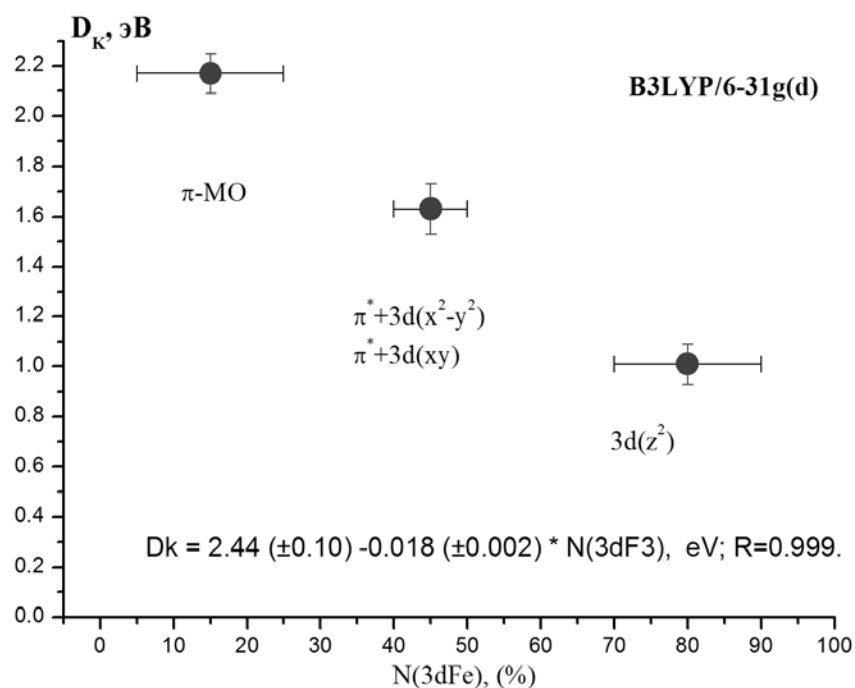


Рис. 5.21. Зависимость дефекта Купманса от вклада 3d-АО атома Fe в различные МО сопряженных ферроценов.

Таблица 5.16. Расчетные и экспериментальные ПИ (эВ) пара-ферроценил, метоксифенил и ферроценил-пара-метоксистирилкетона.

Fc-Ph-OCH₃			Fc-CO-Styr-OCH₃		
ПИ _р =- ε+D _к	ПИ _{эксп}	ПИ _{эксп} - ПИ _р	ПИ _р =- ε+D _к	ПИ _{эксп}	ПИ _{эксп} - ПИ _р
6.50	6.76	0.26	6.80	6.98	0.18
6.61	6.76	0.15	6.82	6.98	0.16
7.06	7.12	0.06	7.17	7.38	0.21
7.70	7.85	0.15	7.91	8.07	0.16
8.76	8.75	-0.01	9.02	9.13	0.11
8.91	9.00	0.09	8.83	8.72	-0.11
8.97	9.14	0.17	8.94	8.90	-0.04
9.29	9.37	0.08	9.22	9.33	0.11
9.38	9.62	0.24	9.44	9.54	0.1
			9.47	9.84	0.37
			9.70	10.03	0.33
±0.13			±0.17		

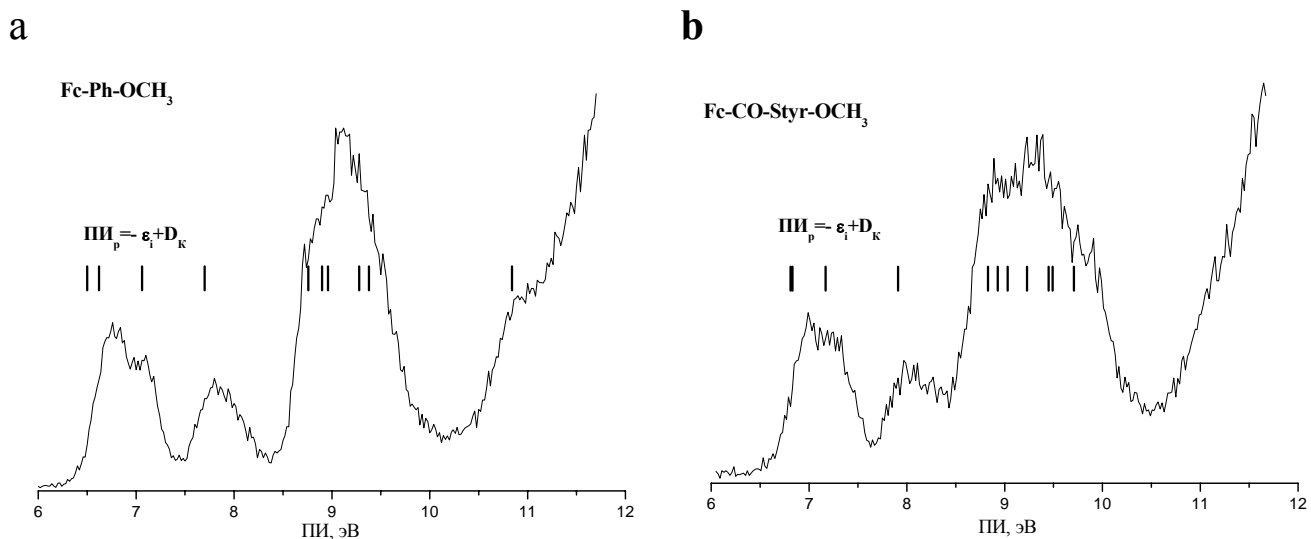


Рис. 5.22. NeI-фотоэлектронные спектры: (а) пара-ферроценил-, метокси-фенила (Fc-Ph-OCH₃); (б) ферроценил-пара-метоксистирилкетона (Fc-CO-Styr-OCH₃) Вертикальными линиями отмечено положение потенциалов ионизации, рассчитанных калибровочным методом.

5.5. Определение относительных сечений фотоионизации ферроценов.

Для атома железа, в отличие от атома хрома, существуют надежные расчетные данные относительно атомарных сечений ФИ для 3d-оболочки Fe в ВУФ области [1.58]. Поэтому для ферроценов возможно решение прямой задачи - определение расчетных сечений ФИ и сравнение их с экспериментальными относительными сечениями ФИ ферроценов.

Методика определения экспериментальных относительных сечений ФИ описана в главе 2. Учитывая, что для сопряженных ферроценов число отдельных ФЭ полос больше, чем у несопряженных, и площади полос можно оценить с большей точностью, определение относительных сечений ФИ проводилось только для сопряженных ферроценов: винилферроцена, фенилферроцена, стирилферроцена и 1,4-метокси, ферроценил-фенила (см. рис. 5.11, 5.14, 5.16 и 5.6). Площади отдельных ФЭ полос, составляющих интенсивную центральную полосу IV, считались равными. Погрешность определения площади индивидуальной ФЭ полосы составляла 15-10%. Экспериментальные относительные сечения ФИ σ_o^{\ominus} были получены путем нормировки площади $S_i(K)$ соответствующей ФЭ полосы на сумму площадей всех полос в интервале энергий ионизации 7-11 эВ:

$$\sigma_o^{\ominus} = S_i(K) / \sum S_i(K)$$

Значения σ_o^{\ominus} для МО сопряженных ферроценов, полученные из оценки площадей полос ФЭ спектров, представлены в таблице 5.17.

Для оценки расчетных относительных сечений ФИ валентных МО изучаемых комплексов использовалось выражение (25), которое было преобразовано в выражение для ферроценов:

$$\sigma_i(K) = N_i * \sigma(3dFe) + (1 - N_i) * \sigma(2pC)$$

Здесь $\sigma(3dFe)$ и $\sigma(2pC)$ – сечения ФИ 3d-оболочки атома железа и 2p-оболочки атома углерода, равные 3.818 и 9.308 Мб, соответственно [1.58]; N_i – вклад 3d АО Fe в молекулярную орбиталь i ; $(1 - N_i)$ – сумма вкладов всех остальных атомов в i -ю МО. Таким образом, зная из расчетов нормированные вклады АО железа и сечения ФИ внешних оболочек атомов Fe и C, можно оценить сечения ФИ валентных МО сопряженных ферроценов.

Расчетные относительные сечения ФИ σ_o^P были получены путем нормировки $\sigma_i(K)$ на сумму $\sigma_i(K)$ по всем рассматриваемым ионным состояниям: $\sigma_o^P = \sigma_i(K) / \sum \sigma_i(K)$

Таблица 5.17. Экспериментальные и рассчитанные относительные сечения ФИ валентных МО сопряженных ферроценов.

№ ВЗМО	Fc-CH=CH ₂		Fc-C ₆ H ₅		Fc-CH=CH-C ₆ H ₅		Fc-C ₆ H ₅ OCH ₃	
	σ_o^{\ominus}	σ_o^{P}	σ_o^{\ominus}	σ_o^{P}	σ_o^{\ominus}	σ_o^{P}	σ_o^{\ominus}	σ_o^{P}
1	0.089	0.121	0.078	0.101	0.066	0.092	0.075	0.100
2	0.089	0.113	0.078	0.099	0.066	0.086	0.075	0.101
3	0.066	0.093	0.069	0.066	0.064	0.051	0.072	0.059
4	0.148	0.102	0.119	0.112	0.112	0.104	0.123	0.120
5	0.152	0.152	0.131	0.132	0.116	0.119	0.131	0.130
6	0.152	0.136	0.131	0.133	0.116	0.115	0.131	0.133
7	0.152	0.133	0.131	0.120	0.116	0.113	0.131	0.128
8	0.152	0.151	0.131	0.110	0.116	0.101	0.131	0.111
9			0.131	0.126	0.116	0.103	0.131	0.119
10					0.114	0.116		

Таблица 5.18. Усредненные экспериментальные и рассчитанные относительные сечения ФИ валентных МО сопряженных ферроценов.

Тип МО	σ_o^{\ominus}	Относит. Погрешность(%)	σ_o^{P}	Относит. Погрешность (%)
$3d_{xy}, 3d_{x^2-y^2}$	0.077 ± 0.008	10	0.099 ± 0.011	11
$3d_z^2$	0.070 ± 0.006	9	0.064 ± 0.017	26
π	0.127 ± 0.016	13	0.120 ± 0.011	9

Рассчитанные относительные сечения ФИ σ_0^P валентных МО I-V представлены в таблице 5.17. Из таблицы видно, что согласие между расчетными и экспериментальными данными достаточно хорошее, учитывая приближения, заложенные в модели невзаимодействующих центров. Исключение составляют только 3-я и 4-я ВЗМО ($3d_z^2$ и π -МО) винилферроцена, для которых наблюдается случайное вырождение по энергии, что приводит к сильному «перемешиванию» этих МО и к завышению σ_0^P для $3d_z^2$ -состояний и занижению σ_0^P для π -состояний. Форма и расположение ФЭ полос II и III винилферроцена однозначно указывают на отсутствие взаимодействия между этими ФИ состояниями. Об этом же говорит то обстоятельство, что сумма сечений ФИ σ_0^P для 3-ей и 4-ой МО приблизительно равны для всех ферроценов, включая и винилферроцен.

Усредненные относительные сечения ФИ 36 валентных МО сопряженных ферроценов, представленные в таблице 5.18, свидетельствуют о надежном согласии между экспериментальными и расчетными данными, что является дополнительным аргументом в пользу правильности предлагаемой интерпретации ФЭ спектров сопряженных ферроценов.

Таким образом, одноэлектронные орбитали КШ в рамках модели Гелиуса позволяют правильно описывать вероятности ФИ переходов π -комплексов железа в валентной области.

Выводы.

1. Получены и проанализированы HeI-фотоэлектронные спектры 12 π -сопряженных и несопряженных ферроценов. Показано, что характерными особенностями электронной структуры π -сопряженных ферроценов являются: сильное π - π взаимодействие между π -системой цикlopентадиенильного кольца и π -электронными подсистемами винила, фенила и стирила, идентичное π - π взаимодействию в их органических аналогах - стироле, бифениле и Е-стильбене; слабая зависимость энергий 3d-электронных состояний, локализованные на атоме железа, от типа π -заместителей и типа заместителей в фенильном кольце;
2. Выявлена зависимость энергетического зазора между электронно-возбужденными состояниями π - и 3d-состояний молекулярных ионов от протяженности цепи π -сопряжения и введения донорных заместителей в фенильное кольцо, что приводит к принципиальной возможности управлять энергией электронно-возбужденных π -состояний молекулярных ионов в сопряженных ферроценах.
3. Установлено, что характерными особенностями электронной структуры несопряженных ферроценов являются: подавление π - π взаимодействия между π -системой цикlopентадиенильного кольца и π -электронными подсистемами винила, фенила и стирила, вследствие блокирующего эффекта карбонильной группы; и, как следствие, независимость π -электронных подсистем ферроцена и ароматических заместителей; Обнаружены спектральные проявления взаимодействия кислорода карбонильной группы с 3d_{z²}-АО Fe ферроцена.
4. Проведены квантово-химические расчеты методами теории функционала плотности на уровне B3LYP/6-31G(d) всех указанных выше ферроценов с полной оптимизацией их геометрии. Результаты расчетов подтвердили экспериментальные данные о нарушении планарности цикlopентадиенильного кольца и плоскостей лигандов для сопряженных ферроценов. Кроме того, расчеты полностью подтвердили выводы, основанные на эмпирическом анализе спектров, о сильном π - π взаимодействии между π -системой цикlopентадиенильного кольца и π -электронными подсистемами винила, фенила и стирила, слабой зависимости энергий МО 3d(Fe)-типа от характера заместителей для π -сопряженных ферроценов.

5. Установлено, что методы теории функционала плотности на уровне B3LYP/6-31G(d) применимы для описания не только геометрии, но и энергий ионных состояний ферроценов. На основании анализа экспериментальных и расчетных данных интерпретированы фотоэлектронные спектры исследованных π -сопряженных и несопряженных ферроценов.
6. В рамках модели Гелиуса рассчитаны относительные сечения фотоионизации валентных орбиталей изучаемых ферроценов. Эти значения хорошо согласуются с экспериментальными относительными сечениями фотоионизации, полученными из прямой оценки площадей полос спектров, что подтверждает правильность предложенной интерпретации фотоэлектронных спектров, а также способность одноэлектронных орбиталей Кона-Шема в рамках модели Гелиуса правильно описывать вероятности ФИ переходов π -комплексов железа в валентной области.
7. Установлено, что для расчетов методами B3LYP/6-31G(d) величины дефектов Купманса для исследованных ферроценов постоянны ($D_K=2.17\pm 0.15$ эВ) в области от 0 до 30% вкладов 3d АО Fe в МО, и достаточно точно описываются линейной функцией $D_K=2.41-0.018*N(3dFe)$, в области 40-90% вкладов 3d АО железа $N(3dFe)$ в данную молекулярную орбиталь Кона-Шема.
8. Рассмотренный ранее для π -комплексов хрома калибровочный метод определения вертикальных потенциалов ионизации, который включает расчет одноэлектронных энергий Кона-Шема методом B3LYP/6-31G(d), оценку дефекта Купманса D_K для каждой молекулярной орбитали Кона-Шема и расчет вертикальных потенциалов ионизации в соответствии с уравнением $PI_i = -\epsilon_i + D_K$, успешно распространен на ферроценовые системы.
9. Доказана работоспособность предложенного метода. Показано что для расчетов в приближении B3LYP/6-31G(d), калибровочный метод с точностью, близкой к экспериментальной (~ 0.2 эВ), воспроизводит потенциалы ионизации π -сопряженных и несопряженных ферроценов. Тем самым, получен эффективный инструмент для оценки энергий ионных состояний сложных молекулярных систем, а также подтвержден физический смысл одноэлектронных орбитальных энергий Кона-Шема как приблизительных вертикальных потенциалов ионизации.

Глава 6.

Железотрикарбонильные π -комплексы.

В настоящей главе представлены результаты исследования электронного строения η^4 -железотрикарбонильных комплексов методами HeI фотоэлектронной спектроскопии и теории функционала плотности. Основные результаты исследований представлены в [6.1-6.6].

6.1. Геометрия железотрикарбонильных π -комплексов.

Простейшим железотрикарбонильным π -комплексом является η^4 -цис-1,3-бутадиенжелезотрикарбонил (η^4 -1,3- $C_4H_6Fe(CO)_3$), который имеет симметрию C_s . Геометрическая структура комплекса показана на рисунке 6.1. Там же показана пространственная геометрия π -комплексов с циклическими лигандами согласно расчетам методом B3LYP/6-31g(d). Видно, что координация $Fe(CO)_3$ -группы происходит на цис-бутадиеновом фрагменте циклического лиганда. Как правило, одна из Fe-C-O-связей $Fe(CO)_3$ -группы ориентирована в экзо-положении относительно цис-бутадиенового фрагмента. Согласно расчетам, C-H-связи терминальных атомов углерода в координированном цис-1,3-бутадиене и цис-бутадиеновом фрагменте не лежат в плоскости лиганда, а отклонены на значительный угол. По-видимому, терминальные атомы углерода изменяют, вследствие η^4 -координации, тип гибридизации с традиционной sp^2 - на sp^3 -гибридизацию. Наиболее ярко этот эффект проявляется в изломе нежесткого кольца координированного циклооктатетраена.

Было исследовано 12 железотрикарбонильных π -комплексов. Из них 6 комплексов, показанных на рис. 6.1, были исследованы нами методом HeI-фотоэлектронной спектроскопии. Эти соединения, отмеченные ниже выделенным шрифтом, были синтезированы в Институте элементоорганических соединений им. ак. А.Н. Несмеянова АН СССР. Аналитическая чистота соединений контролировалась методами ЯМР, ИКС, масс-спектрометрии. Для всех приведенных комплексов проведены расчеты геометрического и электронного строения неэмпирическими методами квантовой химии. Все железотрикарбонильные π -комплексы имеют общую формулу $(\eta^4-L)Fe(CO)_3$ и могут быть условно разделены на три группы по типу координированного π -лиганда L.

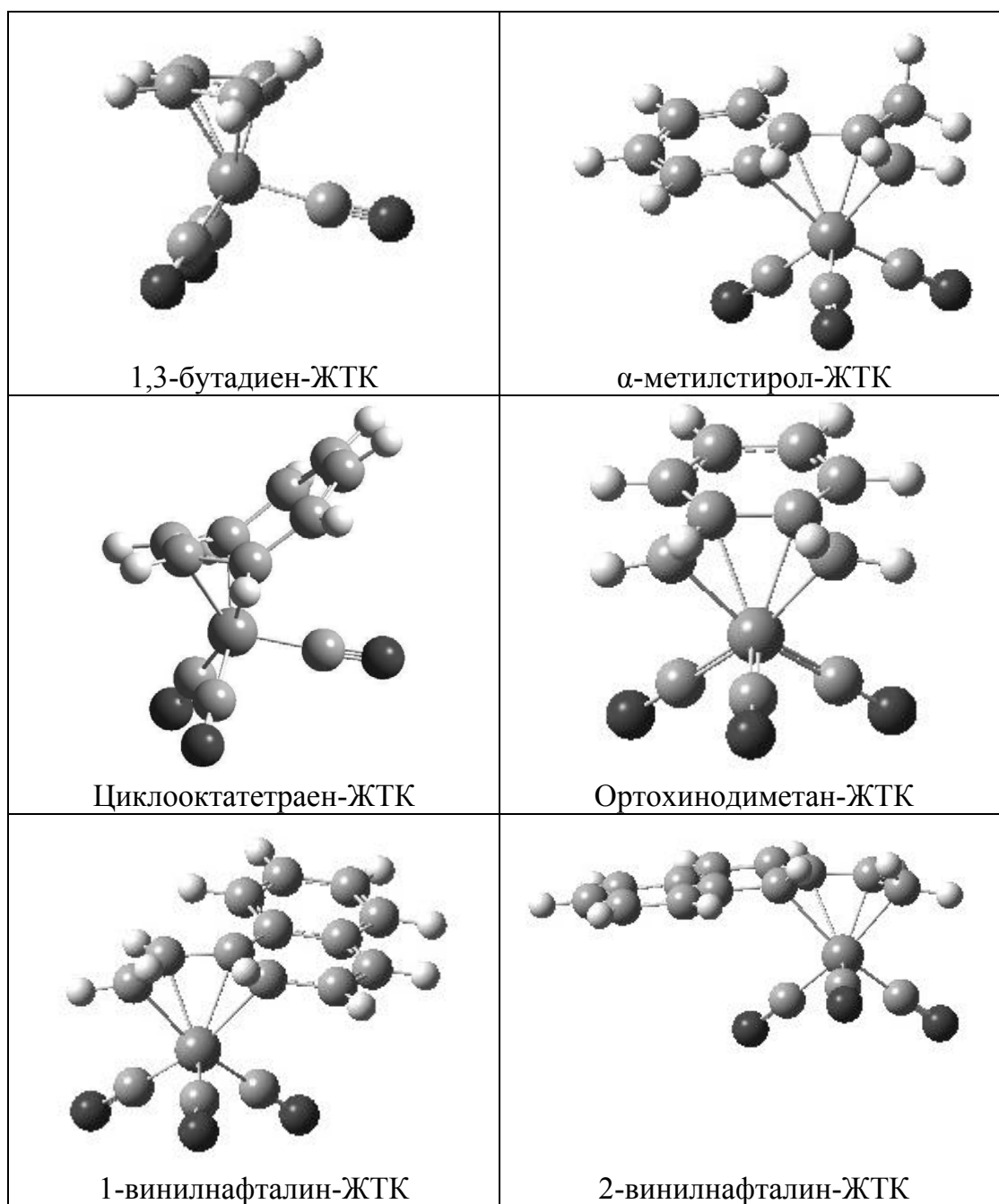


Рис.6.1. Геометрическая структура некоторых железотрикарбонильных комплексов согласно расчетам методом B3LYP/6-31g(d).

В первую группу входят 4 комплекса с метильными производными бутадиена (рис.6.2-а):

1,3-бутадиенжелезотрикарбонил	(БД-ЖТК),	$(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)\text{Fe}(\text{CO})_3$,
2-метил-1,3-бутадиенжелезотрикарбонил	(2-МБД-ЖТК),	$(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_8)\text{Fe}(\text{CO})_3$,
1,3-пентадиенжелезотрикарбонил	(ПД-ЖТК),	$(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_8)\text{Fe}(\text{CO})_3$,
2,3-диметил-1,3-бутадиенжелезотрикарбонил	(ДМБД-ЖТК)	$(\eta^4\text{-C}_7\text{H}_{10})\text{Fe}(\text{CO})_3$.

Во вторую группу входят 4 комплекса с лигандами, имеющими ароматические кольца (рис. 6.2-б):

α-метилстиролжелезотрикарбонил	(АМС-ЖТК)	$(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Fe}(\text{CO})_3$,
ортохинодиметанжелезотрикарбонил	(ОХДМ-ЖТК)	$(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Fe}(\text{CO})_3$,
1-винилнафталинжелезотрикарбонил	(1-ВН-ЖТК)	$(\eta^4\text{-C}_{12}\text{H}_{10})\text{Fe}(\text{CO})_3$,
2-винилнафталинжелезотрикарбонил	(2-ВН-ЖТК)	$(\eta^4\text{-C}_{12}\text{H}_{10})\text{Fe}(\text{CO})_3$.

В третью группу входят также 4 комплекса с циклическими диеновыми лигандами (рис. 6.2-в):

циклобутадиенжелезотрикарбонил	(ЦБ-ЖТК)	$(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_3$,
циклогексадиенжелезотрикарбонил	(ЦГСД-ЖТК),	$(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)\text{Fe}(\text{CO})_3$,
циклогептадиенжелезотрикарбонил	(ЦГПД-ЖТК)	$(\eta^4\text{-C}_7\text{H}_{10})\text{Fe}(\text{CO})_3$,
циклооктатетраенжелезотрикарбонил	(ЦОТ-ЖТК)	$(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Fe}(\text{CO})_3$.

В таблице 6.1 представлены основные геометрические параметры, оптимизированных методом V3LYP/6-31G(d), π -комплексов - 1,3-бутадиен-ЖТК, α -метилстирол-ЖТК, ортохинодиметан-ЖТК, 1- и 2-винилнафталин-ЖТК, циклооктатетраен-ЖТК, а также свободных органических лигандов - 1,3-бутадиена (БД), α -метилстирола (АМС), ортохинодиметана (ОХДМ), 1- винилнафталина (1-ВН), 2-винилнафталина (2-ВН) и циклооктатетраена (ЦОТ). Сравнение с рентгеноструктурными данными [6.7-6.9] показывает, что длины связей и валентные углы исследуемых комплексов отличаются от экспериментальных в пределах 2%. Геометрии изучаемых ЖТК комплексов, полученные методами SVWN/6-31G(d) и BP86/6-31G(d), отличаются от результатов V3LYP-расчетов в пределах 0.01 Å и 0.02 Å, соответственно, поэтому отдельно не приводятся.

Характерной структурной особенностью всех π -комплексов ЖТК является фрагментная координация группы $\text{Fe}(\text{CO})_3$ на η^4 -фрагменте органического лиганда, имеющем формально четыре π -электрона (см. рис.6.2а, 6.2б и 6.2в). Из таблицы 6.1 видно, что при координации группы $\text{Fe}(\text{CO})_3$ происходит усреднение длин связей

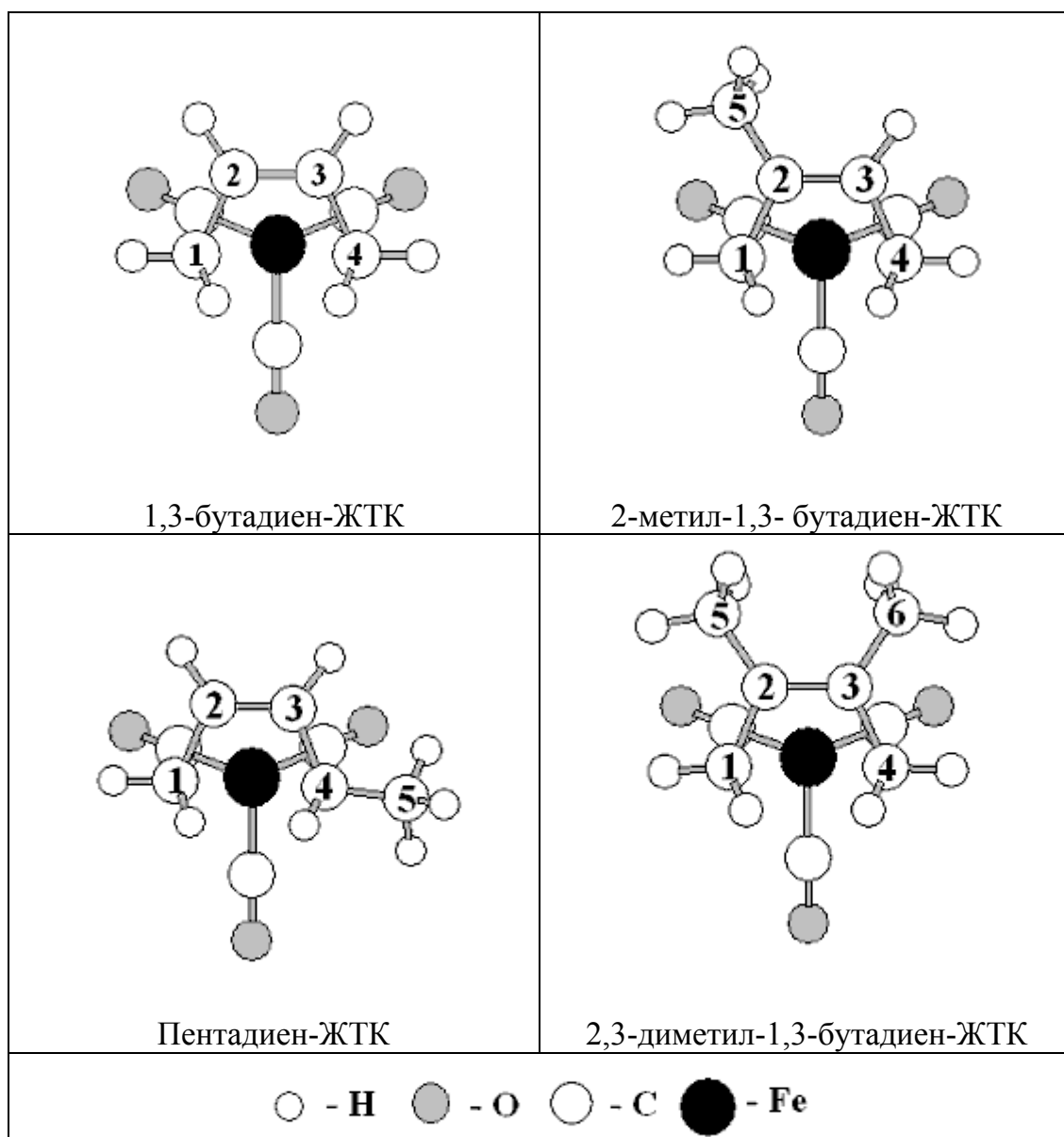


Рис.6.2-а. Геометрическая структура (вид сверху) железотрикарбонильных комплексов с бутадиеновыми производными. Атомы углерода π -лигандов пронумерованы. Группа $\text{Fe}(\text{CO})_3$ координируется на диеновом фрагменте $\text{C}_1\text{-C}_2\text{-C}_3\text{-C}_4$.

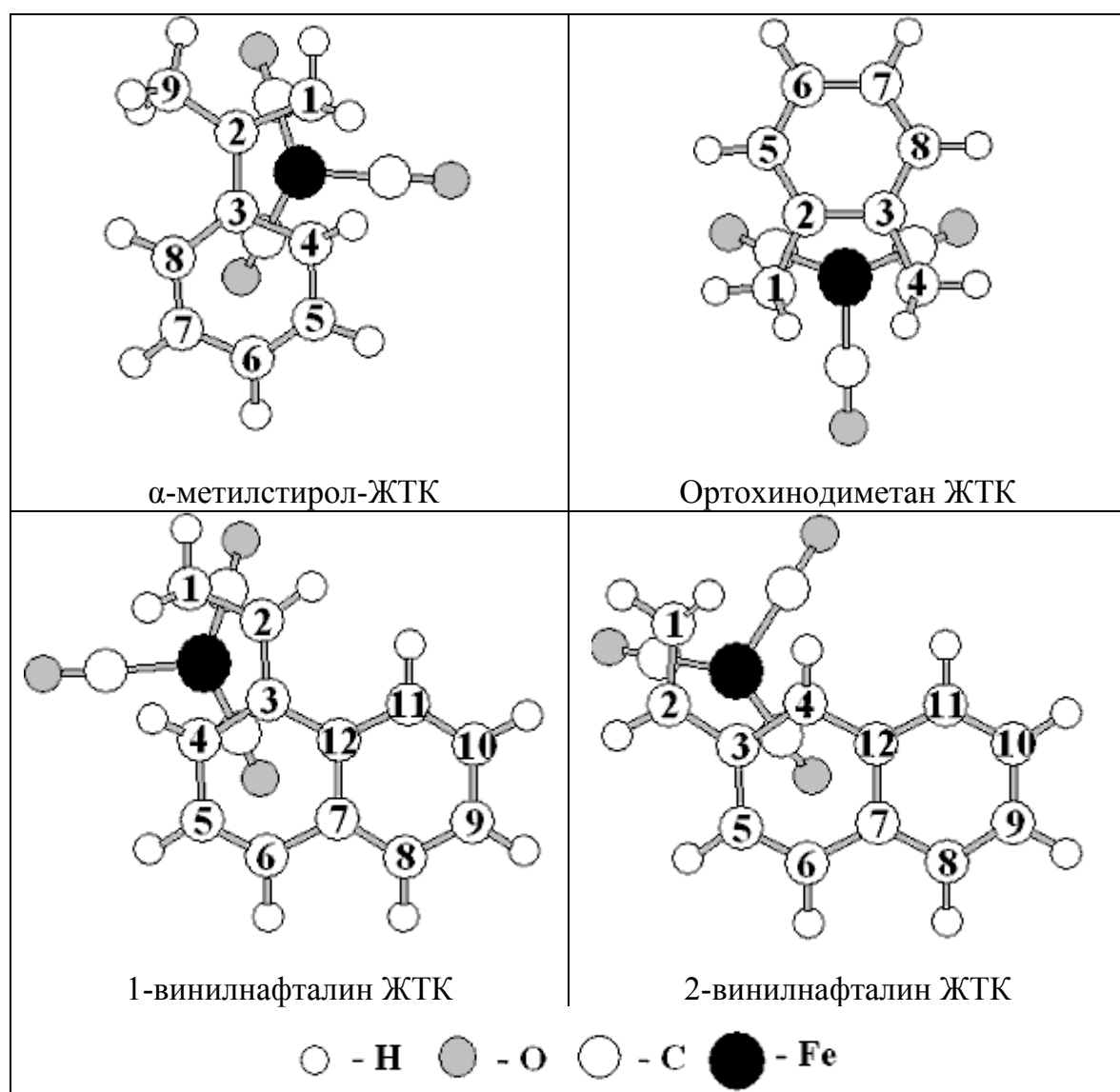


Рис.6.2-б. Геометрическая структура (вид сверху) железотрикарбонильных комплексов с диеновыми лигандами, имеющими ароматические кольца. Атомы углерода π -лигандов пронумерованы, начиная с диенового фрагмента $C_1-C_2-C_3-C_4$, на котором координируется группа $Fe(CO)_3$.

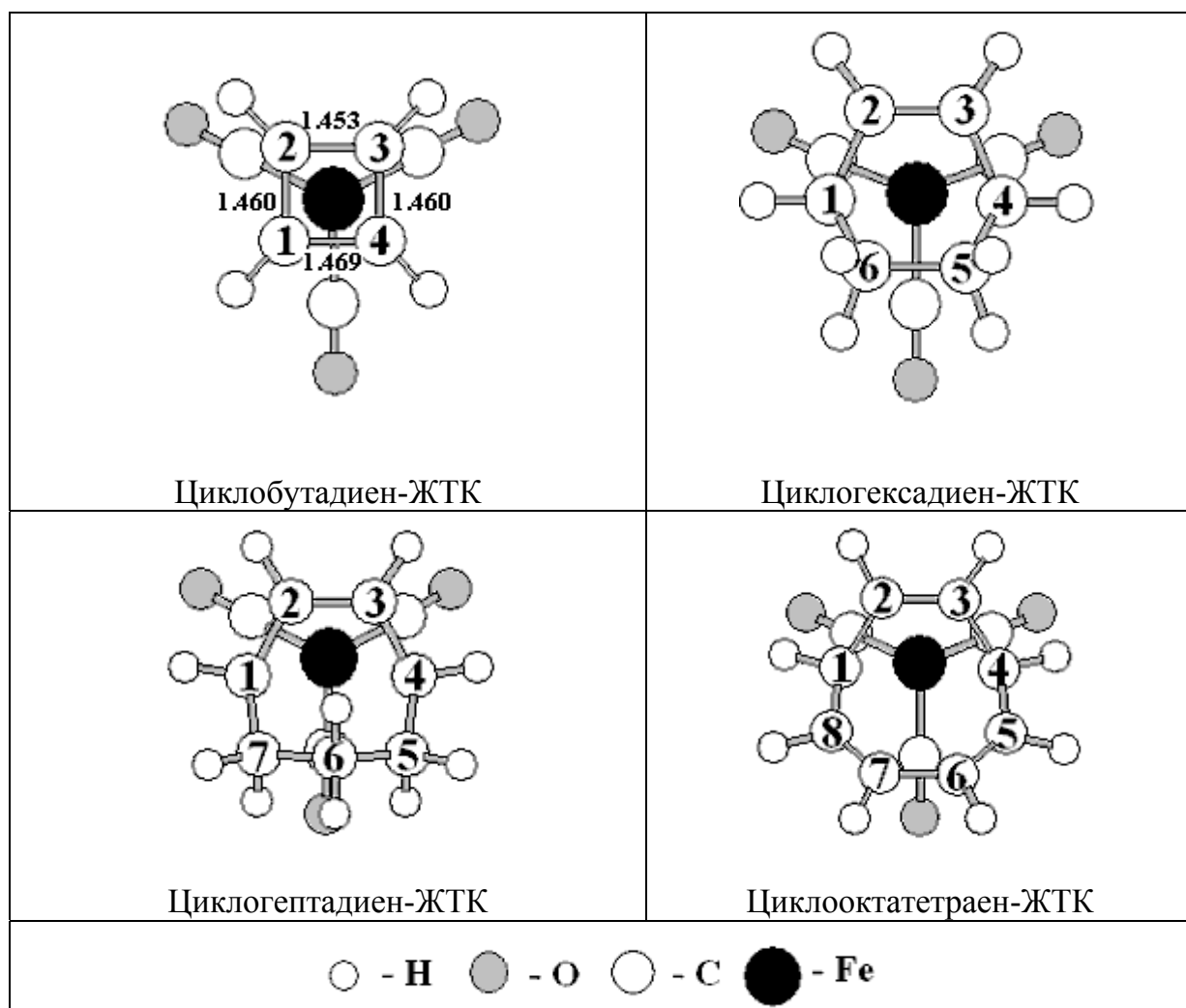


Рис.6.2-в. Геометрическая структура (вид сверху) железотрикарбонильных комплексов с циклическими диеновыми лигандами. Атомы углерода π -лигандов пронумерованы, начиная с диенового фрагмента $C_1-C_2-C_3-C_4$, на котором координируется группа $Fe(CO)_3$.

Таблица 6.1. Основные геометрические параметры, оптимизированных методом V3LYP/6-31G(d), π -комплексов 1,3-бутадиен-ЖТК, α -метилстирол-ЖТК, ортохинодиметан-ЖТК, 1- и 2-винилнафталин-ЖТК, циклооктатетраен-ЖТК и соответствующих свободных органических лигандов 1,3-бутадиена, α -метилстирола, ортохинодиметана, 1- и 2-винилнафталина, циклооктатетраена.

Длины связей (Å)	БД-ЖТК	БД	АМС-ЖТК	АМС	ОХДМ-ЖТК	ОХДМ-
C ₁ -C ₂	1.429	1.340	1.436	1.343	1.450	1.354
C ₂ -C ₃	1.413	1.472	1.441	1.490	1.444	1.499
C ₃ -C ₄	1.429	1.340	1.446	1.408	1.450	1.354
C ₄ -C ₅	-	-	1.434	1.393	-	-
C ₅ -C ₆	-	-	1.369	1.398	1.373	1.352
C ₆ -C ₇	-	-	1.427	1.396	1.420	1.452
C ₇ -C ₈	-	-	1.368	1.396	1.373	1.352
C ₈ -C ₃	-	-	1.440	1.407	1.431	1.463
C ₂ -C ₉	-	-	1.512	1.514	-	-
C ₂ -C ₅	-	-	-	-	1.431	1.463
Fe-C ₁	2.099		2.075		2.064	
Fe-C ₂	2.070		2.062		2.159	
Fe-C ₃	2.070		2.175		2.159	
Fe-C ₄	2.099		2.232		2.064	

Окончание таблицы 6.1.

Длины связей, Å	1-ВН-ЖТК	1-ВН	2-ВН-ЖТК	2-ВН	ЦОТ-ЖТК	ЦОТ-
C ₁ -C ₂	1.429	1.340	1.429	1.339	1.440	1.343
C ₂ -C ₃	1.427	1.475	1.426	1.473	1.408	1.474
C ₃ -C ₄	1.442	1.389	1.437	1.387	1.440	1.343
C ₄ -C ₅	1.447	1.408	-	-	1.460	1.474
C ₃ -C ₅	-	-	1.451	1.426	-	-
C ₅ -C ₆	1.357	1.376	1.355	1.374	1.359	1.343
C ₆ -C ₇	1.445	1.418	1.446	1.420	1.434	1.474
C ₇ -C ₈	1.410	1.422	1.410	1.420	1.359	1.343
C ₈ -C ₉	1.385	1.374	1.386	1.376	-	-
C ₉ -C ₁₀	1.403	1.414	1.405	1.418	-	-
C ₁₀ -C ₁₁	1.388	1.377	1.388	1.376	-	-
C ₁₁ -C ₁₂	1.407	1.424	1.407	1.423	-	-
C ₁₂ -C ₃	1.468	1.443	-	-	-	-
C ₁₂ -C ₄	-	-	1.459	1.416	-	-
C ₁₂ -C ₇	1.423	1.438	1.422	1.434	-	-
C ₈ -C ₁	-	-	-	-	1.460	1.474
C-H (усред.)	1.086	1.086	1.087	1.087	1.087	1.087
Fe-C ₁	2.081		2.083		2.182	
Fe-C ₂	2.051		2.054		2.061	
Fe-C ₃	2.145		2.142		2.061	
Fe-C ₄	2.185		2.196		2.182	

η^4 -фрагмента $C_1-C_2-C_3-C_4$, характерное, вообще говоря, только для ароматических систем.

Так, если в свободном состоянии органические лиганды имеют длины C_1-C_2 и C_3-C_4 -связей в цис-бутадиеновом фрагменте близкие к двойным (1.34\AA), то в комплексах эти длины связей увеличиваются и становятся близкими к длинам $C-C$ -связей в бензоле. Центральная C_2-C_3 -связь при этом уменьшается, так что практически все $C-C$ -связи выравниваются и приближаются к длинам связей в бензольном кольце. Существенных изменений в остальной структуре лигандов не наблюдается. Обычно равенство длин $C-C$ -связей в циклическом углеводородном фрагменте является признаком «ароматичности», а альтернация длин $C-C$ -связей показывает на уменьшение степени «ароматичности» или даже на ее полное отсутствие, как, например, в свободном циклооктатетраене. В этом смысле координация на $Fe(CO)_3$ способствует усилению «ароматичности» бутадиенового фрагмента, что даже вызвало появления термина «металлоароматичность» [1.199, 6.10]. Следует отметить, что «металлоароматичность» никак не влияет на длины $C-H$ -связей координированного лиганда.

В силу общей стерической напряженности комплексов АМС-ЖТК, 1-ВН-ЖТК и 2-ВН-ЖТК длины связей $Fe-C(\eta^4\text{-фрагмент})$ не подчиняются обычной для симметричных комплексов $L-Fe(CO)_3$ закономерности: две длинные и две короткие связи. У пирамидальной структуры $Fe(CO)_3$ в этих случаях также наблюдается некоторая асимметрия длин связей и углов, вызванная несимметричностью химического окружения. Для комплексов БД-ЖТК, ОХДМ-ЖТК и ЦОТ-ЖТК, принадлежащих к точечной группе симметрии C_s , характерны одинаковые относительно плоскости симметрии межатомные расстояния $Fe-C(\eta^4\text{-фрагмент})$ и группы $Fe(CO)_3$.

Таким образом, характерной особенностью геометрического строения всех железотрикарбонильных комплексов является η^4 - координация $Fe(CO)_3$ группы на цис-бутадиеновом фрагменте циклического полиенового или ароматического лиганда, что приводит к выравниванию длин $C-C$ -связей координированного фрагмента. По сравнению с жесткой локальной C_{3v} -геометрией $Cr(CO)_3$ -группы в хромтрикарбонильных комплексах геометрия $Fe(CO)_3$ группы в железотрикарбонильных комплексах более лабильна и легко подвержена понижению симметрии с C_s до C_1 при координации на несимметричных лигандах. Кроме того,

наблюдаются сильные геометрические трансформации свободного лиганда при координации, особенно для нежестких циклических лигандов.

6.2. Электронная структура 1,3-бутадиенжелезотрикарбонила.

Родоначальником всех железотрикарбонильных π -комплексов является η^4 -цис-1,3-бутадиенжелезотрикарбонил (η^4 -1,3- $C_4H_6Fe(CO)_3$). Геометрическая и электронная структура, способ связывания бутадиена и группы $Fe(CO)_3$, зарядовое распределение в комплексе, фотоэлектронные HeI- и HeII-спектры были предметом многих дискуссий [1.122, 1.126, 1.194, 1.201, 1.203, 6.11-6.14]. На рис 6.3 представлена энергетическая диаграмма, построенная на основе существующих представлений, которая иллюстрирует формирование электронной структуры 1,3-бутадиенжелезотрикарбонила из двух фрагментов – группы $Fe(CO)_3$ и 1,3-бутадиена в цис-конформации.

Согласно рентгеноструктурным данным [6.13], молекула $C_4H_6Fe(CO)_3$ имеет точечную группу симметрии C_s . Электронное строение идеализированного фрагмента $Fe(CO)_3$, имеющего группу симметрии C_{3v} , неоднократно изучалось [6.15 - 6.17]. В поле CO-лигандов ($3d$)⁸-электронная оболочка атома Fe расщепляется на три группы уровней - $1a_1$ -, $1e$ - и $2e$ -типа. Три нижние орбитали $1a_1$ и $1e$ стабилизированы π^* -акцепторными карбонильными лигандами, в то время как $2e$ -вырожденные орбитали дестабилизированы из-за разрыхляющего взаимодействия с 5σ -донорными орбиталями CO-групп. Орбиталь $1a_1$ является преимущественно $3d_{z^2}$ АО Fe. Вырожденные орбитали содержат большие вклады $3d$ АО Fe. Доминирующий вклад в вырожденную МО $1e$ -типа вносят $3d_{x^2-y^2}$ и $3d_{xy}$ АО Fe, а в вырожденную МО $2e$ -типа вносят $3d_{xz}$ и $3d_{yz}$ АО Fe.

В правой части рис.6.3 изображены энергетические уровни 1,3-бутадиена, равные потенциалам ионизации первых двух $1a_2(\pi_a)$ и $1b_1(\pi_s)$ МО [1.126]. Выше лежит вакантная разрыхляющая $2b_1(\pi_s^*)$ МО. Закрашенные уровни означают полностью заполненные МО, незакрашенные уровни – свободные МО.

В центральной части рисунка располагаются связывающие МО комплекса $C_4H_6Fe(CO)_3$. Полносимметричная $1a_1(3d_{z^2})$ орбиталь группы $Fe(CO)_3$ может взаимодействовать только с $1b_1(\pi_s)$ МО бутадиена. Это взаимодействие невелико из-за малости интеграла перекрывания, но приводит к появлению слабо связывающей $28a'$ орбитали преимущественно π -типа и слабо разрыхляющей $30a'$ орбитали, имеющей существенно металлический $3d_{z^2}$ -характер. Верхняя заполненная $1a_2(\pi_a)$ МО

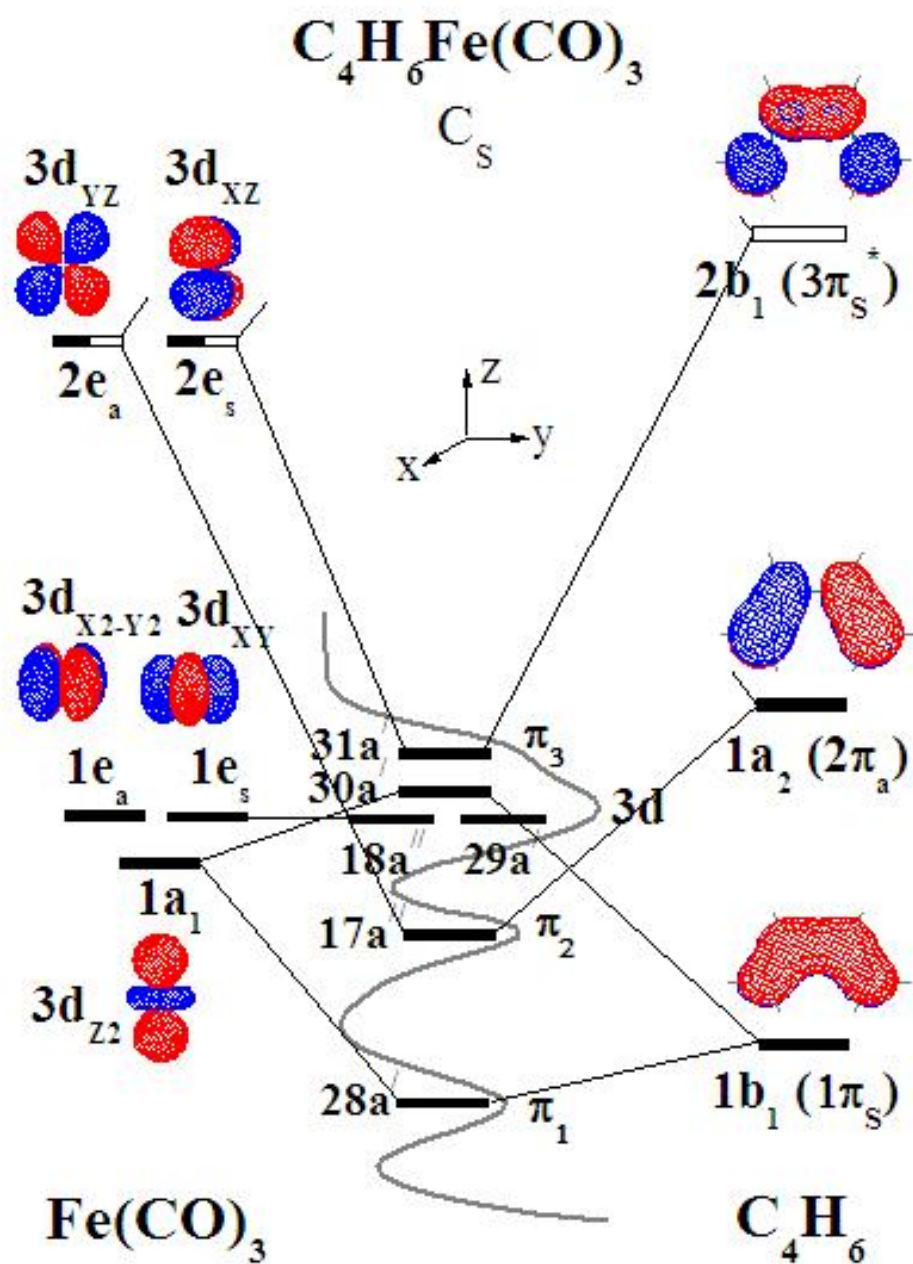


Рис.6.3. Энергетическая диаграмма $C_4H_6Fe(CO)_3$.

бутадиена при взаимодействии с подходящим по симметрии $2e_a(3d_{yz})$ -МО группы $Fe(CO)_3$ образует связывающую $17a''$ орбиталь преимущественно π -типа. Результатом такого донорно-акцепторного взаимодействия является частичный перенос электронной плотности с π -ВЗМО лиганда на $2e$ -уровень $Fe(CO)_3$.

Высоколежащая вакантная $2b_1(\pi_s^*)$ МО бутадиена и подходящая по симметрии $2e_s(3d_{xz})$ -МО $Fe(CO)_3$ образуют связывающую $31a'$ МО π -типа с существенным вкладом АО Fe. При этом происходит частичный перенос электронной плотности от атома Fe на вакантную π^* -МО бутадиена (эффект обратного донирования). Вырожденные $1e_s(3d_{xy})$ и $1e_a(3d_{x^2-y^2})$ орбитали фрагмента $Fe(CO)_3$, лежащие в плоскости, параллельной плоскости лиганда, мало взаимодействуют с π -МО бутадиена, и поэтому в первом приближении сохраняют свою энергию в комплексе.

В рамках приведенной энергетической диаграммы комплекса $C_4H_6Fe(CO)_3$ становится понятной интерпретация его ФЭ спектра, помещенного в центральной части рисунка 6.3.

Первая широкая ФЭ полоса с вертикальным ПИ 8.86 эВ формируется при ионизации 4-х МО, первая из которых имеет значительный вклад разрыхляющей π^* -МО бутадиена (плечо при 8.28 эВ), а остальные 3 МО – локализованы в основном на 3d АО железа. Менее интенсивные полосы с ПИ 10.00 и 11.56 эВ, соответствуют ионизации МО, локализованных на $1a_2(\pi_a)$ - и $1b_1(\pi_s)$ -МО бутадиена. Таким образом, вместо 2-х заполненных π -МО в свободном бутадиене координированный бутадиен имеет 3 заполненные π -МО, другими словами π -система координированного бутадиена имеет столько же π -электронов, сколько у молекулы бензола.

Согласно известному правилу Хюккеля циклические органические молекулы с числом π -электронов $4n+2$, где n - целое число, относятся к ароматическим соединениям. Вообще говоря, координированный бутадиен не является циклическим углеводородом, и, строго говоря, на него правило Хюккеля не должно распространяться. Вместе с тем близкие аналогии в геометрическом строении между координированным цис-бутадиеном и циклобутадиеном наводят на мысль, что концепция «металлоароматичности» позволяет расширить класс ароматических соединений, включив в него нециклические органические системы типа координированного бутадиена. Циклические органические молекулы с числом π -электронов $4n$ относятся к антиароматическим соединениям, простейшим представителем которых является циклобутадиен C_4H_4 . При координации циклобутадиена на группе $Fe(CO)_3$ дополнительные 2 электрона с $2e_s(3d_{xz})$ и $2e_s(3d_{xz})$

МО переходят на незаполненные вырожденные π -МО циклобутадиена, создавая 6-ти электронную π -систему, аналогичную π -системе бензола. В результате, крайне нестабильный в свободном состоянии циклобутадиеен превращается в стабильный ароматический циклобутадиеен с практически одинаковыми длинами С-С-связей в цикле (см. рис. 6.2-в) [6.18-6.19].

Из вышесказанного следует, что вовлечение в химическую связь разрыхляющей π^* -МО бутадиена путем образования $31a'$ МО π -типа является главной причиной выравнивания длин С-С-связей в координированном бутадиене. Действительно, узловые свойства $2b_1(\pi_s^*)$ МО способствуют упрочению центральной C_2-C_3 -связи и ослаблению терминальных C_1-C_2 - и C_3-C_4 -связей.

Итак, $Fe(CO)_3$ -группа действует на бутадиеновые фрагменты лигандов в сторону усиления их ароматических свойств.

6.3. Фотоэлектронные спектры η^4 -железотрикарбонильных комплексов.

HeI-фотоэлектронные спектры исследованных ЖТК-комплексов в диапазоне энергий ионизации 7-12 эВ представлены на рисунке 6.4. Следует отметить, что ФЭ спектры комплексов АМС-ЖТК, ОХДМ-ЖТК, 1-ВН-ЖТК, 2-ВН-ЖТК были получены и интерпретированы впервые.

HeI-фотоэлектронные спектры исследованных ЖТК-комплексов значительно отличаются от ФЭ спектров производных ББХ, ферроценов и ареновых ХТК-комплексов своей сложностью. Для них характерно перекрывание нескольких полос, полосы имеют, как правило, одинаковую форму, полуширину и площадь; достаточно трудно выделить общие закономерности, что приводит к проблемам при интерпретации.

Как видно, фотоэлектронный спектр БД-ЖТК содержит четыре полосы с максимумами при 8.28 (плечо), 8.86, 10.00 и 11.56 эВ. На ФЭ спектрах ОХДМ- и ЦОТ-ЖТК наблюдаются три полосы с максимумами при 8.18, 8.70, 10.25 эВ и 7.80, 8.69, 10.58 эВ, соответственно. ФЭ спектр АМС-ЖТК состоит из пяти разрешенных полос с максимумами при 7.30, 8.22, 9.20, 9.62 и 10.46 эВ. Наконец, на ФЭ спектрах 1-ВН- и 2-ВН-ЖТК можно выделить шесть полос с максимумами при 7.45, 8.39, 8.76, 9.38, 9.82, 10.86 (плечо) эВ и 7.45, 8.10 (плечо), 8.54, 9.20, 10.00, 10.38 эВ, соответственно.

Для исследуемых комплексов в области 7-12 эВ следует ожидать от шести до восьми ФИ переходов и, соответственно, столько же индивидуальных спектральных

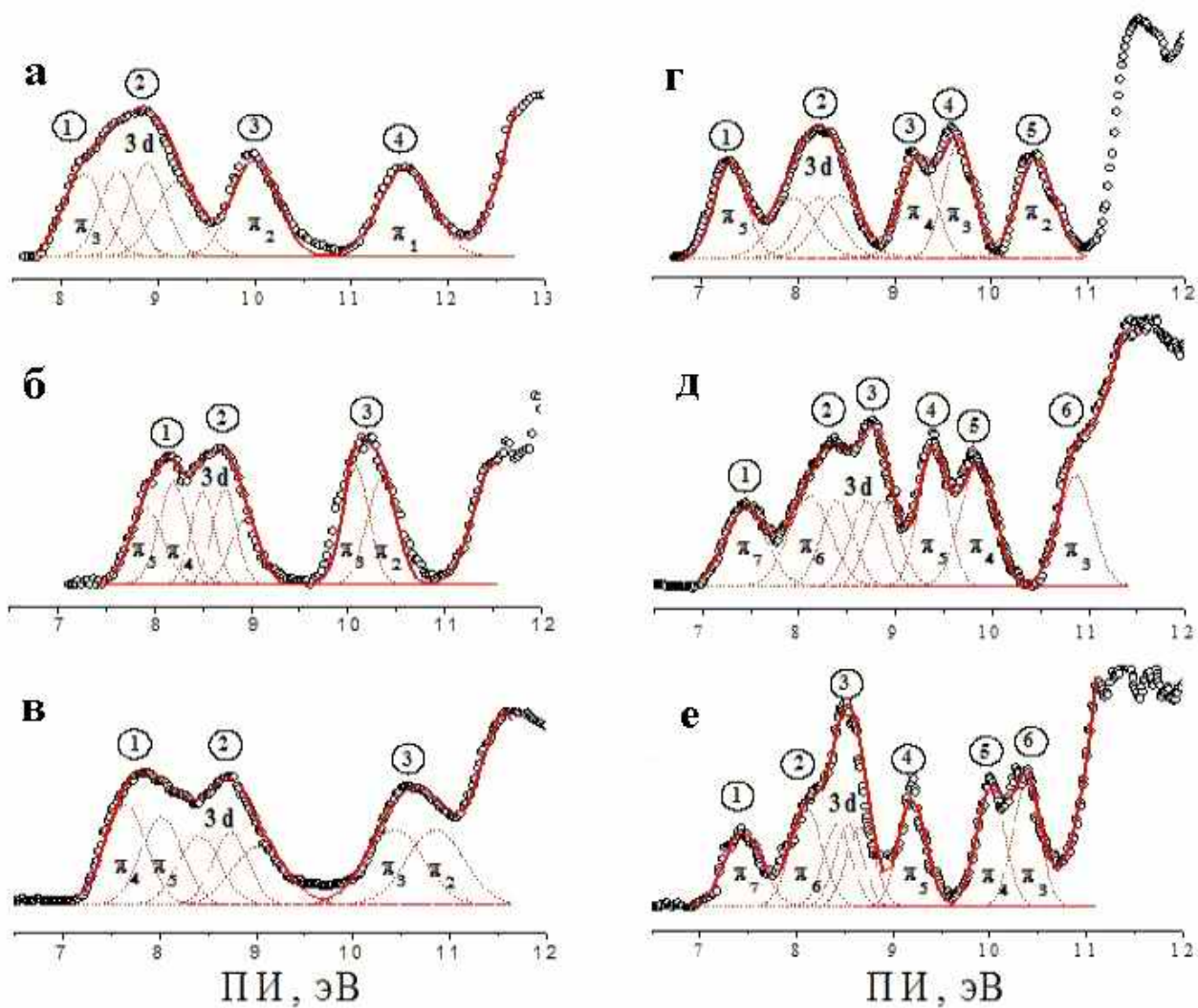


Рис.6.4. HeI-фотоэлектронные спектры 1,3-бутадиенжелезотрикарбонила (а), ортохинодиметанжелезотрикарбонила (б), циклооктатетраенжелезотрикарбонила (в) α -метилстиролжелезотрикарбонила (г), 1-винилнафталинжелезотрикарбонила (д) и 2-винилнафталинжелезотрикарбонила (е). Фотоэлектронные спектры разложены на гауссовы компоненты. Экспериментальные спектры показаны точками, гауссовы функции обозначены пунктиром; аппроксимированные ими ФЭ спектры – сплошной линией.

ФЭ полос. Действительно, как следует из предыдущего параграфа для БД-ЖТК в области 7-12 эВ 6 ФИ переходов формируют 4 ФЭ полосы. Для АМС-ЖТК, ОХДМ-ЖТК и ЦОТ-ЖТК следует ожидать 7 индивидуальных ФЭ полос, так как π -система каждого из этих лигандов имеет на 1 π -МО больше, чем у бутадиена. Электронные π -системы 1-ВН и 2-ВН в области 7-12 эВ имеют по 4 валентных π -МО, поэтому для комплексов 1-ВН-ЖТК и 2-ВН-ЖТК надо ожидать 8 ФИ переходов. Сопоставляя наблюдаемое и предполагаемое количество ФЭ полос на спектрах комплексов, видно, что они не совпадают. Очевидно, что это свидетельствует о частичном перекрытии ФЭ полос. Орбитали карбонильных групп и σ -МО органических лигандов лежат в зоне сильно перекрывающихся полос с ПИ в области 12-17 эВ и однозначной интерпретации не поддаются.

С целью выявления ФЭ полос, соответствующих отдельным ФИ переходам, экспериментальные ФЭ спектры изучаемых комплексов были разложены на шесть (ФЭ спектр БД-ЖТК), семь (ФЭ спектры АМС-ЖТК, ОХДМ-ЖТК, ЦОТ-ЖТК) и восемь (ФЭ спектры 1-ВН-ЖТК, 2-ВН-ЖТК) гауссовых функций. В строгом смысле такое разложение неоднозначно, поэтому необходима дополнительная информация о последовательности и природе ионных состояний, особенно для сильно перекрывающихся полос. Такая информация была получена из квантово-химических расчетов. Также предполагалось, что площади полос, соответствующих удалению электронов из МО одного типа (π - или 3d-МО), примерно одинаковые. Поэтому на параметры ГФ в случае перекрывающихся полос налагались ограничения по площади и ширине на полувысоте, предполагалось, что площади и ширины π -полос равны между собой. Предполагалось, также, что площади 3d-полос также равны между собой. Этим достигалась однозначность и унификация процедуры разложения на ГФ. Качество аппроксимированных кривых оценивали по методу χ^2 . Результирующие положения максимумов ГФ рассматривались как экспериментальные энергии индивидуальных ионных состояний исследуемых комплексов и сопоставлялись с рассчитанными энергиями КШ. Вертикальные ПИ изучаемых комплексов бутадиен-ЖТК, α -метилстирол-ЖТК, ортохинодиметан-ЖТК, 1-винилнафталин-ЖТК, 2-ВН винилнафталин ЖТК и циклооктатетраен-ЖТК и максимумы ГФ приводятся ниже в таблицах 6.2-6.7.

6.4. Расчеты методом теории функционала плотности, интерпретация фотоэлектронных спектров.

Бутадиен-ЖТК.

Электронное строение 1,3-бутадиен-железотрикарбонила обсуждалось подробно в литературном обзоре. Здесь представлены последовательности валентных МО этого комплекса, полученные методами функционала плотности SVWN, BP86 и B3LYP (см. табл.6.2) и его ФЭ спектр (рис.6.4).

Как уже отмечалось, характерной особенностью образования химической связи в η^4 -железотрикарбонильных комплексах является заселение и существенная стабилизация низшей свободной МО π -лиганда. Эта $31a'$ орбиталь в БД-ЖТК имеет значительный вклад АО железа (53.0% – SVWN, 54.7% – BP86, 47.3% – B3LYP) и соответствует полосе **1** на ФЭ спектре БД-ЖТК.

Далее, согласно расчетам, следует группа близко расположенных по энергиям орбиталей $30a'$, $18a''$ и $29a'$ с повышенными вкладами 3d-АО железа (50-66% – SVWN, 52-65% – BP86, 53-77% – B3LYP). Поэтому широкую полосу **2** на ФЭ спектре БД-ЖТК следует рассматривать как состоящую из трех спектральных компонент, соответствующих ионизации из этих 3d-МО.

За группой 3d-МО располагаются две молекулярные орбитали преимущественно π -лигандного характера ($\sim 70\%$ π_2 -ВЗМО и $\sim 80\%$ π_1 -МО бутадиена): это $17a''$ и $28a'$ орбитали, соответствующие отдельным полосам **3** и **4** на ФЭ спектре БД-ЖТК. В широкую полосу 12-17 эВ попадают σ -МО бутадиена и орбитали карбонильных групп, которые нами детально не рассматриваются. На рис.6.5 показана пространственная локализация 6 валентных орбиталей КШ для БД-ЖТК и других π -комплексов.

Такая интерпретация ФЭ спектра $C_4H_6Fe(CO)_3$ полностью совпадает с известными литературными данными [1.122] и не допускает сомнений. Из таблицы 6.2 видно, что все расчеты в приближении ТФП существенно завышают орбитальные энергии по сравнению с экспериментальными ПИ, причем метод BP86 – в наибольшей степени. При этом, однако, полная энергия комплекса БД-ЖТК, полученная методом BP86, является самой низкой по сравнению с методами SVWN и B3LYP.

α -метилстирол-ЖТК.

Из исследований HeI и HeII фотоэлектронных спектров бутадиенжелезотрикарбонила [1.122] известно, что широкая полоса, лежащая в

Таблица 6.2. Вертикальные ПИ (эВ), энергии Кона-Шема (эВ) и нормированные вклады АО в МО (%) валентных МО 1,3-бутадиенжелезо-трикарбонила согласно расчетам методами функционала плотности SVWN/6-31G(d), BP86/6-31G(d) и B3LYP/6-31G(d).

По- лоса	ПИ	ПИ*	МО	SVWN				BP86				B3LYP			
				$\epsilon_{\text{КШ}}$	Fe	L	CO	$\epsilon_{\text{КШ}}$	Fe	L	CO	$\epsilon_{\text{КШ}}$	Fe	L	CO
1	8.28	8.26	31a'	-6.474	53.0	24.6	22.4	-5.785	54.7	25.5	19.8	-6.378	47.3	38.0	14.7
		8.67	30a'	-6.997	65.9	11.7	22.4	-6.265	65.2	12.6	22.2	-7.090	59.0	16.1	24.9
2	8.86	8.93	18a''	-7.129	50.0	23.9	26.1	-6.366	52.8	21.6	25.6	-7.241	53.9	22.5	23.6
		9.21	29a'	-7.284	51.3	24.8	23.9	-6.522	57.7	20.0	22.3	-7.444	77.1	6.2	16.7
3	10.0	10.00	17a''	-7.842	17.2	73.0	9.8	-7.201	20.1	71.7	8.2	-7.824	25.0	69.6	5.4
4	0	11.56	28a'	-8.971	7.6	79.5	12.9	-8.444	8.2	79.0	12.8	-9.311	9.4	79.7	10.9
	11.5 6														

* Вертикальные ПИ, соответствующие максимумам гауссовых функций.

L = 1,3-бутадиен

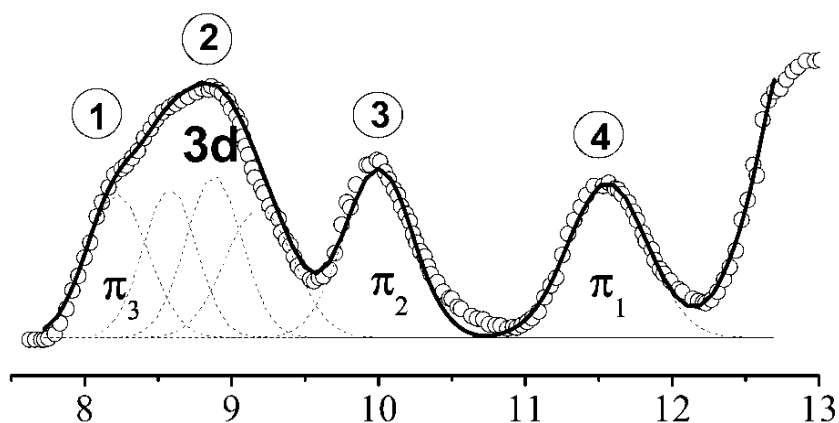


Рис. 6.4. HeI-фотоэлектронный спектр 1,3-бутадиен-железотрикарбонила.

области 8.5-9.5 эВ, соответствует удалению электронов из МО, локализованных преимущественно на атоме Fe ($3d_{xy}, 3d_{x^2-y^2}$ и $3d_{z^2}$ АО). Логично предположить, что и в других ЖТК комплексах эти 3d-МО будут иметь близкие к указанным значения энергии. С другой стороны, на эти орбитали будет действовать больший по сравнению с бутадиеном положительный индуктивный эффект со стороны объемных органических лигандов, что должно привести к понижению ПИ. Действительно, ФЭ спектр α -метилстиролжелезотрикарбонила (см. рис.6.6) содержит широкую полосу **2** в области 7.5-8.5 эВ, которую можно на основании этих эмпирических соображений с уверенностью соотнести с ионизацией МО преимущественно 3d-типа. Тогда остальные ФЭ полосы должны быть связаны с удалением электронов из МО преимущественно π -лигандного характера. Таким образом, интерпретация ФЭ спектра комплекса АМС-ЖТК в значительной степени упрощается, так как спектральные полосы различной природы не перекрываются. Последовательности валентных МО комплекса АМС-ЖТК, полученные методами SVWN, BP86 и B3LYP, полностью подтверждают эти эмпирические выводы (см. табл. 6.3). На рис.6.5 показаны 6 валентных орбиталей КШ для АМС-ЖТК.

ВЗМО комплекса АМС-ЖТК по своей природе является заселенной π_5^* -НСМО α -метилстирола с существенным вкладом 3d АО железа (30.4 % – SVWN, 33.3% – BP86, 32.9% – B3LYP) и однозначно соотносится с полосой **1** на ФЭ спектре АМС-ЖТК.

Согласно расчетам, полоса **2** на ФЭ спектре АМС-ЖТК должна быть сдвинута примерно на 1 эВ относительно полосы **1** и соответствовать трем ионным состояниям, образующихся при ионизации орбиталей 65a, 64a и 63a, с повышенными вкладами 3d АО железа (54-63% – SVWN, 57-63% – BP86, 55-69% – B3LYP). Логично предположить, что сечения ФИ этих 3d-МО должны быть почти одинаковы, а значит и площади соответствующих спектральных полос близки. Рисунок 6.6 иллюстрирует разложение полосы **2** ФЭ спектра АМС-ЖТК на три одинаковые спектральные компоненты. Отдельным ФЭ полосам **3**, **4** и **5** соответствуют ионные состояния, образующиеся при удалении электронов из орбиталей 62a, 61a и 60a, преимущественно π -лигандного характера (π_4 -ВЗМО, π_3 -МО и π_2 -МО α -метилстирола), соответственно. Полосы **3** и **4** заметно перекрываются между собой, что согласуется с небольшой энергетической разницей порядка 0.3 эВ между орбиталями 62a и 61a. Полоса **5** отстоит от полосы **4** примерно на 0.8 эВ, что также подтверждается ТФП-расчетами.

Бутадиен-ЖТК	α -метилстирол-ЖТК	Ортохинодиметан-ЖТК	Циклооктатетраен-ЖТК
31a' (π_3 -ВЗМО)	66a (π_5 -ВЗМО)	38a' (π_5 -ВЗМО)	24a'' (π_4 -ВЗМО)
30a' (3d-MO)	65a (3d-MO)	24a'' (π_4 -МО)	38a' (π_5 -МО)
18a'' (3d-MO)	64a (3d-MO)	37a' (3d-MO)	37a' (3d-MO)
29a' (3d-MO)	63a (3d-MO)	23a'' (3d-MO)	36a' (3d-MO)
17a'' (π_2 -МО)	62a (π_4 -МО)	36a' (3d-MO)	36a' (3d-MO)
28a' (π_1 -МО)	61a (π_3 -МО)	22a'' (π_3 -МО)	22a'' (π_3 -МО)

Рис. 6.5. Молекулярные орбитали КШ 1,3-бутадиен-ЖТК, α -метилстирол-ЖТК, ортохинодиметан-ЖТК и циклооктатетраен-ЖТК (B3LYP/6-31G(d)).

Таблица 6.3. Вертикальные ПИ (эВ), энергии Кона-Шема (эВ) и нормированные вклады АО в МО (%) валентных МО α -метилстирол-железотрикарбонила согласно расчетам методами функционала плотности SVWN/6-31G(d), BP86/6-31G(d) и B3LYP/6-31G(d).

Пик	ПИ	ПИ *	МО	SVWN				BP86				B3LYP			
				$\epsilon_{\text{КШ}}$	Fe	L	CO	$\epsilon_{\text{КШ}}$	Fe	L	CO	$\epsilon_{\text{КШ}}$	Fe	L	CO
1	7.30	7.30	66a	-5.675	30.4	53.2	16.4	-5.038	33.3	50.5	16.2	-5.513	32.9	53.8	13.3
			65a	-6.642	54.4	14.7	30.9	-5.932	57.5	13.5	29.0	-6.755	58.0	15.3	26.7
2	8.22	8.22	64a	-6.837	62.6	19.8	17.6	-6.094	60.3	21.9	17.8	-6.890	55.8	25.6	18.6
			63a	-6.927	55.1	22.8	22.1	-6.168	62.6	15.8	21.6	-7.236	68.9	16.4	14.7
3	9.20	9.20	62a	-7.367	19.1	72.9	8.0	-6.705	22.3	69.8	7.9	-7.357	31.5	62.8	5.7
4	9.62	9.62	61a	-7.620	13.3	73.2	13.5	-6.928	10.6	79.8	9.6	-7.620	18.7	69.7	11.6
5	10.46	10.46	60a	-8.222	9.0	86.0	5.0	-7.631	8.8	86.5	4.7	-8.434	10.0	86.0	4.0

* Вертикальные ПИ, соответствующие максимумам гауссовых функций.

L = α -метилстирол

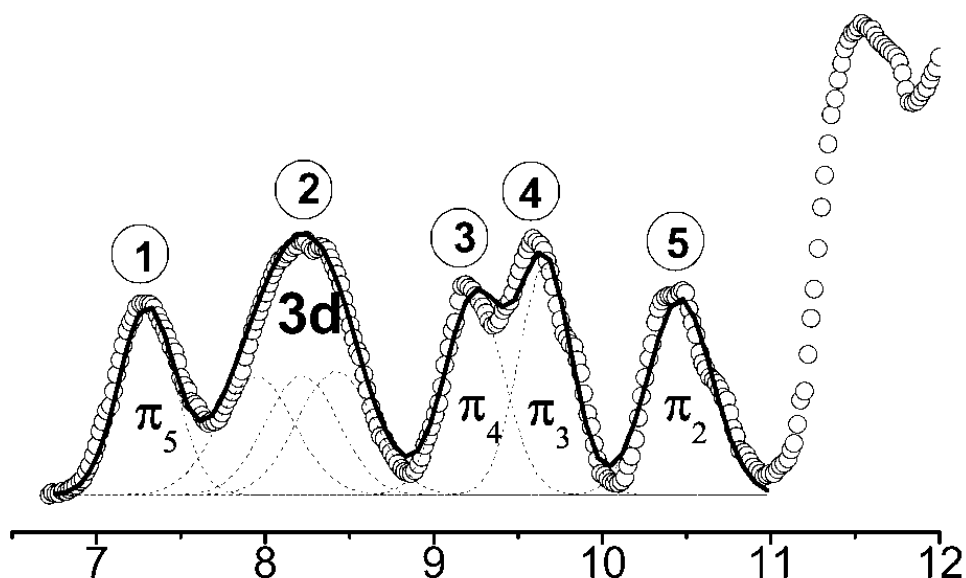


Рис. 6.6. HeI-фотоэлектронный спектр α -метилстирол-железотрикарбонила.

Предложенная интерпретация ФЭ спектра АМС-ЖТК однозначна и не противоречит известным экспериментальным и теоретическим представлениям об электронном строении ЖТК комплексов. Следует отметить, что энергия ВЗМО комплекса АМС-ЖТК, полученная методом SVWN, наиболее низкая по своему значению по сравнению с двумя другими методами, а вот полная энергия, вычисленная тем же методом, напротив, самая высокая. Метод BP86 дает обратную картину: энергия ВЗМО – самая высокая, полная энергия – самая низкая. Метод B3LYP немного завывает как полную энергию по сравнению с методом BP86, так и энергию ВЗМО по сравнению с методом SVWN. Аналогичные закономерности были выявлены и в случае 1,3-БД-ЖТК.

Ортохинодиметан-ЖТК.

На ФЭ спектре комплекса ОХДМ-ЖТК (см. рис.6.7) можно четко выделить только три отдельные ФЭ полосы, что указывает на значительное перекрытие спектральных компонент. Разумно предположить, что широкая полоса **2** в области 8-9 эВ связана с ионизацией из МО преимущественно металлического характера, а полосы **1** и **3** соответствуют ФИ переходам, связанным с удалением электронов из орбиталей преимущественно π -лигандного характера.

Более детальная интерпретация ФЭ спектра комплекса ОХДМ-ЖТК возможна только на основании квантово-химических расчетов. Последовательности валентных орбиталей ОХДМ-ЖТК (симметрия C_2), полученные методами функционала плотности SVWN, BP86 и B3LYP, представлены в таблице 6.4. На рис.6.5 показаны орбитали КШ для ОХДМ-ЖТК.

Согласно расчетам, полоса **1** должна состоять из двух спектральных компонент, связанных с удалением электронов из орбиталей $38a'$ и $24a''$ π -лигандного характера (π^* -НСМО и π_4 -ВЗМО ортохинодиметана). Из-за эффекта обратного донирования высшая занятая МО $38a'$ комплекса ОХДМ-ЖТК имеет существенный вклад 3d АО железа (44.8% – SVWN, 45.3% – BP86, 37.9% – B3LYP). Энергетическая разница между орбиталями $38a'$ и $24a''$ составляет всего 0.1 эВ.

Группа близлежащих по энергии орбиталей $37a'$, $23a''$ и $36a'$ с большим вкладом АО железа (40-69% – SVWN, 40-71% – BP86, 53-75% – B3LYP) однозначно соотносится с полосой **2**, максимум которой почти не сдвинут по сравнению с бутадиенжелезотрикарбонилем.

Фотоэлектронная полоса **3** связана с ионизацией электронов из двух орбиталей $22a''$ и $35a'$ преимущественно π -лигандного характера (π_3 -МО и π_2 -МО

Таблица 6.4. Вертикальные ПИ (эВ), энергии Кона-Шема (эВ) и нормированные вклады АО в МО (%) валентных МО ортохинодиметан-железотрикарбонила согласно расчетам методами функционала плотности SVWN/6-31G(d), BP86/6-31G(d) и B3LYP/6-31G(d).

Пик	ПИ	ПИ*	МО	SVWN				BP86				B3LYP			
				$\epsilon_{\text{КШ}}$	Fe	L	CO	$\epsilon_{\text{КШ}}$	Fe	L	CO	$\epsilon_{\text{КШ}}$	Fe	L	CO
1	8.18	7.93	38a'	-6.406	44.8	32.1	23.1	-5.732	45.3	33.9	20.8	-6.325	37.9	48.4	13.7
		8.18	24a''	-6.431	27.6	65.5	6.9	-5.846	33.0	58.9	8.1	-6.483	20.0	76.5	3.5
		8.52	37a'	-6.886	68.8	11.0	20.2	-6.149	70.6	9.9	19.5	-7.079	64.4	13.7	21.9
2	8.70	8.80	23a''	-7.158	39.6	32.1	28.3	-6.400	39.4	34.7	25.9	-7.260	53.0	22.9	24.1
		8.93	36a'	-7.180	50.4	26.1	23.5	-6.417	53.8	23.6	22.6	-7.282	74.5	7.8	17.7
3	10.25	10.06	22a''	-8.091	8.7	85.9	5.4	-7.436	10.2	85.1	4.7	-8.149	13.0	83.6	3.4
		10.37	35a'	-8.168	10.6	81.0	8.4	-7.539	9.5	83.3	7.2	-8.267	11.0	82.8	6.2

* Вертикальные ПИ, соответствующие максимумам гауссовых функций.

L = ортохинодиметан

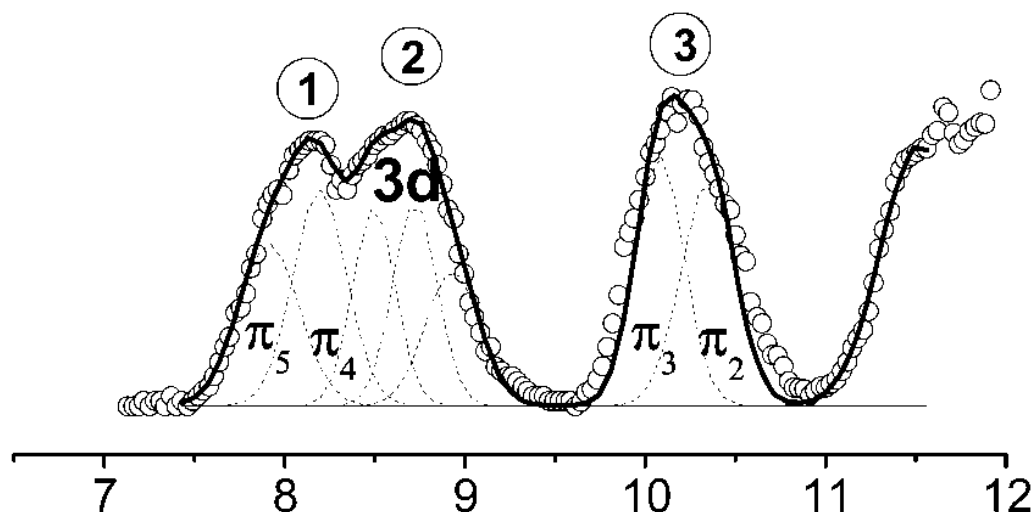


Рис. 6.7. HeI-фотозлектронный спектр ортохинодиметан-железотрикарбонила.

ортохинодиметана), энергетическая разница между которыми, согласно расчетам, не превышает 0.1 эВ.

Таким образом, интерпретация фотоэлектронного спектра ОХДМ-ЖТК, основанная на ТФП- расчетах, не противоречит известным экспериментальным и теоретическим закономерностям и является вполне обоснованной.

Циклооктатетраен-ЖТК.

Комплексы ОХДМ-ЖТК и ЦОТ-ЖТК изоэлектронны, так как имеют одинаковую стехиометрическую формулу - $C_8H_8Fe(CO)_3$. Это во многом определяет схожесть электронного строения этих ЖТК комплексов. Действительно, ФЭ спектры этих соединений очень похожи (см. рис.6.3 и рис. 6.8), оба имеют три разрешенные ФЭ полосы с максимумами, близкими по абсолютным значениям. Полосу **2** на ФЭ спектре ЦОТ-ЖТК, находящуюся в области 8-9.5 эВ, можно предположительно соотнести с ионизацией из 3d-МО; полосы **1** и **3** соответствуют удалению электронов из МО, имеющих преимущественно π -лигандный характер.

Детальная интерпретация ФЭ спектра комплекса ЦОТ-ЖТК возможна с привлечением результатов ТФП-расчетов. Последовательности валентных МО комплекса ЦОТ-ЖТК, полученные методами SVWN, BP86 и B3LYP, приводятся в таблице 6.5.

Согласно расчетам, полоса **1** соответствует двум ФИ переходам, связанным с удалением электронов из орбиталей $24a''$ и $38a'$ π -лигандного характера (π_4 -ВЗМО и π_5^* -НСМО циклооктатетраена). Заметим, что в отличие от ОХДМ-ЖТК (см. табл.6.7) высшей занятой МО комплекса ЦОТ-ЖТК является орбиталь $24a''$, имеющая характер π_4 -ВЗМО циклооктатетраена, а не орбиталь $38a'$, которая появляется благодаря заселению π_5^* -НСМО циклооктатетраена. По-видимому, стабилизация π_5^* -НСМО при координации ЦОТ на группе $Fe(CO)_3$ оказывается более существенной, чем в случае ОХДМ, что и приводит к инверсии энергий орбиталей $38a'$ и $24a''$. Энергетическая разница между этими π -МО составляет в зависимости от метода расчета от 0.5 до 0.7 эВ.

Как и предполагалось, группа орбиталей $37a'$, $36a'$ и $23a''$ с повышенным вкладом 3d АО железа (42-64% – SVWN, 44-67% – BP86, 54-73% – B3LYP) соотносится с широкой полосой **2** на ФЭ спектре ЦОТ-ЖТК. Полоса **3** на ФЭ спектре ЦОТ-ЖТК, также как и в случае комплекса ОХДМ-ЖТК, связана с ионизацией электронов из орбиталей $22a''$ и $35a'$ преимущественно π -лигандного характера (π_3 -МО и π_2 -МО циклооктатетраена), энергетическая разница между которыми не превышает 0.1 эВ.

Таблица 6.5. Вертикальные ПИ (эВ), энергии Кона-Шема (эВ) и нормированные вклады АО в МО (%) валентных МО циклооктатетраен-железотрикарбонила согласно расчетам методами функционала плотности SVWN/6-31G(d), BP86/6-31G(d) и B3LYP/6-31G(d).

Пик	ПИ	ПИ*	МО	SVWN				BP86				B3LYP			
				$\epsilon_{\text{КШ}}$	Fe	L	CO	$\epsilon_{\text{КШ}}$	Fe	L	CO	$\epsilon_{\text{КШ}}$	Fe	L	CO
1	7.80	7.62	24a ^{//}	-6.193	26.6	64.9	8.5	-5.539	21.4	73.0	5.6	-5.468	15.1	77.7	7.2
		8.00	38a [/]	-6.636	40.8	45.2	14.0	-5.983	42.2	44.9	12.9	-6.235	34.1	56.1	9.8
		8.38	37a [/]	-6.949	48.3	27.2	24.5	-6.192	66.9	10.8	22.3	-7.115	63.5	9.9	26.6
2	8.69	8.70	36a [/]	-7.256	63.8	13.5	22.7	-6.276	49.7	22.6	27.7	-7.491	73.1	9.9	17.0
		8.99	23a ^{//}	-7.262	41.8	30.9	27.3	-6.569	44.1	31.5	24.4	-7.509	54.0	26.3	19.7
3	10.58	10.44	22a ^{//}	-8.712	25.6	66.5	7.9	-7.509	24.6	68.5	6.9	-8.609	11.3	85.3	3.4
		10.82	35a [/]	-8.774	5.6	93.2	1.2	-7.667	4.7	94.3	1.0	-8.628	12.9	84.4	2.7

* Вертикальные ПИ, соответствующие максимумам гауссовых функций.

L = циклооктатераен

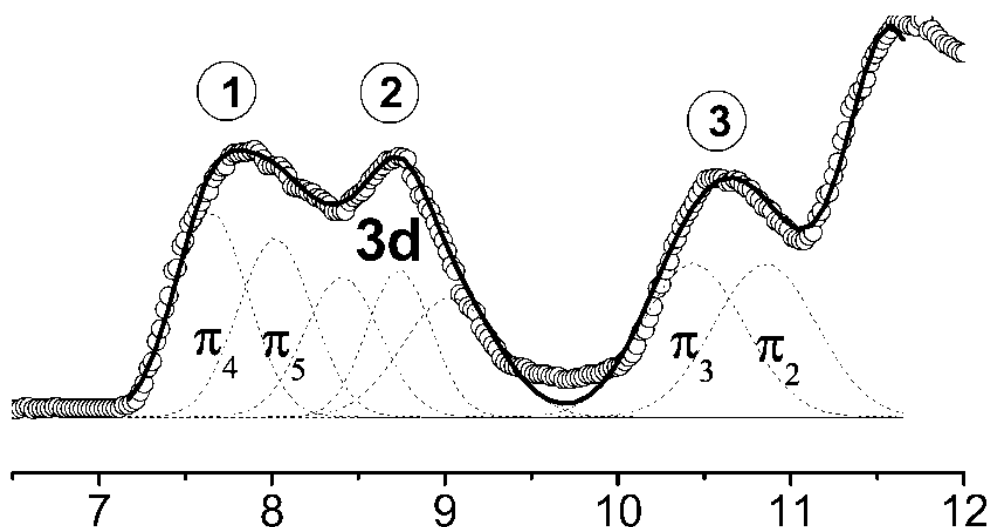


Рис. 6.8. HeI-фотозлектронный спектр циклооктатетраен-железотрикарбонила.

Предложенная интерпретация ФЭ спектра ЦОТ-ЖТК находится в согласии с концепцией изоэлектронности комплексов ЦОТ-ЖТК и ОХДМ-ЖТК, а также укладывается в общую схему возникновения химической связи в ЖТК комплексах. Однако в литературных источниках встречается другая интерпретация HeI-фотоэлектронного спектра ЦОТ-ЖТК, основанная на INDO-расчетах [1.128]. В частности, появление полосы **1** связывают с ионизацией из трех МО преимущественно 3d-типа. Туда же попадает заселяющаяся π^*_5 -НСМО циклооктатетраена с большим вкладом АО железа. Полоса **2** соответствует удалению электронов из орбиталей преимущественно π -лигандного характера (π_4 -МО и π_3 -МО циклооктатетраена), а полоса **3** соотносится с орбиталью, имеющей преимущественно π_2 -МО характер. Такая интерпретация ФЭ спектра ЦОТ-ЖТК, на наш взгляд, неправильно воспроизводит последовательность ионных состояний, а также ошибочна с точки зрения оценки относительных сечений ФИ валентных орбиталей. Так, площади полос **2** (две спектральные π -компоненты) и **3** (одна спектральная π -компонента), согласно такой интерпретации, должны соотноситься между собой примерно как 2:1. Однако это противоречит экспериментальным данным. В параграфе, посвященном оценке относительных сечений ФИ, мы покажем, что в рамках предложенной нами интерпретации ФЭ спектра комплекса ЦОТ-ЖТК расчетные относительные сечения ФИ валентных орбиталей хорошо согласуются с экспериментальными площадями ФЭ полос.

1-винилнафталин- и 2-винилнафталин-ЖТК.

Поскольку эти комплексы изоэлектронны друг другу, то их электронное строение во многом похоже. Интерпретация ФЭ спектров 1-ВН-ЖТК и 2-ВН-ЖТК (см. рис. 6.3, 6.9 и 6.10) на основе эмпирических закономерностей в значительной мере затруднена. Полосы **2** и **3** сильно перекрываются между собой; полоса **6** на ФЭ спектре 1-ВН-ЖТК попадает в область σ -МО 1-винилнафталина и орбиталей группы $(CO)_3$. Однако можно сравнить эти спектры с ФЭ спектром АМС-ЖТК (см. рис. 6.3 и 6.6), который является родственным по своей природе ароматическим комплексом. Действительно, из рисунка 6.3 видно, что ФЭ спектры всех этих соединений имеют общие черты. В частности, отдельная полоса **1** на ФЭ спектрах 1-ВН-ЖТК и 2-ВН-ЖТК в области 7-8 эВ может быть соотнесена с π -ВЗМО, как и в случае комплекса АМС-ЖТК. Орбитали 3d-типа комплексов 1-ВН-ЖТК и 2-ВН-ЖТК попадают в зону сильно перекрывающихся полос **2** и **3**, а полосы **4**, **5** и **6** должны соответствовать удалению электронов из π -МО 1- и 2-винилнафталинов.

Таблица 6.6. Вертикальные ПИ (эВ), энергии Кона-Шема (эВ) и нормированные вклады АО в МО (%) валентных МО 1-винилнафталин-железотрикарбонила согласно расчетам методами функционала плотности SVWN/6-31G(d), BP86/6-31G(d) и B3LYP/6-31G(d).

Пик	ПИ	ПИ *	МО	SVWN				BP86				B3LYP			
				$\epsilon_{\text{КШ}}$	Fe	L	CO	$\epsilon_{\text{КШ}}$	Fe	L	CO	$\epsilon_{\text{КШ}}$	Fe	L	CO
1	7.45	7.45	75a	-5.807	30.7	55.5	13.8	-5.155	34.3	52.2	13.5	-5.613	31.4	57.8	10.8
2	8.39	8.11	74a	-6.474	32.7	48.3	19.0	-5.821	38.8	40.3	20.9	-6.446	26.2	61.5	12.3
		8.39	73a	-6.855	50.9	36.1	13.0	-6.154	58.6	22.9	18.5	-6.964	52.2	24.9	22.9
3	8.76	8.70	72a	-6.897	54.7	24.2	21.1	-6.181	52.5	32.9	14.6	-7.025	52.4	33.9	13.7
		8.87	71a	-7.045	50.4	24.8	24.8	-6.293	48.8	28.6	22.6	-7.234	50.3	36.8	12.9
4	9.38	9.38	70a	-7.405	19.2	68.3	12.5	-6.697	15.7	74.4	9.9	-7.399	53.1	31.5	15.4
5	9.82	9.84	69a	-7.727	15.8	77.4	6.8	-7.072	15.8	78.6	5.6	-7.759	22.8	72.1	5.1
6	10.86	10.86	68a	-8.515	3.0	93.4	3.6	-7.923	4.1	92.4	3.5	-8.767	5.3	91.7	3.0

Вертикальные ПИ, соответствующие максимумам гауссовых функций.
L = 1-винилнафталин

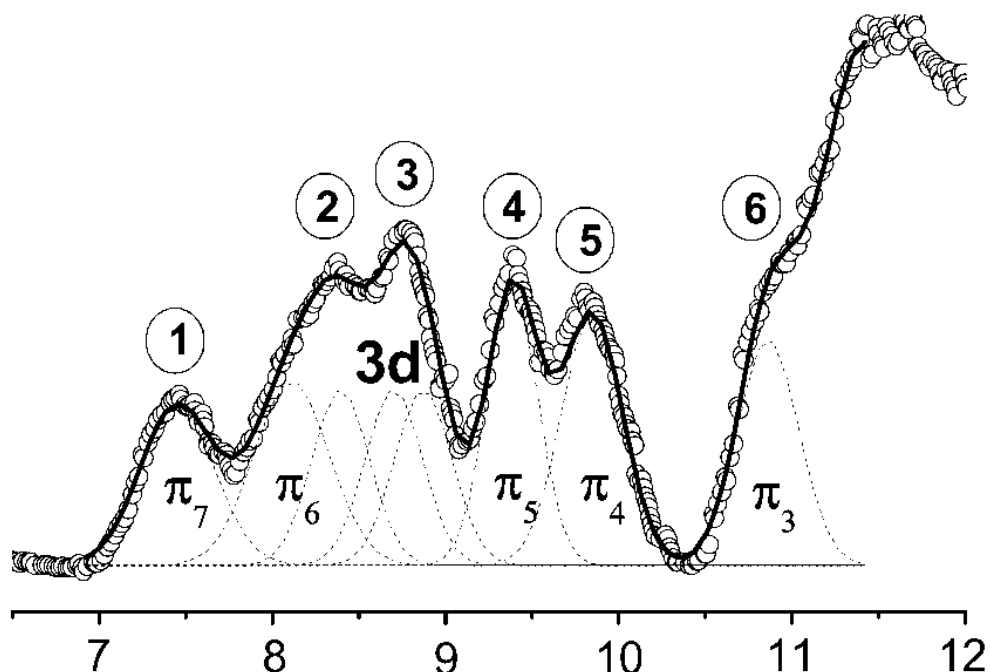


Рис. 6.9. HeI-фотоэлектронный спектр 1-винилнафталин-железотрикарбонила.

Таблица 6.7. Вертикальные ПИ (эВ), энергии Кона-Шема (эВ) и нормированные вклады АО в МО (%) валентных МО 2-винилнафталин-железотрикарбонила согласно расчетам методами функционала плотности SVWN/6-31G(d), BP86/6-31G(d) и B3LYP/6-31G(d).

Пик	ПИ	ПИ*	МО	SVWN				BP86				B3LYP			
				$\epsilon_{\text{КШ}}$	Fe	L	CO	$\epsilon_{\text{КШ}}$	Fe	L	CO	$\epsilon_{\text{КШ}}$	Fe	L	CO
1	7.45	7.45	75a	-5.826	34.8	50.7	14.5	-5.159	38.5	47.2	14.3	-5.637	36.5	52.2	11.3
2	8.10 _{пл}	8.10	74a	-6.506	8.7	86.2	5.1	-5.880	19.0	68.9	12.1	-6.434	9.1	86.8	4.1
		8.42	73a	-6.681	52.4	21.8	25.8	-5.994	48.4	29.7	21.9	-6.782	50.7	26.8	22.5
3	8.54	8.54	72a	-6.871	55.0	25.5	19.5	-6.145	54.5	26.8	18.7	-6.968	48.8	30.3	20.9
		8.66	71a	-7.002	53.7	21.7	24.6	-6.246	58.2	19.5	22.3	-7.263	62.7	23.4	13.9
4	9.20	9.20	70a	-7.380	22.8	66.0	11.2	-6.680	22.4	67.4	10.2	-7.413	45.9	39.7	14.4
5	10.00	10.00	69a	-7.989	9.3	82.5	8.2	-7.333	9.1	85.3	5.6	-8.050	10.4	85.4	4.2
6	10.38	10.38	68a	-8.216	6.9	87.2	5.9	-7.597	7.4	87.6	5.0	-8.376	8.2	87.6	4.2

* Вертикальные ПИ, соответствующие максимумам гауссовых функций.

L = 2-винилнафталин.

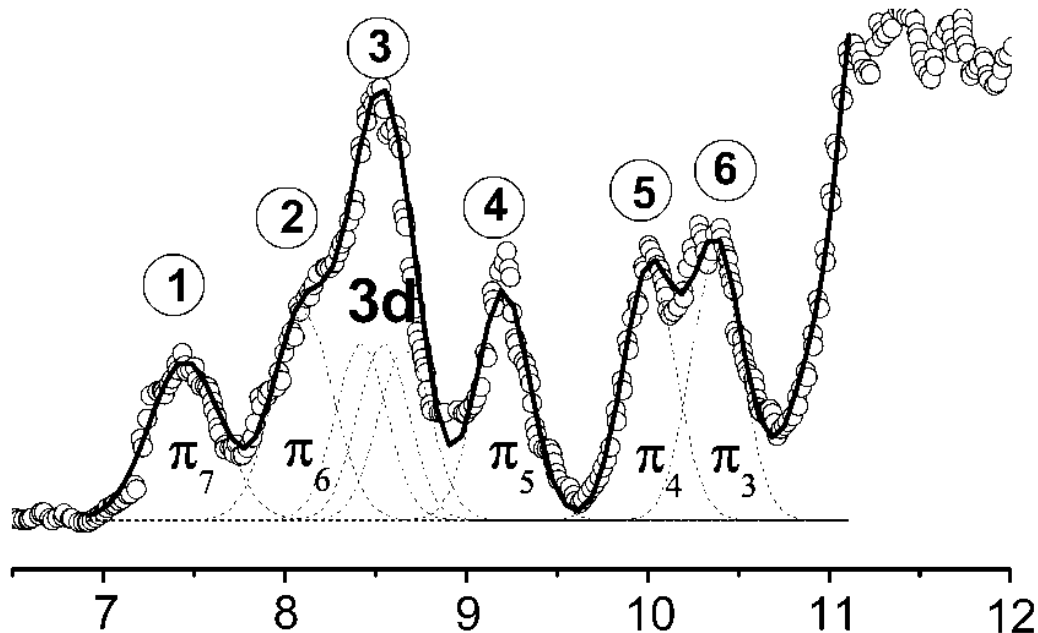


Рис. 6.10. HeI-фотозлектронный спектр 2-винилнафталин-железотрикарбонила.

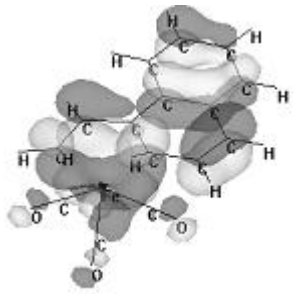
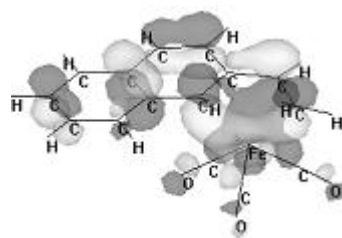
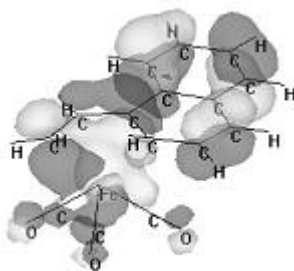
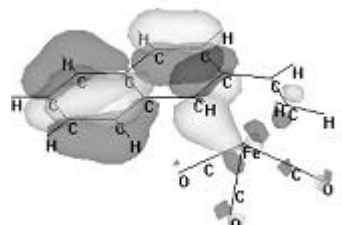
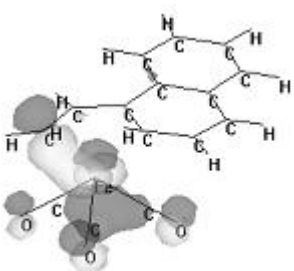
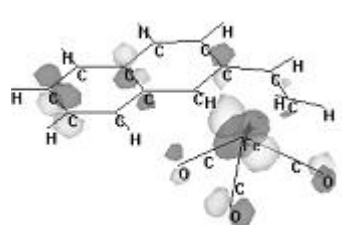
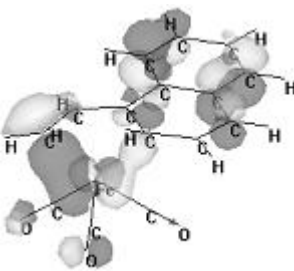
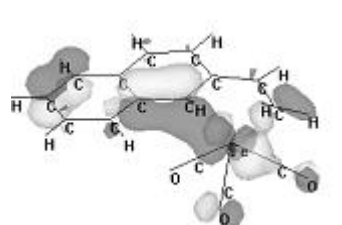
1-винилнафталин-железотрикарбонил	2-винилнафталин-железотрикарбонил
	
75a (π_7 -B3MO)	75a (π_7 -B3MO)
	
74a (π_6 -MO)	74a (π_6 -MO)
	
73a (3d-MO)	73a (3d-MO)
	
72a (3d-MO)	72a (3d-MO)

Рис. 6.11-а. Молекулярные орбитали КИИ 1-винилнафталин-ЖТК и 2-винилнафталин-ЖТК (B3LYP/6-31G(d)).

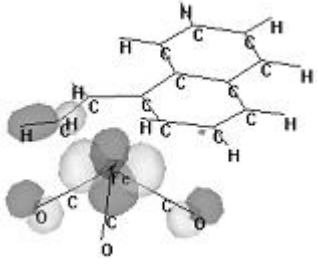
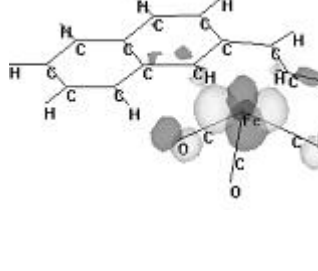
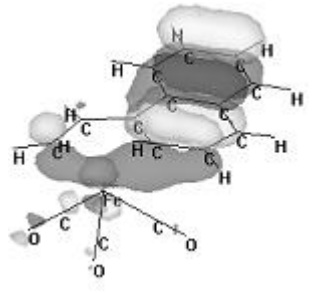
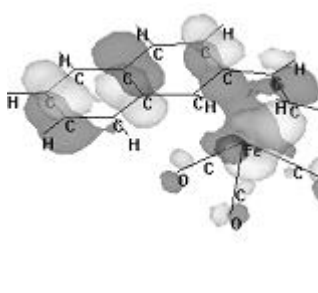
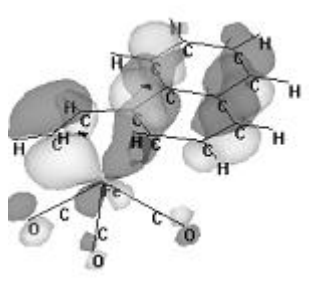
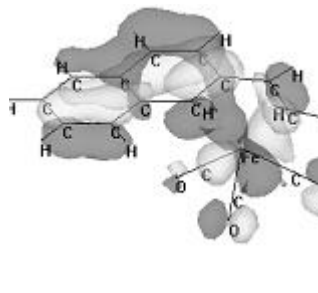
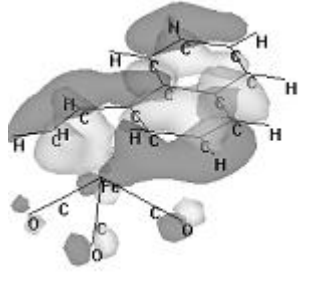
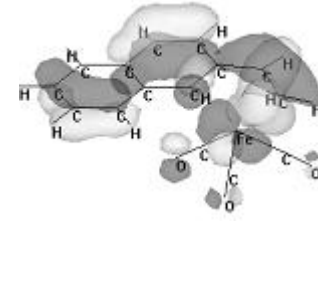
1-винилнафталинжелезотрикарбонил	2-винилнафталинжелезотрикарбонил
	
71a (3d-MO)	71a (3d-MO)
	
70a (π_5 -MO)	70a (π_5 -MO)
	
69a (π_4 -MO)	69a (π_4 -MO)
	
68a (π_4 -MO)	68a (π_4 -MO)

Рис. 6.11-б. Молекулярные орбитали КШ 1-винилнафталин-ЖТК и 2-винилнафталин-ЖТК (B3LYP/6-31G(d)).

Более детальная интерпретация ФЭ спектров 1-ВН-ЖТК и 2-ВН-ЖТК может быть сделана на основании расчетных данных. Энергии и состав валентных МО комплексов 1-ВН-ЖТК и 2-ВН-ЖТК (симметрия C_1), полученные методами функционала плотности SVWN, BP86 и B3LYP, представлены в таблицах 6.9 и 6.10, соответственно.

Согласно расчетам, в комплексах 1-ВН-ЖТК и 2-ВН-ЖТК π_7 -ВЗМО имеет существенный вклад АО железа (более 30% – для всех методов) и однозначно соответствует полосе **1** на ФЭ спектрах 1-ВН-ЖТК и 2-ВН-ЖТК. Следующая орбиталь 74a, преимущественно π -лигандного характера (π_6 -ВЗМО 1- или 2-винилнафталина), имеет энергию на 0.7–0.8 эВ ниже предыдущей и попадает в начало полосы **2** на ФЭ спектрах 1-ВН-ЖТК и 2-ВН-ЖТК.

Далее следует группа орбиталей 73a, 72a и 71a с большими вкладами 3d АО железа (50-55% – SVWN, 48-59% – BP86, 49-63% – B3LYP). Эти близлежащие по энергии орбитали металлического типа соотносятся с полосой **3** на ФЭ спектрах 1-ВН-ЖТК и 2-ВН-ЖТК. Полосам **4**, **5** и **6** соответствуют, согласно SVWN и BP86-расчетам, ФИ переходы, связанные с удалением электронов из орбиталей 70a, 69a и 68a, имеющих преимущественно π -лигандный характер (π_5 , π_4 и π_3 -МО винилнафталинов). Приблизительное равенство площадей этих ФЭ полос свидетельствует об однородном составе соответствующих им МО. Следует заметить, что в отличие от методов SVWN и BP86, B3LYP-расчеты дают завышенный вклад 3d АО Fe для орбитали 70a в обоих комплексах, что хуже согласуется со спектральными данными.

Как и для предшествующих ЖТК комплексов, самые низкие полные энергии комплексов 1-ВН-ЖТК и 2-ВН-ЖТК получены методом BP86, самые низкие энергии ВЗМО – методом SVWN (см. табл. 8 и 9). И наоборот, самые высокие полные энергии комплексов 1-ВН-ЖТК и 2-ВН-ЖТК получены методом SVWN, самые высокие энергии ВЗМО – методом BP86.

6.5. Определение относительных сечений фотоионизации.

Методика оценки экспериментальных относительных сечений фотоионизации детально описана в главе 2. В случае изучаемых ЖТК комплексов БД-ЖТК, АМС-ЖТК, ОХДМ-ЖТК, ЦОТ-ЖТК, 1-ВН-ЖТК и 2-ВН-ЖТК однозначно можно определить площади только нескольких отдельных π -полос (см. рис.6.3 и 6.4-6.10): это - π_2 и π_1 -полосы ФЭ спектра БД-ЖТК; это - π_5 , π_4 , π_3 и π_2 -полосы ФЭ спектра

АМС-ЖТК; это - π_7, π_5, π_4 -полосы ФЭ спектра 1-ВН-ЖТК и $\pi_7, \pi_5, \pi_4, \pi_3$ -полосы ФЭ спектра 2-ВН-ЖТК. Кроме того, на ФЭ спектрах АМС-ЖТК, ОХДМ-ЖТК и ЦОТ-ЖТК возможно оценить площадь, приходящуюся на каждую 3d-полосу, через усреднение общей площади полосы **2**. Аналогично, можно получить площади π_3 и π_2 -компонент полосы **3** на ФЭ спектрах ОХДМ-ЖТК и ЦОТ-ЖТК.

Поскольку сечения ФИ для орбиталей одного типа (π - или 3d-МО) должны быть близкими по своим значениям, то для оценки площадей перекрывающихся полос можно использовать уже известные данные. Так, из МО анализа известно, что π_3 -ВЗМО комплекса БД-ЖТК имеет большой вклад АО железа, что должно отразиться на сечении ФИ этой орбитали: оно должно иметь значение, близкое к сечению ФИ 3d-МО. Этот факт позволяет оценить площади π_3 -полосы и 3d-полос на ФЭ спектре БД-ЖТК как практически равные. Площадь π_4 -полосы на ФЭ спектрах ОХДМ-ЖТК и ЦОТ-ЖТК можно взять равной усредненной площади π_3 и π_2 -полос, а оставшуюся площадь полосы **1** приписать π_5 -ВЗМО. Для оценки площадей π_6 и π_3 -полос на ФЭ спектре 1-ВН-ЖТК уместно взять усредненную площадь π_5 и π_4 -полос. Аналогично, площадь π_6 -полосы на ФЭ спектре 2-ВН-ЖТК можно положить равной усредненной площади π_5, π_4 и π_3 -полос. Тогда общая площадь, приходящаяся на три 3d-полосы ФЭ спектров 1-ВН-ЖТК и 2-ВН-ЖТК, равна суммарной площади полос **2** и **3**, за вычетом площади π_6 -полосы. Относительные сечения ФИ $\sigma_i^{\text{экс}}$ валентных МО комплексов БД-ЖТК, А-МС-ЖТК, ОХДМ-ЖТК, 1-ВН-ЖТК, 2-ВН-ЖТК и ЦОТ-ЖТК, полученные из прямой оценки нормированных площадей ФЭ полос, представлены в таблице 6.8.

Для оценки расчетных относительных сечений ФИ валентных МО изучаемых комплексов использовалось следующее выражение, которое можно получить из выражения (26):

$$\sigma_i(K) = N_i * \sigma(3dFe) + (1 - N_i) * \sigma(2pC) \quad (45)$$

Здесь $\sigma(3dFe)$ и $\sigma(2pC)$ – сечения ФИ 3d-оболочки атома железа и 2p-оболочки атома углерода, равные 3.818 и 9.308 Мб, соответственно [1.58]; N_i – вклад 3d АО Fe в молекулярную орбиталь i ; $(1 - N_i)$ – сумма вкладов всех остальных атомов в i -ю МО. Таким образом, зная из расчетов нормированные вклады АО железа и сечения ФИ атомов Fe и C, можно оценить абсолютные сечения ФИ валентных МО изучаемых ЖТК комплексов. Расчетные относительные сечения ФИ получают, нормируя $\sigma_i(K)$ на сумму абсолютных сечений ФИ всех рассматриваемых валентных МО.

Таблица 6.8. Экспериментальные и теоретические относительные сечения ФИ $\sigma_i(K)$ валентных МО комплексов

МО	Бутадиен- ЖТК				МО	α -метилстирол-ЖТК			
	$\sigma_i^{\text{эксп}}$	σ_i^{SVWN}	σ_i^{BP86}	σ_i^{B3LYP}		$\sigma_i^{\text{эксп}}$	σ_i^{SVWN}	σ_i^{BP86}	σ_i^{B3LYP}
31a'	0.150	0.151	0.154	0.159	66a	0.143	0.148	0.146	0.150
30a'	0.140	0.134	0.140	0.144	65a	0.122	0.122	0.120	0.122
18a''	0.140	0.155	0.156	0.150	64a	0.122	0.113	0.117	0.125
29a'	0.140	0.153	0.150	0.120	63a	0.122	0.121	0.115	0.110
17a''	0.218	0.197	0.200	0.188	62a	0.159	0.160	0.158	0.152
28a'	0.212	0.210	0.216	0.208	61a	0.164	0.166	0.171	0.166
					60a	0.170	0.170	0.173	0.175
МО	Ортохинодиметан-ЖТК				МО	Циклооктатетраен-ЖТК			
	$\sigma_i^{\text{эксп}}$	σ_i^{SVWN}	σ_i^{BP86}	σ_i^{B3LYP}		$\sigma_i^{\text{эксп}}$	σ_i^{SVWN}	σ_i^{BP86}	σ_i^{B3LYP}
38a'	0.142	0.133	0.134	0.144	24a''	0.172	0.153	0.159	0.167
24a''	0.176	0.152	0.148	0.164	38a'	0.139	0.138	0.136	0.147
37a'	0.110	0.108	0.107	0.115	37a'	0.115	0.130	0.110	0.115
23a''	0.110	0.139	0.141	0.128	36a'	0.115	0.113	0.128	0.105
36a'	0.110	0.127	0.125	0.104	23a''	0.115	0.137	0.134	0.125
22a''	0.176	0.172	0.172	0.171	22a''	0.172	0.154	0.155	0.171
35a'	0.176	0.170	0.173	0.174	35a'	0.172	0.175	0.177	0.170
МО	1-винилнафталин-ЖТК				МО	2-винилнафталин-ЖТК			
	$\sigma_i^{\text{эксп}}$	σ_i^{SVWN}	σ_i^{BP86}	σ_i^{B3LYP}		$\sigma_i^{\text{эксп}}$	σ_i^{SVWN}	σ_i^{BP86}	σ_i^{B3LYP}
75a	0.120	0.126	0.124	0.130	75a	0.123	0.121	0.119	0.123
74a	0.143	0.125	0.120	0.135	74a	0.141	0.145	0.138	0.148
73a	0.103	0.108	0.102	0.110	73a	0.104	0.105	0.111	0.110
72a	0.103	0.105	0.108	0.110	72a	0.104	0.103	0.106	0.111
71a	0.103	0.108	0.111	0.112	71a	0.104	0.104	0.102	0.099
70a	0.140	0.137	0.141	0.110	70a	0.132	0.132	0.135	0.114
69a	0.145	0.140	0.141	0.138	69a	0.145	0.144	0.147	0.147
68a	0.143	0.152	0.152	0.155	68a	0.147	0.146	0.149	0.149

Рассчитанные относительные сечения ФИ $\sigma_i(K)$ 43-х валентных МО комплексов БД-ЖТК, АМС-ЖТК, ОХДМ-ЖТК, 1-ВН-ЖТК, 2-ВН-ЖТК и ЦОТ-ЖТК представлены в таблице 6.8. Из таблицы видно, что согласие между расчетными и экспериментальными данными достаточно хорошее, учитывая использованные приближения. Анализ среднеквадратичных отклонений рассчитанных сечений ФИ от экспериментальных сечений ФИ показал, что расчет воспроизводит относительные сечения ФИ с точностью не хуже 15%. для всех трех ТФП-методов.

Такое согласие между экспериментальными и расчетными данными является дополнительным аргументом в пользу правильности предлагаемой интерпретации ФЭ спектров ЖТК комплексов, а также подтверждает применимость орбиталей КШ в рамках модели Гелиуса для описания вероятностей ФИ сложных π -комплексов железа в валентной области.

6.6. Дефект Купманса. Калибровочный метод оценки вертикальных потенциалов ионизации.

Как уже отмечалось ранее дефект Купманса является удобной характеристикой качества расчетов энергий электронных состояний ионов квантово-химическими методами, в том числе и методами теории функционала плотности. В таблице 6.9 приводятся дефекты Купманса для валентных МО комплексов БД-ЖТК, АМС-ЖТК, ОХДМ-ЖТК, 1-ВН-ЖТК, 2-ВН-ЖТК и ЦОТ-ЖТК согласно расчетам методами функционала плотности SVWN/6-31G(d), BP86/6-31G(d) и B3LYP/6-31G(d). Для каждого метода ТФП рассмотрены 43 орбитальные энергии КШ и соответствующие им вертикальные ПИ.

На рисунке 6.12 демонстрируется зависимость дефекта Купманса от орбитальных энергий орбиталей КШ, полученных методами SVWN, BP86 и B3LYP для комплексов БД-ЖТК, А-МС-ЖТК, ОХДМ-ЖТК, 1-ВН-ЖТК, 2-ВН-ЖТК и ЦОТ-ЖТК. Видно, что в случае SVWN-расчетов наблюдается линейное возрастание D_K при переходе от ВЗМО к более глуболежащим орбиталам, которое описывается уравнением:

$$D_K = -0.27 \cdot \varepsilon_{KШ} - 0.15, R=0.984. \quad (46)$$

Для метода BP86 также характерна возрастающая линейная зависимость D_K от $\varepsilon_{KШ}$, которую можно представить как:

$$D_K = -0.31 \cdot \varepsilon_{KШ} + 0.49, R=0.991, \quad (47)$$

Таблица 6.9. Потенциалы ионизации (эВ), энергии КШ (эВ), вклады 3d АО Fe (%) в данную МО и дефекты Купманса D_K (эВ), для валентных МО железотрикарбонильных комплексов бутадиена, α -метистирола, ортохинодиметана, 1-винил-нафталина, 2-винилнафталина и циклооктатетраена согласно расчетам методами функционала плотности SVWN/6-31G(d), BP86/6-31G(d) и B3LYP/6-31G(d).

Бутадиен-ЖТК										
МО	ПИ*	SVWN			BP86			B3LYP		
		$\epsilon_{\text{КШ}}$	%Fe	D_K	$\epsilon_{\text{КШ}}$	%Fe	D_K	$\epsilon_{\text{КШ}}$	%Fe	D_K
31a'	8.26	-6.474	53.0	1.786	-5.785	54.7	2.475	-6.378	47.3	1.882
30a'	8.67	-6.997	65.9	1.673	-6.265	65.2	2.405	-7.090	59.0	1.58
18a''	8.93	-7.129	50.0	1.801	-6.366	52.8	2.564	-7.241	53.9	1.689
29a'	9.21	-7.284	51.3	1.926	-6.522	57.7	2.688	-7.444	77.1	1.766
17a''	10.00	-7.842	17.2	2.158	-7.201	20.1	2.799	-7.824	25.0	2.176
28a'	11.56	-8.971	7.6	2.589	-8.444	8.2	3.116	-9.311	9.4	2.249
α -метистирол-ЖТК										
МО	ПИ*	SVWN			BP86			B3LYP		
		$\epsilon_{\text{КШ}}$	%Fe	D_K	$\epsilon_{\text{КШ}}$	%Fe	D_K	$\epsilon_{\text{КШ}}$	%Fe	D_K
66a	7.30	-5.675	30.4	1.625	-5.038	33.3	2.262	-5.513	32.9	1.787
65a	7.97	-6.642	54.4	1.328	-5.932	57.5	2.038	-6.755	58.0	1.215
64a	8.22	-6.837	62.6	1.383	-6.094	60.3	2.126	-6.890	55.8	1.33
63a	8.42	-6.927	55.1	1.493	-6.168	62.6	2.252	-7.236	68.9	1.184
62a	9.20	-7.367	19.1	1.833	-6.705	22.3	2.495	-7.357	31.5	1.843
61a	9.62	-7.620	13.3	2.000	-6.928	10.6	2.692	-7.620	18.7	2.000
60a	10.46	-8.222	9.0	2.238	-7.631	8.8	2.829	-8.434	10.0	2.026

Продолжение таблицы 6.9.

Ортохинодиметан-ЖТК										
МО	ПИ*	SVWN			BP86			B3LYP		
		$\epsilon_{\text{кш}}$	%Fe	D _к	$\epsilon_{\text{кш}}$	%Fe	D _к	$\epsilon_{\text{кш}}$	%Fe	D _к
38a'	7.93	-6.406	44.8	1.524	-5.732	45.3	2.198	-6.325	37.9	1.605
24a''	8.18	-6.431	27.6	1.749	-5.846	33.0	2.334	-6.483	20.0	1.697
37a'	8.52	-6.886	68.8	1.634	-6.149	70.6	2.371	-7.079	64.4	1.441
23a''	8.80	-7.158	39.6	1.642	-6.400	39.4	2.4	-7.260	53.0	1.54
36a'	8.93	-7.180	50.4	1.75	-6.417	53.8	2.513	-7.282	74.5	1.648
22a''	10.06	-8.091	8.7	1.969	-7.436	10.2	2.624	-8.149	13.0	1.911
35a'	10.37	-8.168	10.6	2.202	-7.539	9.5	2.831	-8.267	11.0	2.103
1-винилнафталин-ЖТК										
МО	ПИ*	SVWN			BP86			B3LYP		
		$\epsilon_{\text{кш}}$	%Fe	D _к	$\epsilon_{\text{кш}}$	%Fe	D _к	$\epsilon_{\text{кш}}$	%Fe	D _к
75a	7.45	-5.807	30.7	1.643	-5.155	34.3	2.295	-5.613	31.4	1.837
74a	8.11	-6.474	32.7	1.636	-5.821	38.8	2.289	-6.446	26.2	1.664
73a	8.39	-6.855	50.9	1.535	-6.154	58.6	2.236	-6.964	52.2	1.426
72a	8.70	-6.897	54.7	1.803	-6.181	52.5	2.519	-7.025	52.4	1.675
71a	8.87	-7.045	50.4	1.825	-6.293	48.8	2.577	-7.234	50.3	1.636
70a	9.38	-7.405	19.2	1.975	-6.697	15.7	2.683	-7.399	53.1	1.981
69a	9.84	-7.727	15.8	2.113	-7.072	15.8	2.768	-7.759	22.8	2.081
68a	10.86	-8.515	3.0	2.345	-7.923	4.1	2.937	-8.767	5.3	2.093

Окончание таблицы 6.9.

2-винилнафталин-ЖТК										
МО	ПИ*	SVWN			BP86			B3LYP		
		$\epsilon_{\text{кш}}$	%Fe	$D_{\text{К}}$	$\epsilon_{\text{кш}}$	%Fe	$D_{\text{К}}$	$\epsilon_{\text{кш}}$	%Fe	$D_{\text{К}}$
75a	7.45	-5.826	34.8	1.624	-5.159	38.5	2.291	-5.637	36.5	1.813
74a	8.10	-6.506	8.7	1.594	-5.880	19.0	2.220	-6.434	9.1	1.666
73a	8.42	-6.681	52.4	1.739	-5.994	48.4	2.426	-6.782	50.7	1.638
72a	8.54	-6.871	55.0	1.669	-6.145	54.5	2.395	-6.968	48.8	1.572
71a	8.66	-7.002	53.7	1.658	-6.246	58.2	2.414	-7.263	62.7	1.397
70a	9.20	-7.380	22.8	1.820	-6.680	22.4	2.520	-7.413	45.9	1.787
69a	10.00	-7.989	9.3	2.011	-7.333	9.1	2.667	-8.050	10.4	1.950
68a	10.38	-8.216	6.9	2.164	-7.597	7.4	2.783	-8.376	8.2	2.004
Циклооктатетраен-ЖТК										
МО	ПИ*	SVWN			BP86			B3LYP		
		$\epsilon_{\text{кш}}$	%Fe	$D_{\text{К}}$	$\epsilon_{\text{кш}}$	%Fe	$D_{\text{К}}$	$\epsilon_{\text{кш}}$	%Fe	$D_{\text{К}}$
24a ^{//}	7.62	-6.193	26.6	1.427	-5.539	21.4	2.081	-5.468	15.1	2.152
38a [/]	8.00	-6.636	40.8	1.364	-5.983	42.2	2.017	-6.235	34.1	1.765
37a [/]	8.38	-6.949	48.3	1.431	-6.192	66.9	2.188	-7.115	63.5	1.265
36a [/]	8.70	-7.256	63.8	1.444	-6.276	49.7	2.424	-7.491	73.1	1.209
23a ^{//}	8.99	-7.262	41.8	1.728	-6.569	44.1	2.421	-7.509	54.0	1.481
22a ^{//}	10.44	-8.712	25.6	1.728	-7.509	24.6	2.931	-8.609	11.3	1.831
35a [/]	10.82	-8.774	5.6	2.046	-7.667	4.7	3.153	-8.628	12.9	2.192

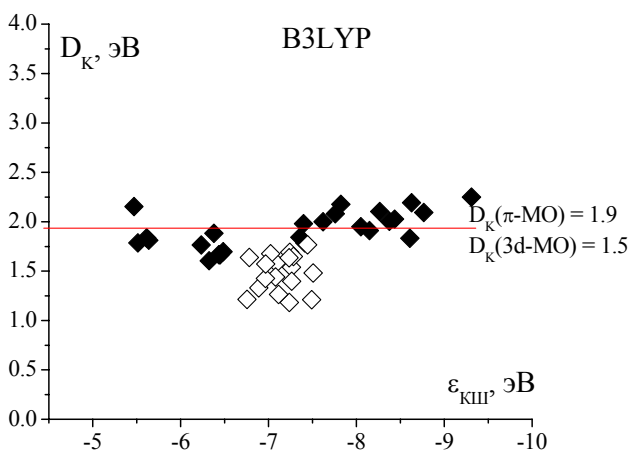
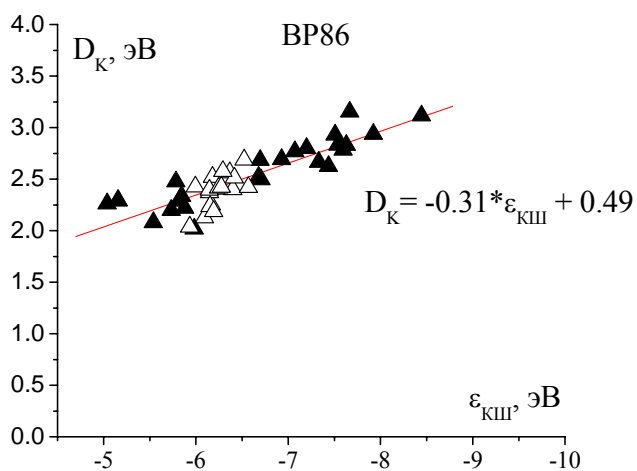
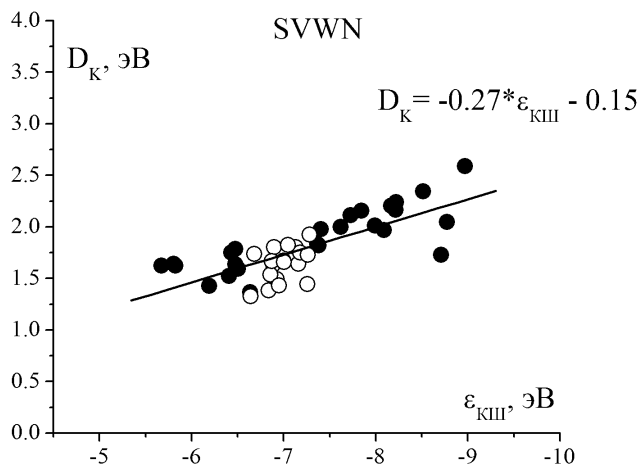


Рис.6.12. Зависимости дефекта Купманса D_K от орбитальных энергий КШ для комплексов БД-ЖТК, АМС-ЖТК, ОХДМ-ЖТК, 1-ВН-ЖТК, 2-ВН-ЖТК и ЦОТ-ЖТК согласно расчетам методами функционала плотности SVWN (● – π -МО; ○ – 3d-МО), BP86 (▲ – π -МО; Δ – 3d-МО) и B3LYP (◆ – π -МО; ◇ – 3d-МО).

В случае B3LYP-расчетов дефект Купманса не зависит от энергий КШ, но зависит от характера локализации валентных МО. В частности (см. таблицу 6.10), для МО π -типа с вкладом 3d АО Fe в π -МО в пределах 0-25% он равен 1.92 ± 0.25 эВ, для орбиталей π -типа с большим вкладом N(3dFe) в π -МО (в пределах 25-50%) он меньше и равен 1.78 ± 0.16 эВ, а для 3d-МО с N(3dFe) в пределах 50-75% характерно дальнейшее уменьшение дефекта Купманса до 1.50 ± 0.22 эВ. Таким образом, дефект Купманса для ЖТК-комплексов закономерно уменьшается с увеличением степени локализации МО на атоме Fe, как и для других рассмотренных ранее π -комплексов.

Для того, чтобы показать, что зависимость дефекта Купманса от степени локализации МО на атоме металла не зависит от типа π -комплексов железа, на рисунке 6.13-а представлена зависимость усредненных дефектов Купманса от вклада АО Fe для ЖТК-комплексов и для сопряженных ферроценов. Видно, что величины D_K для двух классов π -комплексов хорошо согласуются между собой и ложатся на прямую, которая хорошо описывается линейной функцией

$$D_K = 2.33(\pm 0.08) - 0.0155(\pm 0.0016) * N(3dFe), R=0.979. \quad (48)$$

Этот результат наводит на мысль о том, что, возможно, зависимость типа (48) является универсальной, т.е. выполняется для любых π -комплексов, как железа, так и хрома. Для того, чтобы показать это, на рисунке 6.13-б представлена зависимость усредненных дефектов Купманса от вклада АО металла для всех исследованных комплексов - железотрикарбонильных комплексов, сопряженных ферроценов, хромтрикарбонильных комплексов и бисареновых комплексов хрома. Хотя величины D_K для π -комплексов хрома лежат на 0.15 эВ выше, чем величины D_K для π -комплексов железа, но в целом они хорошо согласуются между собой, а весь массив величин D_K описывается линейной функцией:

$$D_K = 2.23(\pm 0.09) - 0.0116(\pm 0.0018) * N(3dM), R=0.897. \quad (49)$$

Этот результат свидетельствует об универсальном характере зависимости дефекта Купманса от степени локализации МО на атоме железа или хрома для расчетов π -комплексов методом B3LYP/6-31G(d).

Возвращаясь к ЖТК-комплексам, можно утверждать, что независимо от метода ТФП дефект Купманса D_K может рассматриваться как известная линейная функция от энергий КШ (уравнения (46) и (47)), или от степени локализации МО на

Таблица 6.10 Усредненные дефекты Купманса (эВ) для валентных МО железотрикарбонильных комплексов согласно расчетам методами функционала плотности B3LYP/6-31G(d) в зависимости от типа МО.

Тип МО	D_K , эВ	Диапазон вкладов АО Fe (%) в МО
π -МО	2.01 ± 0.17	0 - 25
π -МО	1.78 ± 0.16	25 - 50
3d-МО	1.50 ± 0.22	50 - 75

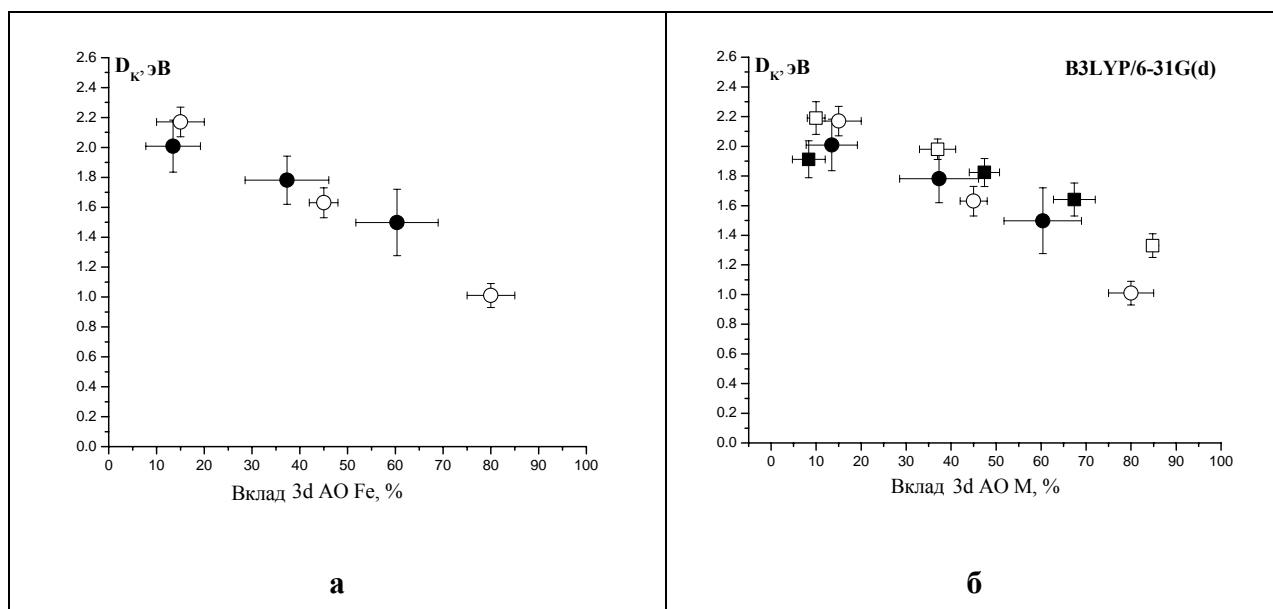


Рис.6.13. Зависимость усредненных дефектов Купманса, рассчитанных методом B3LYP/6-31G(d), от вклада 3d АО переходного металла в соответствующую МО. ● – данные для железотрикарбонильных комплексов, ○ – данные для сопряженных ферроценов, ■ – данные для хромтрикарбонильных комплексов, □ – данные для бисареновых комплексов хрома.

атоме железа (уравнение (48)). Среднеквадратичная погрешность определения D_K методами SVWN, BP86 и B3LYP практически одинакова и составляет около 10%.

Описанный в данной и предыдущих главах подход к оценке энергий электронных состояний ионов может быть обобщен и сформулирован как калибровочный метод оценки вертикальных ПИ металлоорганических π -комплексов. Процедура, лежащая в основе метода проста и состоит из квантово-химического расчета одноэлектронных энергий КШ изучаемого π -комплекса в оптимизированной геометрии любым методом теории функционала плотности (SVWN, BP86 или B3LYP), определения дефекта Купманса для каждой орбитали КШ из уравнений (46)-(48) или (49) и расчета вертикальных ПИ в соответствии с уравнением (35):

$$PI_i = -\epsilon_i + D_K,$$

в котором D_K рассматривается как известная энергетическая поправка, играющая роль калибровочной функции или калибровочной константы. Точность, с которой рассчитываются PI_i всеми 3-мя методами, определяется погрешностью определения D_K и составляет в среднем ± 0.20 эВ.

В качестве иллюстрации работоспособности калибровочного метода в таблице 6.11 представлены экспериментальные ПИ, энергии Кона-Шема и рассчитанные с помощью предложенного метода ПИ 6-ти ЖТК комплексов, не использованных при определении D_K . На рис. 6.14 приведены HeI-фотоэлектронные спектры этих соединений, взятые из работ [1.196, 1.198]. Вертикальными линиями на каждом ФЭ спектре отмечены ПИ, рассчитанные калибровочным методом. Из анализа данных таблицы 6.11 следует, что среднеквадратичное отклонение рассчитанных ПИ от экспериментальных ПИ на массиве 26-ти ПИ 6-ти ЖТК-комплексов составляет ± 0.22 эВ в случае метода SVWN, ± 0.17 эВ – для метода BP86 и ± 0.20 эВ – для метода B3LYP. Такие величины среднеквадратичных отклонений показывают, что калибровочный метод предсказывает вертикальные ПИ ЖТК-комплексов с точностью, близкой к экспериментальной и вполне достаточной для успешной интерпретации ФЭ спектров.

Фактически все три метода подходят для расчета вертикальных потенциалов ионизации, и выбор метода зависит от предпочтений исследователя, которые определяются такими факторами, например, как требование минимальных временных расчетных затрат (SVWN), распространенностью или популярностью метода (B3LYP), чуть лучшей точностью оценки ПИ (BP86).

Таблица 6.11. Экспериментальные ПИ (эВ), энергии Кона-Шема (эВ) и оцененные с помощью калибровочного метода ПИ** (эВ) железотрикарбонильных комплексов 2-метилбутадиена, пентадиена, 2,3-диметилбутадиена, циклобутадиена, циклогексадиена и циклогептадиена.

2-метилбутадиен-ЖТК								
Пик	ПИ [1.77]	МО	SVWN		BP86		B3LYP	
			$\epsilon_{\text{КШ}}$	ПИ**	$\epsilon_{\text{КШ}}$	ПИ**	$\epsilon_{\text{КШ}}$	ПИ**
1	8.11	53a	-6.409	7.98	-5.701	7.95	-6.300	7.78
		52a	-6.922	8.63	-6.191	8.6	-7.029	8.51
2	8.62	51a	-7.045	8.79	-6.285	8.72	-7.180	8.66
		50a	-7.165	8.94	-6.424	8.9	-7.364	8.85
3	9.68	49a	-7.675	9.59	-7.017	9.68	-7.650	9.57
4	11.05	48a	-8.591	10.75	-8.052	11.03	-8.909	10.83
Пентадиен-ЖТК								
Пик	ПИ [1.77]	МО	SVWN		BP86		B3LYP	
			$\epsilon_{\text{КШ}}$	ПИ**	$\epsilon_{\text{КШ}}$	ПИ**	$\epsilon_{\text{КШ}}$	ПИ**
1	8.07	53a	-6.325	7.88	-5.637	7.87	-6.214	7.70
		52a	-6.926	8.64	-6.180	8.58	-6.977	8.46
2	8.62	51a	-7.005	8.74	-6.242	8.66	-7.110	8.59
		50a	-7.125	8.89	-6.385	8.85	-7.372	8.86
3	9.62	49a	-7.609	9.50	-6.986	9.64	-7.646	9.57
4	11.30	48a	-8.871	11.11	-8.336	11.4	-9.209	11.13
2,3-диметилбутадиен-ЖТК								
Пик	ПИ [1.77]	МО	SVWN		BP86		B3LYP	
			$\epsilon_{\text{КШ}}$	ПИ**	$\epsilon_{\text{КШ}}$	ПИ**	$\epsilon_{\text{КШ}}$	ПИ**
1	7.95	35a'	-6.353	7.91	-5.645	7.88	-6.234	7.72
		34a'	-6.858	8.55	-6.127	8.51	-6.977	8.46
2	8.50	22a''	-6.955	8.67	-6.202	8.61	-7.116	8.6
		33a'	-7.043	8.79	-6.324	8.77	-7.275	8.76
3	9.47	21a''	-7.457	9.31	-6.809	9.4	-7.446	9.37
4	10.67	32a'	-8.281	10.36	-7.727	10.61	-8.573	10.5

Окончание таблицы 6.11.

Циклобутadiен-ЖТК								
Пик	ПИ [1.76]	МО	SVWN		BP86		B3LYP	
			$\epsilon_{\text{КШ}}$	ПИ**	$\epsilon_{\text{КШ}}$	ПИ**	$\epsilon_{\text{КШ}}$	ПИ**
1	8.17 _{пл}	31a'	-6.491	8.09	-5.782	8.06	-6.542	8.03
		17a''	-6.714	8.37	-5.999	8.34	-6.664	8.59
		30a'	-7.049	8.79	-6.318	8.76	-7.398	8.88
2	9.21	29a'	-7.495	9.36	-6.764	9.35	-7.585	9.07
		16a''	-7.589	9.48	-6.835	9.44	-7.688	9.17
3	12.81	28a'	-10.197	12.79	-9.693	13.18	-10.634	12.56

Циклогексадиен-ЖТК								
Пик	ПИ [1.77]	МО	SVWN		BP86		B3LYP	
			$\epsilon_{\text{КШ}}$	ПИ**	$\epsilon_{\text{КШ}}$	ПИ**	$\epsilon_{\text{КШ}}$	ПИ**
1	7.96	35a'	-6.293	7.83	-5.650	7.89	-6.230	7.71
		21a''	-6.818	8.53	-6.071	8.47	-6.915	8.40
2	8.49	34a'	-6.918	8.63	-6.177	8.58	-6.976	8.46
		33a'	-6.991	8.72	-6.253	8.68	-7.301	8.78
3	9.24	20a''	-7.183	8.96	-6.618	9.15	-7.370	9.29
4	11.01	32a'	-8.463	10.59	-7.946	10.89	-8.824	10.75

Циклогептадиен-ЖТК								
Пик	ПИ [1.77]	МО	SVWN		BP86		B3LYP	
			$\epsilon_{\text{КШ}}$	ПИ**	$\epsilon_{\text{КШ}}$	ПИ**	$\epsilon_{\text{КШ}}$	ПИ**
1	7.78 _{пл}	38a'	-6.123	7.62	-5.496	7.69	-6.108	7.59
		37a'	-6.794	8.47	-6.061	8.42	-6.904	8.34
2	8.46	22a''	-6.911	8.62	-6.162	8.56	-6.943	8.42
		36a'	-7.046	8.79	-6.299	8.74	-7.283	8.77
3	9.12	21a''	-7.226	9.02	-6.619	9.16	-7.376	9.3
4	10.86	35a'	-8.264	10.34	-7.755	10.64	-8.650	10.57

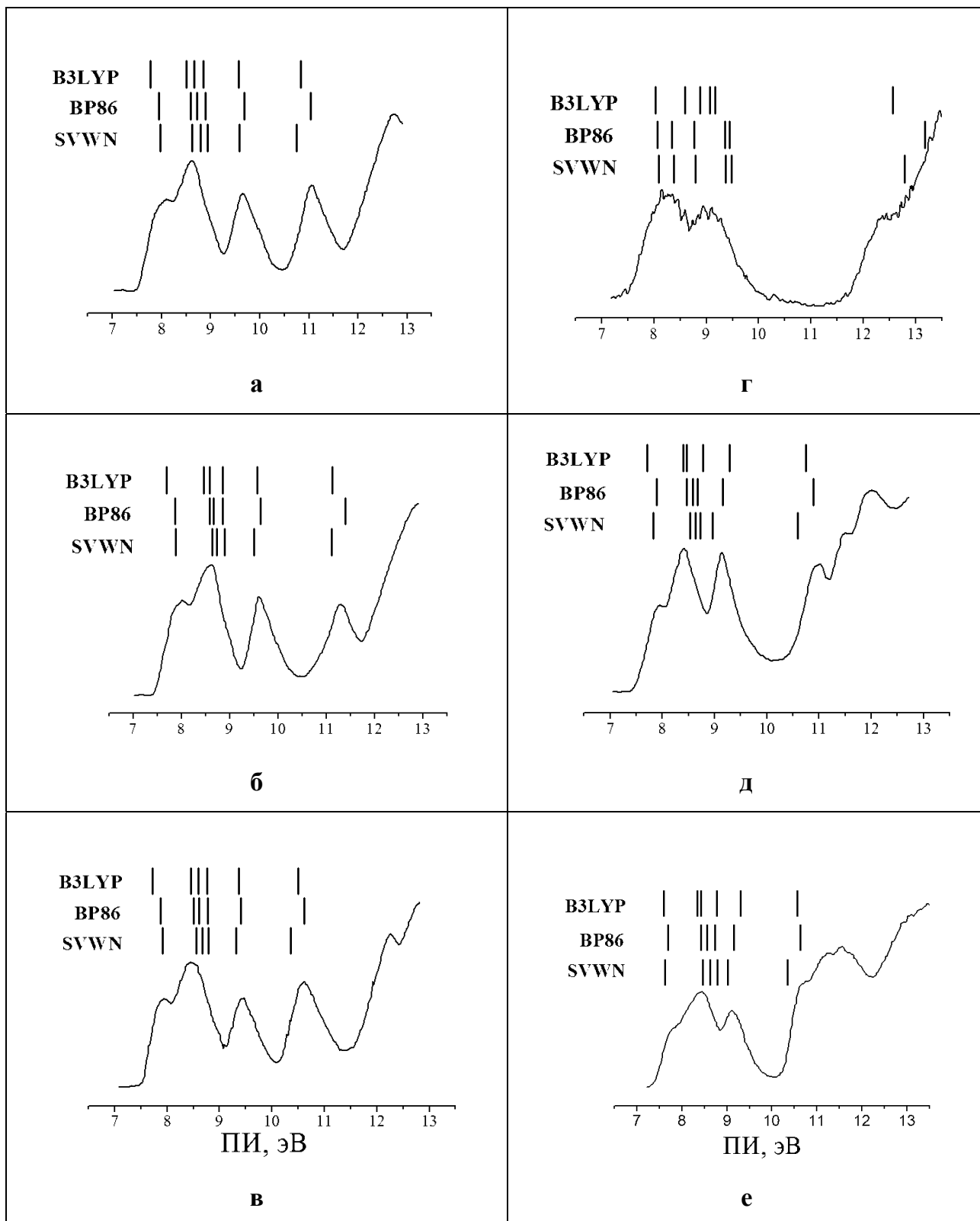


Рис.6.14. HeI фотоэлектронные спектры комплексов [1.76, 1.77] - 2-МБД-ЖТК (**а**), ПД-ЖТК (**б**), ДМБД-ЖТК (**в**), ЦБ-ЖТК (**г**), ЦГСД-ЖТК (**д**), ЦППД-ЖТК (**е**) и вертикальные ПИ, полученные с помощью калибровочного метода для расчетов на уровне SVWN, BP86 и B3LYP.

Таблица 6.12. Экспериментальные ПИ_1 и рассчитанные ПИ_1 (эВ) всех 12 железотрикарбонильных комплексов, полученные методами ΔSVWN , ΔBP86 и ΔB3LYP .

Комплексы	эксп. ПИ_1	ΔSVWN	ΔBP86	ΔB3LYP
БД-ЖТК	8.22	9.18	8.37	7.96
2-МБД-ЖТК	8.11	9.03	8.22	7.84
ПД-ЖТК	8.07	8.94	8.14	7.76
ДМБД-ЖТК	7.95	8.90	8.09	7.74
α -МС-ЖТК	7.30	7.98	7.26	6.95
ОХДМ-ЖТК	7.96	9.09	7.91	7.76
1-ВН-ЖТК	7.45	7.95	7.22	6.99
2-ВН-ЖТК	7.43	7.97	7.23	6.99
ЦБ-ЖТК	8.17	9.26	8.43	8.17
ЦГСД-ЖТК	7.98	8.87	8.12	7.76
ЦГПД-ЖТК	7.78	8.61	7.89	7.58
ЦОТ-ЖТК	7.65	8.59	7.86	7.17

Для сравнения эффективности и точности оценки вертикальных ПИ другими методами в рамках ТФП были проведены расчеты первого ПИ методом Δ ССП для изучаемых комплексов. В таблице 6.12 представлены экспериментальные первые ПИ₁ и первые потенциалы ионизации, полученные методами Δ SVWN, Δ BP86 и Δ B3LYP, для всех 12 ЖТК-комплексов. Среднеквадратичное отклонение рассчитанных ПИ₁ от экспериментальных для 12 комплексов составляет +0.88 эВ – для метода SVWN, +0.16 эВ – для метода BP86 и -0.31 эВ – для метода B3LYP.

Таким образом, метод Δ SVWN сильно завышает даже первые ПИ, метод Δ BP86 дает достаточно хорошее согласие с экспериментальными ПИ₁, а метод Δ B3LYP систематически занижает первые ПИ изучаемых комплексов. Заметим, что для расчета методом Δ ССП только первого ПИ требуется в 2-4 раза больше времени, чем для расчета нескольких ПИ калибровочным методом.

Предложенный калибровочный метод оценки ПИ позволяет получить энергии возбужденных электронных состояний молекулярного иона с точностью, близкой к экспериментальной (0.2 эВ), путем однократного расчета основного состояния молекулы. Получаемые при этом орбитальные энергии КШ являются приблизительными вертикальными потенциалами ионизации. Такой подход особенно эффективен для сложных металлоорганических комплексов, поскольку требуемые вычислительные ресурсы оказываются минимальными по сравнению с методами Δ ССП и пост-хартри-фоковскими методами расчета.

Одним из важных методологических следствий для современной квантово-химической теории молекулярных систем является установление физического смысла одноэлектронных орбитальных энергий Кона-Шема как приблизительных вертикальных потенциалов ионизации, что непосредственно указывает на прямую связь между энергиями Кона-Шема и энергиями Дайсона, а следовательно, и на прямую связь между уравнениями Кона-Шема и одночастичными уравнениями Дайсона.

Выводы.

На основании результатов, представленных в данной главе, можно сделать следующие выводы:

1. Анализ экспериментальных и расчетных данных методами теории функционала плотности SVWN, BP86 и B3LYP показал, что характерной особенностью образования химической связи в изучаемых комплексах является донорно-

акцепторное взаимодействие верхнего 2e-уровня группы $\text{Fe}(\text{CO})_3$ с разрыхляющей π^* -НСМО и высшей занятой π -МО лиганда, что приводит к появлению в комплексе π -ВЗМО с большим вкладом АО Fe. Установлено, что 3d-МО сгруппированы в узкой области энергий, что является типичным для других π -комплексов переходных металлов.

2. Показано, что квантово-химический расчет основного состояния изучаемых железотрикарбонильных π -комплексов методами теории функционала плотности SVWN/6-31G(d), BP86/6-31G(d) и B3LYP/6-31G(d) не только хорошо воспроизводит геометрию этих молекул, но и правильно описывает последовательность их возбужденных ионных состояний в широком диапазоне энергий 7-12 эВ.
3. В рамках модели Гелиуса рассчитаны относительные сечения фотоионизации валентных орбиталей изучаемых железотрикарбонильных π -комплексов. Эти значения хорошо согласуются с экспериментальными относительными сечениями фотоионизации, полученными из прямой оценки площадей полос фотоэлектронных спектров, что подтверждает правильность предложенной интерпретации ФЭ спектров.
4. Установлены функциональные зависимости дефекта Купманса от энергии Кона-Шема для трех обменно-корреляционных функционалов на массиве 26-ти экспериментальных потенциалов ионизации шести изученных методом ФЭС ЖТК-комплексов:

$$D_K = -0.27 \cdot \varepsilon_{\text{КШ}} - 0.15 \text{ эВ}, \quad (R=0.984) \text{ - для функционала SVWN};$$

$$D_K = -0.31 \cdot \varepsilon_{\text{КШ}} + 0.49 \text{ эВ}, \quad (R=0.991) \text{ - для функционала BP86};$$

$$D_K = 2.33 + 0.0155 \cdot N(3d\text{Fe}) \text{ эВ}, \quad (R=-0.979) \text{ - для функционала B3LYP},$$

где $N(3d\text{Fe})$ вклад 3d АО Fe в МО (в %).

5. Предложен и обоснован калибровочный метод определения вертикальных ПИ, который состоит из расчета одноэлектронных энергий Кона-Шема выбранным методом ТФП (SVWN, BP86 или B3LYP), оценки дефекта Купманса для каждой орбитали Кона-Шема и расчета вертикальных ПИ в соответствии с уравнением:

$$\text{ПИ}_i = -\varepsilon_i + D_K,$$

в котором D_K , играет роль калибровочной константы для каждой МО.

6. Доказана работоспособность предложенного метода. Показано что для всех трех обменно-корреляционных функционалов (SVWN, BP86 и B3LYP) калибровочный метод с точностью, близкой к экспериментальной (~ 0.2 эВ), воспроизводит 36

известных по публикациям экспериментальных потенциалов ионизации 6-ти ЖТК-комплексов с 2-метил-1,3-бутадиеном, 1,3-пентадиеном, 2,3-диметил-1,3-бутадиеном, циклобутадиеном, циклогексадиеном и циклогептадиеном.

7. Установлен физический смысл одноэлектронных орбитальных энергий Кона-Шема как приближенных вертикальных потенциалов ионизации, что непосредственно указывает на прямую связь между энергиями Кона-Шема и энергиями Дайсона, а следовательно и на прямую связь между уравнениями Кона-Шема и одночастичными уравнениями Дайсона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

Можно выделить следующие основные положения и выводы данной работы:

1. Проведена большая методическая работа по улучшению спектральных характеристик и функциональных возможностей спектрометра ЭС3201; разработана, создана и испытана модифицированная система прямого ввода пробы, которая привела к принципиальным улучшениям характеристик спектрометра ЭС3201: возможности получения ФЭ спектров термонестабильных соединений, температура пиролиза которых лишь на несколько градусов превосходит температуру сублимации; повышению максимального температурного предела нагрева до $\sim 650^\circ \text{K}$, что резко расширило круг исследуемых объектов; снижению массы исследуемого образца до нескольких миллиграмм, что привело к экономии дорогостоящих соединений; улучшению энергетического разрешения спектрометра благодаря минимизации загрязнения входных щелей вследствие конденсации паров труднолетучих соединений; удлинению до 5 лет срока эксплуатации спектрометра ЭС3201 без профилактической чистки энергоанализатора вследствие загрязнения конденсатом исследуемых паров, при средней интенсивности измерений 100 соединений в год. Методика получения фотоэлектронных спектров паров труднолетучих соединений многократно проверялась в различных условиях, в частности, при исследовании ртутьорганических соединений, нестабильных родаминовых красителей, координационных соединений никеля(II) с тетрадентантными лигандами и порфириноподобных макроциклических комплексов никеля с предельно высокими температурами сублимации. Усовершенствованная система сбора, обработки и представления фотоэлектронных данных на базе современной вычислительной техники существенно повысила уровень извлечения и анализа спектральной информации. Все в целом, увеличило отношение сигнал/шум, уменьшило дрейф энергетической шкалы, упростило ее калибровку, гарантировало надежность и достоверность получаемых спектральных данных.

2. Впервые получены и проанализированы HeI-фотоэлектронные спектры свыше 60 металлоорганических π -комплексов 4-классов, основу которых составляют изоэлектронные соединения - бисбензолхром ($\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$)Cr($\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$), бензолхромтрикарбонил ($\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$)Cr(CO)₃, ферроцен ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Fe($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) и циклобутadiен-железотрикарбонил ($\eta^4\text{-C}_4\text{H}_4$)Fe(CO)₃. На основе сравнительного анализа ФЭ спектров рассмотрены общие и специфические особенности электронного строения исследованных π -комплексов, определены вертикальные потенциалы ионизации и проведена первичная интерпретация фотоэлектронных спектров с использованием эмпирических закономерностей без привлечения неэмпирических квантово-химических расчетов.

а) Так для несимметричных цианпроизводных π -комплексов - бисбензолхрома (η^6 - $C_6H_5R_1$)Cr(η^6 - C_6H_5CN), $R_1=CN, CF_3, F, Cl, H, CH_3, OCH_3$ впервые установлены эмпирические закономерности аддитивного влияния заместителей на первые два потенциала ионизации, что позволяет надежно и с высокой точностью предсказывать первые потенциалы ионизации π -комплексов бисбензолхрома без привлечения квантово-химических расчетов. Предложена простая электростатическая модель, основанная на использовании квантово-химических расчетов методом Хартри-Фока в полуэмпирическом варианте MNDO, объясняющая экспериментально установленную аддитивность влияния заместителей на первые потенциалы ионизации π -комплексов бисбензолхрома. Представляется перспективным использование установленных закономерностей для разработки на основе π -комплексов бисбензолхрома материалов для фотокатодов ФЭУ открытого типа с регулируемой длинноволновой границей.

б) Для хромтрикарбонильных π -комплексов с монозамещенными бензолами со структурной формулой (η^6 - C_6H_5R)Cr(CO)₃, где R=H, F, Cl, Br, J, C₂H₅, C₂H₄Cl, C₂H₄Br, (CH₂)₃Br, CH₂-OH, CH=CH₂, OCH₃, NH₂ и N(CH₃)₂, с полизамещенными бензолами со структурными формулами (η^6 -1,2-(CH₃)₂-C₆H₄)Cr(CO)₃, (η^6 -1,3-(CH₃)₂-C₆H₄)Cr(CO)₃, (η^6 -1,4-(CH₃)₂-C₆H₄)-Cr(CO)₃; (η^6 -1-OCH₃, 3-Cl-C₆H₄)-Cr(CO)₃ и (η^6 -1,3,5-CH₃, 4-(CH₂)₃Br-C₆H₂)Cr(CO)₃, а также с ароматическими полициклическими лигандами со структурной формулой (η^6 -ARENE)Cr(CO)₃, где ARENE= индан, тетрагидронафталин, инден, дигидронафталин, нафталин, 1-бромнафталин, 2-бромнафталин, флуорен и 2-бромфлуорен, выявлено, что, в отличие от бисареновых комплексов хрома, энергии первых трех ионных состояний, соответствующих удалению электронов из МО, локализованных в основном на атоме хрома, в пределах экспериментальной точности равны и слабо зависят от типа заместителей в лиганде; причиной слабого влияния заместителей на энергии МО 3d-типа в бензолхромтрикарбонилах является совместное доминирующее действие эффектов ковалентного связывания и отрицательного индуктивного эффекта со стороны Cr(CO)₃-группы, приводящее к сильной (до 1.4 эВ) стабилизации π -состояний ионов лиганда. Показано также, что параметрическая модель Хюккеля, описывающая конкуренцию спин-орбитального и обменного взаимодействий, хорошо воспроизводит вертикальные потенциалы ионизации хромтрикарбонильных комплексов галогенбензолов и предсказывает значительное ослабление

взаимодействия между π -системой координированного бензола и π -АО галогенов по сравнению со свободными галогенбензолами;

в) Характерными особенностями электронной структуры π -сопряженных ферроценов со структурной формулой $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$, где R= винил-, фенил-, стирил-, метоксифенил- и бромфенил-, является сильное π - π взаимодействие между π -системой цикlopентадиенильного кольца и π -электронными подсистемами винила, фенила и стирила, идентичное π - π взаимодействию в их органических аналогах - стироле, бифениле и E-стильбене, а также, в противоположность бисареновым комплексам, слабая зависимость энергий 3d-электронных состояний, локализованных на атоме железа, от типа π -заместителей и типа заместителей в фенильном кольце; выявлена зависимость энергетического зазора между электронно-возбужденными состояниями π - и 3d-состояний молекулярных ионов от протяженности цепи π -сопряжения и введения донорных заместителей в фенильное кольцо, что приводит к принципиальной возможности управлять энергией электронно-возбужденных π -состояний молекулярных ионов в сопряженных ферроценах. Установлено, что характерной особенностью электронной структуры несопряженных ферроценов с общей структурной формулой $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COR})$, где R= винил-, фенил-, стирил-, иодстирил-, бромстирил-, хлорстирил- и фторстирил-, является подавление π - π взаимодействия между π -системой цикlopентадиенильного кольца и π -электронными подсистемами винила, фенила и стирила, вследствие блокирующего эффекта карбонильной группы; и, как следствие, независимость π -электронных подсистем ферроцена и ароматических заместителей. Обнаружены спектральные проявления взаимодействия кислорода карбонильной группы с атомом железа.

г) Для диеновых железотрикарбонильных комплексов анализ спектральных данных наиболее сложен и неоднозначен из-за сильного перекрытия полос, однако удалось показать, что МО с доминирующим вкладом 3d-АО Fe сгруппированы в узкой области энергий, что является типичным для других исследованных π -комплексов переходных металлов.

3. С целью однозначной интерпретации всей совокупности экспериментальных данных проведены массивные неэмпирические квантово-химические расчеты методом теории функционала плотности на уровне B3LYP/6-31G(d) и B3LYP/LANL2DZ основного состояния свыше 50-ти из указанных выше π -комплексов с полной оптимизацией их геометрии. Дополнительно все

железотрикарбонильные комплексы были рассчитаны методом теории функционала плотности на уровне SVWN/6-31G(d), BP86/6-31G(d) для исследования влияния обменно-корреляционного потенциала как на геометрию π -комплексов, так и на дефект Купманса. Установлено, что расчет воспроизвел имеющиеся рентгеноструктурные данные о длинах связей с точностью 1-3% независимо от использованных обменно-корреляционных функционалов.

а) Для бисареновых π -комплексов расчеты подтвердили обнаруженные эмпирические закономерности об аддитивном влиянии заместителей в бензольных кольцах на первые два вертикальных потенциала ионизации.

б) Для хромтрикарбонильных π -комплексов расчет подтвердил также рентгеноструктурные данные, свидетельствующие об изломе плоскости полициклических ароматических молекул при координации. Выявлено, что деформация плоской геометрии лиганда, приводит к разделению π -системы лиганда на две электронно изолированные π -системы, одна из которых локализована на координированном фрагменте, а другая - на некоординированном фрагменте.

в) Для сопряженных ферроценов результаты расчетов подтвердили экспериментальные данные о нарушении планарности циклопентадиенильного кольца и плоскостей лигандов. Кроме того, расчеты полностью подтвердили выводы, основанные на эмпирическом анализе спектров, о сильном π - π взаимодействии между π -системой циклопентадиенильного кольца и π -электронными подсистемами винила, фенила и стирала, слабой зависимости энергий МО 3d(Fe)-типа от характера заместителей для π -сопряженных ферроценов. Для несопряженных ферроценов расчеты свидетельствуют о существовании взаимодействия 3dz² АО Fe с 2p АО атома кислорода карбонильной группы в полном согласии с данными фотоэлектронной спектроскопии.

г) Для железотрикарбонильных π -комплексов анализ спектральных и расчетных данных показал, что характерной особенностью взаимодействия в изучаемых комплексах является донорно-акцепторное взаимодействие верхнего 2e-уровня группы Fe(CO)₃ с разрыхляющей π^* -НСМО и высшей занятой π -МО лиганда, что приводит к появлению в комплексе π -ВЗМО с большим вкладом АО Fe. Подтверждено, что молекулярные орбитали с доминирующим вкладом 3d-АО Fe сгруппированы в узкой области энергий.

4. Показано, что квантово-химические расчеты основного состояния изучаемых π -комплексов методами теории функционала плотности на уровне B3LYP/6-31G(d),

B3LYP/LANL2DZ, SVWN/6-31G(d) и BP86/6-31G(d) не только хорошо воспроизводят геометрию этих молекул, но и правильно описывают последовательность их возбужденных ионных состояний в широком диапазоне энергий 7-12 эВ. На основании детального сравнительного анализа экспериментальных и расчетных данных интерпретированы фотоэлектронные спектры исследованных π -комплексов.

5. Показана эффективность модели Гелиуса для количественного описания сечений фотоионизации валентных орбиталей π -комплексов железа. Выявлено, что рассчитанные относительные сечения фотоионизации валентных орбиталей π -комплексов железа хорошо согласуются с экспериментальными относительными сечениями фотоионизации, полученными из прямой оценки площадей полос спектров, что, с одной стороны, подтверждает правильность предложенной интерпретации фотоэлектронных спектров, а, с другой стороны, способность одноэлектронных орбиталей Кона-Шема в рамках модели Гелиуса правильно описывать вероятности ФИ переходов π -комплексов железа в валентной области.

Установлено, что вероятности фотоионизации π -комплексов хрома, как бисареновых, так и аренхромтрикарбонильных, хорошо описываются в валентной области в рамках модели Гелиуса с использованием данных квантово-химических расчетов в приближении теории функционала плотности на уровне B3LYP/6-31g(d). Впервые на основании экспериментальных фотоэлектронных данных для летучих π -комплексов хрома проведена оценка абсолютных сечений фотоионизации 3d-оболочки атома Cr для энергии фотона 21.2 эВ.

Таким образом, хорошее согласие между двумя представительными наборами данных позволяет сделать вывод о работоспособности модели Гелиуса в сочетании с расчетами методом ТФП для описания вероятностей фотоионизационных переходов в валентной области сложных металлоорганических соединений. Более того, решение обратной задачи по нахождению атомарных сечений фотоионизации для труднолетучих переходных металлов впервые дает достоверную оценку для них, если исходить из экспериментальных фотоэлектронных данных для летучих комплексов переходных металлов.

6. Для исследования возможностей неэмпирических квантово-химических расчетов для количественного описания энергетике ионных состояний π -комплексов переходных металлов на первом этапе были проведены неэмпирические квантово-химические расчеты методами Хартри-Фока и теории функционала плотности на

уровне B3LYP в базисе 6-31G(d) основных электронных состояний ряда непредельных и ароматических соединений от этилена до антрацена с полной оптимизацией их геометрии. Было установлено, что одноэлектронные энергии Кона-Шема принципиально лучше описывают энергии электронных состояний ионов ароматических молекул в диапазоне потенциалов ионизации 8-26 эВ, чем одноэлектронные энергии Хартри-Фока. Выявлено также, что для ароматических соединений величина дефекта Купманса D_K для молекулярных орбиталей Кона-Шема π -типа постоянна в диапазоне потенциалов ионизации 8-13 эВ и равна 2.41 ± 0.25 эВ. Выявленная связь между энергиями Кона-Шема и вертикальными потенциалами ионизации органических молекул свидетельствовала о том, что энергии Кона-Шема имеют вполне определенный физический смысл приближенных потенциалов ионизации. Сформулировано предположение о возможности определения вертикальных ПИ в соответствии с уравнением $PI_i = -\epsilon_i + D_K$, в котором ϵ_i – одноэлектронные энергии Кона-Шема, а D_K - дефект Купманса, играющий роль известной энергетической поправки.

7. С целью подтверждения этой гипотезы для π -комплексов переходных металлов были определены дефекты Купманса для представительного набора исследованных π -комплексов хрома и железа.

а) Для π -комплексов хрома установлено, что дефекты Купманса не зависят от энергий Кона-Шема для расчетов методами B3LYP/LANL2DZ и B3LYP/6-31G(d) и практически линейно убывают в зависимости от величины вкладов 3d АО хрома в рассматриваемую молекулярную орбиталь. Так в области небольших вкладов 3d АО хрома величины дефектов Купманса составляют 2.0 ± 0.3 эВ, постепенно уменьшаясь до 1.3 эВ при 85% вклада 3d АО хрома. Выявлены повышенные (до 2.5 эВ) значения дефектов Купманса для молекулярных орбиталей, сильно локализованных на 4p-АО Вг.

б) Аналогичные закономерности были выявлены и для π -комплексов железа. Установлено, что для расчетов методами B3LYP/6-31G(d) величины дефектов Купманса почти линейно убывают в зависимости от величины вкладов 3d АО железа в рассматриваемую молекулярную орбиталь. Так в области небольших вкладов 3d АО железа величины дефектов Купманса составляют 2.17 ± 0.15 эВ, постепенно уменьшаясь до 1.0 эВ при 80% вклада 3d АО железа. В отличие от функционала B3LYP, для обменно-корреляционных функционалов SVWN и BP86 в случае железотрикарбонильных π -комплексов были найдены линейные зависимости дефекта

Купманса только от энергии Кона-Шема на массиве 26-ти экспериментальных потенциалов ионизации.

с) Показано, что при объединении данных для всех исследованных π -комплексов хрома и железа зависимость усредненных дефектов Купманса D_K от вклада АО металла $N(3dM)$ описывается линейной функцией:

$$D_K = 2.23(\pm 0.09) - 0.0116(\pm 0.0018) * N(3dM).$$

Этот результат свидетельствует об универсальном характере зависимости дефекта Купманса от степени локализации МО на атоме металла, для расчетов π -комплексов методом B3LYP/6-31G(d).

8. Установлено, что с использованием полученных дефектов Купманса D_K для π -комплексов статистически достоверно выполняется соотношение:

$$PI = -\epsilon_{KSH} + D_K,$$

где PI - величина рассчитываемого потенциала ионизации комплекса, ϵ_{KSH} - одноэлектронная энергия Кона-Шема, D_K - дефект Купманса, т.е. постоянная для данного типа МО энергетическая поправка, которую можно рассматривать как калибровочную константу. Описанный выше метод оценки вертикальных потенциалов ионизации, получивший название калибровочного метода, воспроизводит вертикальные потенциалы ионизации комплексов с точностью, близкой к экспериментальной (~ 0.2 эВ). Доказана работоспособность предложенного метода. Тем самым, получен эффективный инструмент для оценки энергий ионных состояний сложных молекулярных систем, включающих атомы переходных металлов.

9. Установлен физический смысл одноэлектронных орбитальных энергий Кона-Шема как приблизительных вертикальных потенциалов ионизации, что непосредственно указывает на прямую связь между энергиями Кона-Шема и энергиями Дайсона, а следовательно и на прямую связь между уравнениями Кона-Шема и одночастичными уравнениями Дайсона.

ВЫВОДЫ

1. Разработана методика получения молекулярных фотоэлектронных спектров труднолетучих и термонестабильных соединений, включающая модифицированную систему прямого ввода пробы и усовершенствованные системы сбора, обработки и представления фотоэлектронных данных.
2. Впервые получены и проанализированы HeI-фотоэлектронные спектры свыше 60 металлоорганических π -комплексов 4-классов, основу которых составляют

изоэлектронные соединения - бисбензолхром ($\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$)Cr($\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$), бензолхромтрикарбонил ($\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$)Cr(CO)₃, ферроцен ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Fe($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) и циклобутadiен-железотрикарбонил ($\eta^4\text{-C}_4\text{H}_4$)Fe(CO)₃.

3. Методами теории функционала плотности в приближениях B3LYP/6-31G, B3LYP/6-31G(d) проведены квантово-химические расчеты электронной структуры всех изученных экспериментально η^6 -бисареновых π -комплексов хрома, η^6 -хромтрикарбонильных π -комплексов, η^5 -ферроценов и η^4 -железотрикарбонильных π -комплексов.

4. На основе детального анализа всей совокупности полученных экспериментальных и расчетных данных установлена последовательность и природа электронных состояний молекулярных ионов исследованных π -комплексов хрома и железа. Проведена оценка относительных теоретических и экспериментальных сечений фотоионизации валентных орбиталей.

5. Установлен эффект аддитивного влияния функциональных заместителей в бензольных кольцах на энергию основного и первого возбужденного ионного состояния бисареновых π -комплексов. Показана применимость электростатической модели, связывающей обнаруженный эффект с аддитивным влиянием на 3d-оболочки центрального атома хрома внутримолекулярных электростатических потенциалов, генерируемых зарядами на атомах замещенных бензолов.

6. Установлено существование эффекта аномально сильной (до 1.4 эВ) стабилизации π -электронных состояний ионов ароматических молекул в хромтрикарбонильных комплексах, обусловленной совместным действием отрицательного индуктивного эффекта со стороны Cr(CO)₃-группы и обменного взаимодействия. С использованием модели конкуренции спин-орбитального и обменного взаимодействий показано, что координация на Cr(CO)₃-группе приводит к значительному ослаблению n - π взаимодействия между π -системой координированного бензола и np -АО галогенов по сравнению со свободными галогенбензолами.

7. Обнаружен и доказан эффект разделения π -системы полициклических ароматических молекул в хромтрикарбонильных комплексах на две электронно изолированные и невзаимодействующие π -электронные системы координированного и некоординированного фрагментов, сопровождающийся нарушением планарности полициклических ароматических молекул при взаимодействии с Cr(CO)₃-группой.

8. Показано существование сильного π - π -взаимодействия между π -системой цикlopентадиенильного кольца ферроцена и π -электронными системами заместителей (винила, фенила и стирала). Установлено, что введение СО-группы между π -системами цикlopентадиенильного кольца и π -заместителей эффективно блокирует π - π -взаимодействие и приводит к независимости π -систем ферроцена и заместителей.

9. Доказано предположение о возможности расчета вертикальных потенциалов ионизации в соответствии с уравнением $\text{ПИ}_i = -\varepsilon_i + \mathbf{D}_K$, в котором ε_i - одноэлектронные энергии Кона-Шема, \mathbf{D}_K - дефект Купманса, играющий роль энергетической поправки. Для методов B3LYP/6-31G и B3LYP/6-31G(d) установлено, что \mathbf{D}_K не зависит от ε_i , но линейно зависит от вклада атомных 3d-орбиталей металла $N(3dM)$ в молекулярную орбиталь с энергией ε_i в соответствии с выражением $\mathbf{D}_K = 2.23(\pm 0.09) - 0.0116(\pm 0.0018) * N(3dM)$ эВ. Показана работоспособность предложенного метода, который воспроизводит вертикальные потенциалы ионизации комплексов с точностью, близкой к экспериментальной точности (~0.2 эВ).

Список цитируемой литературы

Глава 1.

- 1.1. Ф.И. Вилесов, Б.Л. Курбатов, А.Н. Теренин «Распределение электронов по энергиям при фотоионизации ароматических аминов в газовой фазе», ДАН СССР, **138**, 1329 (1961).
- 1.2. Ф.И. Вилесов, Б.Л. Курбатов, А.Н. Теренин «Распределение электронов по кинетическим энергиям при фотоионизации метилпроизводных бензола», ДАН СССР, **140**, 797 (1961).
- 1.3. Ф.И. Вилесов, А.Н. Теренин, «Фотоэлектрическая эмиссия с твердых слоев органических красителей», ДАН СССР, **133**, 1060 (1960).
- 1.4. D.W. Turner, M.L. Al-Joboury «Determination of ionization potentials by photoelectron energy measurements», J. Chem. Phys., **37**, 3007 (1962).
- 1.5. A.L. Hughes, V. Rojansky «On the Analysis of Electronic Velocities by Electrostatic Means», Phys. Rev., **34**, 284 (1929).
- 1.6. M. Arnou, D.R. Jones «Reanalysis of the Trajectories of Electrons in 127° Cylindrical Spectrometers», Rev. Sci. Instr., **43**, 72 (1972).
- 1.7. G.C. Theodoridis, F.R. Paolini «Charged Particle Transmission through Cylindrical Plate Electrostatic Analyzers», Rev. Sci. Instr. **39**, 326 (1968).
- 1.8. P.H. Citrin, R.W. Shaw, T.D. Thomas «Electron Spectroscopy», edited by D. A. Shirley, North-Holland, Amsterdam, 1972, p. 105.
- 1.9. G.A. Harrower «Measurements of electron energies by deflection in uniform electric field», Rev. Sci. Instr., **26**, 120 (1971).
- 1.10. J.J. Leventhal, G.R. North «Study of Calibration, Resolution, and Transmission of Electrostatic Velocity Selector», Rev. Sci. Instr., **42**, 9 (1955).
- 1.11. В.В. Зашквара, М.И. Корсунский, О.С. Космачев «Фокусирующие свойства электростатического зеркала с цилиндрическим полем», ЖТФ, **36**, 132 (1966).
- 1.12. D.A. Huchital, J.D. Rigden «Electron Spectroscopy», edited by D. A. Shirley, North-Holland, Amsterdam, 1972, p. 379.
- 1.13. H.Z. Sar-El «Cylindrical Capacitor as an Analyzer. II. Relativistic Part», Rev. Sci. Instr., **39**, 533 (1968).
- 1.14. S. Aksela «Analysis of the Energy Distribution in Cylindrical Electron Spectrometers», Rev. Sci. Instr., **42**, 810 (1971).

- 1.15. Y. Kobayashi, G. Miyamoto «Spherical condenser type spectrometer», J. Phys. Soc. Japan, 8, 135 (1953).
- 1.16. K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S.E. Karlson, I. Lindgren, B. Lindberg, «ESCA, Atomic, Molecular, and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy», Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsaliensis, Ser. IV, Vol. 20, Uppsala, 1967.
- 1.17. В.П. Афанасьев, С.Я. Явор «Исследование электростатического сферического анализатора с улучшенной фокусировкой», ЖТФ, 44, 339 (1976).
- 1.18. В.П. Афанасьев, С.Я. Явор «Электростатические энергоанализаторы для пучков заряженных частиц», стр. 224, Москва, Наука, 1978.
- 1.19. «Техническое описание электронного спектрометра ЭС3201», СКБ АП АН СССР, Ленинград, 1985.
- 1.20. L. Kover, K. Siegbahn «Charged particle spectrometers», Institute of Technology Uppsala University, p.237, 1996.
- 1.21. D. Roy, J.-D. Carette «Topics in Current Physics», v.4, «Electron Spectroscopy for Chemical Analysis», p.318. Springer-Verlag, Berlin, 1972.
- 1.22. Ф.И. Вилесов «Фотоионизация органических молекул», Диссертация на соискание степени доктора физико-математических наук, Ленинград, 1966.
- 1.23. J.A.R. Samson «Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy», Wiley, New York, 1967.
- 1.24. В.И. Клейменов «Фотоэлектронная спектроскопия трехатомных молекул», Диссертация на соискание степени кандидата физ.-мат. наук, Ленинград, 1973.
- 1.25. Ю.В. Чижов «Парциальные сечения фотоионизации галогенсодержащих молекул», Диссертация на соискание степени кандидата физ.-мат. наук, Ленинград, 1973.
- 1.26. V. Schmidt «Electron Spectrometry of Atoms using Synchrotron Radiation», Cambridge Monographs on Atomic, Molecular and Chemical Physics 6, edited by A. Dalgarno, P.L. Knight, F.H. Read, R.N. Zare, Cambridge University Press, 1997.
- 1.27. «Model PS-18 Operator's Manual», Perkin-Elmer Ltd., Beaconsfield, Buckinghamshire, England, 1981.
- 1.28. Б.В. Бардин, В.А. Белов, Н.В. Мамро, И.Р. Николаев, Ю.В. Чижов «Автоматизированная система управления и регистрации многофункционального электронного спектрометра и прикладное программное обеспечение для обработки

сложных электронных спектров», Приборы и Техника Эксперимента, №2, 68, (1999).

- 1.29. Н. Hertz «Über einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung», Annalen der Physik and Chemie, 31, 5 (1887).
- 1.30. А. Einstein «Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt», Собр. научных трудов, т. 3, с. 92, Москва, 1966.
- 1.31. D.W. Turner, C. Baker, A.D. Baker, C.R. Brundle «Molecular Photoelectron Spectroscopy», Wiley-Interscience, New York, 1970.
- 1.32. D.W. Turner «Photoelectron Spectroscopy of Molecules» in «Physical Methods in Advanced Inorganic Chemistry», H.A.O. Hill and P. Day (Eds.), p. 328, Wiley, New York, 1968.
- 1.33. Ф.И. Вилесов, В.И. Клейменов, Ю.В. Чижов «Фотоэлектронная спектроскопия», сб. Успехи фотоники, изд. ЛГУ, вып.2, стр.3, 1971.
- 1.34. К. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P.F. Heden, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L.O. Werme, R. Manne, Y. Baer «ESCA Applied to Free Molecules», North Holland, Amsterdam, 1971.
- 1.35. J.H.D. Eland «Photoelectron Spectroscopy: An Introduction to Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy in the Gas Phase», Halsted, New York, 1974.
- 1.36. «Electron Spectroscopy: Progress in Research and Applications», edited by R. Caudano, J. Verbist, Elsevier, Amsterdam, 1974.
- 1.37. Ф.И. Вилесов, В.И. Клейменов, Ю.В. Чижов «Фотоэлектронная спектроскопия свободных молекул», в сб. «Физика вакуумного УФ-излучения», стр. 91, Киев, Наукова Думка, 1974.
- 1.38. А. Бейкер, Д. Беттерридж «Фотоэлектронная спектроскопия», Москва, Мир, 1975.
- 1.39. J.W. Rabalais «Principles of UV photoelectron spectroscopy», Wiley, N.Y., 1977.
- 1.40. «Electron spectroscopy: Theory, techniques and applications», edited by C.R. Brundle, A.D. Baker, vol. 2, Acad. Press, New York, 1978.
- 1.41. Т.А. Карлсон «Фотоэлектронная и оже-спектроскопия», Ленинград, Машиностроение, 1981.
- 1.42. В.И. Нефедов, В.И. Вовна «Электронная структура химических соединений», Москва, Наука, 1987.
- 1.43. В.И. Нефедов, В.И. Вовна «Электронная структура органических и элементо-органических соединений», Москва, Наука, 1989.

- 1.44. В.Ф. Травень «Электронная структура и свойства органических соединений», Москва, Химия, 1989.
- 1.45. В.И. Вовна «Электронная структура органических соединений», Москва, Наука, 1991.
- 1.46. K. Wittel, H. Bock «Photoelectron spectra of organic halogen compounds» in «The Chemistry of Functional Groups», Suppl. D, edited by S. Patai, Z. Rappoport, Wiley, 1991.
- 1.47. D.L. Lichtenberger, H.-J. Fan, N.E. Gruhn «Ligand-mediated metal-metal interactions and localized versus delocalized mixed-valence cation states of biferrocene and bis(fulvalenediyl) diiron characterized in the gas phase by valence photoelectron spectroscopy», *J. Organomet. Chem.*, 666, 75 (2003).
- 1.48. И.И. Собельман «Введение в теорию атомных спектров», Москва, Наука, 1977.
- 1.49. U. Gelius «Electron Spectroscopy», edited by D.A. Shirley, Amsterdam, North-Holland, 1972.
- 1.50. Л.И. Шифф «Квантовая механика», Изд.2-е Москва, Иностранная литература, 1959.
- 1.51. G.V. Marr «Photoionization Processes in Gases», Acad. Press, N.Y., 1967.
- 1.52. . У. Фано, Дж. Купер «Спектральные распределения сил осцилляторов в атомах», Москва, Наука, 1972.
- 1.53. P.W. Langhoff in: «Resonances in Electron–Molecule Scattering, van der Waals Complexes and Reactive Chemical Dynamics», vol. 263, edited by D.G. Truhlar, American Chemical Society, Washington, DC, 1984.
- 1.54. J.L. Dehmer, A.C. Parr, S.H. Southworth in: Handbook of Synchrotron Radiation, vol. 2, p. 241, edited by G.W. Marr, North-Holland, Amsterdam, 1987.
- 1.55. H. Bachau, E. Cormier, P. Decleva, J.E. Hansen, F. Martin «Applications of *B*-splines in atomic and molecular physics», *Rep. Prog. Phys.*, 64, 1815 (2001).
- 1.56. J.J. Yeh, I. Lindau «Atomic Subshell Photoionization Cross Sections and Asymmetry Parameters: $1 < Z < 103$ », *At. Data Nucl. Data Tables*, 32, 1 (1985).
- 1.57. D.A. Verner, D.G. Yakovlev, I.M. Band, M.B. Trzhaskovskaya «Atomic Data for Astrophysics. I. Analytic Fits for Photoionization Cross Sections of Atoms and Ions», *Atomic Data Nucl. Data Tables*, 55, 233 (1993).
- 1.58. D.A. Verner, G.J. Ferland, K.T. Korista, D.G. Yakovlev «Atomic Data for Astrophysics. II. New Analytic Fits for Photoionization Cross Sections of Atoms and Ions», *Astrophys. J.*, 465, 487 (1996)

- 1.59. M.J. Seaton «Calculations of photoionization cross sections of atoms and ions by R-matrix method», *Rev. Mex. Astron. Astrofis.*, 23, 19 (1992).
- 1.60. E. Schrödinger «Die Quantelung als ein Eigenwertproblem», *Annalen der Physik (Leipzig)*, 79, 361 (1926).
- 1.61. L.H. Thomas «The calculation of atomic fields», *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 23, 542 (1927).
- 1.62. E. Fermi «A statistical method for determining some properties of the atom», *Rend. Accad. Nazl. Lincei*, 6, 602 (1927).
- 1.63. E. Fermi «Eine statistische Methode für Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihrer Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elementa», *Zeits. f. Physik*, 48, 73 (1928).
- 1.64. П. Гомбаш «Проблема многих частиц в квантовой механике (теория и методы решения)», Москва, Иностран. литература, 1952.
- 1.65. E. Fermi, E. «A statistical method in the atom theory» *Amaldi Mem. Acc. Italia*, 6, 117 (1934).
- 1.66. P.A.M. Dirac «Exchange phenomena in the Thomas atom», *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 26, 376 (1930).
- 1.67. H. Jensen «Über die Gültigkeit des Virialsatzes in der Thomas-Fermischen Theorie», *Zeits. f. Phys.*, 81, 611 (1933).
- 1.68. P. Gombas «Die Statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendung», Springer-Verlag, Berlin, 1949.
- 1.69. E. Fermi «Zur Quantelung des idealen einatomigen Gases», *Zeits. f. Phys.*, 36, 902 (1926).
- 1.70. P.A.M. Dirac «Theory of quantum mechanics», *Proc. Roy. Soc. (London)*, A112, 661 (1926).
- 1.71. W. Kohn, P. Hohenberg «Inhomogeneous electron gas», *Phys. Rev. B*, 136, 864 (1964).
- 1.72. В. Кон «Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности (нобелевская лекция)», *Успехи физических наук*, 172, №3, 336 (2002).
- 1.73. T. Kato «On the eigenfunctions of many-particle systems in quantum mechanics», *Commun. Pure Appl. Math.*, 10, 151 (1957).
- 1.74. W. Kohn, L.J. Sham «Self-consistent equations including exchange and correlation effects», *Phys. Rev. A*, 140, 1133 (1965).

- 1.75. J.P. Perdew, R.G. Parr, M. Levy, J.L. Balduz «Density-functional theory for fractional particle number: Derivative discontinuities of the energy», *Phys. Rev. Lett.*, 49, 1691 (1982).
- 1.76. M. Levy, J.P. Perdew, V. Sahni «Exact differential equation for the density and ionization energy of a many-particle system», *Phys. Rev. A*, 30, 2745 (1984).
- 1.77. J.P. Perdew, M. Levy «Comment on "Significance of the highest occupied Kohn-Sham eigenvalue"» *Phys. Rev. B*, 56, 16021 (1997).
- 1.78. K. Capelle «A bird's-eye view of density functional theory», Preprint [<http://arxiv.org/abs/cond-mat/0211443>].
- 1.79. E.N. Economou, «Green's Functions in Quantum Physics», Springer, New-York, 1979.
- 1.80. O.V. Gritsenko, B. Braïda, E.J. Baerends «Physical interpretation and evaluation of the Kohn-Sham and Dyson components of the ε - I relations between the Kohn-Sham orbital energies and the ionization potentials» *J.Chem. Phys.*, 119, 1937 (2003).
- 1.81. D.P. Chong, O.V. Gritsenko, E.J. Baerends «Interpretation of the Kohn-Sham orbital energies as approximate vertical ionization potentials» *J.Chem.Phys.*, 116, 1760 (2002).
- 1.82. S. Hamel, P. Duffy, M.E. Casida, D.R. Salahub «Kohn-Sham orbitals and orbital energies: fictitious constructs but good approximations all the same» *J. Electron. Spectr. Relat. Phenom.*, 123, 345 (2002).
- 1.83. В.А. Фок «Начала квантовой механики», Москва, Наука, 1976.
- 1.84. M.E. Casida «Generalization of the optimized effective potential model to include electron correlation: a variational derivation of the Sham-Schluter equation for the exact exchange-correlation potential», *Phys. Rev. A*, 51, 2005 (1995).
- 1.85. M.E. Casida «Correlated optimized effective potential treatment of the derivative discontinuity and of the highest occupied Kohn-Sham eigenvalue: A Janak-type theorem for the optimized effective potential method», *Phys.Rev.B*, 59, 4694 (1999).
- 1.86. P. Duffy, D.P. Chong, M.E. Casida, D.R. Salagub «Assessment of Kohn-Sham density-functional orbitals as approximate Dyson orbitals for the calculation of electron-momentum-spectroscopy scattering cross sections», *Phys. Rev. A*, 50, 4707 (1994).
- 1.87. E.H. Lieb «Density Functional Methods in Physics», edited by R.M.Dreizler and J. da Providencia, Plenum, New York, 1985.
- 1.88. W. Kohn «Highlights of Condensed-matter Theory», Amsterdam: North-Holland, 1985.

- 1.89. R.G. Parr, W. Yang «Density-Functional Theory of Atoms and Molecules», Oxford University Press, New York, 1989.
- 1.90. E.K.U. Gross, E. Runge, O. Heinonen «Many Particle Theory», Adam Hilger, 1992.
- 1.91. P. Fulde «Electron Correlations in Molecules and Solids», Springer, Berlin, 1993.
- 1.92. H. Eschrig «The Fundamentals of Density Functional Theory», B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart- Leipzig, 1996.
- 1.93. E.J. Baerends, O.V. Gritsenko «A quantum chemical view of density functional theory», *J. Phys. Chem. A*, 101 (30), 5383 (1997).
- 1.94. W. Koch, M.C. Holthausen «A Chemist's Guide to Density Functional Theory», Wiley-VCH Verlag GmbH, New York, 2001
- 1.95. T. Ziegler «Density functional theory as a practical tool in studies of organometallic energetics and kinetics», *Canadian J. Chem.*, 73, 743 (1995).
- 1.96. J.C. Slater «Quantum theory of molecular and solids», Vol.4: «The self-consistent field for molecular and solids», McGraw-Hill, New York, 1974.
- 1.97. E.P. Wigner «Effects of electron interaction on the energy levels of electrons in metals», *Trans. Faraday Soc.*, 34, 678 (1938).
- 1.98. W.J. Carr, R.A. Colwell-Hersfall, A.E. Fein «Anharmonic Contribution to the Energy of a Dilute Electron Gas—Interpolation for the Correlation Energy», *Phys.Rev.*, 124, 747 (1961).
- 1.99. M. Gell-Mann, K.A. Brueckner «Correlation Energy of an Electron Gas at High Density», *Phys.Rev.*, 106, 364 (1957).
- 1.100. R.G. Gordon, Y.S. Kim «Theory for the Forces between Closed-Shell Atoms and Molecules», *J.Chem.Phys.*, 56, 3122 (1972).
- 1.101. D.M. Ceperly «Ground state of the fermion one-component plasma: A Monte Carlo study in two and three dimensions», *Phys. Rev. B*, 18, 3126 (1978).
- 1.102. S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair «Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis», *Canadian J. Phys.*, 58, 1200 (1980).
- 1.103. J.P. Perdew, A. Zunger «Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems», *Phys. Rev. B*, 23, 5048 (1981).
- 1.104. J.P. Perdew, Y. Wang. «Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy», *Phys. Rev. B*, 45, 13244 (1992).
- 1.105. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof «Generalized gradient approximation made simple», *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3865 (1996).

- 1.106. A.D. Becke «Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior», *Phys. Rev. A*, 38, 3098 (1988).
- 1.107. C. Lee, W. Yang, R.G. Parr «Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density», *Phys. Rev. B*, 37, 785 (1988).
- 1.108. C. Filippi, C.J. Umrigar, M.Taut «Comparison of exact and approximate density functionals for an exactly soluble model», *J. Chem. Phys.*, 100, 1290 (1994).
- 1.109. P. Ziesche, S. Kurth, J.P. Perdew «Density Functionals from LDA to GGA», *Comp. Mat. Sci.*, 11, 122 (1998).
- 1.110. D.C. Patton, M.R. Pederson «Application of the generalized-gradient approximation to rare-gas dimers», *Phys. Rev. A*, 56, 2495 (1997).
- 1.111. A.D. Becke «Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange», *J. Chem. Phys.*, 98, 5648 (1993).
- 1.112. J.P. Perdew «Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas», *Phys.Rev.B*, 33, 8822 (1986).
- 1.113. J.P. Perdew in «Electronic Structure of Solids», edited by P. Ziesche and H. Eschrig, *Academie Verlag, Berlin*, 1991.
- 1.114. J.P. Perdew, K. Burke, Y. Wang «Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system», *Phys. Rev. B*, 54, 16533 (1996).
- 1.115. A.D. Becke «Density-functional thermochemistry. V. Systematic optimization of exchange-correlation functionals», *J. Chem. Phys.*, 107, 8554 (1997).
- 1.116. D.J. Tozer, N.C. Handy «The development of new exchange-correlation functionals», *J. Chem. Phys.*, 108, 2545 (1998).
- 1.117. T. Van Voorhis, G.E. Scuseria «A novel form for the exchange-correlation energy functional», *J. Chem. Phys.*, 109, 400 (1998).
- 1.118. J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha «Accurate density functional with correct formal properties: a step beyond the generalized gradient approximation», *Phys. Rev. Lett.*, 82, 2544 (1999).
- 1.119. A.D. Becke «Density-functional thermochemistry. IV. A new dynamical correlation functional and implications for exact-exchange mixing», *J. Chem. Phys.*, 104, 1040 (1996).
- 1.120. T. Koopmans «Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den einzelnen Electronen eines Atoms», *Physica (Amsterdam)*, 1, 104, (1934).

- 1.121. M.C. Böhm «On the importance of orbital relaxation and correlation in the photoelectron spectra of transition metal complexes», J. Phys. B: At. Mol. Phys., 17, 3103 (1984).
- 1.122. P.S. Bagus «Self-consistent-field wave functions for hole states of some Ne-like and Ar-like ions», Phys. Rev., 139, 619 (1965).
- 1.123. J.A. Connor, L.M.R. Derrick, M.B. Hall, I.H. Hillier, M.F. Guest, B.R. Higginson, D.R. Lloyd «The electronic structure of transition metal complexes containing organic ligands 1. Low and high energy photoelectron spectra and ab initio SCF MO calculations of iron tricarbonyl butadiene», Mol. Physics, 28, 1193 (1974).
- 1.124. M.B. Hall, I.H. Hillier, J.A. Connor, M.F. Guest, D.R. Lloyd «The electronic structure of transition metal complexes containing organic ligands III. Low energy photoelectron spectra ab initio SCF MO calculations of iron tricarbonyl cyclobutadiene», Mol. Phys., 30, 839 (1975).
- 1.125. M.C. Bohm «Electronic reorganization in the photoelectron spectra of transition metal compounds», J. Chem. Phys., 78, 7044 (1983).
- 1.126. M.C. Bohm «The electronic structure of transition metal tricarbonyl derivatives in the ground state and the cationic hole-states. A semiempirical INDO MO investigation based on the green's function formalism», J. Mol. Struct., THEOCHEM, 92, 73 (1983).
- 1.127. M.C. Bohm «Electronic structure of closed shell metallocenes in the ground state and in the cationic hole-state», Z. Naturforsch., 37a, 1193 (1982).
- 1.128. M.C. Böhm, R. Gleiter «The electronic structure and the He(I) photoelectron spectrum of tricarbonylcyclooctatetraene-iron», Z. Naturforsch., 35, 1028 (1980).
- 1.129. J.F. Janak «Proof that $[dE/dn_i] = \epsilon$ in density-functional theory», Phys. Rev. B, 18, 7165 (1978).
- 1.130. A.J. Arduengo, H. Bocks, H. Chen, M. Denk, D.A. Dixon, J.C. Green, W.A. Herrmann, N.L. Jones, M. Wagner, M.J. West «Photoelectron spectroscopy of a carbene: silylene, germylene series», J. Am. Chem. Soc., 116, 6641 (1994).
- 1.131. P. Rademacher, A.L. Marzinzik, K. Kowski, M.E. Weiss «Photoelectron spectra, electronic structures, and conformational properties of (*E*)-stilbene, styrylthiophenes, and (thienylethenyl)-pyridines», Eur. J. Org. Chem., 1, 121 (2001).
- 1.132. U. Mölder, R. Pikver, I.I. Koppel, P. Burk, I.A. Koppel «Photoelectron spectra molecules: vinyl, allyl, and phenyl ethers and sulphides», J. Mol. Struct. (Theochem), 579, 205 (2002).

- 1.133. A.R. Williams, R.A. de Groot, C.B. Sommers «Generalization of Slater's transition state concept», *J. Chem. Phys.*, 63, 628 (1975).
- 1.134. O. Plashkevych, H. Agren, L. Karlsson, L.G.M. Pettersson «Calculation of valence electron binding energies using Kohn-Sham theory and transition potentials», *J. Elec. Spectr. Relat. Phenom.*, 106, 51 (2000).
- 1.135. D.P. Chong «Accurate calculation of core-electron binding energies by the density-functional method», *Chem. Phys. Lett.*, 232, 486 (1995).
- 1.136. D.P. Chong «Density-functional calculation of core-electron binding energies of C, N, O, and F», *J. Chem. Phys.*, 103, 1842 (1995).
- 1.137. D.P. Chong «Accurate density functional calculation of core-electron binding energies of C₁ to C₄ hydrocarbons», *Chin. J. Physics*, 38, 57 (2000).
- 1.138. L. Triguero, O. Plashkevich, L.G.M. Petterson, H. Agren «Separate state vs. transition state Konh-Sham calculations of X-ray photoelectron binding energies and chemical shifts», *J. Elec. Spectr. Relat. Phenom.*, 104, 195 (1999).
- 1.139. J.C. Slater «Statistical exchange-correlation in the self-consistent field», *Advances in Quantum Chemistry*, 6, 1 (1972).
- 1.140. J.C. Slater, K.H. Johnsson «Self-consistent-field X-alpha cluster method for polyatomic molecules and solids», *Phys. Rev. B*, 5, 844 (1972).
- 1.141. N.M. Kasic, R.F. Fenske «X_α SW study of bonding, photoelectron spectra and photoionization transition states of (cyclobutadiene)iron tricarbonyl», *Chem. Phys. Lett.*, 90, 306 (1982).
- 1.142. C.G. Zhan, J.A. Nichols, D.A. Dixon «Ionization potential, electron affinity, electronegativity, hardness and electron excitation energy: molecular properties from density funtional theory orbital energies», *J. Phys. Chem. A*, 107, 4184 (2003).
- 1.143. T. Grabo, E.K.U. Gross «Density-functional theory using an optimized exchange-correlation potential», *Chem. Phys. Lett.*, 240, 141 (1995).
- 1.144. J. Chen, J.B. Krieger, Y. Li, G.J. Iafrate «Kohn-Sham calculations with self-interaction-corrected local-spin-density exchange-correlation energy functional for atomic systems», *Phys. Rev. A*, 54, 3939 (1996).
- 1.145. J.C. Rienstra-Kiracofe, G.S. Tschumper, H.F. Schaefer, S. Nandi, G.B. Ellison «Atomic and molecular electron affinities: photoelectron experiments and theoretical computations», *Chem. Rev.*, 102, 231 (2002).
- 1.146. S. Evans, J.C. Green, S.E. Jackson «He(I) photoelectron spectra of some π-arene complexes», *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 68, 249 (1972).

- 1.147. M.P. Guest, I.N. Hiller, B.R. Higginson, D.R. Lloyd «The electronic structure of transition metal complexes containing organic ligands. II. Low energy photoelectron spectra and *ab initio* SCF MO calculations of dibenzene chromium and benzene chromiumtricarbonyl», *Mol. Phys.*, 29, 113 (1975).
- 1.148. D.E. Cabelli, A.H. Cowley, J.J. Lagowski «The bonding in some bis(arene)chromium compounds as indicated by UV PE spectroscopy», *Inorg. Chim. Acta*, 57, 195 (1982).
- 1.149. Е.М. Шусторович, М.Е. Дяткина «Расчеты основного состояния бисбензолхрома, катиона кобальтициния и хромоцена методом МО ССП», *ЖСХ*, 2, 40 (1961).
- 1.150. M.C. Bohm «Electronic reorganization in the photoelectron spectra of transition metal compounds», *J. Chem. Phys.*, 78, 7044 (1983).
- 1.151. J. Weber, E.P. Kundig, A. Goursot, E. Penigault «The electronic structures of bis(η^6 -benzen)- and bis(η^6 -naphthalene)chromium(0)», *Can. J. Chem.*, 63, 1734 (1985).
- 1.152. J.H. Osborne, W.C. Trogler, P.D. Morand, C.G. Francis «Electronic structures of bis(benzen)-chromium and C_{2v} isomers of bis(naphthalene)chromium», *Organometallics*, 6, 94 (1987).
- 1.153. J.G. Brennan, G. Cooper, J.C. Green, N. Kaltsoyannis, M.A. MacDonald, M.P. Payne, C.M. Redfern, K.H. Sze «Electron localization in the bis-arene complexes $[(\eta^6-C_6H_6)_2Cr]$ and $[(\eta^6-C_6H_5Me)_2Mo]$: an investigation by photoelectron spectroscopy with variable photon energy», *Chem. Phys.*, 164, 271 (1992).
- 1.154. M. Stener, G. Fronzoni, S. Furlan, P. Decleva «Photoionization of $(\eta^6-C_6H_6)_2Cr$ with the explicit continuum B-spline density-functional method», *J. Chem. Phys.*, 114, 1 (2001).
- 1.155. R.S. Armstrong, M.J. Aroney, C.M. Barnes, K. W. Nugent «Infrared and Raman spectra of $(\eta^6-C_6H_{6-n}X_n)Cr(CO)_3$ complexes where $X = Me$ ($n = 0-6$) or OMe ($n = 0-2$). A study of metal—ligand interactions», *J. Mol. Struct.*, 323, 15 (1994).
- 1.156. G.C. Allen, I.S. Butler, C. Kirby «Characterization of ferrocene and (6-benzene)tricarbonylchromium complexes by X-ray photoelectron spectroscopy», *Inorg. Chim. Acta*, **134**, 289 (1987).
- 1.157. C.M. Barnes, B.J. Kennedy «An X-ray photoelectron spectroscopic study of arene chromium tricarbonyl complexes at 170 K», *J. Mol. Struct.*, **344**, 233 (1995).
- 1.158. J. Opitz, D. Bruch, G. von Bonau «Nanosecond laser excitation of benzene-chromium-tricarbonyl and dibenzene-chromium at 351, 248 and 193 nm. Wavelength-dependent

- competition between ionization and dissociation», *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proces.*, **125**, 215 (1993).
- 1.159. Y. Oprunenko, I. Gloriozov, K. Lyssenko, S. Malyugina, D. Mityuk, V. Mstislavsky, H. Gunther, G. von Firks, M. Ebener «Chromium tricarbonyl complexes with biphenylene as 6 ligand: synthesis, structure, dynamic behaviour in solid state and thermal 6,6-haptotropic rearrangements. Experimental (NMR) and theoretical (DFT) studies», *J. Organomet. Chem.*, **656**, 27 (2002).
- 1.160. O.I. Trifonova, E.A. Ochertyanova, N.G. Akhmedov, V.A. Roznyatovsky, D.N. Laikov, N.A. Ustynyuk, Yu.A. Ustynyuk «Ricochet inter-ring haptotropic rearrangement of σ -methyl-(η^5 -indenyl) chromium tricarbonyls. Experimental kinetic and theoretical DFT study», *Inorg. Chim. Acta*, **280**, 328 (1998).
- 1.161. Yu.F. Oprunenko, N.G. Akhmedov, D.N. Laikov, S.G. Malyugina, V.I. Mstislavsky, V.A. Roznyatovsky, Yu.A. Ustynyuk, N.A. Ustynyuk «Regioselective synthesis of π -complexes of substituted polycyclic aromatic compounds. Experimental (NMR) and theoretical (DFT) studies of η^6, η^6 -haptotropic rearrangements in naphthalenechromiumtricarbonyl complexes», *J. Organomet. Chem.*, **583**, 136 (1999).
- 1.162. K.K. Baldrige, M. Nambu, J.S. Siegel «Structural Effects of Group VI Metal Tricarbonyl Binding to Benzenoid Rings: Interruption of Conjugation or Enhanced Aromaticity», *Helv. Chim. Acta*, **86**, 1587 (2003).
- 1.163. J.A. Connor, J.A. Martinho-Simoes, H.A. Skinner, M.T. Zafarani-Moattar «Thermochemistry of bis-arene- and arenetricarbonyl-chromium compounds containing hexamethylbenzene, 1,3,5-trimethylbenzene and naphthalene», *J. Organomet. Chem.*, **179**, 331 (1979).
- 1.164. C. Guimon, G. Pfister-Guillouzo, E. Rose «Applications de la spectroscopie photoelectronique aux proprietes moleculaires X. Influence de la conformation des arenes chrome tricarbonyle *ortho* disubstitues sur leur structure electronique et leur reactivite nucleophile: etude par spectroscopie photoelectronique uv (He(I), He(II)) et calculs eht», *J. Organomet. Chem.*, **224**, 125 (1982).
- 1.165. Y. Niwa, D.R. Lloyd, H. Kobayashi «Ultraviolet photoelectron spectra of arene chromium tricarbonyls», *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.*, **66**, 55 (1993).
- 1.166. I. Ono, S. Mita, S. Kondo, N. Mori «Ab initio calculations of the charge densities in tricarbonyl(boat p-xylene)chromium complexes», *J. Organomet. Chem.*, **367**, 81 (1989).
- 1.167. B. Floris, G. Illuminati, P.E. Jones, G. Ortaggi «The electron-donor properties of ferrocene», *Coord. Chem. Rev.*, **8**, 39 (1972).

- 1.168. M.M. Rohmer, A. Veillard «A discussion of the bonding in ferrocene from an ab initio LCAO MO SCF calculation», *Chem. Phys.*, **11**, 349 (1975).
- 1.169. R.C. Kerber «Mononuclear Iron Compounds with η^1 - η^6 Hydrocarbon Ligands», in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, **7**, edited by D.F. Schriver, M.I. Bruce, Pergamon Press Inc., Oxford, 2000.
- 1.170. B. Bildstein «Cationic and neutral cumulene sp-carbon chains with ferrocenyl termini», *Coord. Chem. Rev.*, **206**, 369 (2000).
- 1.171. H. Nishihara «Redox chemistry and functionalities of conjugated ferrocene systems», *Adv. Inorg. Chem.*, **53**, 41 (2002).
- 1.172. Y. Yamaguchi, W. Ding, C.T. Sanderson, M.L. Borden, M.J. Morgan, C. Kutal «Electronic structure, spectroscopy, and photochemistry of group 8 metallocenes», *Coord. Chem. Rev.*, Available online 30 March 2006.
- 1.173. Е.М.Шусторович, М.Е. Дяткина «Электронная структура молекулы ферроцена», *ЖСХ*, **2**, 49 (1961).
- 1.174. S. Evans, M.L.H. Green, B. Jewitt, A.F. Orchard, C.F. Pygall «Electronic structure of metal complexes containing π -cyclopentadienyl and related ligands», *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **68**, 1847 (1972).
- 1.175. J.W. Rabalais, L.O. Werme, T. Bergmark, L.Karlsson, M.Hussain, K. Siegbahn «Electron Spectroscopy of Open-Shell Systems: Spectra of $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, and $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ », *J. Chem. Phys.*, **57**, 1185 (1972).
- 1.176. S. Evans, M.L.H. Green, B. Jewitt, G.H. King, A.F. Orchard «Electronic structures of metal complexes containing the π -cyclopentadienyl and related ligands Part 2. He I photoelectron spectra of the open-shell metallocenes», *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **70**, 356 (1974).
- 1.177. C. Cauletti, J.C. Green, M.R. Kelly, P. Powell, J. Van Tilborg «Photoelectron spectra of metallocenes», *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **19**, 327 (1980).
- 1.178. R. Gleiter, M.C. Bohm, R.D. Ernst «The He(I) photoelectron spectrum of bis(pentadienyl)-iron: A comparison with the ferrocene spectrum», *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **33**, 269 (1984).
- 1.179. D. L. Lichtenberger, H.-J. Fan, N.E. Gruhn «Ligand-mediated metal-metal interactions and localized versus delocalized mixed-valence cation states of biferrocene and bis(μ -fulvalenediyl)diiron characterized in the gas phase by valence photoelectron spectroscopy», *J. Organomet. Chem.*, **666**, 75 (2003).

- 1.180. T. Vondrák «Electronic structure of ferrocene derivatives studied by He(I) photoelectron spectroscopy and CNDO/2 method», *J. Organomet. Chem.*, **306**, 89 (1986).
- 1.181. T. Matsumura-Inoue, K. Kuroda, Y. Umezawa, Y. Achiba «Comparative study on He(I) photoelectron spectroscopy and voltammetry of ferrocene derivatives», *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **2**, 857 (1989).
- 1.182. V.I. Khvostenko, N.L. Asfandiarov «Electron structure of ferrocene derivatives», *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **63**, 419 (1993).
- 1.183. J.C. Green, P. Decleva «Photoionization cross sections: a guide to electronic structure», *Coord. Chem. Rev.*, **249**, 209 (2005).
- 1.184. M. Venuti, M. Stener, P. Decleva «Valence photoionization of C₆H₆ by the B-spline one-centre expansion density functional method», *Chem. Phys.*, **234**, 95 (1998).
- 1.185. M.-M. Coutière, J. Demuynck, A. Veillard «Ionization potentials of ferrocene and Koopmans' theorem, An ab initio LCAO-MO-SCF calculation», *Theor. Chim. Acta*, **27**, 281 (1972).
- 1.186. E.J. Baerends, P. Ros «Level ordering in ferrocene. A comparison between the hartree-fock-slater and hartree-fock models», *Chem. Phys. Lett.*, **23**, 391 (1973).
- 1.187. N. Rösch, K.H. Johnson «An SCF X α scattered-wave calculation for ferrocene», *Chem. Phys. Lett.*, **24**, 179 (1974).
- 1.188. P.S. Bagus, U.I. Walgren, J. Almlof «A theoretical study of the electronic structure of ferrocene and ferricinium: Application to Mössbauer isomer shifts, ionization potentials, and conformation», *J. Chem. Phys.*, **64**, 2324 (1976).
- 1.189. A. Haaland «An ab initio SCF calculation for ferrocene», *Acc. Chem. Res.* **11**, 415 (1979).
- 1.190. M. Ohno, W. von Niessen, J. Schüle «Many-body calculation of the valence photoemission spectrum of ferrocene», *Chem. Phys.*, **158**, 1 (1991).
- 1.191. O. Plashkevych, H. Ågren, L. Karlsson, L.G.M. Pettersson «Calculations of valence electron binding energies using Kohn–Sham theory and transition potentials», *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.*, **106**, 51 (2000).
- 1.192. K. Ishimura, M. Hada, H. Nakatsuji «Ionized and excited states of ferrocene: Symmetry adapted cluster–configuration–interaction study», *J. Chem. Phys.*, **117**, 6533 (2002).
- 1.193. R. Pettit, L. Watts, J.D. Fitzpatrick «Cyclobutadiene-iron tricarbonyl. A new aromatic system», *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3254 (1965).

- 1.194. M.J.S. Dewar, S.D. Worley «Photoelectron spectra of molecules. I. Ionization potentials of some organic molecules and their interpretation», *J. Chem. Phys.*, **50**, 654 (1969).
- 1.195. J.C. Green, P. Powell, J. Van Tilborg «He(I) photoelectron spectra of tricarbonyl-iron and -ruthenium complexes of cyclic dienes, and of tricarbonylcycloheptatriene- and tricarbonyl-cyclooctatetraene-iron», *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, **8**, 1974 (1976).
- 1.196. J.A. Ulman, E.L. Andersen, T.P. Fehlner «Characterization of ferraboranes by ultraviolet photoelectron spectroscopy», *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 456 (1978).
- 1.197. S.D. Worley, T.R. Webb, D.H. Gibson, T.-S. Ong «The photoelectron spectra of some iron tricarbonyl complexes of 4π -electron donor ligands», *J. Electr. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **18**, 189 (1980).
- 1.198. R. Gleiter, I. Hyla-Kryspin, P. Binger, M. Regitz «Electronic structure of 2,4-di-tert-butyl- η^4 -1,3-diphosphacyclobutadiene complexes with $\text{Fe}(\text{CO})_3$ and $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}$. PES and molecular orbital calculations», *Organometallics*, **11**, 177 (1992).
- 1.199. B.E. Bursten, R.F. Fenske «Molecular orbital studies on cyclobutadienemetal complexes: the concept of metalloaromaticity», *Inorg. Chem.*, **18**, 1760 (1979).
- 1.200. I.H. Hillier, V.R. Saunders «Ab initio molecular orbital calculations of transition-metal complexes», *Mol. Phys.*, **22**, 1025 (1971).
- 1.201. F.A. Cotton, G. Wilkinson «Advanced Inorganic Chemistry», 3rd ed., Wiley, London, 1972.
- 1.202. K. Tatsumi, T. Fueno «Modified INDO calculations of the electronic structure of transition metal carbonyl compounds», *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **49**, 929 (1976).

Глава 2.

- 2.1. М.Е. Акопян, С.А. Ермолаев, Н.В. Бодриков, Н.В. Филиппова, Ю.В. Чижов «Квантово-химическое рассмотрение и ФЭ спектры галогенфенилтиазидов. Характер внутримолекулярных электронных взаимодействий», Доклады АН СССР, 230, 95 (1976).
- 2.2. Акад. А.Н. Несмеянов, В.Н. Байдин, М.М. Тимошенко, Ю.С. Некрасов, И.И. Крицкая, Ю.В. Чижов « σ - π –сопряжение в аллилрутутных системах: данные фотоэлектронных спектров», Доклады АН СССР, 251, 1172 (1980).
- 2.3. Акад. А.Н. Несмеянов, В.Н. Байдин, М.М. Тимошенко, Ю.С. Некрасов, И.И. Крицкая, Ю.В. Чижов «HeI-фотоэлектронное исследование функционально замещенных производных камфена», Доклады АН СССР, 256, 121 (1981).

- 2.4. М.М. Тимошенко, И.В. Коркошко, В.И. Клейменов, В.В. Рыльков, Н.Е. Петраченко, М.Е. Акопян, Ю.В. Чижов «Потенциалы ионизации родаминовых красителей», Доклады АН СССР, 260, 138 (1981).
- 2.5. В.Н. Байдин, И.И. Крицкая, М.М. Тимошенко, Ю.А. Устынюк, Ю.В. Чижов «Фотоэлектронные спектры и строение органических производных ртути», Успехи фотоники, Ленинград, сборник ЛГУ №8, 8, 1983.
- 2.6. Н.Е. Петраченко, М.Е. Акопян, В.И. Клейменов, М.В. Клейменов, И.В. Коркошко, М.М. Тимошенко, Ю.В. Чижов «Фотоэлектронный спектрометр для исследования труднолетучих соединений», Вестник ЛГУ, №22, вып.4, стр. 1983.
- 2.7. И.П. Яковлев, Г.А. Миронова, М.М. Тимошенко, Б.А. Ивин, Ю.В. Чижов «Исследование азинов и азолов.LXV. Изучение взаимодействия 2-арил-4-окси-6-оксо-1,3-тиазинов с реактивом Вильсмайера методами квантовой химии и фотоэлектронной спектроскопии», Ж. органической химии, 23, 1556 (1987).
- 2.8. В.Н. Байдин, М.М. Тимошенко, Ю.В. Чижов «Оптимизация режимов работы рентгеновского спектрометра ЭС 2402», Методическое пособие, Ленинград, изд-во ЛГУ, 1990.
- 2.9. Н.В. Гербелэу, К.И. Индричан, С.П. Палий, В.Б. Арион, М.М. Тимошенко, Ю.В. Чижов «Масс-спектрометрия и фотоэлектронная спектроскопия координационных соединений никеля(II) с тетрадентатными лигандами», Ж. органической химии, 31, 77 (1990).
- 2.10. A. Rosa, D. Riccardi, F. Lelj, Y.V. Chizhov «Porphyrin-like macrocyclic complexes: a spectroscopic and theoretical study of dibenzo[b,i][1,4,8,11]tetraaza[14]annulen-nickel(II)», Chem. Phys., 161, 127 (1992).
- 2.11. Б.В. Бардин, В.А. Белов, Н.В. Мамро, И.Р. Николаев, Ю.В., Чижов «Автоматизированная система управления и регистрации многофункционального электронного спектрометра и прикладное программное обеспечение для обработки сложных электронных спектров», Приборы и Техника Эксперимента, №2, 68 (1999).
- 2.12. Б.В. Бардин, В.Д. Белов, Л.В. Новиков, Ю.В. Чижов «Использование оптимального фильтра Винера для деконволюции электронных спектров», Научное приборостроение, 9, 53 (1999).
- 2.13. В.Д. Белов, Н.В. Мамро, М.И. Явор, Ю.В. Чижов «Энергоанализатор для фотоэлектронной спектроскопии на источниках синхротронного излучения», Научное приборостроение, 10, 41 (2000).

- 2.14. J.W. Rabalais, T.P. Debies, J.L. Berkosky, J.T.J. Huang, F.O. Ellison J. «Calculated photoionization cross sections and relative experimental photoionization intensities for a selection of small molecules», *Chem. Phys.*, 61, 516 (1974).
- 2.15. A.R. Samson, R.B. Cairns «Photoelectron Spectroscopy of the Rare Gases», *Phys. Rev.*, 173, 80 (1968).
- 2.16. D.W. Turner, D.P. May, Franck—Condon Factors in Ionization: Experimental Measurement Using Molecular Photoelectron Spectroscopy *J. Chem. Phys.*, 45, 471 (1966).
- 2.17. D.C. Frost, C.A. McDowell, D.A. Vroom Photoelectron Spectra of the Halogens and the Hydrogen Halides *Proc. Roy. Soc.*, 296, 566 (1967).
- 2.18. F.J. Comes, H.G. Saelzer, Energy dependence of the excitation probabilities for the $2P_{3/2}$ and $2P_{1/2}$ states of the Ar, Kr, and Xe rare gas ions *Z. Naturforsch.*, A, 19, 1230 (1964).
- 2.19. E.M. Purcell «The Focusing of Charged Particles by a Spherical Condenser», *Phys. Rev.*, 54, 818 (1938).
- 2.20. «Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской спектроскопии», Москва, Мир, стр. 29, 1987.
- 2.21. Б.И. Королев «Основы вакуумной техники» Москва, Энергия, 1978.
- 2.22. P.K. Grosh «Introduction to Photoelectron Spectroscopy», Wiley, New York, 1983.
- 2.23. S.T. Manson, D. Dill «The photoionization of atoms, Cross-Sections and Photoelectron Angular Distributions», vol.2. Academic Press, New York, 1978, p.157.
- 2.24. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, J.T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen,

M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople. Gaussian 03, Revision B.05, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

- 2.25. U. Gelius, K. Siegbahn «ESCA studies of molecular core and valence levels in the gas phase», *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 54, 257 (1972).
- 2.26. S.I. Gorelsky, A.B.P. Lever «Electronic structure and spectra of ruthenium diimine complexes by density functional theory and INDO/S. Comparison of the two methods», *J. Organometal.Chem.*, 635, 187 (2001).
- 2.27. P. Ros, G.C.A. Schuit «Molecular Orbital Calculations on Copper Chloride Complexes», *Theor. Chim. Acta*, 4, 1 (1966).

Глава 3.

- 3.1. В.Н. Байдин, М.М. Тимошенко, И.В. Щирина-Эйнгорн, И.И. Крицкая, Ю.В. Чижов «Потенциалы ионизации элементоорганических соединений и электронные эффекты заместителей», Тезисы докладов 3 всесоюзной конференции по металлоорганической химии, Ч.1, стр. 93, Уфа, 1985.
- 3.2. М.М. Timoshenko, L.P. Yur'eva, N.N. Zaitseva, I.A. Uraletz, D.N. Kravtsov, N.L. Asfandiarov, Y.V. Chizhov «Electronic structure of bis-arene-chromium complexes», *J. Organomet. Chem.*, **361**, 79 (1989).
- 3.3. L.P. Yur'eva, S.M. Peregudova, D.N. Kravtsov, A.Y. Vasiliev, Y.S. Nekrasov, N.L. Asfandiarov, M.M. Timoshenko, Y.V. Chizhov «The study of redox reactions of bisarenechromium complexes by rotating disk electrode technique. IV. Electrochemical oxidation and ionization potentials of bisarenechromium complexes», *J. Organomet. Chem.*, **336**, 371 (1987).
- 3.4. N.E. Ovchinnikova, O.A. Loza, I.V. Shakleina, V.D. Belov, Yu.V. Chizhov «Theoretical and experimental studies of transition-metal π -complexes: ab initio and PM3tm calculations and photoelectron spectroscopy», *Europhysics Conference, 6-th Granada Seminar on Computational Physics*, p.45, Granada, Spain, 2000.
- 3.5. O.A. Loza, I.V. Shakleina, Y.V. Chizhov «On the problem of the physical interpretation of the Kohn-Sham orbital energies», *Book of Abstracts of NATO Advanced Study Institute on Metal-Ligand interactions in molecular-, nano-, micro- and macro-systems*, p.33, Cetraro, Italy, 2002.
- 3.6. F.A. Cotton, W.A. Dollase, J.S. Wood «The Crystal Structure and Molecular Structure of Dibenzenechromium» *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1543 (1963).

- 3.7. F. Jellinek «The crystal structure of dibenzene chromium at room temperature», *J. Organomet. Chem.*, **1**, 43 (1963).
- 3.8. V.N. Khrustalev, A.Y. Vasil'kov, M.Y. Antipin «Substituent effects in bis(arene)chromium compounds containing a CN group in the aromatic ring», *Acta Cryst.*, **B61**, 304 (2005).
- 3.9. S. Evans, J.C. Green, S.E. Jackson «He(I) photoelectron spectra of some transition-metal sandwich complexes» *J. Chem. Soc. Dalton trans.*, **3**, 304 (1973).
- 3.10. M. Klessinger «Ionisationspotentiale substituierter Benzole», *Angew. Chem.*, **84**, 544 (1972).
- 3.11. В.А. Коптюг, Н.Ф. Салахутдинов «Зависимость электронных эффектов заместителей в π -системах от характера π -молекулярных орбиталей. XI. Описание влияния на вертикальные потенциалы ионизации ароматических соединений ряда заместителей, центральный атом которых не принадлежит ко II периоду системы элементов», *Журн. орган. химии*, **23**, 1386 (1987).
- 3.12. A.M. James, M.P. Lord, in «Macmillan's Chemical and Physical Data», Macmillan, London, UK, 1992.
- 3.13. O.V. Gritsenko, E.J. Baerends «The analog of Koopmans' theorem in spin-density functional theory», *J. Chem. Phys.*, **117**, 9154 (2002).

Глава 4.

- 4.1. М.М. Тимошенко, Г.С. Медынский, В.Н. Байдин, М.Е. Акопян, Н.И. Васюкова, Ю.С. Некрасов, Ю.В. Чижов «Электронная структура производных бензолхромтрикарбонила: нарушение сопряжения между π -ароматической системой и заместителем координированного лиганда», *Известия АН СССР, сер. хим.*, №6, 1425 (1985).
- 4.2. М.М. Timoshenko, I.I. Kritskaya, G.P. Zolnikova, Yu.V. Chizov «HeI-photoelectron spectroscopy of some (η^4 -Arene)Fe(CO)₃ and (η^6 -Arene)Cr(CO)₃ π -complexes», *Proc. of the 5-th Seminar on Electron Spectroscopy of Soc. Countries, Dresden, GDR, 1984*, p.147.
- 4.3. М.М. Тимошенко, В.И. Клейменов, Ю.В. Чижов «Электронное строение η^2 -, η^3 -, η^4 -, η^6 - π -комплексов карбониллов переходных металлов по данным фотоэлектронной спектроскопии», *Тезисы докладов 3-ей Всесоюзной конференции по металлоорганической химии*, Ч.11, стр.73, Уфа, 1985.

- 4.4. M.M. Timoshenko, M.E. Akopyan, N.I. Vasyukova, Yu. S. Nekrasov, Yu.V. Chizov «Photoelectron spectroscopy study of chromium-tricarbonyl complexes of benzene derivatives. Interruption of conjugation between π -system and the substituents», Abstracts, XII International Conference on Organometallic Chemistry, p.435, Vienna, Austria, 1985.
- 4.5. В.Н. Байдин, М.М. Тимошенко, О.И. Трифонова, Н.А. Устынюк, Ю.А. Устынюк, Ю.В. Чижов «He1-фотоэлектронные спектры хром-трикарбонильных комплексов некоторых полициклических углеводородов», Тезисы докладов IV Всесоюзной конференции по металлоорганической химии, Ч.111, стр.119, Казань, 1988.
- 4.6. M.M. Timoshenko, V.N. Baidin, Yu.V. Chizov «Photoelectron spectroscopy of some tricarbonyl chromium complexes», Abstracts of VIII FECHEM Conference on Organometallic Chemistry, Veszprem, p.174, Hungary, 1989.
- 4.7. H.E. Ovtchinnikova, O.A. Loza, I.V. Shakleina, V.D. Belov, Yu.V. Chizhov «Theoretical and experimental studies of transition-metal π -complexes: Ab initio and PM3(tm) calculations and photoelectron spectroscopy» «MODELING COMPLEX SYSTEMS: Sixth Granada Lectures on Computational Physics», AIP Conference Proceedings, vol. 574, p. 288, 2001.
- 4.8. H.E. Ovtchinnikova, Yu.V. Chizhov «Ab initio calculations and UV molecular photoelectron spectra of benzene-, indene- and naphthalene tricarbonylchromium», XIVth FECHEM Conference on Organometallic Chemistry: Book of Abstracts, p. 128, 2001, Gdansk, Poland.
- 4.9. H.E. Ovtchinnikova, V.D. Belov, Yu.V. Chizhov «UV molecular photoelectron spectra and ab initio calculations of (η^6 -halobenzene) tricarbonylchromium complexes», Proceedings of the "XX International Conference on Organometallic Chemistry", Corfu, Greece, 2002. p.337.
- 4.10. И.В. Крауклис, Ю.В. Чижов «Орбитальные энергии Кона-Шема и потенциалы ионизации железо- и хром-трикарбонильных π -комплексов», Тезисы докладов 8-й Всероссийской школы-конференции по квантовой и вычислительной химии им. В.А.Фока, стр. 916, Новгород, 2004.
- 4.11. N.-S. Chiu, L. Schafer, R. Seip «On internal rotation in gaseous benzenechromium tricarbonyl», J. Organomet. Chem., 101, 331 (1975).
- 4.12. M.F. Bailey, L.F. Dahn «Three-Dimensional Crystal Structure of Benzenechromium Tricarbonyl with Further Comments on the Dibenzenechromium Structure», Inorg. Chem., 4, 1314 (1965).

- 4.13. B. Rees, P. Coppens «Electronic structure of benzene chromium tricarbonyl by X-ray and neutron diffraction at 78 K», *Acta Crystallogr.*, B 29, 2515 (1973).
- 4.14. S.G. Kukolich, S.M. Sickafoose, L.D. Flores, S.M. Breckenridge «Measurements of the microwave spectrum and structural parameters for benzene chromium tricarbonyl», *J. Chem. Phys.*, 100, 6125 (1994).
- 4.15. V. Kunz, W. Nowacki «Die Kristall- und Molekelstruktur des Naphtalin-chromtricarbonyl $C_{10}H_8Cr(CO)_3$ », *Helv. Chim. Acta*, 50, 1052 (1967).
- 4.16. Е.М. Шусторович, М.Е. Дяткина, «МО ССП расчеты основного состояния бензолхромтрикарбонила», *ДАН, серия хим.*, 128, 1234 (1960).
- 4.17. A.W. Potts, H.J. Lempka, D.G. Streets, W.C. Price «High resolution ultraviolet photoelectron spectra of methyl halides», *Philos. Trans. R. Soc. London*, A268, 59 (1970).
- 4.18. F. Brogli, E. Heilbronner «The Competition between Spin Orbit Coupling and Conjugation in Alkyl Halides and its Repercussion on their Photoelectron Spectra», *Helv. Chim. Acta*, 54 1423 (1971).
- 4.19. R.G. Dromey, J.B. Peel «Photoelectron spectroscopic correlation of the molecular orbitals of the alkanes and alkyl iodides», *J. Mol. Struct.*, 23, 53 (1974).
- 4.20. A.D. Baker, D. Betteridge, N.R. Kemp, R.E. Kirby «Application of photoelectron spectrometry to pesticide analysis. II. Photoelectron spectra of hydroxy-, and haloalkanes and halohydrins», *Anal. Chem.*, 43, 375 (1971).
- 4.21. R.A.A. Boschi, D.R. Salahub «The High Resolution Photoelectron Spectra of Some Iodoalkanes, Iodocycloalkanes, Iodoalkenes, and Fluoroiodohydrocarbons», *Can. J. Chem.*, 52, 1217 (1974).
- 4.22. K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, H. Matsumoto, S. Nagakura «Photoelectron Spectra and Orbital Structures of Higher Alkyl Chlorides, Bromides, and Iodides», *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 46, 373 (1973).
- 4.23. C.N.R. Rao, P.K. Basu, M.S. Hegde «Systematic organic UV photoelectron spectroscopy», *Appl. Spectrosc. Rev.*, 15, 3 (1979).

Глава 5.

- 5.1. М.М. Timoshenko, V.N. Baidin, S. Toma, Yu.V. Chizov «UV photoelectron spectroscopy study of monosubstituted ferrocenes», *Abstracts of IX FEChem Conference on Organometallic Chemistry*, p.144, Heidelberg, Germany, 1991.

- 5.2. O.A. Loza, V.D. Belov, Yu.V. Chizhov «Conformational analysis of vinyl- and phenylferrocenes by photoelectron spectroscopy and ab initio calculations», XIVth FEICHEM Conference on Organometallic Chemistry: Book of abstracts, p. 122, Gdansk, Poland, 2001.
- 5.3. O.A. Loza, I.V. Shakleina, Yu.V. Chizov «On the problem of the physical interpretation of the Kohn-Sham orbital energies», Тезисы докладов 5-й Всероссийской школы-конференции по квантовой и вычислительной химии им. В.А. Фока, p.58, Новгород, 2002.
- 5.4. O.A. Loza, I.V. Shakleina, Yu.V. Chizhov «The diferrocenyl cumulene molecular wires: Density Functional Theory study», Proceedings of the International Symposium "Nano-Giga Challenges in Microelectronics Research", p. 97, Moscow, 2002.
- 5.5. B. Bildstein, O.A. Loza, Yu.V. Chizov «DFT study of mixed-valence compounds: α - ω -diferrocenyl cumulene molecular wires», Тезисы докладов 6-й Всероссийской школы-конференции по квантовой и вычислительной химии им. В.А. Фока, p.825, Новгород, 2003.
- 5.6. B. Bildstein, O. Loza, Yu.V. Chizhov «Alpha,omega-Diferrocenyl cumulene molecular wires studied by density functional theory», *Organometallics*, **23**, 1825 (2004).
- 5.7. A.G. Nagy, S. Toma «Electron density distribution in ferrocene analogues of stilbene. Interaction of substituents and molecular groups in ferrocene derivatives», *J. Organomet. Chem.*, **282**, 267 (1985).
- 5.8. S. Toma', A. Gaplovsky, I. Pavlik «Electronic Spectra of Ferrocenyl Chalcones: On the Substituent Dependence of the k_{max} of the d-d Transition», *Monatshefte fur Chemie*, **116**, 479, (1985).
- 5.9. H.-J. Fan, M.D. Carducci, C. Grittini, A. Mendoza, D.L. Lichtenberger «The crystal structure of phenylferrocene» *Acta Cryst.*, **C55**, IUC9900154 (1999).
- 5.10. *Comprehensive Organometallic Chemistry II: Volume 7: Iron, Ruthenium and Osmium Volume* edited by D.F. Schriver, M.I. Bruce, Pergamon Press Inc., Oxford, U.K., 2000.
- 5.11. A. Almenningen, A.O. Hartmann, H.M. Seip «The gas phase structure of styrene and diphenyl», *Acta Chem.Scand.*, **22**, 1013 (1968).
- 5.12. R. Subramanian, C. Karunatilaka, R. O. Schock, B. J. Drouin, P. A. Cassak, S. G. Kukolich «Determination of structural parameters for ferrocenecarboxaldehyde using Fourier transform microwave spectroscopy», *J. Chem. Phys.*, **123**, 54317 (2005).

- 5.13. J.M. Dyke, B.W.J. Gravenor, R.A. Levis, A. Morris «Gas-phase high-temperature photoelectron spectroscopy: an investigation of the transition metals iron, cobalt and nickel» *J. Phys. B. At. Mol. Phys.*, **15**, 4523 (1982).
- 5.14. Л.А. Грибов, М.М. Райхштат, В.В. Жогина «Электронная структура бериллоцена и химическая связь в сандвичевых комплексах», *Координационная химия*, **14**, вып.10 1368 (1988).
- 5.15. J.W. Rabalais, R.J. Colton «Electronic interaction between the phenyl group and its unsaturated substituents», *J. Electr. Spectr. Rel. Phenom.*, **1**, 83 (1972).
- 5.16. R. Gleiter, W. Schafer, M. Eckert-Maksić «Photoelectron spectroscopy of monosubstituted biphenyls», *Chem. Ber.*, **114**, 2309 (1981).
- 5.17. E. Haselbach, U. Klemm, R. Geschwind «Non-Koopmans' States in Stilbene Cations and a Remarkable Example to the «SDT-Equation»: Indeno [2,1-*a*]indene», *Helv. Chim. Acta*, **65**, 2464 (1982).
- 5.18. T. Kobayashi, H. Arai, K. Sakuragi, C. Tokumaru, A. Utsunomiya «A New Method for Conformational Analysis by Photoelectron Spectroscopy with Application to Alkyl-substituted Styrenes», *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **54**, N.6, 1658 (1981).
- 5.19. T. Kobayashi, H. Suzuki, K. Ogawa «Conformational Analysis of Stilbenes by Photoelectron Spectroscopy», *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **55**, 1734 (1982).
- 5.20. M. Klessinger, P. Rademacher «Konformationsanalyse durch Photoelektronen-Spektroskopie», *Angew. Chem.*, **91**, 885 (1979).
- 5.21. J.P. Maier, D.W. Turner «Steric inhibition of resonance studied by molecular photoelectron spectroscopy. Part I. Biphenyls», *Faraday Discuss.*, **54**, 149 (1972).
- 5.22. J.J. Dynes, F.L. Baudais, R.K. Boyd «Inter-ring dihedral angles in polychlorinated biphenyls from photoelectron spectroscopy», *Can. J. Chem.*, **63**, 1292 (1985).
- 5.23. W. von Niessen, L. Asbrink, G. Bieri «30.4 nm He (II) photoelectron spectra of organic molecules Part VI. Halogeno-compounds (C, H, X; X = Cl, Br, I)», *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.*, **26**, 173 (1982).
- 5.24. A.W. Potts, M.L. Lyus, E.P.F. Lee, G.H. Fattahallah «High resolution ultraviolet photoelectron spectra of C₆H₅X and *p*-C₆H₄X₂ where X = Cl, Br or I», *J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt. II*, **76**, 556 (1980).

Глава 6.

- 6.1. М.М. Timoshenko, V.I. Kleimenov, I.I. Kritskaya, G.P. Zolnikova, Yu.V. Chizov «The UV photoelectron spectroscopy study of the fragment coordination of aromatic

- ligands: irontricarbonyl π -complexes», Abstracts of European Workshop on UV Molecular Photoelectron Spectroscopy, p.110, Rimini, Italy, 1983.
- 6.2. М.М. Тимошенко, Ю.В. Чижов «Исследование методом УФ фотоэлектронной спектроскопии фрагментной координации о-хинодиметана и циклооктатетраена с переходными металлами», Тезисы докладов 6-й Европейской конференции по металлоорганической химии, стр.174, Рига, 1985.
- 6.3. М.М. Тимошенко, В.И. Клейменов, Ю.А. Борисов, Г.П. Зольникова, Д.Н. Кравцов, И.И. Крицкая, Ю.В. Чижов «Исследование методом фотоэлектронной спектроскопии механизма фрагментной координации ароматических молекул с переходными металлами: железотрикарбонильные комплексы», Ж. структурной химии, 27, 69 (1986).
- 6.4. I.I. Shakleina, Yu.V. Chizov «Ab initio calculations and UV molecular photoelectron spectra of α -methylstyrene-, orthoquinodimethane- and cyclooctatetraene-tricarbonyliron», XIVth FEChem Conference on Organometallic Chemistry: Book of Abstracts, p. 121, Gdansk, Poland, 2001.
- 6.5. И.В. Крауклис, Ю.В. Чижов «Фотоэлектронная спектроскопия молекулярных систем и квантово-химические расчеты в рамках теории функционала плотности: пи-комплексы железа L-Fe(CO)₃», Оптика и спектроскопия, 96, 55 (2004).
- 6.6. И.В. Крауклис, Ю.В. Чижов «Фотоэлектронная спектроскопия и расчеты методом функционала плотности железотрикарбонильных комплексов винилнафталинов», Оптика и спектроскопия, 98, 379 (2005).
- 6.7. В.Г. Адрианов, Ю.Т. Стручков, Г.М. Бабахина, И.И. Крицкая, Д.Н. Кравцов «Молекулярная структура α -метилстиролжелезотрикарбонила», Изв. АН СССР, Сер. хим., №3, 590 (1984).
- 6.8. А.С. Бацанов, Г.П. Зольникова, Ю.Т. Стручков, И.И. Крицкая «Кристаллическая структура о-ксиленжелезотрикарбонила», Коорд. химия, 13, 1551 (1987).
- 6.9. B. Dickens, W.N. Lipscomb «Molecular structure of C₈H₈Fe(CO)₃», J. Am. Chem. Soc., 83, 4862 (1961).
- 6.10. H.C. Longuet-Higgins, L.E. Orgel «The Possible Existence of Transition-metal Complexes of cycloButadiene», J. Chem. Soc., 1969 (1956).
- 6.11. В.И. Минкин, Б.Я. Симкин, Р.М. Миняев «Теория строения молекул», Ростов-на-Дону, Феникс, 1997.
- 6.12. F.A. Cotton, G. Wilkinson «Advanced Inorganic Chemistry», Wiley, 1973.

- 6.13 O.S. Mills, G. Robson «Studies of some carbon compounds of the transition metals. IV. The structure of butadiene iron tricarbonyl», *Acta Cryst.*, 16, 758 (1963).
- 6.14 M.I. Davis, C.S. Speed «Gas-phase electron diffraction studies of some iron carbonyl complexes», *J. Organometal. Chem.*, 21, 401 (1970).
- 6.15 A. Rossi, R. Hoffman «Transition metal pentacoordination», *Inorg. Chem.*, 14, 365 (1975).
- 6.16 T.A. Albright, P. Hoffmann, R. Hoffmann «Conformational preferences and rotational barriers in polyene-ML₃ transition metal complexes», *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 7546 (1977).
- 6.17 R. Hoffmann, T.A. Albright, D.L. Thorn «Theoretical aspects of the coordination of molecules to transition metal centers», *Pure Appl. Chem.*, 50, 1 (1978).
- 6.18 R. Pettit, R. E. Davis «Bond localization in aromatic iron carbonyl complexes», *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 716 (1970).
- 6.19 R. Breslow «Quantitative Studies on Aromaticity and Antiaromaticity», *Pure and Applied Chem.*, 28, 111 (1971).