

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. А.В. НИКОЛАЕВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, ФАНО

На правах рукописи

ФЕДОРЕНКО Анастасия Дмитриевна

**РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЕ И РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ СТАБИЛЬНЫХ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ И
КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

02.00.04 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор Л.Н. Мазалов

Новосибирск – 2015

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	8
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	13
1.1. Электронное строение стабильных нитроксильных радикалов	13
1.1.1. Рентгеновские фотоэлектронные исследования простейших радикальных молекул: NO, R ₂ NO.....	13
1.1.2. Рентгеноспектральные исследования простейших радикальных молекул.....	20
1.1.3. Модель переноса заряда.....	23
1.2. Нитроксильные радикалы имидазолинового ряда.....	27
1.3. Комплексы с нитроксильными радикалами.....	31
1.3.1. Изучение комплексов переходных металлов методами РФЭС.....	31
1.3.1.1. Модель переноса заряда для химических соединений переходных металлов.....	32
1.4. Основные выводы к главе 1.....	35
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	36
2.1. Измерение и обработка РФЭС-спектров.....	36
2.2. Конструкция рентгеновского спектрометра «Стеарат».....	37
2.3. Анализ погрешности при измерениях на спектрометре «Стеарат».....	39
2.4. Квантово-химическое моделирование рентгеновских эмиссионных и рентгеноэлектронных спектров.....	43
2.4.1. Оптимизация геометрии нитроксильных радикалов и комплексов.....	43
2.4.2. Выбор метода и базиса расчета.....	43
2.4.3. Квантово-химическое моделирование рентгеновских фотоэлектронных спектров.....	45
2.4.3.1. Определение теоретических энергий связи.....	45
2.4.3.2. Квантово-химический расчет сателлитных структур.....	47
2.4.4. Расчет рентгеновских эмиссионных спектров.....	48
2.4.4.1. Структура рентгеновских эмиссионных K _α -спектров и сопоставление со строением ВЗМО нитроксильных радикалов.....	50
2.4.5. Интерпретация РФЭС- и РЭС-спектров диамагнитной молекулы <i>para</i> -нитроанилина.....	53
2.4.5.1. РФЭС-спектры диамагнитной молекулы <i>para</i> -нитроанилина.....	54
2.4.5.2. РЭС-спектры диамагнитной молекулы <i>para</i> -нитроанилина.....	57
2.5. Основные выводы к главе 2.....	60
ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ ЭМИССИОННОЙ И РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ	62

3.1. Интерпретация РФЭС-спектров нитроксильного радикала 4,4,5,5-тетраметил-2-фенил-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксила (R_1) и его диамагнитных аналогов.....	62
3.1.1. Интерпретация РФЭС-спектров диамагнитных молекул D_1 и D_2	62
3.1.2. Интерпретация РФЭС-спектров нитроксильного радикала R_1	70
3.2. Изучение электронной структуры нитронилнитроксильных радикалов с различными функциональными группами методом РФЭС.....	74
3.3. РФЭС спектры нитроксильных радикалов с имидазольными заместителями.....	81
3.4. Рентгеноспектральное изучение электронного строения парамагнитных и диамагнитных производных 3-имидазолина.....	84
ГЛАВА 4. ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С НИТРОКСИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ МЕТОДОМ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ.....	95
4.1. РФЭС-спектры комплексов меди металлов с имидазолзамещенными нитроксильными радикалами.....	95
4.2. РФЭС-спектры комплексов меди металлов с фенилзамещенными нитроксильными радикалами.....	101
4.3. Определение спинового состояния атома металла нитроксильных комплексов.....	105
4.4. Изучение электронного строения многоядерного комплекса меди с нитроксильными радикалами методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.....	106
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	113
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	115
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	117
БЛАГОДАРНОСТИ.....	133

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ РАДИКАЛОВ, ДИАМАГНИТНЫХ МОЛЕКУЛ И КОМПЛЕКСОВ

АО – атомная орбиталь

ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь

КС – координационное соединение

ЛКАО – приближение линейной комбинации атомных орбиталей

МО – молекулярная орбиталь

НР – нитроксильный радикал

НСМО – низшая свободная молекулярная орбиталь

ПМЦ – парамагнитными центрами

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

РЭС – рентгеновская эмиссионная спектроскопия

СТВ – сверхтонкое взаимодействие

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

СТ-модель (charge transfer model) – модель переноса заряда

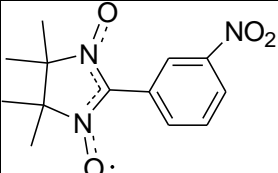
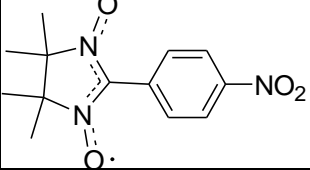
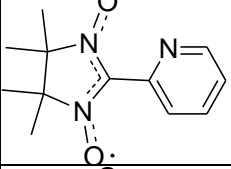
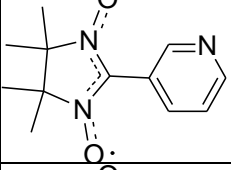
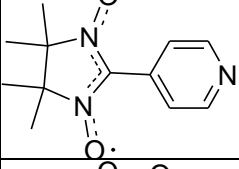
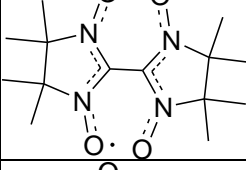
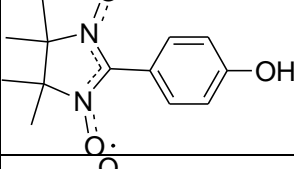
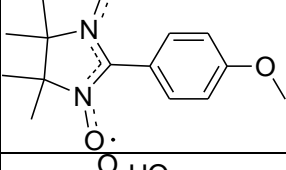
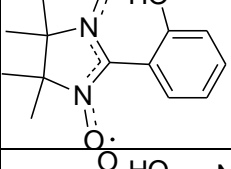
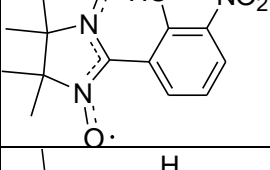
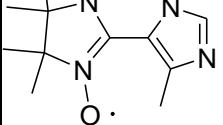
dtbNO – ди-(трет-бутил)-нитроксил

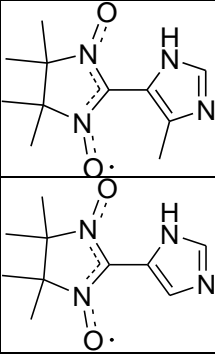
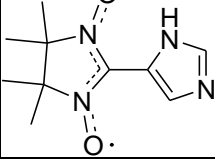
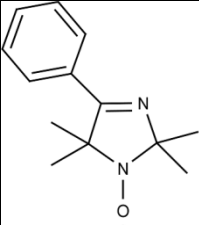
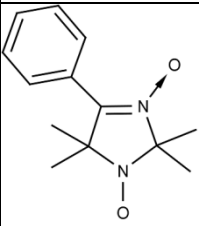
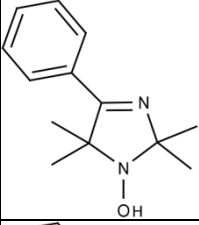
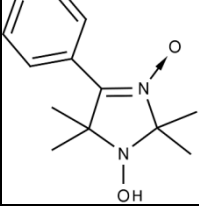
DFT – теория функционала плотности

UHF – метод неограниченного Хартри-Фока

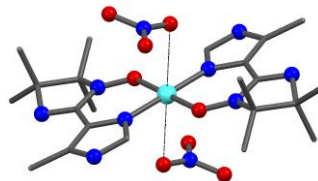
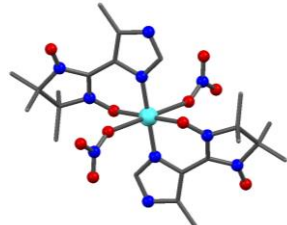
Условные обозначения радикалов и диамагнитных молекул:

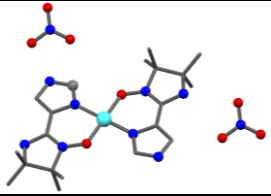
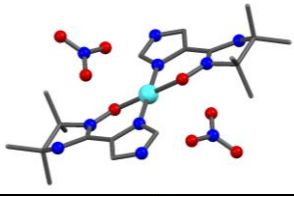
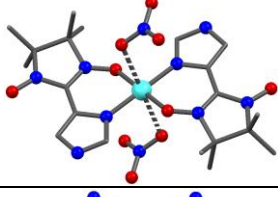
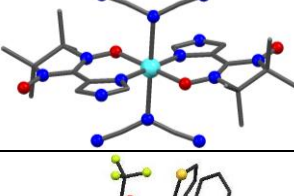
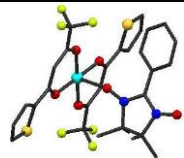
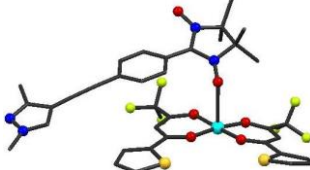
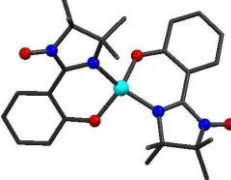
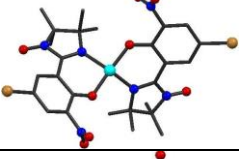
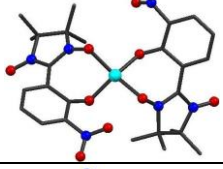
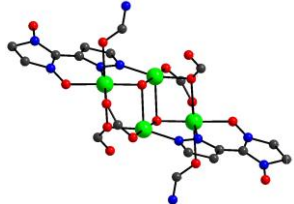
Обозначение	Название	Схема структуры
R₁	4,4,5,5-тетраметил-2-фенил-4,5-дигидро-1 <i>H</i> -имидазол-3-оксид-1-оксил	
D₁	4,4,5,5-тетраметил-1,2-диоксоимидазолидин-1-иум-3-олат	
D₂	1,3-дигидрокси-4,4,5,5-тетраметилимидазолидин-2-он	

R₂	4,4,5,5-тетраметил-2-(3-нитрофенил)-4,5-дигидро-1 <i>H</i> -имидазол-3-оксид-1-оксил	
R₃	4,4,5,5-тетраметил-2-(4-нитрофенил)-4,5-дигидро-1 <i>H</i> -имидазол-3-оксид-1-оксил	
R₄	4,4,5,5-тетраметил-2-(пиридин-2-ил)-4,5-дигидро-1 <i>H</i> -имидазол-3-оксид-1-оксил	
R₅	4,4,5,5-тетраметил-2-(пиридин-3-ил)-4,5-дигидро-1 <i>H</i> -имидазол-3-оксид-1-оксил	
R₆	4,4,5,5-тетраметил-2-(пиридин-4-ил)-4,5-дигидро-1 <i>H</i> -имидазол-3-оксид-1-оксил	
R₇	2,2'-би(1-оксил-3-оксид-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1 <i>H</i> -имидазолил)	
R₈	4,4,5,5-тетраметил-2-(4-гидроксифенил)-4,5-дигидро-1 <i>H</i> -имидазол-3-оксид-1-оксил	
R₉	4,4,5,5-тетраметил-2-(4-метоксифенил)-4,5-дигидро-1 <i>H</i> -имидазол-3-оксид-1-оксил	
R₁₀	4,4,5,5-тетраметил-2-(2-гидроксифенил)-4,5-дигидро-1 <i>H</i> -имидазол-3-оксид-1-оксил	
R₁₁	4,4,5,5-тетраметил-2-(2-гидрокси-3-нитрофенил)-4,5-дигидро-1 <i>H</i> -имидазол-3-оксид-1-оксил	
R₁₂	2-(5-метилимидазол-4-ил)-4,4,5,5-тетраметил-2-имидазолин-1-оксил	

R₁₃	2-(5-метилимидазол-4-ил)-4,4,5,5-тетраметил-2-имидазолин-3-оксид-1-оксил	
R₁₄	2-(имидазол-4-ил)-4,4,5,5-тетраметил-2-имидазолин-3-оксид-1-оксил	
R₁₅	2,2,5,5-тетраметил-4-фенил-3-имидазолин-1-оксил	
R₁₆	2,2,5,5-тетраметил-4-фенил-3-имидазолин-3-оксид-1-оксил	
D₃	1-гидрокси-2,2,5,5-тетраметил-4-фенил-3-имидазолин	
D₄	1-гидрокси-2,2,5,5-тетраметил-4-фенил-3-имидазолин-3-оксид	

Условные обозначения комплексов:

Обозначение	Название	Схема структуры
1	бис((2-(5-метилимидазол-4-ил)-4,4,5,5-тетраметил-2-имидазолин-1-оксил-N,O)-(нитрато-O))-медь(II)	
2	бис((2-(5-метилимидазол-4-ил)-4,4,5,5-тетраметил-2-имидазолин-3-оксид-1-оксил-N,O)-(нитрато-O))-медь(II)	

3	динитрат бис(2-(имидазол-4-ил)-4,4,5,5-тетраметил-2-имидазолин-1-оксил-N,O)-меди(II)	
4	динитрат бис(2-(имидазол-4-ил)-4,4,5,5-тетраметил-2-имидазолин-1-оксил-N,O)-меди(II)	
5	тригидрат бис((2-(имидазол-4-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксил-N,O)-(нитрато-O))-меди(II)	
6	дигидрат бис((2-(имидазол-4-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксил-N,O)-(дицианамидо-N))-меди(II)	
7	бис(4,4,4-трифтор-1-(2-тиенил)-1,3-бутандион-O,O)-(4,4,5,5-тетраметил-2-фенил-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксил-O)-медь(II)	
8	бис((4,4,5,5-тетраметил-2-(4-(1-метилпиразол-4-ил)-фенил)-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксил-O,N)-(4,4,4-трифтор-1-(2-тиенил)-1,3-бутандион-O,O))-медь(II)	
9	бис(4,4,5,5-тетраметил-2-(2-оксифенил)-4,5-дигидро-1H-имидазол-1-оксил-O,N)-медь(II)	
10	бис(4,4,5,5-тетраметил-2-(2-окси-5-бром-фенил)-4,5-дигидро-1H-имидазол-1-оксил-O,N)-медь(II)	
11	бис(4,4,5,5-тетраметил-2-(2-окси-3-нитрофенил)-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксил-O,O)-медь(II)	
12	[Cu ₄ (OH) ₂ (OAc) ₄ (DMF) ₂ (L) ₂], где L – 4,4,5,5-тетраметил-2-(пиразол-3-ил)-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксил, DMF – диметилформамид, OAc – ацетат-ион	

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Одна из задач современной науки является создание новых магнитных материалов с разнообразными магнитными и электрическими свойствами. В настоящее время поиску новых магнитных материалов уделяется большое внимание. Увеличение видов магнитных материалов, применяемых в практических целях, осуществляется за счет привлечения и использования различных сплавов металлов, а также двойных или тройных химических соединений переходных элементов. В последние годы большое внимание привлечено к поиску магнитных материалов на основе молекулярных магнетиков. Создание соответствующих материалов позволило бы придать им свойства, присущие органическим соединениям: низкую плотность, эластичность, растворимость в органических растворителях, прозрачность в широком диапазоне электромагнитного спектра, высокое электрическое сопротивление, биосовместимость.

Исследования, проводимые в настоящее время в области поиска и создания молекулярных магнетиков, связаны преимущественно с синтезом разнообразных координационных соединений на основе переходных металлов, органических молекул и полимеров, содержащих парамагнитные центры (стабильные радикалы и полирадикалы). Для твердых фаз соответствующих соединений ниже определенной критической температуры регистрируется магнитный фазовый переход в ферро-, ферромагнитное или слабоферромагнитное состояние.

Развитие работ в данном направлении позволило сформулировать требования, которым должны удовлетворять органические фрагменты, входящие в состав молекулярных магнетиков. Чтобы создать молекулярный ферромагнетик, необходимо наличие в его составе органических парамагнитных молекул с высокой плотностью ориентированных спинов и возможностью передачи спиновой плотности неспаренных электронов. При этом необходимо найти такой способ пространственной организации молекул в кристалле или в аморфном твердом теле, который бы обеспечивал ферромагнитный характер взаимодействия спинов. Наиболее значимую роль в этом случае могут играть стабильные нитроксильные радикалы (НР).

Для понимания природы магнитных взаимодействий в молекулярных магнитных материалах важными являются сведения об их электронном строении. Большинство работ по изучению электронной структуры соответствующих соединений основано на привлечении методов электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Данные этих методов дают в основном сведения о характере локализации спиновой плотности и ее взаимосвязи со структурными особенностями соединений.

Для детального понимания природы электронных взаимодействий между парамагнитными центрами молекулярных магнетиков важным представляются сведения о строении высших занятых (ВЗМО) и низших свободных (НСМО) молекулярных орбиталей

(МО) изучаемых соединений. В настоящей работе для исследования электронной структуры стабильных нитроксильных радикалов и комплексов переходных металлов с нитроксильными лигандами впервые были использованы методы рентгеновской фотоэлектронной (РФЭС) и рентгеновской эмиссионной (РЭС) спектроскопии.

Совместное использование методов РФЭС, РЭС и квантово-химического моделирования позволяет получить информацию об энергетическом положении занятых и свободных молекулярных орбиталей, их атомном парциальном составе, о характере локализации спиновой и электронной плотности на отдельных атомах, входящих в состав изучаемых соединений, а также сделать выводы об изменении величины электронной и спиновой плотности при координации нитроксильного радикала к иону металла.

Целью работы является изучение особенностей электронного строения свободных нитроксильных радикалов и комплексов переходных металлов с нитроксильными лигандами. Для определения природы электронных взаимодействий между парамагнитными центрами в соответствующих комплексах методами рентгеновской эмиссионной и рентгеноэлектронной спектроскопии решались **следующие задачи**:

1) экспериментально изучить электронную структуру стабильных нитроксильных радикалов имидазолинового ряда и нитронилнитроксидов, а также диамагнитных молекул с аналогичной пространственной структурой методами РФЭС и РЭС;

2) экспериментально и теоретически исследовать влияние неспаренных электронов, находящихся на верхних занятых орбиталях, на структуру рентгеноэлектронных и рентгеновских эмиссионных спектров нитроксильных радикалов и комплексов переходных металлов с нитроксильными радикалами;

3) теоретически смоделировать РФЭС- и РЭС-спектры стабильных нитроксильных радикалов и комплексов переходных металлов с нитроксильными лигандами для определения характера электронных взаимодействий парамагнитных центров в комплексах переходных металлов с нитроксилами;

4) экспериментально исследовать электронную структуру одноядерных комплексов меди и многоядерного комплекса меди с нитроксильными радикалами методом РФЭС для определения их электронной структуры и характера перераспределения электронной и спиновой плотности в изучаемых комплексах меди с нитроксильными лигандами.

Научная новизна работы. Впервые проведено рентгеноэлектронное и рентгеноспектральное исследование 15 стабильных нитроксильных радикалов и 12 комплексов меди(II) с нитроксильными лигандами. Показано, что РФЭС- и РЭС-спектры имеют сложную структуру, обусловленную спин-спиновым взаимодействием неспаренного электрона на основном уровне

и неспаренного электрона на ВЗМО, а также наличием сателлитов переноса заряда, обусловленных процессами экранирования рентгеновской дырки.

Проведено сравнение РФЭС-спектров нитроксильных радикалов различного строения и их диамагнитных аналогов. Показано, что мультиплетное расщепление для изучаемых радикалов не превышает 0,2 эВ, а энергетическое положение и интенсивность сателлитных структур зависят от наличия различных функциональных групп и мультиплетного состояния.

На основе совместного рассмотрения рентгеновских эмиссионных OK_{α} -спектров кислорода, рентгеноэлектронных $O1s$ -спектров, УФ-спектров, а также квантово-химических расчетов получены данные об энергиях и строении ВЗМО свободных нитроксильных радикалов и их диамагнитных аналогов в широком энергетическом интервале. Показано, что верхние занятые МО в нитроксильных радикалах на основе производных 3-имидазолина построены в основном из $2p$ -атомных орбиталей (АО) кислорода и азота нитроксильной группы.

В рамках модели переноса заряда проведен анализ сателлитных линии РФЭС $Cu2p_{3/2,1/2}$ - и $Cu3s$ -спектров комплексом меди(II) с нитроксильными лигандами. Показано, что главному максимуму в РФЭС $Cu2p_{3/2}$ -спектрах комплексов меди с нитроксильными лигандами соответствует конфигурация $|2p^5 3d^{10} \underline{L}\rangle$, а сателлитные линии могут быть отнесены к конфигурации $|2p^5 3d^9 L\rangle$. Для конфигурации $|2p^5 3d^9 L\rangle$ наблюдается мультиплетное расщепление, величина которого пропорциональна спиновой плотности на атоме меди.

Методология и методы. В данной диссертационной работе использовалась совокупность методов рентгеновской фотоэлектронной и рентгеновской эмиссионной спектроскопии, обладающих атомной характеристичностью, с привлечением квантово-химических расчетов рентгеновских спектров с учетом влияния внутренней рентгеновской дырки.

Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии является одним из эффективных методов определения величин интегральной электронной (эффективного заряда) и спиновой плотности на атомах в молекуле и энергетическом спектре. Метод рентгеновской эмиссионной флуоресцентной ультрамягкой спектроскопии позволяет получить уникальную информацию об энергиях МО, а также определить характер парциальных вкладов отдельных атомных орбиталей, что является важным для предсказания химических свойств нитроксильных радикалов и комплексов на их основе.

При расчете энергий спектральных переходов в РФЭС- и РЭС-спектрах использовался метод расчета разности полных энергий конечного и начального состояний системы. Для оценки интенсивности и энергетического положения сателлитной структуры в РФЭС-спектрах применялся метод TD-DFT совместно с приближением $(Z+1)^{N-1}$.

Практическая значимость. Полученные результаты исследования электронного строения свободных нитроксильных радикалов и комплексов переходных металлов с нитроксильными лигандами являются важным вкладом в развитие физической химии радикалов и могут быть использованы для решения технологических задач при создании новых материалов на основе нитроксильных комплексов переходных металлов с заданными свойствами.

Методы интерпретации рентгеновских эмиссионных и рентгеноэлектронных спектров, основанные на квантово-химическом моделировании спектров нитроксильных радикалов и гетероспиновых комплексов переходных металлов, могут быть использованы для анализа электронной структуры различных химических соединений с неспаренными электронами.

На защиту выносятся:

- результаты исследования электронной структуры нитроксильных радикалов методами рентгеновской фотоэлектронной и рентгеновской эмиссионной спектроскопии;
- результаты исследования электронной структуры комплексов меди с нитроксильными радикалами методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии;
- результаты исследования электронной структуры многоядерного комплекса меди с нитроксильными радикалами методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии;
- методики интерпретации и квантово-химического моделирования РФЭС- и РЭС-спектров свободных нитроксильных радикалов и комплексов переходных металлов с нитроксильными лигандами.

Личный вклад автора. Измерение РЭС-спектров и обработка экспериментальных данных, квантово-химические расчеты электронной структуры, моделирование теоретических спектров выполнялись лично соискателем. Измерение РФЭС-спектров проводилось при участии соискателя на РФЭС-спектрометре ESCA-Specs в ИК СО РАН. Планирование экспериментальной и теоретической частей работы, обсуждение полученных результатов, подготовка материала для публикаций проводились совместно с научным руководителем и соавторами.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на XIX Всероссийской научной школе-семинаре «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь», (Ижевск, 2007); XX Всероссийской конференции «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь». (Новосибирск, 2010); Конкурсе-конференции молодых ученых, посвященной 90-летию со дня рождения И.Г. Юделевича, (Новосибирск, 2010); VIII Национальной конференции «Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии», (Москва,

2011); VII Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2012», (Новосибирск, 2012); VI International Conference «High-Spin Molecules and Molecular Magnets», (Russia, Rostov-on-Don, 2012); Конкурсе-конференции молодых ученых, посвященной 110-летию со дня рождения академика А.В. Николаева, (Новосибирск, 2012); XXI Всероссийской конференции «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь», (Новосибирск, 2013); XXVI Международной Чугаевской конференции по координационной химии, (Казань, 2014); IV International Workshop on Transition Metal Clusters, (Novosibirsk, 2014); Двадцатой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых, (Ижевск, 2014).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в отечественных рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК РФ и систему цитирования Web of Science, и 13 тезисов докладов на конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 133 страницах и включает 32 таблицы, 65 рисунков и библиографию из 195 наименований.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ ИНХ СО РАН по направлению V.44.4.4. «Теоретические и экспериментальные исследования электронного строения молекулярных комплексов и их взаимодействий в конденсированной фазе», в рамках проекта РФФИ №12-03-00558-а и 14-02-31828 мол_а.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Электронное строение стабильных нитроксильных радикалов

1.1.1. Рентгеновские фотоэлектронные исследования простейших радикальных молекул: NO, R₂NO

Оксид азота NO является радикалом и представляет большой интерес для биологии и химической промышленности. Возможности новых программ и алгоритмов часто проверяются на оксиде азота для оценки улучшений в методологии. На первый взгляд молекула нитроксила и его димера являются простыми молекулами и должны быть идеальными объектами для *ab initio* расчетов. Однако для широкого спектра теоретических методов этот класс соединений остается проблемой при моделировании и прогнозировании пространственной структуры, спектроскопических данных и реакционной способности этих молекул. Сочетание слабых ковалентных связей, большого числа неподеленных пар и низко лежащих спиновых состояний делает задачу изучения электронного строения нитроксильных радикалов сложной как для теоретиков, так и для экспериментаторов.

Расстояние между атомами азота и кислорода простейшего радикала NO в газообразном состоянии по данным ИК-спектроскопии составляет 1,15 Å [1] и 1,1509 Å [2].

Основное состояние нитроксильного радикала NO определяется конфигурацией $\sigma_{2s}^2 \sigma_{1p}^2 \sigma_{1p}^2 \pi^4 \pi^{*1}$, $X^2\Pi$, где неспаренный электрон локализован на π^* -орбитали со значительной локализацией на атоме азота и кратность связи оценивается величиной 2,5. Однако простая теория МО не объясняет удовлетворительно магнитную восприимчивость радикала NO, а также данные ЭПР-спектроскопии. График зависимостей магнитного момента от температуры радикала NO в газовой фазе описывается уравнением Ван Флека [3-4].

Заселенность π^* -орбитали зависит от суперпозиции орбитального и спинового моментов электрона. Для радикала NO возможны два дуплетных состояния: $^2\Pi_{1/2}$ и $^2\Pi_{3/2}$, разность энергий между которыми составляет 1,47 кДж/моль. При комнатной температуре чуть больше трети молекул находятся в низкоэнергетическом состоянии $^2\Pi_{1/2}$. Результирующая магнитная восприимчивость является суперпозицией этих двух состояний и рассчитанные значения будут $\mu=0$ М.Б. для $^2\Pi_{1/2}$ и $\mu=2$ М.Б. для $^2\Pi_{3/2}$. Кроме того, учет орбитального момента сдвигает и расширяет спектр ЭПР неспаренного электрона. Взаимодействие радикала NO с любой поверхностью [5] или ионом металла [6] снимает вырождение π^* -орбитали и приводит к появлению спектра ЭПР [7]. В работе [8] были получены первые фотоэлектронные

спектры нитроксила, в дальнейшем было выполнено множество фотоэлектронных исследований нитроксильного радикала NO [9-18].

К низко лежащим возбужденным состояниям оксида азота NO относят состояния Ридберга $\sigma^2\sigma_{1p}^2\sigma_{1p}^2\pi^4\pi^{*0}\sigma_{ryd}^1$, $A^2\Sigma$, образующиеся при переходе электрона на ридберговские орбитали s -типа, а также состояния $^4\Pi$ и $B^2\Pi$, возникающие при возбуждении $\pi \rightarrow \pi^*$ и соответствующие конфигурации $\pi^3\pi^{*2}$. В совокупности эти три возбужденных состояния лежат в пределах 4,7-5,6 эВ выше основного состояния [19-20], которые необходимо учитывать в случае рассмотрения особенностей электронной структуры молекулы NO.

В случае простейших радикалов (NO, O₂, NO₂) в работах [21-22] была показана необходимость учета спинового состояния системы при интерпретации рентгеноэлектронных спектров (рис. 1). При получении РФЭС-спектра на $1s$ -уровне образуется дырка, при этом система может находиться в двух состояниях: когда неспаренные электроны на $1s$ -уровне и ВЗМО параллельны – триплетное состояние, и когда антипараллельны – синглетное состояние (рис. 2.), что проявляется в виде двух максимумов в РФЭС-спектрах. Это явление в настоящее время принято рассматривать как мультиплетное расщепление энергий связи внутренних уровней, соответствующее расщепление для азота варьируется от 0,70 эВ (для NO₂) до 1,42 эВ (для NO), для кислорода – от 0,55 эВ (для NO) до 1,12 эВ (для O₂), что представляет довольно большие величины по сравнению с точностью эксперимента.

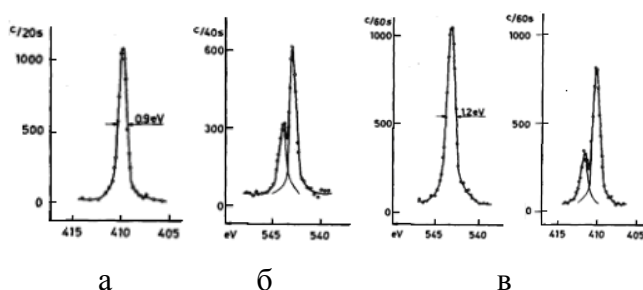


Рис. 1. O1s- и N1s-спектры диамагнитной молекулы N₂ (а) и парамагнитных молекул O₂ (б) и NO (в)

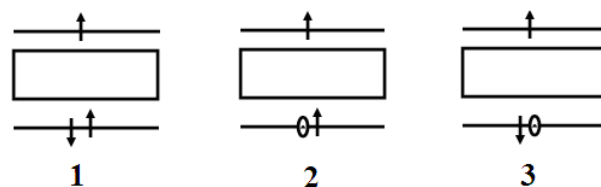


Рис. 2. Схема уровней молекулы с открытой оболочкой (1 – основное состояние) при образовании рентгеновской дырки (2 – триплетное состояние, 3 – синглетное состояние)

В работе [23] был осуществлен расчет наблюдаемого расщепления в $1s$ -спектрах молекулы NO. Расчет проводился в приближении замороженных орбиталей методом Хартри-Фока с использованием базиса «double zeta». Величина теоретического расщепления $1s$ -уровня составила 0,77 эВ для атома кислорода и 1,26 эВ для атома азота.

В работе [24] использовался неограниченный метод Хартри-Фока с очень большим базисом Слетеровских функций. Расчет проводился для двух случаев: а) в приближении замороженных орбиталей, то есть рассчитывалось основное состояние молекул NO и O₂ $^2\Pi$ и

расщепление $1s$ -уровней определяется величиной обменного интеграла, б) проводился расчет дырочных состояний с учетом наличия $1s$ -дырки, то есть рассчитывались состояния положительного иона NO^+ . Результаты расчета представлены в табл. 1. Авторы отмечают, что расчет дырочного состояния дает близкие значения энергии связи к эксперименту, чем приближение замороженных орбиталей. Расчет дырочного состояния дает близкие к экспериментальным значениям энергии расщепления $1s$ -уровней атомов кислорода и азота (на 0,06 эВ меньше экспериментальных значений). Приближение замороженных орбиталей дает оценки расщепления с большей ошибкой (0,20 эВ для кислорода и -0,18 эВ для азота).

Т а б л и ц а 1

Сравнение теоретических и экспериментальных энергий связи $1s$ -уровней атомов азота и кислорода в молекуле NO

Молекула*	Состояние NO^+	Приближение замороженных орбиталей		Учет наличия $1s$ -дырки		Эксперимент	
		E , Хартри	I.P., эВ	E , Хартри	I.P., эВ	I.P., эВ	Δ , эВ
<u>NO</u>	$^3\Pi$	-108,6097	562,93	-109,3771	542,05	543,3	0,530±0,02
	$^1\Pi$	-108,5829	563,66	-109,3594	542,33	544,0	1
<u>NO</u>	$^3\Pi$	-113,5847	427,56	-114,1872	411,17	410,3	1,412±0,01
	$^1\Pi$	-113,5396	428,79	-114,1375	412,52	411,8	6

Примечание: *атом с $1s$ -дыркой выделен жирным и подчеркиванием

Таким образом, результаты расчетов Багуса [24] и Шварца [23], выполненные в приближении замороженных орбиталей, дают удовлетворительное согласие, следовательно, для величины спин-дублетного расщепления $1s$ -уровней в рассматриваемых радикальных молекулах.

Более сложный нитроксильный радикал, ди-(трет-бутил)-нитроксил (**dtbNO**), изучался в работе [25]. Величина расщепления $1s$ -спектров составляет 0,539(42) для атома азота и 0,448(26) для атома кислорода (табл. 2).

Энергия связи и расщепление 1s-уровней, эВ

Молекула*	Состояние	Энергия связи	Ширина на полувысоте	Экспериментальное расщепление Δ_{1s}	Δ_{1s} при учете финального состояния	Δ_{1s} , приближение замороженных орбиталей
<u>NO</u>	¹ П	411,5(5)	0,93(2)	1,412(16)	1,35	1,23
<u>NO</u>	³ П	410,1(5)				
<u>NO</u>	¹ П	543,6(5)	0,91(2)	0,530(21)	0,48	0,73
<u>NO</u>	³ П	543,1(5)				
dtb <u>NO</u>	¹ П	406,9(5)	1,13(4)	0,539(42)	-	-
dtb <u>NO</u>	³ П	406,4(5)				
dtb <u>NO</u>	¹ П	536,7(5)	0,88(3)	0,448(26)	-	-
dtb <u>NO</u>	³ П	536,2(5)				

Примечание: *атом с 1s-дыркой выделен жирным и подчеркиванием

Мультиплетное расщепление 1s-пика в свободном атоме со спином S в работе [25] оценивалось по формуле: $\Delta E = (2S + 1)H_x$, где H_x – обменный интеграл между 1s-электроном и валентным электроном. В свободном радикале, однако, неспаренные электроны могут быть распределены по атомам молекулы. В приближении линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО) и пренебрегая двухцентровыми интегралами, величина мультиплетного расщепления атома i в радикале определяется как: $\Delta E^i = f_i H_x^i (2S + 1)$, где f_i – неспаренная электронная плотность на атоме i . Если предположить, что $H_x^N \approx H_x^O$, то в радикале NO величина спиновой плотности на атоме азота будет больше.

Сравнение расщепления 1s-спектра атома кислорода в ди-третбутил-нитроксили с NO показало, что спиновая плотность на атоме кислорода практически не меняется. Тогда как атом азота теряет спиновую плотность, которая делокализуется на алкильные группы. В ди-третбутил-нитроксили энергия связи N1s- и O1s-электронов намного меньше, чем в NO, это связано с перераспределением заряда с алкильных групп на атомы кислорода и азота NO-группы, что подтверждается увеличением энергиями связи 1s-уровней атома углерода в ди-третбутил-нитроксили по сравнению с углеродом третичного алкила.

В работе [26] методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии были изучены шесть парамагнитных молекул (O_2 , NO, NO_2 , NF_2 , $(CF_3)_2NO$, $((CH_3)_3C)_2NO$) (табл. 3). Были также рассчитаны мультиплетные расщепления, спиновые плотности на атомах с привлечением полуэмпирического метода INDO для расчета энергии конечного состояния рентгеновского фотоэлектронного перехода и теории Ван Флека. Авторы получили хорошее согласие с

экспериментом. При фотоэмиссии в большинстве случаев спиновая плотность на атоме, на котором возникла $1s$ -дырка, уменьшается тогда, как заряд на атоме с дыркой растет.

Т а б л и ц а 3

Энергия связи и мультиплетное расщепление $1s$ -уровней простейших радикалов, эВ

Молекула*	Энергия связи	d	Δ_{1s}	Молекула*	Энергия связи	d	Δ_{1s}
<u>N</u> ₂ F ₄	412,5(5)	1,02(4)		(<u>CF</u> ₃) ₂ NO	695,3(5)	2,59(8)	0,6(1)
N ₂ <u>F</u> ₄	694,1(5)	1,40(8)			694,7(5)		
	694,6(5)				(<u>CF</u> ₃) ₂ NO		
<u>NF</u> ₂	414,4(5)	0,84(4)	1,934(41)		298,3(5)		
	412,5(5)				<u>O</u> ₂		
<u>NF</u> ₂	695,3(5)	1,40(8)	0,720(8)		543,1(5)		
	694,5(5)				<u>NO</u>		
<u>NO</u> ₂	413,3(5)	0,94(3)	0,702(35)		410,1(5)		
	412,6(5)				<u>NO</u>		
<u>NO</u> ₂	542,0(5)	0,97(4)	0,666(41)		543,1(5)		
	541,3(5)				tdb <u>NO</u>		
(CF ₃) ₂ <u>NO</u>	408,9(5)	1,1(1)	0,5(1)		406,6(5)		
	408,4(5)				tdb <u>NO</u>		
(CF ₃) ₂ <u>NO</u>	540,6(5)	1,3(1)	0,8(1)		536,4(5)		
	539,8(5)				-		

Примечание: *атом с $1s$ -дыркой выделен жирным и подчеркиванием; d – ширина линии на полувисоте; Δ_{1s} – мультиплетное расщепление $1s$ -уровня

В работе [26] в рамках формализма неограниченного метода Хартри-Фока в приближении ЛКАО с использованием теоремы Купманса [27] была получена более точная формула для определения мультиплетного расщепления: $|\Delta_{1s}| = \sum_{\mu} \rho_{\mu} K_{1s,\mu}$, где ρ_{μ} – спиновая плотность на атомной орбитали φ_{μ} , $K_{1s,\mu}$ – обменный интеграл между φ_{μ} и $1s$ -орбиталями. Так как обменные интегралы между орбиталями, локализованными на разных центрах, малы по сравнению с величинами одноцентровых интегралов, то в первом приближении при расчете Δ_{1s} суммируются только вклады валентных атомных орбиталей ионизованного атома.

Для более точного описания мультиплетного расщепления в работе [26] использовалась мультиплетная дырочная теория (МНТ), согласно которой расщепление рассчитывалось как разность полных энергий финальных состояний, $(S_k + \frac{1}{2})$ и $(S_k - \frac{1}{2})$, без использования одноэлектронного приближения: $\Delta_S = (2S_k + 1)K_{aS}$, где S_k – спиновое квантовое число

конфигурации системы a^k и K_{as} – обменный интеграл между орбиталью, содержащей неспаренные электроны и s -орбиталью [28].

Обобщая эту формулу на молекулярную систему с использованием неограниченного метода Хартри-Фока (УHF) в работе [26] получили уравнение $\Delta_s = (2S_k + 1) \sum_{\mu} \rho_{\mu} K_{1s,\mu}$. В табл. 4 приведены результаты расчетов мультиплетных состояний ряда радикалов различными методами с использованием вышеприведенных формул. Наилучшее согласие с экспериментом показывает метод МНТ.

Т а б л и ц а 4

Сравнение экспериментальных и теоретических значений мультиплетного расщепления Δ , эВ

Молекула*	эксперимент	МНТ «дырочное состояние»	«дырочное состояние»+ двухцентровый обмен	МНТ «замороженные орбитали»	УHF «замороженны е орбитали»
<u>N</u> F ₂	1,93	1,85	1,85	1,40	0,70
N <u>F</u> ₂	0,72	-	-	0,11	0,05
<u>N</u> O ₂	0,70	0,62	0,64	0,86	0,43
N <u>O</u> ₂	0,67	0,27	0,32	0,54	0,27
<u>O</u> ₂	1,12	1,05	1,05	2,91	0,96
<u>N</u> O	1,42	0,96	0,96	1,04	0,52
N <u>O</u>	0,55	0,35	0,35	0,63	0,31
tdb <u>N</u> O	0,59	0,20	0,20	0,46	0,23
tdbN <u>O</u>	0,53	0,16	0,17	1,34	0,67
ε	-	0,320	0,310	0,768	0,636

Примечание: *атом с 1s-дыркой выделен жирным и подчеркиванием; ε – ошибка

Величину спиновой и электронной плотности на атоме можно найти из расчетов дырочного состояния в приближении эквивалентных ядер (рис. 3.) или прямого расчета дырочного состояния с использованием мультиплетной дырочной теории. Как видно из рис. 3 электронная плотность возрастает на атоме с дыркой, тогда как спиновая плотность уменьшается на атоме с дыркой для молекул O₂ и NO, а для NF₂ немного увеличивается. В общем случае, электронная плотность увеличивается на связующих орбиталях и уменьшается на разрыхляющих. В молекулах, изученных в данной работе, высшая занятая α молекулярная орбиталь является разрыхляющей, следовательно, электронная плотность на атоме в дырочном состоянии будет уменьшаться, что приводит и к уменьшению спиновой плотности на атоме.

Аномалии, наблюдаемые в молекуле NF_2 , обусловлены перегруппировкой электронной плотности на более глубоких орбиталях молекулы.

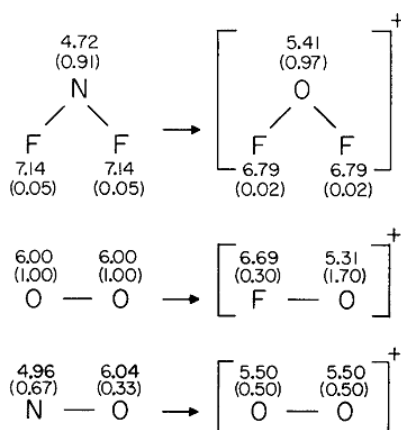


Рис. 3. Полная электронная плотность и спиновая плотность (в скобках) в основном состоянии и в приближении $(Z+1)^{N-1}$

Т а б л и ц а 5

Электронная плотность на атоме азота в основном и дырочном состоянии в приближении $(Z+1)^{N-1}$

Соединение	P_N (валентная электронная плотность)	ΔP_N
NO	4,96	-
N*O	5,5	0,54
tdbNO	4,99	-
tdbN*O	5,94	0,95
$(\text{CF}_3)_2\text{NO}$	5,15	-
$(\text{CF}_3)_2\text{N}^*\text{O}$	6,03	0,88

Примечание: *атом в $1s$ -дырочном состоянии в приближении $(Z+1)^{N-1}$; P_N – электронная плотность; ΔP_N – разность электронной плотности между основным и дырочным состояниями

При рассмотрении радикалов $(\text{CF}_3)_2\text{NO}$, tdbNO видно, что энергия связи $\text{N}1s$ -уровня меньше, чем в молекуле NO, что может быть связано с перераспределением электронной плотности с алкильных групп на атом азота нитроксильной группы. Расчеты дырочного состояния в приближении $(Z+1)^{N-1}$ (табл. 5) показали, что при ионизации электронная плотность на атоме азота радикалов $(\text{CF}_3)_2\text{NO}$, tdbNO увеличивается больше, чем в молекуле NO, что и приводит к значительному изменению энергии связи $\text{N}1s$ -уровня.

Багусом [29] были предприняты попытки смоделировать отношение интенсивностей отдельных линий мультиплета в РФЭС-спектрах $\text{N}1s$ в NO и $\text{O}1s$ в O_2 . Для парамагнитных молекул было обнаружено, что экспериментальное отношение линий мультиплета $^1\Pi/{}^3\Pi$ превышает мультиплетное отношение $(S+1)/S$. Расчеты рентгеноэлектронных спектров

радикалов проводились методом Хартри-Фока в основном состоянии молекул и в $1s$ -дырочных состояниях. Были вычислены сечения ионизации $1s$ -уровней соответствующих радикалов. Рассчитанные отношения интенсивностей пиков оказались больше мультиплетного отношения $(S+1)/S$, но меньше чем экспериментальное значение. Для NO экспериментальное отношение интенсивностей линий для мультиплета ($N1s \rightarrow ^3P/^1P$) составляет 3,43(8), теоретически рассчитанное значение равно 3,09, значение мультиплетного отношения для РФЭС $1s$ -спектров NO – 3,0. Для O_2 отношение ($O1s \rightarrow ^4\Sigma/^2\Sigma$) равно 2.47(3), 2.28 и 2 соответственно.

В работе [30] было показано, что при учете релаксации при образовании $1s$ -дырки значения мультиплетного расщепления и отношения интенсивностей ближе к экспериментальному значению, чем в приближении замороженных орбиталей. При учете корреляционных взаимодействий величина мультиплетного расщепления (Δ_{1s}) становится больше экспериментального значения, а также отношение интенсивностей линий мультиплета уменьшается, хотя и остается больше трех, но меньше экспериментального значения 3,43.

1.1.2. Рентгеноспектральные исследования простейших радикальных молекул

В работе [31] впервые были получены рентгеновские эмиссионные OK_α -, NK_α -, CK_α -спектры диамагнитных CO, N_2 , CO_2 и парамагнитной молекулы NO. Во всех спектрах хорошо видна колебательная структура рентгеновских уровне перехода. Энергии линий в NK_α -спектре молекулы NO приведены в табл. 6. Для интерпретации особенностей спектра полученные результаты сравнивали с УФ-спектром, т.к. рентгеновский эмиссионный и фотоэлектронные спектры имеют одинаковое конечное состояние (дырка на одной из верхних занятых орбиталей), хотя начальное состояние различно. Зная энергии линий NK_α -спектра (E_{NK_α}) и УФ-спектра ($E_{\nu\phi}$) можно найти энергию связи $1s$ -уровня азота по формуле: $E_{N1s} = E_{NK_\alpha} + E_{\nu\phi}$. Для молекулы NO энергия связи $1s$ -уровня азота составила 412,29 эВ, что близко к значению энергии 411,8 эВ $N1s$ -уровня, полученного в работе [21].

**Экспериментальные и теоретические рентгеновские линии NK_{α} -спектра
парамагнитной молекулы NO**

Линия	Энергия, эВ	Спектральный переход	Метод ХФ		
			Спектральный переход	ΔE_{ki} , эВ	Интенсивность, отн. ед.
A	403,04	$N1\underline{s}(^1\Pi) \rightarrow 2\underline{\pi}(^1\Sigma)$	$2\underline{\pi} \rightarrow 2\underline{\sigma}$	405,77	0,14
	402,69	-	-	405,52	0,28,
	402,37	-	-	405,28	0,27
	402,05	-	-	405,03	0,18
	-	-	-	404,78	0,09
B	401,4	-	-	-	-
C	401,0	-	-	-	-
D	399,2	-	-	-	-
E	396,4	-	-	-	-
F	394,26	$N1\underline{s}(^3\Pi) \rightarrow 3\underline{\sigma}(^3\Pi)$	$2\underline{\sigma}^{-1}; ^3\Pi \rightarrow 5\underline{\sigma}^{-1};$ $^3\Pi$	-	-
G	393,86	$N1\underline{s}(^1\Pi) \rightarrow 3\underline{\sigma}(^1\Pi)$	$2\underline{\sigma}^{-1}; ^1\Pi \rightarrow 5\underline{\sigma}^{-1}; ^1\Pi$	-	-
H	393,59	$N1\underline{s}(^3\Pi) \rightarrow 1\underline{\pi}(^3\Delta)$	-	-	-

Примечание: ΔE_{ki} – энергия перехода между уровнями k и i

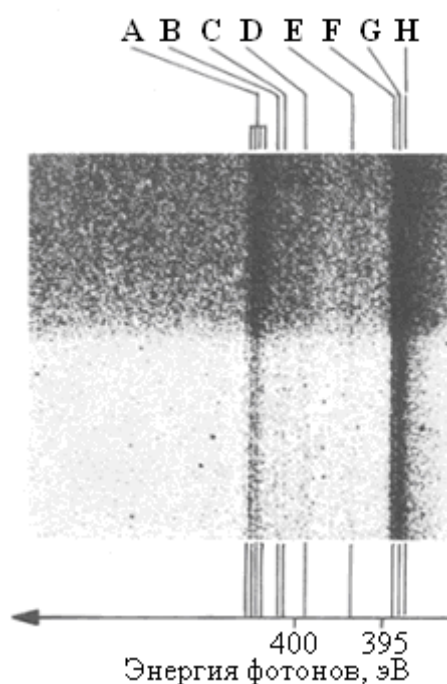


Рис. 4. Рентгеновский эмиссионный NK_{α} -спектр радикала NO

При интерпретации рентгеновского эмиссионного спектра NO необходимо учитывать, что эта молекула имеет открытую оболочку. Конфигурация основного состояния NO может быть записана как $O1s^2N1s^21\sigma^22\sigma^23\sigma^21\pi^42\pi^1$ $^2\Pi$. При удалении $N1s$ -электрона может образоваться ион в состоянии $^1\Pi$ или $^3\Pi$. Следовательно, рентгеновский эмиссионный спектр будет представлять суперпозицию спектров системы в синглетном и триплетном состоянии. Интерпретация отдельных линий в NK_{α} -спектре приведена в табл. 6. Первая линия (рис. 4) соответствует конечному состоянию с вакансией на 2π -орбитали ($^1\Sigma$ состояние). Энергия этой линии используется для определения энергии связи $N1s$ -уровня. Для этой линии также характерна колебательная тонкая структура (рис. 5). Для интерпретации наблюдаемого спектра был проведен теоретический расчет энергетической структуры в приближении эквивалентного остова, согласно которому молекула NO с дыркой на $N1s$ -уровне заменяется ионом O_2^+ . Однако, эта модель не позволяет воспроизвести колебательную структуру наблюдаемых рентгеновских эмиссионных спектров. Возможной причиной этого может быть не учет влияния наличия неспаренного электрона на ВЗМО. Равновесное межъядерное расстояние для триплетного и синглетного состояний может отличаться на несколько сотых ангстрема, что ограничивает применение принципа Франка-Кондона, вследствие значительного изменения межъядерного расстояния в начальном и конечном состояниях. Как можно видеть на рис. 5, интенсивность фона под экспериментальной линией сильно возрастает при переходе к области меньших энергий. Это связано с тем, что в области энергий ~ 394 - 402 эВ наблюдается большое количество сателлитных структур и некоторые сателлиты могут совпадать с основными линиями, что искажает форму линий и изменяет их энергии.

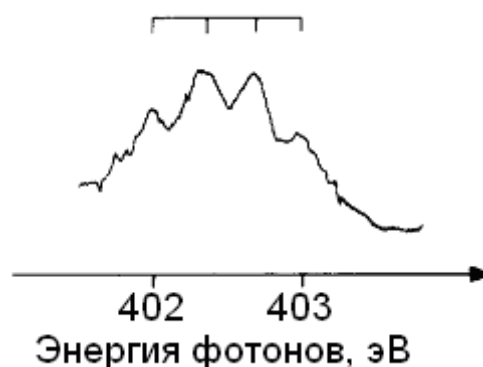


Рис. 5. Колебательная структура первой линии NK_{α} -спектра молекулы NO

Интенсивные линии в области энергии ~ 394 эВ представляют собой переходы $N1s(^3\Pi) \rightarrow 3\sigma(^3\Pi)$, $N1s(^1\Pi) \rightarrow 3\sigma(^1\Pi)$, $N1s(^3\Pi) \rightarrow 1\pi(^3\Delta)$ с энергиями 394,26 эВ, 393,86 эВ и 393,59 эВ соответственно [21]. Рентгеновские спектры поглощения имеют интенсивный пик при энергии 399,7 эВ [32]. Также Оже-спектр NO обладает очень сложной сателлитной

структурой, начиная с линии с энергией 389,8 эВ [33]. Если эта линия соответствует ионизации состояния с возбуждением $N1s$ -электрона на 2π -орбиталь, соответствующая энергия для этого состояния будет 399,1 эВ, предполагая, что один из 2π -электронов ионизован. Данная энергия соответствует четвертой линии.

Рентгеновские эмиссионные и абсорбционные спектры молекулы NO также рассматривались в монографии [34] и была рассмотрена возможность применения одноэлектронной модели для молекулы с открытыми оболочками. Авторы использовали метод ХФ для молекул с открытыми оболочками и сравнили полученные данные с экспериментальными данными для эмиссионного спектра NK_{α} радикала NO (табл. 6) [35], которые вполне удовлетворительно согласуются между собой.

В NK_{α} -спектре радикала NO наблюдаются интенсивные сателлитные структуры, являющиеся, по-видимому, характерной особенностью рентгеновских эмиссионных и рентгеновских фотоэлектронных спектров молекул с открытыми оболочками. Линии **B**, **C**, **D** в NK_{α} -спектре NO (табл. 6) могут быть отнесены к рентгеновской реэмиссии $N1s \rightarrow 2\pi$ (конфигурация $N1s^1 2\pi^2$, состояния ${}^2\Sigma^+$, ${}^2\Delta$, ${}^2\Sigma^-$) $\rightarrow N1s$. Энергии максимумов **B**, **C**, **D** (401,4; 401,0; 399,2 эВ) близки к энергии линии $N1s \rightarrow 2\pi$ в NK_{α} -спектре энергетических потерь (399,7 эВ) [36]. В приближении замороженных орбиталей отношение интенсивностей реэмиссионных переходов различных рентгеновских состояний конфигурации $N1s^1 2\pi^2$ равно $I^P({}^2\Sigma^+):I^P({}^2\Delta):I^P({}^2\Sigma^-)=1:2:9$. Отношение интенсивности сателлитного пика $(I^P({}^2\Sigma^+)+I^P({}^2\Delta)+I^P({}^2\Sigma^-))$ к интенсивности основной линии в NK_{α} -спектре атома азота радикала NO составляет 0,24. Полученные значения находятся в качественном согласии с экспериментом.

В монографии [34] было показано, что использование метода ХФ для интерпретации РЭС-спектров молекул с открытыми оболочками дает хорошее согласие с экспериментом. Однако необходимо учитывать, что помимо основных переходов в изученных спектрах наблюдаются интенсивные сателлитные переходы, обусловленные многоэлектронными возбуждениями. С подобным столкнулись и при изучении К-спектров поглощения радикала NO_2 [37].

1.1.3. Модель переноса заряда

При дальнейшем изучении молекулы NO Нелиным и Багусом [38-39] в РФЭС адсорбированного на поверхности благородных металлов димера $(NO)_2$ в $N1s$ - и $O1s$ -спектрах обнаружили две интенсивные линии, одна из которых обусловлена сателлитными переходами (рис. 6.), что было подтверждено в работах [40-44]. В [38] для интерпретации структуры РФЭС-

спектров были проведены теоретические расчеты с учетом экранирования остовой дырки. Теоретически рассматривался случай изолированного димера $(\text{NO})_2$ с экспериментальной геометрией, когда $1s$ -дырка локализована на атоме азота или кислорода одного из двух NO [45]. Взаимодействие и ковалентная связь между двумя NO в $(\text{NO})_2$ включает два электрона, которые раньше находились на π -орбиталях каждой NO -группы. Волновые функции, описывающие слабые взаимодействия $\text{NO}\text{--}\text{NO}$ для начальных и конечных дырочных конфигураций, должны быть многоконфигурационные. Они представляют собой смесь конфигураций с различными распределениями двух валентных электронов по двум π -орбиталям. Это смешивание очень сильное, т.к. конфигурации близки (почти вырождены). Было найдено, что существуют два состояния, разделенные 4 эВ, которые дают значительные интенсивности в спектры $\text{N}1s$ и $\text{O}1s$. На рис. 6 показано сравнение экспериментальных РФЭС-спектров с теоретическими расчетами энергий связи. Теоретические расчеты правильно предсказывают интенсивные сателлиты и то, что сателлит $\text{N}1s$ -спектра интенсивнее, чем $\text{O}1s$. Однако рассчитанное положение сателлита примерно на 1 эВ выше по энергии, чем экспериментальное. Было сделано предположение, что ошибка связана с тем, что расчет производился для изолированного димера $(\text{NO})_2$, не учитывая взаимодействия с подложкой. В работе [46] более подробно рассмотрено образование сателлитной структуры, вызванное экранированием остовой дырки. Так при образовании дырки, локализованной на $\text{O}1s$ - или $\text{N}1s$ -уровне, центр заряда будет смешаться к ионизированному атому. На рис. 7 показаны центры зарядов для $\text{O}1s$ - (прямоугольник) и $\text{N}1s$ - (треугольник) дырочных состояний (**A**) правой NO -группы. Для $\text{O}1s$ -дырочного состояния первое возбужденное состояние (**B**) не показано на рис. 6, т.к. оно мало интенсивное. Однако центр заряда этого состояния расположен ближе к атому азота, что говорит о перераспределении электронной плотности от атома азота к атому кислорода, т.к. данное состояние эквивалентно NF^+ . Центр заряда второго $\text{O}1s$ -дырочного возбужденного состояния (**C**), соответствующего сателлиту в РФЭС-спектре $\text{O}1s$ на расстоянии 3 эВ, расположен еще ближе к атому азота и показывает, что вторая NO -группа практически не участвует в экранировании $\text{O}1s$ -остовой дырки правой NO -группы. С другой стороны, центр заряда самого низкого $\text{O}1s$ -дырочного возбужденного состояния расположен между двумя NO -группами. Это означает, что экранирование $\text{O}1s$ -дырки происходит с участием электронов левой NO -группы, на которой нет дырки. Для всех $\text{N}1s$ -дырочных состояний (**A**, **B**, **C**) центр заряда находится посередине между атомами азота и кислорода, поскольку данное состояние эквивалентно молекуле O_2^+ . Центры заряда $\text{N}1s$ -дырочных состояний расположены ближе к центру между двумя NO -группами, что свидетельствует о большом вкладе левой NO -группы в процесс экранирования $\text{N}1s$ -дырки. А для низшего $\text{N}1s$ -дырочного состояния (**A**), соответствующего главному пику в РФЭС-спектре, центр заряда смещен еще ближе к левой NO -группе, что

обусловлено полным переходом двух 2π -электронов с левой NO-группы на правую для экранирования N1s-дырки.

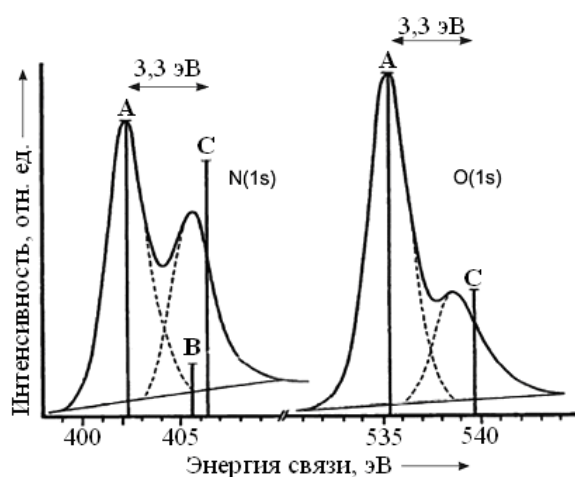


Рис. 6. N1s- и O1s-спектры димера $(NO)_2$ адсорбированного на поверхности серебра

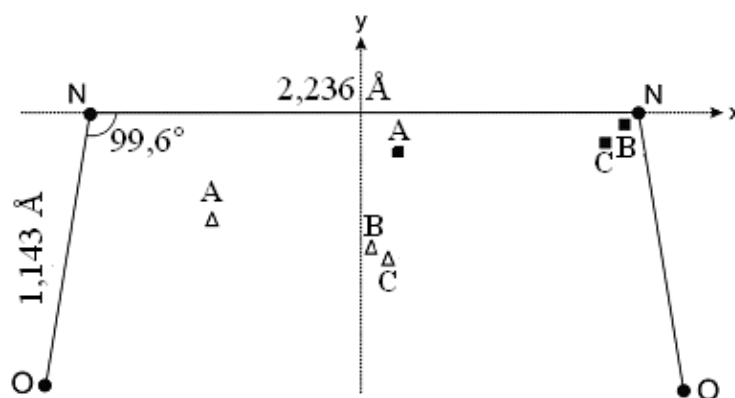


Рис. 7. Центры заряда различных дырочных состояний димера $(NO)_2$

Сателлитные структуры характерны не только для адсорбированных молекул, но и для ряда других изолированных молекул, содержащих фрагменты NH_2 , NO и NO_2 [47-52]. Наличие двух интенсивных линий в рентгеноэлектронных O1s- и N1s-спектрах (рис. 8.) *para*-нитроанилина [47, 52-53], находящихся друг от друга на расстоянии порядка 2-3 эВ, было связано с проявлением сателлитной структуры, обусловленной процессами экранирования глубокой остоной дырки (1s-дырка), возникающей при удалении остоного электрона в процессе рентгеновского фотоэффекта. При этом в рентгеноэлектронных спектрах проявляется два типа конечных экранированных состояний. Было предположено, что одно из них обусловлено процессами перераспределения электронной плотности между атомами, входящими непосредственно в состав группы (например, NO_2). Соответствующему состоянию отвечает основная линия в рентгеноэлектронном спектре. Другое состояние связано с переносом электронной плотности между сопряженными фрагментами, приводящим к экранированию остоной дырки на одном из этих фрагментов.

В работе [53] был выполнен детальный *ab initio* расчет N1s-спектра группы NO_2 *para*-нитроанилина, используя многоконфигурационный метод самосогласованного поля, и было получено, что для газовой фазы сателлитная структура обусловлена двукратно возбужденной конфигурацией $\pi^* \leftarrow \pi$ ВЗМО \rightarrow НСМО. Однократно возбужденная конфигурация дает незначительный вклад в N1s-спектр. В работе [53] получили энергии возбуждения в хорошем согласии с экспериментом, рассчитанные интенсивности сателлитов немного выше, чем экспериментальные. Основываясь на результатах, полученных для молекулы в газовой фазе, в

работе [53] предположили, что отличия, проявляющиеся в $N1s$ - и $O1s$ -спектрах в твердой фазе, связаны с взаимодействием водородных связей и образованием межмолекулярных орбиталей.

В [54-55] также выполнили *ab initio* расчеты методом конфигурационного взаимодействия (CI) для $N1s$ - и $O1s$ -спектры NO_2 -группы *para*-нитроанилина, используя приближение замороженных орбиталей (FO-CI) и точный базис Хартри-Фока для дырочного состояния (Δ SCF-CI). Оба приближения дают энергии конечного состояния близкие к эксперименту, однако метод Δ SCF-CI дает энергии возбуждения и интенсивности сателлитов в хорошем согласии с экспериментом. В работе [54-55] нашли, что преобладающий вклад в интенсивность сателлитов $N1s$ - и $O1s$ -спектров NO_2 -группы *para*-нитроанилина дает однократно возбужденная $V3MO \rightarrow H3MO$ конфигурация.

В дальнейшем для объяснения различий в $N1s$ - и $O1s$ -спектрах *para*-нитроанилина в газовой и твердой фазе в [50] были выполнены CNDO/S(CI) расчеты в приближении эквивалентного ядра, включающие двукратно возбужденные конфигурации. Как показали расчеты, $N1s$ -спектр NO_2 -группы мономера *para*-нитроанилина (газовая фаза) представляет собой пик с небольшой ассиметричной структурой с высокоэнергетического края спектра. При расчете димера, $N1s$ -спектр NO_2 -группы показывает хорошо разрешенные два пика с приблизительно одинаковой интенсивностью. $O1s$ -спектр NO_2 -группы мономера также имеет хорошо выраженные сателлитные структуры в высокоэнергетической области, при переходе к димеру интенсивность сателлита увеличивается. $N1s$ -спектр NH_2 -группы мономера и димера представляет собой одну линию. На рис. 9 показаны орбитали, которые соответствуют наиболее интенсивным сателлитным структурам в $N1s$ - и $O1s$ -спектрах NO_2 -группы *para*-нитроанилина. При образовании дырки на $1s$ -уровне азота NO_2 -группы мономера *para*-нитроанилина происходит перераспределение электронной плотности со всех атомов молекулы к иону азота и уменьшение энергетического зазора между $V3MO$ и $H3MO$. Для наиболее интенсивного сателлита, соответствующего двукратно возбужденной конфигурации $\pi^* \leftarrow \pi$ $V3MO \rightarrow H3MO$ (рис. 9), электронная плотность уменьшается на группе NH_2 и соседних атомах кислорода (не смотря на то, что $H3MO$ содержит вклады орбиталей атомов кислорода, которые должны были бы приводить к увеличению электронной плотности на атомах кислорода) и увеличивается на ионе азота NO_2 -группы. Сателлитная структура $O1s$ -спектра связана с переносом заряда при одноэлектронном возбуждении $V3MO \rightarrow H3MO$ (рис. 9). Расчеты для димера *para*-нитроанилина показали, что сателлитные структуры $N1s$ - и $O1s$ -спектрах NO_2 -группы соответствуют сателлитам мономера, однако наряду с этим происходит перераспределение электронной плотности между молекулами димера, что приводит к изменению интенсивности и энергетического положения сателлита.

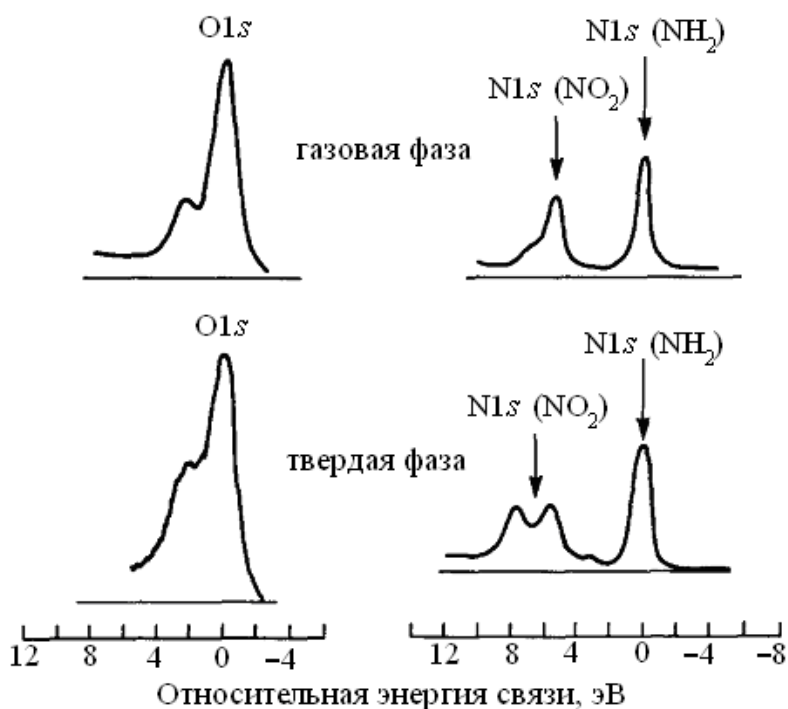


Рис. 8. N1s- и O1s-спектры *para*-нитроанилина в газовой и твердой фазе

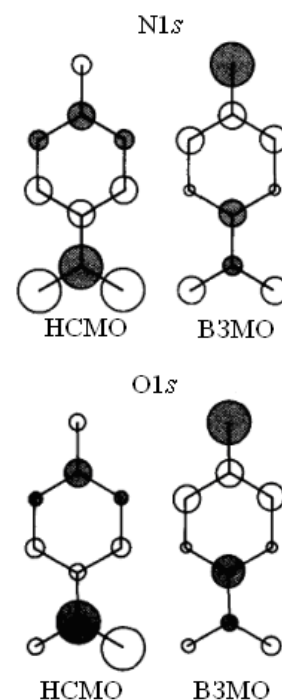


Рис. 9. Орбитали иона *para*-нитроанилина при образовании 1s-дырки на азоте и кислороде NO₂-группы

Таким образом, перенос электронной плотности осуществляется между ближайшими занятыми и свободными молекулярными орбиталями системы с различной степенью локализации на взаимодействующих фрагментах. Для такого переноса необходимо наличие близких по своей энергии занятых и свободных молекулярных орбиталей в рассматриваемой системе.

1.2. Нитроксильные радикалы имидазолинового ряда

Нитроксилы и полинитроксилы находят применение в различных областях науки: органическом синтезе, нитроксильной опосредованной полимеризации, магнитно-резонансной томографии, биологии свободных радикалов, синтезе супромолекулярных ансамблей, динамической поляризации ядер, органических батареях, антиоксидантах, органических магнетиках и т.д. Для каждой из областей исследований необходимы нитроксилы или полинитроксилы, обладающие соответствующими характеристиками (окислительно-восстановительным потенциалом, скоростью захвата свободных радикалов, релаксивностью, биосовместимостью, ферромагнитными взаимодействиями и т. Д.). Уникальное преимущество нитроксильных радикалов по сравнению с другими классами стабильных свободных радикалов заключается в том, что нитроксильная группа не разрушается в условиях синтеза, что необходимо для проведения различных химических реакций. Как следствие химия нитроксильных радикалов

очень богата, предлагая доступ к практически неограниченному числу молекул, пригодных для различных специфических приложений.

С 1990 года вышло более 4000 статей, описывающие синтез или физико-химические свойства нитроксильных радикалов.

Первый синтез 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидин-1-оксил осуществлен Лебедевым в 1959г. [56], что дало начало развитию синтеза производных 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила, широко используемого класса нитроксидов.

В работе группы Розанцева [57] было показано, что нитроксиды могут быть вовлечены в различные химические реакции без непосредственного участия нитроксильной группы. В период 1960-1980 гг. были изучены фундаментальные химические и физические свойства стабильных нитроксильных радикалов, в основном благодаря исследованиям группы Розанцева [58-60] и Рэссета [61-66]. С тех пор интерес к нитроксильным радикалам продолжает расти и в настоящее время нитроксиды находят применение во многих областях химии и биологии [67-73].

Нитроксильная группа нитроксидов характеризуется π_{N-O} трехэлектронной связью, образованной в результате перекрытия $2p_z$ -орбиталей атомов азота и кислорода. В результате наличия трехэлектронной системы π_{N-O} , нитроксильная группа NO имеет кратность связи 1,5, что указывает на энергию связи порядка 100 ккал/моль и длину связи 1,25 Å-1,30 Å, которая лежит между энергией и длиной связи одинарной связи группы N-OH (53 ккал/моль; ~1,43 Å) и двойной связи N=O (145 ккал/моль; 1,20 Å) [74-75].

Спиновая плотность в нитроксильном фрагменте распределена примерно равномерно между атомами азота и кислорода, хотя на атоме кислорода чуть больше. Распределение спиновой плотности зависит от степени пирамидализации атома азота и от полярности растворителя.

Из оценки энергии диссоциации связи O-H в гидроксилламинной группе энергия делокализации неспаренного электрона между атомами азота и кислорода составляет 30 ккал/моль [75-76]. Более низкое значение (23 ккал/моль) получено при помощи HeI/HeII фотоэлектронной спектроскопии [77].

По данным РФА длина связи N-O не существенно зависит от размера кольца 1,27-1,29 Å [78-88]. Тогда как для пятичленного кольца нитроксидов нитроксильная группа лежит в плоскости (угол выхода из плоскости группы NO близок к 0°-5°) [78-82, 88], а шестичленные кольца имеют пирамидальную структуру (угол выхода из плоскости лежит в пределах 15°-20°) [83-87]. В твердом состоянии нитроксиды почти всегда мономерные радикалы. Тем не менее, в некоторых случаях может произойти межмолекулярное взаимодействие по типу голова-хвост нитроксильных групп, приводящее к образованию диамагнитных димеров [89].

Для нитроксильных радикалов ряда 3-имидазолин-3-оксида и 3-имидазолина [90-91] из угол выхода атома кислорода группы NO из плоскости пятичленного кольца составляет $1,9^\circ$, длина связи нитроксильной группы NO равна $1,236 \text{ \AA}$ [92-93]. Для нитронной группы угол выхода атома кислорода из плоскости равен $0,6^\circ$, длины связи в нитронной группе составляет $1,293 \text{ \AA}$.

Самым распространенным методом исследования нитроксильных радикалов является метод ЭПР. ЭПР-спектр нитроксильных радикалов зависят от растворителя и отличается от ЭПР-спектров полученных для монокристаллов [94].

В работе [95] было показано, что g -фактор является характеристичной величиной и близок для нитроксильных радикалов одного вида.

Изменения величины Δg_{xx} в ряду нитроксильных радикалах определяется уравнением:

$$\Delta g_{xx} = \lambda \rho_0^\pi / \Delta E_{n\pi^*}, \quad (1)$$

где λ – константа спин-орбитального взаимодействия; ρ_0^π – спиновая плотность; $\Delta E_{n\pi^*}$ – энергия перехода $n \rightarrow \pi^*$. Увеличение величины g_{xx} приводит к уменьшению длины связи NO и угла выхода атома кислорода нитроксильной группы из плоскости. [95].

Замена у α -углеродного атома пятичленного цикла нитроксильных радикалов метильных групп на алкоксигруппы приводит к изменениям констант сверхтонкого взаимодействия (СТВ) [96]. Наличие заместителя приводит к увеличению вклада правой структуры (рис. 10), что приводит к увеличению электронной и уменьшению спиновой плотности на атоме азота.

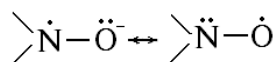


Рис. 10. Две предельные структуры нитроксильной группы

Уменьшение константы сверхтонкого взаимодействия при введении электроотрицательного заместителя связано с тем, что спиновая плотность увеличивается на атоме кислорода [97-98], что также должно вызывать к уменьшению перераспределения спиной плотности при переходе от апротонного к протонному растворителю [97, 99].

Одним из основных методов изучения сверхтонкого взаимодействия в нитроксилах также является метод ЯМР, позволяющий исследовать механизмы делокализации спиновой плотности.

Сопоставление спектров ЯМР ^1H нитроксильных радикалов 3-имидазолина и 3-имидазолин-3-оксида обнаруживает характерное влияние нитронной группы на величину констант СТВ [100-104]. Для радикалов 3-имидазолина в спектрах ЯМР наблюдаются неэквивалентные метильные группы в положениях 2 и 5 имидазолинового цикла

соответственно, тогда как для радикалов 3-имидазолин-3-оксида метильные группы эквивалентны.

Концевая метильная группа в заместителях позволяет определить способность системы проводить π -электронную спиновую плотность [100].

Изменение констант СТВ нитроксидов 3-имидазолинового ряда, при добавлении нитронной группы, позволяет говорить об изменении механизма делокализации спиновой плотности [101, 103] и соответствует π -механизму.

Обнаруженная в 2,2,5,5-тетраметил-4-фенил-3-имидазолин-3-оксид-1-оксиде передача спиновой плотности на ароматическое кольцо наблюдается и в том случае, когда ароматическое кольцо удалено от радикального центра еще на расстояние С=С связи. При замещении в данном нитроксильном радикале *para*-водорода бензольного кольца на метильную группу величина и знак констант СТВ метильных протонов подтверждают, что распределение неспаренного электрона происходит по системе π -связей.

Радикалы 3-имидазолина и 3-имидазолин-3-оксида с фрагментом N=C–C=N, согласно данным колебательной и УФ-спектроскопии, имеют плоскую *s-транс*-конформацию сопряженного фрагмента N=C–C=N [105-108] и следовательно, происходит делокализация спиновой плотности по π -системе. Способность проводить π -электронную спиновую плотность определяется атомом заместителя [104].

При образовании водородных связей с кислородом нитронной группы наблюдается снижение эффективности делокализации спиновой плотности [109].

Изменение характера атома азота нитронной группы при введении атома кислорода оказывает существенное влияние на делокализацию спиновой плотности в имидазолиновых нитроксильных радикалах, что приводит к более эффективной делокализации спиновой плотности по сопряженной π -системе функциональных групп. Замена метильных групп у α -атома углерода нитроксильной группы на алкоксигруппу способствует более эффективному переносу спиновой плотности. Образование водородных связей с атомом кислорода нитронной группы вызывает уменьшению делокализации спиновой плотности [110].

Вместе с развитием исследований нитроксидов, интерес к молекулярному магнетизму и органическим магнетикам способствовал развитию нитроксильных полирадикалов и нитронилнитроксидов [111].

При исследовании колебательных спектров нитроксидов [112-115] было установлено, что колебание ν_{N-O} характерично по частоте [116].

Варьирование заместителей имидазолинового цикла мало влияет на положение полосы ν_{N-O} [115, 117-119], следовательно, она характерична по частоте [116, 118], а положение ν_{N-O}

радикалов ряда 3-имидазолин-3-оксида и 3-имидазолина зависит от заместителей подобно положению $\nu_{C=O}$ в спектрах циклических кетонов [119].

Для нитроксидов ряда пиперидина наблюдается полоса при 1370-1350 см^{-1} , не проявляющаяся в спектрах вторичных аминов [117]. Для нитроксидов 3-имидазолин-3-оксида наблюдается сильное взаимодействие колебаний нитронной группы с колебаниями остального пятичленного цикла и они не являются характеристичными [118].

Величина соотношения интенсивностей полос валентных колебаний в КР-спектрах строго соответствует конформации различных групп нитроксильных радикалов [105, 107-108].

В масс-спектрах нитроксильных радикалов 3-имидазолин-3-оксида, 3-имидазолина и их диамагнитных аналогов [120] основные направления распада определяется отсоединением NO-фрагмента [121-122].

1.3. Комплексы с нитроксильными радикалами

1.3.1. Изучение комплексов переходных металлов методами РФЭС

Координационные соединения (КС) переходных $3d$ -металлов со стабильными нитроксильными радикалами в настоящее время привлекают большое внимание в связи с возможностью создания на их основе молекулярных магнетиков.

Магнитные свойства рассматриваемых комплексов переходных металлов с многоатомными хелатными лигандами, имеющими в своем составе нитроксильную группу ($N-O$), определяются характером электронных взаимодействий парамагнитных центров Cu^{2+} и $N \dot{-} O$.

Считается, что один из механизмов ферромагнитного взаимодействия обусловлен наличием непрямого (по цепочке химических связей) обменного взаимодействия между соответствующими парамагнитными центрами.

В этой связи актуальным является изучение характера распределения электронной плотности, а также возможных каналов делокализации электронной плотности в соответствующих комплексах.

Взаимодействие металл-нитроксильная группа зависит от электронной структуры металла и положения нитроксильной группы в координационной сфере металла, что и приводит к перераспределению электронной плотности в соответствующих комплексах.

Известно, что энергия внутренних уровней атомов ($1s$, $2p$) входящих в состав химических соединений может служить хорошим индикатором зарядового состояния соответствующих атомов.

С другой стороны как показано выше мультиплетное расщепление внутренних уровней атомов, входящих в состав комплексов, зависит от величины спиновой плотности локализованной на соответствующих атомах.

Таким образом, изучение РФЭС-спектров комплексов переходных металлов с нитроксильными лигандами представляет определенный интерес для изучения характера электронных и спиновых взаимодействий в комплексах с лигандами – нитроксильными радикалами.

1.3.1.1. Модель переноса заряда для химических соединений переходных металлов

Изучению электронной структуры комплексов различных меди Cu(II) методами РФЭС посвящено большое число экспериментальных и теоретических работ [123-125]. Метод РФЭС позволяет получить информацию о зарядовом и спиновом состояниях атомов комплексов. Сателлитные линии в РФЭС спектрах металлов ($Cu2p_{3/2,1/2}$ и $Cu3s$) могут быть эффективно использованы для определения спинового и электронного состояния ионов двухвалентной меди [126-130].

Однако анализ сателлитной структуры РФЭС-спектра является сложной задачей и только для простых случаев хорошо описывается теоретическими моделями [131].

РФЭС $2p$ -спектры атома меди представляют спин-дублет $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$. Для комплексов меди(II) наблюдается хорошо выраженная сателлитная структура. Наличие интенсивных высокоэнергетических сателлитов свидетельствует о перестройке электронной структуры комплекса под влиянием дырки, возникающей во внутренней $2p$ -оболочке атома меди в процессе возбуждения РФЭС-спектров меди. Общепринятой моделью для описания рентгеноэлектронных спектров внутренних уровней переходных металлов является перенос заряда (Charge Transfer Model – **СТ-модель**). Согласно СТ-модели под влиянием рентгеновской дырки на атоме металла происходит перенос электронной плотности с атомов ближайшего окружения (атомов лигандов) для экранирования дырки. Наиболее простой моделью, описывающей процессы релаксации дырки, является двухконфигурационная модель, согласно которой состояние многоэлектронной системы с внутренней электронной вакансией описывается суперпозицией двух электронных конфигураций иона меди $|2p^5 3d^9 L\rangle$ и $|2p^5 3d^{10} \underline{L}\rangle$, где \underline{L} – лиганд, с которого происходит перенос электрона на атом металла [132-135]: дырочная конфигурация $|2p^5 3d^{10} \underline{L}\rangle$, соответствующая самому интенсивному низкоэнергетическому пику $2p_{3/2}$, и конфигурация $|2p^5 3d^9 L\rangle$, относящаяся к сателлитной структуре [136-137]. Сателлит $|2p^5 3d^9 L\rangle$ имеет две хорошо выраженные компоненты, которые

обусловлены спин-спиновым взаимодействием неспаренных электронов на ВЗМО и неспаренного электрона на $2p$ -уровне.

Используя данную модель, основное состояние системы можно описать волновой функцией [124]:

$$\Psi(L \rightarrow M) = \cos \theta |3d^9\rangle - \sin \theta |3d^{10} \underline{L}\rangle. \quad \dots(3)$$

Волновая функция состояния системы с электронной вакансией на $2p$ -уровне будет представлять собой:

$$\Psi_M^{2p} = \cos \theta' |2p^{-1} 3d^9\rangle - \sin \theta' |2p^{-1} 3d^{10} \underline{L}\rangle, \quad \dots(4)$$

$$\Psi_S^{2p} = \cos \theta' |2p^{-1} 3d^9\rangle + \sin \theta' |2p^{-1} 3d^{10} \underline{L}\rangle. \quad \dots(5)$$

Параметры θ и θ' , определяют вклад в волновую функцию электронных конфигураций с $2p$ -дыркой, были рассчитаны по формулам: $tg(2\theta) = 2T/\Delta$ и $tg(2\theta') = 2T/(\Delta - Q)$, где T – интеграл переноса, Δ – энергия зарядового переноса от лиганда к иону металла, Q – величина описывает $(2p-3d)$ -электрон-дырочное взаимодействие. В работе [138] было показано, что параметры T и Q мало зависят от природы лигандов и равны: $T = 2,5$ эВ и $Q = 9$ эВ. Параметр Δ можно определить зная энергетическое расстояние между главной (M) и сателлитной (S) линиями в рентгеноэлектронных спектрах: $W = E_S - E_M = ((\Delta - Q)^2 + 4T^2)^{1/2}$, где E_S и E_M – энергетическое положение сателлитной и основной линии. Из отношения интенсивностей основной (I_M) и сателлитной (I_S) линий можно найти разность между θ и θ' по формуле $tg(\theta' - \theta)^2 = I_S/I_M$. Соответствующие величины зависят от природы лигандов и от энергии взаимодействия рентгеновской $2p$ -дырки с $3d$ -электронами атома металла.

РФЭС $Cu3s$ -спектры. Рентгеноэлектронные спектры атома металла позволяют получить ценную информацию о магнитном состоянии атомов металла парамагнитных комплексах $3d$ -переходных металлов [139]. В случае парамагнитных комплексов магнитный момент центрального атома металла определяется числом неспаренных $3d$ -электронов, локализованных на ионе металла. Для иона металла, в котором неспаренные валентные электроны образуют терм ^{2S+1}L при удалении одного из ns -электронов внутренней оболочки образуется два терма:

$$^{2(S+1/2)+1}L = ^{2S+2}L \text{ и } ^{2(S-1/2)+1}L = ^{2S}L. \quad (6)$$

Первый терм соответствует параллельному направлению спинов оставшегося ns -электрона и валентных электронов, а второй – антипараллельному. В соответствии с этим в рентгеноэлектронном спектре будут наблюдаться две линии с соотношением интенсивностей


$\frac{2S+2}{2S}$. В случае, если на ионе имеется n неспаренных $3d$ -электронов, то в

рентгеноэлектронном спектре будут наблюдаться две линии с соотношением интенсивностей $\frac{n+2}{n}$, соответствующих термам ^{n+2}S и nS . Используя далее соотношение $\frac{J^{n+2}S}{J^nS} = \frac{n+2}{n}$ и, измеряя интегральные интенсивности соответствующих линий в экспериментальном рентгеноэлектронном спектре, можно оценить число неспаренных электронов n , локализованных на ионе металла, входящим в состав изучаемых комплексов.

Энергетическое расстояние между рассматриваемыми термами оценивается величиной $(n+1)G^0(3s,3d)$ [140], где $G^0(3s,3d)$ – обменный интеграл. Обменный интеграл будет увеличиваться с ростом степень локализации неспаренных электронов на атоме металла, вследствие увеличения вкладов $3d$ -АО меди в соответствующие МО. В этой связи мультиплетное расщепление между компонентами $3s$ -дублета в рентгеноэлектронном спектре должно возрастать по мере увеличения числа неспаренных электронов на атоме металла.

1.4. Основные выводы к главе 1

Как видно из приведенного обзора для изучения электронного и пространственного строения, магнитных свойств стабильных нитроксильных радикалов, в состав которых входит

нитроксильный фрагмент , несущий неспаренный электрон, широко привлекаются методы магнитно-резонансной спектроскопии (ЭПР и ЯМР), метода ИК и УФ спектроскопии, а также методы магнетохимии.

В то же время методы высокоэнергетической спектроскопии (РФЭС и РЭС) практически до последнего времени не привлекались для изучения электронного строения свободных нитроксильных радикалов и комплексов переходных металлов с нитроксильными лигандами-радикалами. В этой связи, учитывая атомную характеристичность методов РФЭС и РЭС, а также возможность изучать энергетический спектр молекулы в широком энергетическом интервале (основные $1s$ -уровни – занятые и валентные МО), представляет интерес применение методов высокоэнергетической спектроскопии для изучения электронного строения стабильных нитроксильных радикалов и гетероспиновых систем, построенных с их участием.

Как было отмечено выше, в пионерских работах шведских исследователей [22] на примере РФЭС-спектров простейших радикальных систем NO , NO_2 было показано, что рентгеноэлектронные спектры могут быть эффективно использованы для изучения спинового состояния атомов с неспаренными электронами. В последующих за этой работой исследованиях Девиса, Ширли и Багуса [24-26, 29-31] рентгеноэлектронные спектры простейших стабильных

радикалов, содержащих нитроксильную группу, была подтверждена возможность эффективного применения РФЭС для исследования характера распределения спиновой плотности в молекулярных радикальных системах. Однако, несмотря на то, что с момента появления этих пионерских работ прошло более трех десятилетий, систематические работы по применению методов РФЭС и РЭС для изучения радикальных систем отсутствуют. Учитывая, что в последнее время стабильные нитроксильные радикалы различных классов находят широкое применение при создании новых материалов – молекулярных магнетиков, представляет интерес привлечь методы РФЭС и РЭС для изучения электронного строения нитроксильных радикалов и комплексов переходных металлов с нитроксильными лигандами – молекулярных магнетиков.

Необходимо отметить, что методы РФЭС и РЭС в настоящее время широко используются для изучения магнитного состояния атомов металла в сплавах, карбидах, нитридах и окислах переходных металлов [123-130]. В то же время исследовательские работы по изучению соединений переходных металлов с органическими лигандами, в которых не только атомы металла имеют неспаренные электроны, но и лиганды несут неспаренный электрон, практически отсутствуют.

В этой связи основной целью настоящей работы является использование и развитие методов РФЭС и РЭС применительно к изучению электронного строения органических стабильных радикалов и гетероспиновых комплексов переходных *3d*-металлов с лигандами-радикалами с неспаренными электронами.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Измерение и обработка РФЭС-спектров

Рентгеновские фотоэлектронные спектры диамагнитных D_1 и D_2 и парамагнитных R_1 - R_{11} молекул и многоядерного комплекса меди **12** были получены на спектрометре ESCA-Specs в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, радикалов R_{15} и R_{16} на высокоразрешающем спектрометре HP5950 в Институте геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, и радикалов R_{12} - R_{14} и комплексов **1-11** на ESCA-3 VG Microtech LTD в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.

В спектрометре ESCA-Specs возбуждение осуществлялось с помощью немонахроматического рентгеновского излучения AlK_{α} -линии ($h\nu=1486,6$ эВ), съемка спектров проводилась в режиме замедляющего потенциала с постоянной энергией пропускания электронов через полусферический анализатор. При съемке линий с высоким разрешением энергия пропускания электронов составляла 20 эВ с шагом 0,1 эВ. Образцы закреплялись на держателе образцов с помощью двухстороннего проводящего скотча. Измерение проводилось при комнатной температуре, остаточное давление газов в камере спектрометра составляло 10^{-8} - 10^{-9} торр. Шкала энергий связи была предварительно откалибрована по положению пиков основных уровней $Au4f_{7/2}$ (84,0 эВ) и $Cu2p_{3/2}$ (932,6 эВ).

В спектрометре HP5950 для возбуждения также использовалось немонахроматического рентгеновского излучения AlK_{α} -линии ($h\nu=1486,6$ эВ). При съемке линий с высоким разрешением энергия пропускания электронов составляла 20 эВ с шагом 0,1 эВ. Образцы вдавливались в индиевую подложку и затем закреплялись на держателе образцов. Энергии рентгеноэлектронных линий измерялись с точностью 0,1 эВ. Измерения проводились при комнатной температуре, остаточное давление газов в камере 10^{-8} торр.

ESCA-3 VG Microtech LTD является стандартным спектрометром для лабораторных исследований с точностью определения энергетическое положения максимумов РФЭС-линий $\sim 0,2$ эВ. В качестве источника первичного рентгеновского излучения в нем используется комбинированный Al-Mg-анод, анализатора кинетических энергий электронов – цилиндрический анализатор скоростей электронов с энергией пропускания 50 эВ. Спектры были получены с использованием немонахроматического излучения MgK_{α} ($h\nu = 1253.6$ эВ, 200 Вт, 10кВ, 20мА). Шкала энергий связи была предварительно откалибрована по положению пиков основных уровней $Au4f_{7/2}$ (84,0 эВ) и $Cu2p_{3/2}$ (932,6 эВ). Образцы наносились на проводящий скотч и загружались в камеру спектрометра через входной шлюз. Измерения проводились при комнатной температуре, остаточное давление газов в камере 10^{-5} - 10^{-7} торр.

Для корректной калибровки фотоэлектронных линий использовался метод внутреннего стандарта, в качестве которого использовалась $C1s$ -линия атома углерода с энергией 285,0 эВ.

Вычитание фона и разложение на компоненты проводилось в рамках программы XPS Peak 4.0. Вычитание фона проводилось по методу Ширли [141]. Аппроксимация спектров проводилась набором линий, представляющих собой смесь Гауссовой и Лоренцевой функций. Аппроксимация спектров изучаемых соединений проводилась с учетом неэквивалентных атомов, выбор количества компонент ограничивался рамками предложенной модели. Энергетическая привязка и нормировка спектров проводилась в рамках программы Origin 7.5.

2.2. Конструкция рентгеновского спектрометра «Стеарат»

Измерения рентгеновских эмиссионных спектров, описанных в настоящей работе были выполнены на универсальном рентгеновском спектрометре «Стеарат», сконструированным в ИНХ СО АН СССР и изготовленным на Опытном заводе СО АН СССР.

Схема спектрометра представлена на рис. 11. В спектрометре можно выделить две части, камеру рентгеновской трубки и камеру спектрометра, в которых поддерживается вакуум $\sim 10^{-5}$ Па. В камере рентгеновской трубки находится держатель образцов с исследуемым соединением. Исследуемые порошкообразные образцы наносились на рифленую поверхность медной или титановой подложки ($24 \times 18 \text{ мм}^2$) и крепились на медный держатель-криостат (Кр), который охлаждался жидким азотом для предотвращения нагрева и разрушения образца под действием излучения. Спектры получены во флуоресцентном режиме. Источником излучения в спектрометре «Стеарат» является разборная рентгеновская трубка. Рентгеновская трубка состоит из вольфрамового катода (К) и медного анода (А). Предельная мощность, подводимая к ней, равна 10 кВт. При $V=5 \text{ кВ}$ анодный ток $J=2 \text{ А}$, а при $V=10 \text{ кВ}$ – $J=1 \text{ А}$. Анодный ток поддерживается постоянным в процессе съемки спектра с помощью электронного стабилизатора. В данной работе режим работы рентгеновской трубки: напряжение 8 кВ и анодный ток 0,4 А. Торможение высокоэнергетических электронов в веществе медного анода вызывает характеристическое и тормозное излучение меди, которое используется для возбуждения рентгеновских характеристических спектров исследуемого вещества. Возбуждающее первичное излучение попадает на подложку с образцом (А2) через окно в медном экране (Э), защищающим образец от потока термоэмиссионных электронов, столкновение с которыми может привести к быстрому распаду вещества.

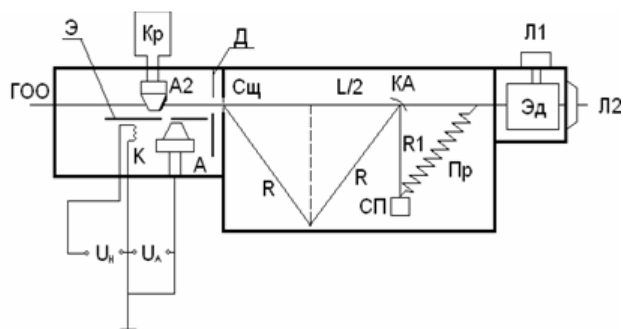


Рис. 11. Схема спектрометра «Стеарат»

Характеристическое излучение изучаемого вещества попадает через узкую щель (0,5 мм) между камерами (Д) на кристалл-анализатор (КА). Во второй камере спектрометра находится кристалл-анализатор и газовый пропорциональный счетчик (СП).

В основу оптической схемы спектрометра «Стеарат» положена схема фокусировки рентгеновских лучей по методу Иоганна (рис. 12). Кинематика спектрометра представляет собой обращенную схему Сандстрема (рис. 13).

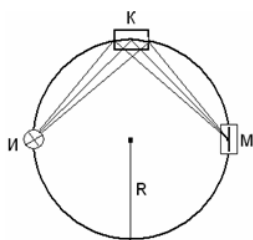


Рис. 12. Фокусировка рентгеновских лучей по методу Иоганна

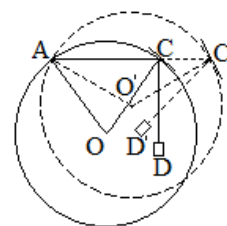


Рис. 13. Кинематическая схема спектрометра «Стеарат»

Из рис. 13 видно, что процесс измерения длины волны сводится к измерению длины хорды AC: $\lambda = L \frac{2d}{nR}$, где $L=AC$ – измеряемая длина хорды AC, d – межплоскостное расстояние кристалла, R – радиус изгиба кристалла, n – порядок отражения.

Спектрометр обеспечивает автоматическую фокусировку рентгеновского излучения при сканировании во всем диапазоне углов от 18 до 75 градусов. Кристалл-анализатор изогнут по радиусу 500 мм. При измерении OK_{α} -спектров изучаемых соединений использовался кристалл RbAP ($2d=25,8 \text{ \AA}$), для SK_{α} - и NK_{α} -спектров ОНМ ($2d=63,5 \text{ \AA}$) и псевдокристаллы PbSt ($2d=100 \text{ \AA}$).

Регистрация отраженного от кристалла рентгеновского излучения осуществлялась с помощью газового проточного пропорционального счетчика, который заполнялся метаном при получении OK_{α} -, NK_{α} - и SK_{α} -спектров и газовой смесью P-10 (90% аргона и 10% метана) при получении SK_{β} и SK_{α} -спектров при давлении 1 атм. Окошко камеры счетчика ($4 \times 2,6 \text{ см}^2$) покрыто полиэтиленовой пленкой толщиной $650 \pm 50 \text{ нм}$ для регистрации OK_{α} -спектров и 2 мкм для SK_{β} и SK_{α} -спектров. Газ в счетчике ионизируется под действием рентгеновского

излучения, затем сигнал от счетчика попадает на предусилитель и проводится запись рентгеновских спектров образцов на самописце КСП-4. Многократное сканирование выбранного углового диапазона позволяет избежать долговременных нестабильностей в работе спектрометра.

Вся обработка спектров проводилась в рамках программы Origin 7.5.

2.3. Анализ погрешности при измерениях на спектрометре «Стеарат».

Проведем анализ ошибок измерений, проведенных на спектрометре «Стеарат». Полную ошибку ε равняется сумме трех величин [142] ошибка шкалы прибора ($\varepsilon_{\text{шк. пр.}}$), систематическая ошибка ($\varepsilon_{\text{сист.}}$) и случайная ошибка ($\varepsilon_{\text{сл.}}$):

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{шк. пр.}} + \varepsilon_{\text{сист.}} + \varepsilon_{\text{сл.}} \quad \text{.....(7)}$$

Рассмотрим первое слагаемое этой суммы. Для спектрометра «Стеарат» длина волны определяется по формуле $\lambda = L \frac{2d}{nR}$, где L – измеряемая длина хорды, d – межплоскостное расстояние кристалла, R – радиус изгиба кристалла, n – порядок отражения. Отсюда

$$E = \frac{1,24 \cdot 10^7}{\lambda} = \frac{1,24 \cdot 10^7 nR}{Ld}, \quad \text{.....(8)}$$

откуда

$$\varepsilon_{\text{шк. пр.}} = \Delta E = \frac{1,24 \cdot 10^7 nR}{L^2 d} \Delta L. \quad \text{.....(9)}$$

В табл. 7 приведены ошибки шкалы прибора для использованных областей длин волн, вычисленные по формуле (9), где $\Delta L = 0,01$ мм.

Т а б л и ц а 7

Ошибка шкалы прибора, полученные по формуле (9)

Атом	Серия	λ^* , Å	E , эВ	L , мм	d , Å	n	$\varepsilon_{\text{шк. пр}}$
O	K_{α}	23,64	524,9	448	12,9	1	0,01
C	K_{α}	44,7	277	442	46	1	0,01
N	K_{α}	31,6	392,4	312	40	1	0,01

Примечание: * Данные [143]; E – энергетическое положение линии; L – измеряемая длина хорды; d – межплоскостное расстояние кристалла; n – порядок отражения; $\varepsilon_{\text{шк. пр}}$ – ошибка шкалы прибора.

В работе [144] показано, что $\varepsilon_{\text{сист}}$ определяется точностью табличных данных по калибровочным линиям. Поэтому при определении энергии перехода E :

$$E = E_{\text{калибр.}} + D_E L, \quad \text{(10)}$$

где D_E – вольтовая дисперсия $D = \frac{1,24 \cdot 10^7 nR}{L^2 d}$, основной вклад в систематическую ошибку вносит первое слагаемое (10). В табл. 8 приведены значения $\varepsilon_{\text{сист.}}$.

Т а б л и ц а 8

Значения систематических ошибок, полученных по формуле (10)

Атом	Серия	Калибровочная линия	$E_{\text{калибр.}}$, эВ	n	$\varepsilon_{\text{сист.}}$
O	K_α	K_α O	526,0	1	0,2
C	K_α	K_α C	277,4	1	0,1
N	K_α	K_α N	392,4	1	0,2

Примечание: $E_{\text{калибр.}}$ – энергия калибровочной линии; n – порядок отражения; $\varepsilon_{\text{сист.}}$ – систематическая ошибка

Анализ $\varepsilon_{\text{случ.}}$ проведен отдельно для двух случаев: 1) для случая измерения перехода и 2) для случая измерения расстояния между линиями в спектре. Как известно [142]

$$\varepsilon_{\text{случ.}} = \pm t_{1-\alpha} \frac{S(x)}{\sqrt{m}}, \quad (11)$$

где $S(x) = \sqrt{\frac{1}{m-1} \sum_i (x_i - \bar{x})^2}$ – среднеквадратичное отклонение от \bar{x} , m – число измерений, а $t_{1-\alpha}$ характеризует границы доверительного интервала при заданной вероятности α . По формуле (11) были определены $\varepsilon_{\text{случ.}}$ для указанных выше случаев при $m=10$ и $\alpha=0,95$. Результаты приведены в табл. 9. Теперь из формулы (7) можно получить полную ошибку ε . Значения ε для всех диапазонов, изучаемых в данной работе длин волн, представлены в табл. 10.

Т а б л и ц а 9

Значения случайных ошибок, полученных по формуле (11)

Атом	Рентгеновская серия	$\varepsilon_{\text{случ.}}$ для энергии перехода, эВ	$\varepsilon_{\text{случ.}}$ для разности линий, эВ
O	K_α	0,14	0,12
C	K_α	0,27	0,38
N	K_α	0,35	0,40

Примечание: $\varepsilon_{\text{случ.}}$ – случайная ошибка

Значения суммарных ошибок, полученных по формуле (7)

Атом	Рентгеновская серия	ε для энергии перехода, эВ	ε для разности линий, эВ
O	K_{α}	0,4	0,2
C	K_{α}	0,5	0,4
N	K_{α}	0,5	0,4

Примечание: ε – полная ошибка

Кроме анализа точности измерения энергетических характеристик спектров необходимо также проанализировать ошибки, возникающие при измерении их интенсивностей. Флуктуации в величине интенсивности рентгеновских линий, а, следовательно, и в отношении интенсивностей, определяется двумя основными факторами: 1) статистической природой процесса излучения и 2) нестабильностью источника рентгеновского излучения. Анализ первого фактора детально приведен в работе [144] и дает следующие результаты:

$$\delta_{л} = \frac{\sqrt{(J_{л} + J_{ф})t}}{\sqrt{m(J_{л} - J_{ф})t}}, \quad (12)$$

$$\delta_{1,2} = \sqrt{\frac{(\delta_{л})_1^2}{m_1} - \frac{(\delta_{л})_2^2}{m_2}}, \quad (13)$$

где $\delta_{л}$ – относительная ошибка определения интенсивности одной линии, $J_{л}$ и $J_{ф}$ –

интенсивности линий и фона, соответственно,

$\delta_{1,2}$ – ошибка отношения интенсивностей линий

1 и 2, m – число измерений, t – время набора

информации. Из формул (12) и (13) видно, что

для уменьшения ошибки необходимо при

заданной интенсивности увеличивать время

набора импульсов или многократно повторять

съемку, чтобы избежать разрушения образца, и

последующее усреднение спектров. Оценка

величины нестабильности электронной и

силовой аппаратуры, проведенная в КБ ИНХ СО АН СССР, показала, что нестабильность по

напряжению составляет не более 0,2% в час, нестабильность по току – не более 0,4% в час.

Учитывая, что средняя продолжительность съемки спектра не превышает одного часа,

суммарные флуктуации в интенсивности, обусловленные нестабильностью источника питания,

Т а б л и ц а 11

**Значения относительных ошибок при
определении отношения
интенсивностей линий, %**

Атом	O	C	N
серия	K_{α}	K_{α}	K_{α}
δ	3	5	4

Примечание: δ – относительная ошибка определения отношения интенсивностей

равны 1%. В табл. 11 приведены суммарные ошибки при измерении относительных интенсивностей линий в спектрах для каждого диапазона длин волн.

Также рассмотрим погрешности, возникающие в результате непрерывной (а не по точечной) записи спектров. Регистрируемые импульсы поступают на интенсиметр, где величиной, пропорциональной скорости счета, является заряд конденсатора C_0 . Но этот заряд зависит от времени следующим образом:

$$q = q_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{RC}} \right), \quad (14)$$

где RC – постоянная интегрирования. Поэтому абсолютное значение интенсивности в данной точке спектра мы получаем лишь с некоторой точностью, определяемой соотношением между RC и временем набора импульсов. Для интересующего нас отношения интенсивностей линий это обстоятельство не существенно. Но для выявления тонкой структуры рентгеновских спектров время набора импульсов и RC необходимо выбирать таким образом, чтобы отдельные детали тонкой структуры сохранились при непрерывной записи. Выполнение последнего требования зависит от величины ΔE_{\min} , в которой происходит набор импульсов при заданном RC . Выбор ΔE_{\min} приведены в табл. 12. Таким образом, при заданной интенсивности время сканирования $\Delta E_{\min} - t$ выбирается так, чтобы статистика соответствовала таблице 12. При этом RC устанавливается $\leq \frac{t}{5}$. Из формулы (14) видно, что в этом случае флуктуации q с высокой точностью равны флуктуациям q_0 .

Т а б л и ц а 12

Значения ΔE_{\min} , эВ

Атом	F	S		O	Cl		C	N
серия	K_α	K_α	K_β	K_α	K_α	K_β	K_α	K_α
ΔE_{\min}	0,2			0,3			0,5	

Также было исследовано влияние охлаждения азотом изучаемых веществ при проведении эксперимента на форму и положение OK_α -спектров. Было предположено, что при охлаждении образца, на подложку адсорбируется остаточный кислород и вода, что может повлиять на форму и положение линии.

Для изучения этих эффектов были сняты спектры чистых медных и титановых подложек, охлажденных азотом. В изучаемом диапазоне углов интенсивность была на уровне фона, что свидетельствует о том, что остаточный кислород и вода не влияют на OK_α -спектры.

2.4. Квантово-химическое моделирование рентгеновских эмиссионных и рентгеноэлектронных спектров

2.4.1. Оптимизация геометрии нитроксильных радикалов и комплексов

Для проведения квантово-химических расчетов с целью оптимизации геометрии был выбран пакет программ Jaguar 6.5. Предварительно создавался входной файл, в котором указывались геометрия структуры и параметры расчета: проведение оптимизации геометрии, точечная группа симметрии, заряд, мультиплетность, базис, метод расчета, функционал и параметры выходного файла.

Для подбора оптимального метода расчета электронной структуры изучаемых соединений использовались несколько квантово-химических методов расчета, включенных в пакет программ Jaguar 6.5 [145]: метод Хартри-Фока и метод теории функционала плотности (DFT) с различными вариантами функционала и базиса.

2.4.2. Выбор метода и базиса расчета

Подбор квантово-химического метода расчета и набора базисных функций проводился на основе сопоставления экспериментальных данных и теоретических расчетов нитроксильного радикала NO и простейших нитроксильных радикалов R₂NO. Для таких простых радикалов доступны расчеты в более широких базисных наборах и поэтому проще наблюдать влияние полноты базиса.

Расчет электронной структуры молекулы проводился в пакете программ Jaguar 7.5 [145] с использованием различных квантово-химических методов и базисных наборов: метод Хартри-Фока и в рамках DFT с различными функционалами NLDA:BLYP, B3LYP и базисами 6-31G, 6-31G*, 6-31G+*, 6-31G++**, 6-311G+*. В табл. 13 и 14 приведены результаты квантово-химических расчетов нитроксильного радикала NO различными методами. Волновая функция радикала, рассчитанная методом неограниченного Хартри-Фока (UHF), не является собственной для спинового оператора S^2 , следовательно, необходимо оценивать полученные из расчетов средние значения оператора $\langle S^2 \rangle$, которые должны быть равны величине 0,75, что соответствует дублетному состоянию с $S=1/2$. Как видно из табл. 13 при расчете неограниченным методом Хартри-Фока с использованием функционала B3LYP и различных базисов, средние значения оператора $\langle S^2 \rangle$ завышены, но не превышают величины 0,77, кроме базиса 6-31, для которого $\langle S^2 \rangle$ составило 0,93. Величины спиновой плотности (ρ_S) для атома кислорода значительно меньше (0,12-0,17), а для азота больше (0,83-0,88), чем величины 0,33 и

0,67 соответственно, полученные ранее в работе [26]. Также величина длины связи, полученная из расчетов методом ХФ, меньше на $\sim 0,03 \text{ \AA}$ по сравнению с экспериментальным значением (1,1508 \AA). Расчет методом DFT (табл. 14) с использованием функционала B3LYP дает средние значения оператора $\langle S^2 \rangle$ не более 0,753. Следовательно, примесь кватерного состояния с $S=3/2$ будет мала. Также величины спиновой плотности для атома кислорода и азота соответствуют литературным данным. При увеличении базисного набора величина длины связи приближается к экспериментальному значению и для базисов 6-31+*, 6-31++** и 6-311+* отклонение не превышает 0,008 \AA . Также методом DFT был проведен расчет с использованием функционала плотности BLYP и базиса 6-31, из табл. 14 видно, что величина длины связи значительно больше по сравнению с расчетом с использованием функционала B3LYP. Расчеты методом DFT с использованием функционала B3LYP и базисами 6-31+*, 6-31++** и 6-311+* показали наилучшее согласие с экспериментальными данными.

Теоретическое изучение электронного строения $\text{H}_2\text{N-O}$, проведенное в различных вариантах метода DFT, показало наличие значительно большей спиновой плотности на атоме O по сравнению с атомом N в соотношении 4:1. По данным квантово-химических расчетов в $\text{H}_2\text{N-O}$ электронная плотность на атоме N значительно выше по сравнению с NO, но меньше, чем в алкильных производных R_2NO ($\text{R} = \text{CH}_3, (\text{CH}_3)_3\text{C}, \text{CF}_3$).

Т а б л и ц а 13

**Результаты квантово-химического расчета нитроксильного радикала NO
методом UHF**

Атом	Метод		UHF				
	функционал		B3LYP				
	базис		6-31	6-31*	6-31*+	6-31**++	6-311*+
	$\langle S^2 \rangle$		0,930	0.768	0.769	0.769	0.768
	Длина связи		1,1647	1.1269	1.1267	1.1267	1.1178
O	ρ_e	esp	-0,07	-0.04	-0.04	-0.04	-0.04
		ma	-0,25	-0.19	0.01	0,01	0.04
		NBO	-0,26	-0.28	-0.28	-0.28	-0.27
	ρ_s	ma	-0,29	0.15	0.12	0,12	0.14
		NBO	-0,23	0.17	0.17	0.17	0.18
N	ρ_e	esp	0.07	0.04	0.04	0.04	0.04
		ma	0.25	0.19	-0.01	-0.01	-0.04
		NBO	0.26	-0.17	0.28	0.28	0.27
	ρ_s	ma	1.29	0.85	0.88	0.88	0.86
		NBO	1.23	0.83	0.83	0,83	0.82

Приложение: esp – электростатический потенциал, ma – анализ по Малликену, NBO – NBO-анализ, ρ_e – электронная плотность, ρ_s – спиновая плотность

**Результаты квантово-химического расчета нитроксильного радикала NO
методом DFT**

Атом	Метод		DFT					
	функционал		B3LYP				BLYP	
	базис		6-31	6-31*	6-31*+	6-31**++	6-311*+	6-31
	$\langle S^2 \rangle$		0.752	0.753	0.753	0.753	0.753	0.751
	Длина связи		1.1828	1.1588	1.1577	1.1576	1.1481	1.2033
O	ρ_e	esp	-0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	-0.003
		ma	-0.16	-0.11	0.13	0.13	0.09	-0.14
		NBO	-0.19	-0.20	-0.20	-0.20	-0.19	-0.17
	ρ_s	ma	0.29	0.30	0,28	0,28	0.29	0,31
		NBO	0,29	0.30	0,30	0,30	0,30	0,31
N	ρ_e	esp	0.02	-0.01	-0.02	-0.01	-0.01	0.003
		ma	0.16	0.11	-0.13	-0.13	-0.09	0.14
		NBO	0.19	0.20	0.20	0.20	0.19	0.17
	ρ_s	ma	0.71	0.70	0.72	0,72	0.71	0.69
		NBO	0.71	0,70	0,70	0,70	0,70	0.69

Приложение: esp – электростатический потенциал, ma – анализ по Малликену, NBO – NBO-анализ, ρ_e – электронная плотность, ρ_s – спиновая плотность

2.4.3. Квантово-химическое моделирование рентгеновских фотоэлектронных спектров

Для интерпретации экспериментальных РФЭС-спектров были проведены теоретические расчеты энергий связи неэквивалентных групп атомов и энергетическое положение и интенсивность сателлитных структур.

2.4.3.1. Определение теоретических энергий связи

В данной работе использовался метод, описанный в работе [146].

Энергия связи молекулы может быть рассчитана как разность $((\Delta E_{KS})_{1s})$ полных энергий Кона-Шема конечного состояния $E_{opt}|_{n_{1s}=0}$ (рис. 14.), представляющего собой катион с дыркой на основном уровне, и начального состояния $E_{opt}|_{n_{1s}=1}$, относящегося к нейтральной молекуле:

$$(\Delta E_{KS})_{1s} = E_{opt}|_{n_{1s}=0} - E_{opt}|_{n_{1s}=1} \quad (15)$$

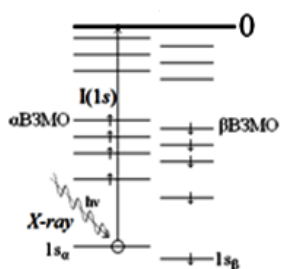


Рис. 14. Схема рентгеновского фотоэлектронного перехода

Энергии связи атомов изучаемых молекул в данной работе рассчитывались, используя схему $\Delta E(\text{PW86-PW91}) + C_{\text{rel}}/\text{TZP}$. В этой сокращенной записи полные энергии начального и конечного состояний рассчитываются методом DFT, используя орбитали Слетеровского типа (STO) в поляризованном базисе с тремя функциями на каждую АО (TZP), в котором основные орбитали описываются двумя функциями, валентные орбитали описываются тремя функциями и одной поляризационной функцией. Сочетание обменного функционала Perdew-Wang 1986 [147] и корреляционного функционала Perdew-Wang 1991 [148] дает лучшие энергии связи для 59 случаев, протестированных в работе [149]. Для расчета энергий связи использовался программный пакет ADF [150]. Учет релятивистской поправки осуществлялся эмпирическим уравнением [151].

$$C_{\text{rel}} = K(I_{\text{nr}})^N, \quad (16)$$

Где I_{nr} – нерелятивистская энергия связи в эВ и C_{rel} релятивистская поправка в эВ, $K = 2,198 \cdot 10^{-7}$ и $N = 2,178$. Поскольку энергии связи рассчитываются нерелятивистски, то $I_{\text{nr}} = \Delta E$. C_{rel} будет равно 0,05 для атома углерода, 0,11 для атома азота и 0,20 для атома кислорода.

При расчете рассматривалась изолированная молекула, что соответствует газовой фазе вещества, однако РФЭС-спектры были получены для твердой фазы. В этой связи для оценки соответствующих поправок была использована методика, предложенная в [146, 152], согласно которой величина поправки (WD) определялась как разность энергий $O1s$ -уровней изучаемых соединений, находящихся в конденсированном состоянии, и теоретических значений энергии возбужденных $O1s$ -дырочных состояний для свободной молекулы. Сравнивая полученные экспериментально энергии связи для твердого состояния и теоретические для парообразного, можно получить информацию об эффектах, связанных с твердым состоянием вещества, обозначим его WD:

$$I_{1s}^{\text{exp}} = I_{1s}^{\text{th}} + WD. \quad (17)$$

WD включает в себя энергию работы выхода электрона из твердого тела (W), которая дает главный вклад, и остальных эффектов (D), которые дают незначительный вклады (энергии поляризации среды в присутствии дырки и других компонент) [146].

При использовании данного способа расчета энергий связи отклонение (Δ) теоретических энергий связи от экспериментальных значений можно представить следующей суммой:

$$\Delta = EE + ME + RCE + BSE + FE, \quad (18)$$

Где EE – экспериментальная ошибка, ME – ошибка модели, RCE – ошибка, связанная с релятивистской поправкой, BSE – ошибка, связанная с базисом и FE – функциональная ошибка [153].

В данной работе $EE = 0,1-0,2$ эВ. Ошибками BSE , связанной с базисом, и RCE , связанной с релятивистской поправкой, можно пренебречь [153]. В работе [153] было показано, что ошибки метода ME и функциональная FE будут иметь разный знак и компенсировать друг друга, что приводит к уменьшению суммарной ошибки и величина суммарной ошибки не превышает $0,3$ эВ для простейших органических молекул.

2.4.3.2. Квантово-химический расчет спутниковых структур

Для расчета спутниковых структур использовался метод (рис. 15), описанный в работе [154-155]. В этом приближении рассматривается случай, когда наряду с образованием $1s$ -дырки в результате фотоионизации происходит возбуждение одного из валентных электронов на свободный уровень, что соответствует спутнику в экспериментальном РФЭС-спектре (рис. 15,а). Данный процесс (рис. 15,а) описывается комбинацией двух методов (рис. 15,б-в). Наличие глубокой $1s$ -дырки в данной возбужденной системе учитывается приближением $(Z+1)^{N-1}$ (рис. 15,б). Переходы электронов с валентных орбиталей на свободные уровни в ионизованной системе рассчитываются методом TD-DFT в приближении $(Z+1)^{N-1}$ (рис. 15,б). Метод TD-DFT является расширением стационарного метода DFT для случаев, когда система испытывает возмущение. Использование TD-DFT позволяет учитывать эффекты электронных корреляций, что позволяет определить все возможные возбужденные состояния системы. Энергетическое положение спутниковой линии относительно главного пика (ΔE_{sat}) определяется рассчитанной энергией перехода, интенсивности спутниковых линий пропорциональны силе осциллятора (f) переходов.

В данной работе для оценки интенсивности и энергетического положения спутников в спектрах РФЭС были проведены теоретические расчеты в программном пакете ADF2013 методом TD-DFT, с использованием функционала SAOP, базиса TZ2P, в приближении $(Z+1)^{N-1}$.

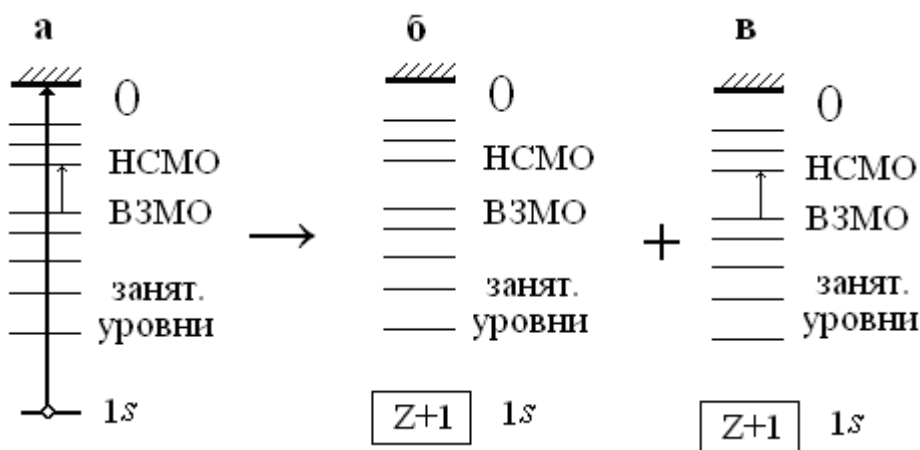


Рис. 15. Схема расчета спутных структур РФЭС-спектров

2.4.4. Расчет рентгеновских эмиссионных спектров

Энергия рентгеновских переходов рассчитывалась как разность полных энергий конечного и начального состояний. Проведены квантово-химические расчеты электронного строения имидазолиновых радикалов в приближении Кона-Шема, использовался программный пакет ADF2013, метод DFT, функционал PW86-PW91 и базис TZP. Построены теоретические модельные рентгеновские K_{α} -спектры атомов кислорода, азота и углерода для исследуемых молекул.

Рентгеновские эмиссионные K_{α} -спектры являются следствием переходов электронов с верхних занятых молекулярных орбиталей (рис. 16.б.), построенных с участием $2p$ -АО атомов кислорода, азота или углерода, на глубокий атомноподобный $1s$ -уровень атома кислорода, азота или углерода, на котором создана электронная вакансия (дырка).

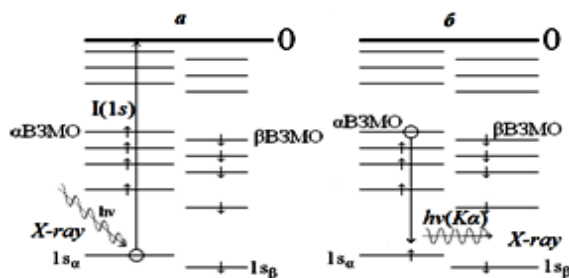


Рис. 16. Схема рентгеновского эмиссионного K_{α} -перехода: а) начальное состояние; б) конечное состояние

Начальным состоянием рентгеновского эмиссионного K_{α} -перехода является состояние с дыркой на $1s$ -уровне атомов кислорода, азота или углерода, входящих в состав рассматриваемых радикалов и диамагнитных молекул (рис. 16,а). Конечное состояние перехода

характеризуется появлением дырки на одном из внешних занятых уровней молекулы (рис. 16,б).

Изображая рентгеновские K_{α} -спектры атомов кислорода, азота и углерода в единой энергетической шкале, можно сопоставить экспериментальные данные измерений энергетического положения ВЗМО изучаемых радикалов и диамагнитных молекул. В качестве соответствующей единой шкалы энергий обычно выбирают шкалу потенциалов ионизации. Используя значения энергии $1s$ -уровней атомов кислорода, азота и углерода молекул, определенные методом РФЭС (рис. 16,а), и значения энергий рентгеновских эмиссионных K_{α} -переходов, полученные методом РЭС (рис. 16,б), возможно определить энергетическое положение занятых уровней относительно порога ионизации молекулы:

$$I_{\text{ВЗМО}} = I_{1s} - h\nu(K_{\alpha}). \quad (19)$$

При сопоставлении рентгеновских эмиссионных спектров, несущих информацию об энергетическом положении и строении ВЗМО радикалов и диамагнитных молекул, необходимо учитывать, что рентгеновские K_{α} -спектры, являются суперпозицией рентгеновских эмиссионных переходов с отдельных занятых уровней молекулы. При этом отдельные рентгеновские спектральные линии представляют собой широкие полосы, имеющие значительную результирующую ширину, то отдельные спектральные особенности, наблюдаемые в спектре, отвечают группам занятых уровней с близкими энергиями связи.

Для детальной интерпретации рентгеновских эмиссионных спектров многоатомных молекул обычно проводят сопоставление экспериментальных спектров с модельными спектрами, построенными на основании результатов теоретических квантово-химических расчетов электронной структуры молекул.

При проведении соответствующих сопоставлений необходимо учитывать, что ширины отдельных спектральных линий, совокупность которых формирует результирующий экспериментальный спектр, складываются из ширин начального и конечного уровней перехода, а также аппаратурного уширения, вносимого спектральной аппаратурой [156].

В случае рентгеновских спектров элементов второго периода собственная ширина $1s$ -уровня $\sim 0,1$ эВ [156]. Ширина валентных уровней обусловлена в основном колебательной структурой уровня $\sim 0,1$ эВ, аппаратурная ширина линии $\sim 1,2$ эВ. Вследствие значительной результирующей ширины ($\sim 1,4$ эВ) отдельных спектральных линий рассматриваемые рентгеновские K_{α} -спектры атомов кислорода, азота и углерода представляют собой широкие спектральные полосы без четко выраженных спектральных особенностей, отвечающих отдельным рентгеновским переходам. С целью выявления основных особенностей в экспериментальных спектрах, обусловленных спектральными переходами с занятых ВЗМО, при построении модельных спектров спектральные линии, отвечающие отдельным спектральным

переходами, представлялись в виде линий лоренцовой формы с шириной, являющейся суммой ширин начального и конечного уровней перехода (~0,2 эВ) без учета аппаратного уширения. Также были построены модельные спектры с учетом аппаратного расширения, т.е. спектральные линии имели ширину 1,4 эВ. Форма линии с учетом аппаратного искажения описывается гауссовой кривой.

Различие энергий 1s-уровней атомов кислорода, азота или углерода должно приводить к относительному сдвигу рентгеновских эмиссионных K_{α} -спектров соответствующих атомов кислорода, азота или углерода. Таким образом, экспериментально наблюдаемые K_{α} -спектры в случае наличия в исследуемой молекуле неэквивалентных атомов кислорода, азота или углерода будут являться суперпозицией K_{α} -спектров, обусловленных переходами валентных электронов с МО с вкладами 2p-АО кислорода, азота или углерода на соответствующие 1s-уровни атомов кислорода, азота или углерода.

2.4.4.1. Структура рентгеновских эмиссионных K_{α} -спектров и сопоставление со строением ВЗМО нитроксильных радикалов

Одним из приближений, привлекаемых при сопоставлении результатов теоретических расчетов электронной структуры молекул и их рентгеновских спектров, является использование энергий одноэлектронных уровней ε_i и соответствующих им волновых функций ψ_i .

Энергии рентгеновских переходов в одноэлектронном приближении определяются разностью энергий уровней, соответствующих начальному ε_j и конечному ε_i уровням перехода, между которыми происходит переход электрона,

$$h\nu_{ij} = \varepsilon_j - \varepsilon_i. \quad (20)$$

Интенсивность соответствующего рентгеновского перехода с отдельной ВЗМО молекулы ψ_i пропорциональна квадрату коэффициента $|c_{ik}|^2$, с которым в молекулярную орбиталь ψ_i ($\psi_i = \sum_k c_{ik} \varphi_{ik}$) входит атомная валентная орбиталь φ_{ik} атома, рентгеновский спектр которого изучается:

$$J_{ij} \sim |c_{ik}|^2 |\langle \psi_i | r | \varphi_{ik} \rangle|^2, \quad (21)$$

здесь ψ_i – отвечает глубокому внутреннему атомному уровню ε_i , принадлежащему атому, спектр которого рассматривается.

В настоящей работе теоретические одноэлектронные энергии ВЗМО и соответствующие им волновые функции для изучаемых молекул и радикалов были рассчитаны в рамках метода DFT.

В методе DFT одноэлектронные энергии ε_i и одноэлектронные орбитали $\psi_i^{\text{KШ}}(\mathbf{r})$ являются решениями одноэлектронного уравнения Кона-Шема.

Орбитали $\varphi_i^{\text{KШ}}$ и одноэлектронные энергии $\varepsilon_i^{\text{KШ}}$ в настоящее время интенсивно используются в случае интерпретации спектроскопических данных молекулярных систем [157-158]. Полная энергия молекулярной системы в методе Кона-Шема определяется схоже с методом независимых электронов Хартри, а именно как сумма энергий одноэлектронных состояний $\varepsilon_i^{\text{KШ}}$, однако необходимо вычесть энергию отталкивания электронов $\varepsilon_{\text{отталк}}$.

$$E = \sum_i^N \varepsilon_i^{\text{KШ}} - \varepsilon_{\text{отталк}}. \quad (22)$$

Соответственно энергии рентгеновских эмиссионных переходов такие, как в приближении Хартри определяются как разность энергий одноэлектронных уровней, полученных методом Кона-Шема:

$$h\nu_{ij} = \varepsilon_j^{\text{KШ}} - \varepsilon_i^{\text{KШ}}. \quad (23)$$

С другой стороны, энергии $\varepsilon_i^{\text{KШ}}$, полученные методом DFT [159], являются хорошим приближением к вертикальному потенциалу ионизации, т.е.

$$I_i = -\varepsilon_i^{\text{KШ}}. \quad (24)$$

Сравнение результатов теоретических расчетов в приближении DFT с экспериментальными данными для органических молекул показывает [159], что теоретические значения потенциалов ионизации обычно завышены и могут быть сопоставлены с экспериментальными потенциалами ионизации путем введения некоторой энергетической поправки D_K (дефект Купманса), т.е.

$$\varepsilon_i^{\text{KШ}} = -I_i^{\text{эксп}} + D_K^i. \quad (25)$$

Дефект Купманса является мерой отклонения рассчитанных одноэлектронных энергий $\varepsilon_i^{\text{KШ}}$ от экспериментальных вертикальных потенциалов ионизации $I_i^{\text{эксп}}$.

Энергии рентгеновских эмиссионных переходов (24) в этом случае будут определяться соотношением:

$$h\nu_{ij} = \varepsilon_j^{\text{KШ}} - \varepsilon_i^{\text{KШ}} = I_j^{\text{эксп}} - I_i^{\text{эксп}} + (D_K^i - D_K^j), \quad (26)$$

где индекс i относится к одной из ВЗМО, а индекс j – к внутреннему атомноподобному уровню атома, спектр которого изучается.

В случае рассмотрения относительного энергетического положения отдельных занятых ВЗМО (i и l), проявляющихся в рентгеновском эмиссионном OK_{α} -спектре, относительное положение этих уровней будет определяться соотношением

$$h\nu_{ij} - h\nu_{lj} = \varepsilon_i^{\text{КШ}} - \varepsilon_l^{\text{КШ}} = -(I_i^{\text{эксп}} - I_l^{\text{эксп}}) + (D_K^i - D_K^l). \quad (27)$$

В случае привязки к нулю (соответствует уровню вакуума) рентгеновского эмиссионного OK_{α} -спектра энергетические положения отдельных занятых ВЗМО будет определяться соотношением:

$$\varepsilon_i^{\text{ВЗМО}} = h\nu_{ij} - \varepsilon_j^{\text{КШ}} = -I_i^{\text{эксп}} + D_K^i. \quad (28)$$

В работе [160] показано, что дефект Купманса D_K^i практически постоянен в диапазоне энергий $\varepsilon_i^{\text{КШ}} \sim 8-26$ эВ. В этой связи, считается, что поправка D_K^i для различных ВЗМО близка, относительное энергетическое положение занятых уровней молекулы (27), проявляющихся в рентгеновских эмиссионных спектрах, отражает относительное расположение занятых молекулярных орбиталей изучаемой системы, т.е.

$$h\nu_{ij} - h\nu_{il} = I_j^{\text{эксп}} - I_l^{\text{эксп}}. \quad (29)$$

При сопоставлении энергий связи отдельных уровней молекулы, определенных из рентгеновских эмиссионных данных с энергиями уровней, полученных на основе квантово-химического расчета в приближении Кона-Шема, необходимо учитывать поправку Купманса (соотношение (25)).

В настоящей работе поправка Купманса D_K^i оценивалась величиной смещения, которую необходимо ввести, чтобы совместить главные максимумы в экспериментальных и теоретических эмиссионных K_{α} -спектрах изучаемых соединений. Полученные значения поправок могут рассматриваться как среднее значение энергетической поправки $\langle D_K^i \rangle$, величина которой будет зависеть от выбранного обменно-корреляционного потенциала [157-159].

Присутствие в рассматриваемых нитроксильных радикалах и молекулах неэквивалентных атомов кислорода, азота или углерода, а также наличие на атомах кислорода, азота или углерода, входящих в состав радикалов, неспаренной электронной плотности будет проявляться и в структуре рассматриваемых эмиссионных K_{α} -спектров (рис. 17).

В случае радикалов уровни валентных МО, а также глубоких $O1s$ -уровней кислорода расщеплены из-за наличия спин-спинового взаимодействия.

Рентгеновские переходы между одноэлектронными уровнями подчиняются дипольным правилам отбора. Дипольный матричный элемент перехода, в который наряду с координатной частью $\varphi(r)$ входит и спиновая часть $\varphi(s)$, определяется соотношением:

$$\mu \sim \int \varphi_{1s}^*(r) r \bar{\psi}_{MO}(r) d\tau_r \int \varphi_{1s}^*(s) \psi_{MO}^*(s) d\tau_s. \quad (30)$$

Матричный элемент перехода будет отличным от нуля при переходе электронов между состояниями с одинаковым спином.

При построении теоретических спектров отдельные переходы представляют в виде вертикальных линий, с интенсивностью равной вкладу c_i АО в МО и с энергией перехода равной энергии МО ε_i [161]. Отношение пиков интенсивностей в каком-либо спектре, например, K_α , будет пропорционально отношению коэффициентов c_i при МО, в которую входит $2p$ -АО исследуемого атома, т.е.

$$I_1 : I_2 : I_3 = c_1^2 |\langle 1s | r | 2p \rangle|^2 : c_2^2 |\langle 1s | r | 2p \rangle|^2 : c_3^2 |\langle 1s | r | 2p \rangle|^2 = c_1^2 : c_2^2 : c_3^2. \quad (31)$$

Системы уровней будут проявляться в экспериментальном спектре в виде суперпозиции спектров, обусловленных переходами электронов с α - или β -спинами с верхних занятых уровней на глубокий $1s$ -уровень с электронной вакансией, образующейся после удаления электрона с соответствующим спином. Следовательно, экспериментальные K_α -спектры, изучаемые в настоящей работе, являются суперпозицией спектров, обусловленных переходами электронов между системами α - и β -уровней (рис. 17).

Таким образом, наличие в системе неспаренного электрона должно приводить к уширению K_α -спектров при переходе от диамагнитной к парамагнитной молекуле из-за мультиплетного расщепления уровней.

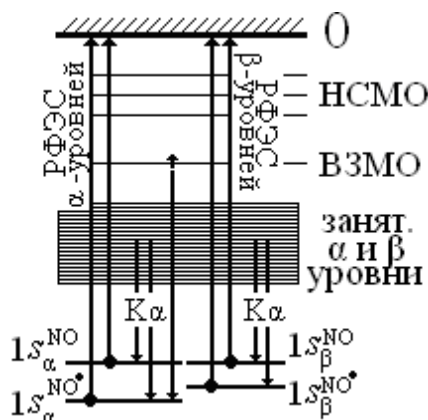


Рис. 17. Привязка спектров для нитроксильного радикала

2.4.5. Интерпретация РФЭС- и РЭС-спектров диамагнитной молекулы *пара*-нитроанилина.

В данной главе на примере *пара*-нитроанилина (рис. 18) продемонстрирована возможность совместного применения методов РФЭС и РЭС для исследования электронного строения вещества и процедуру обработки РФЭ и РЭ спектров. Данное соединение было

выбрано в связи с тем, что в РФЭС-спектрах этого соединения наблюдается интенсивная спутная структура, которая была исследована в многочисленных работах [50, 53-55].

2.4.5.1. РФЭС-спектры диамагнитной молекулы *para*-нитроанилина

На рис. 19 представлены РФЭС $C1s$ -, $N1s$ - и $O1s$ -спектры *para*-нитроанилина. На оси абсцисс представлена энергия связи, которая определялась из уравнения фотоэффекта ($h\nu = E_{кин} - E_{св}$, где $h\nu$ – энергия возбуждающего излучения равная 1486,6 эВ, $E_{кин}$ – кинетическая энергия регистрируемых электронов, $E_{св}$ – энергия связи [161]), ось ординат соответствует количеству регистрируемых электронов в минуту. $C1s$ -спектр представлен широкой асимметричной линией при энергии около 285 эВ, асимметрия линии связана с неэквивалентными группами атомов углерода. В $N1s$ -спектре наблюдаются хорошо разрешенные максимумы при энергии 399,4 эВ, 405,0 эВ и 406,8 эВ. $O1s$ -спектр состоит из двух пиков с энергиями 534,6 эВ и 532,3 эВ.

С целью интерпретации РФЭС-спектров были проведены квантово-химические модельные расчеты энергий внутренних $1s$ -уровней атомов азота, кислорода и углерода изучаемого соединения в основном состоянии (рис. 18). Из результатов квантово-химических расчетов видно, что в *para*-нитроанилине есть четыре неэквивалентные группы атомов углерода с энергиями 278,0 эВ, 278,1 эВ, 278,7 эВ и 279,5 эВ. Однако для первых двух неэквивалентных групп атомов углерода разность энергий не превышает экспериментальной ошибки, следовательно, в экспериментальном $C1s$ -спектре будет наблюдаться один максимум для соответствующих групп. Тогда отношение интенсивностей пиков будет равна 1:1:4. На рис. 19,а представлено разложение $C1s$ -спектра *para*-нитроанилина с учетом результатов квантово-химических расчетов. Высокоэнергетический максимум $C1s$ -спектра при энергии 286,4 эВ соответствует атому углерода, соединенному с атомом азота NH_2 -группы, следующая линия с энергией 285,7 эВ соответствует атому азота, соединенному с атомом азота NO_2 -группы, третья линия при энергии 285,0 эВ соответствует четырём атомам углерода бензольного кольца. Хотя абсолютные энергии связи не совпадают, относительные положения и интенсивности экспериментальных и теоретических спектров сохраняется.

Однако при интерпретации экспериментальных $O1s$ - и $N1s$ -спектров *para*-нитроанилина возникают проблемы. Из квантово-химических расчетов следует, что в $O1s$ -спектрах должна наблюдаться одна линия, а в $N1s$ -спектрах – две линии, высокоэнергетическая линия при энергии 396,3 эВ должна соответствовать атому азота NO_2 -группы, а вторая при энергии 391,4 эВ атому азота NH_2 -группы (рис. 18). Но в экспериментальных $O1s$ - и $N1s$ -спектрах наблюдаются высокоэнергетические спутники (рис. 19,б,в), которые не удалось интерпретировать с помощью модельных расчетов основного состояния *para*-нитроанилина. В

работе [50] экспериментальные спектры были интерпретированы с учетом возможности наличия сателлитной структуры на основе использования модели переноса заряда. Было показано, что при образовании рентгеновской дырки возможен перенос электронной плотности между ближайшими занятыми и свободными молекулярными орбиталями системы с различной степенью локализации на взаимодействующих фрагментах. Для такого переноса необходимо наличие близких по своей энергии занятых и свободных молекулярных орбиталей в рассматриваемой системе.

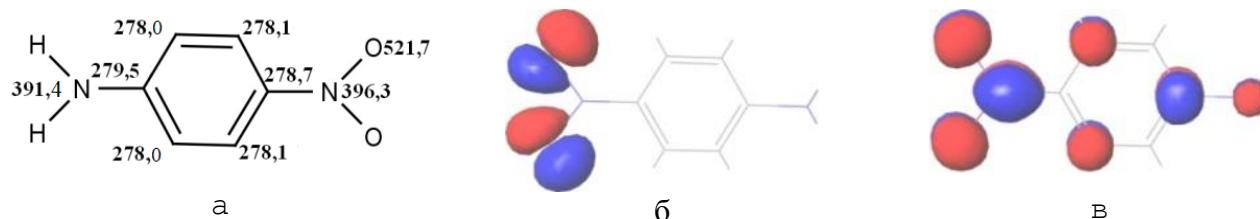


Рис. 18. Энергия связи $1s$ -уровней атомов (а) и структура ВМО (б) и НСМО (в) *para*-нитроанилина, рассчитанные в основном состоянии

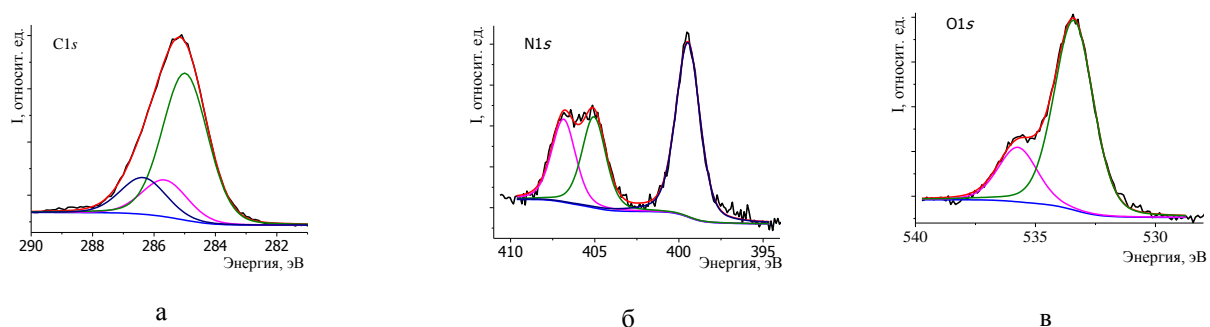


Рис. 19. Экспериментальные $C1s$ - (а), $N1s$ - (б), $O1s$ - (в) спектры *para*-нитроанилина

Для интерпретации сателлитной структуры РФЭС-спектров *para*-нитроанилина в настоящей работе были проведены квантово-химические расчеты в рамках приближения $(Z+1)^{N-1}$, т. к. удаление $1s$ -электрона оказывает значительное влияние на состояние электронов системы. В данном методе наличие дырки на внутреннем уровне и ее влияние на распределение валентных электронов молекулы учитывается путем замены атома, на котором образовалась $1s$ -дырка, атомом с порядковым номером больше на единицу. При этом чтобы сохранить число электронов в системе, рассчитывается молекула с числом электронов меньше на единицу, т. е. рассчитывается молекулярный ион с зарядом $+1$. Так атом азота с дыркой на $1s$ -уровне будет эквивалентен иону кислорода с зарядом $+1$, атом кислорода эквивалентен иону фтора и атом углерода иону азота. Для оценки интенсивности и энергетического положения сателлитов в

спектрах РФЭС были проведены теоретические расчеты методом TD-DFT в приближении $Z+1$, описанным в главе 2.4.3.2 (табл. 15).

Т а б л и ц а 15

Энергетическое положение относительно главного пика $\Delta E_{\text{сат}}$ и сила осциллятора f сателлитного перехода атомов *para*-нитроанилина

Атом	Спектральный переход	$\Delta E_{\text{сат}}$, эВ	f , отн. ед.
N (NH ₂ -группа)	ВЗМО→НСМО	3,18	0,000
	ВЗМО-1→НСМО	3,69	0,000
	ВЗМО-2→НСМО	3,87	0,010
	ВЗМО-3→НСМО	3,92	0,316
	ВЗМО→НСМО+1	4,06	0,000
N (NO ₂ -группа)	ВЗМО→НСМО	1,03	0,346
	ВЗМО-1→НСМО	1,79	0,001
	ВЗМО-2→НСМО	2,37	0,000
	ВЗМО-3→НСМО	2,92	0,000
	ВЗМО-4→НСМО	3,17	0,152
O (NO ₂ -группа)	ВЗМО→НСМО	1,64	0,473
	ВЗМО-1→НСМО	2,38	0,005
	ВЗМО-2→НСМО	3,79	0,000
	ВЗМО-3→НСМО	4,10	0,015
	ВЗМО-4→НСМО	4,31	0,000

Примечание: $\Delta E_{\text{сат}}$ - энергетическое положение сателлитного перехода относительно главного пика; f – сила осциллятора сателлитного перехода

При замене азота группы NO₂ в приближении $(Z+1)^{N-1}$ электронная плотность переходит от окружения на атом азота. При этом происходит перестройка МО *para*-нитроанилина, уменьшается энергетическое расстояние между ВЗМО и НСМО (1,9 эВ) по сравнению с основным состоянием (3,3 эВ). Как показали теоретические расчеты образование сателлитной структуры в экспериментальном N1s-спектре (рис. 19,б, линия при энергии 406,8 эВ) обусловлено переходом электрона с ВЗМО на НСМО (табл. 15), что согласуется с результатами, полученными в работе [50]. Как было отмечено выше, для образования сателлита необходимо наличие близких по энергиям занятых и свободных МО, при этом свободные МО должны содержать вклады АО азота группы NO₂. Из рис. 20,а,б видно, что НСМО включает значительные вклады АО азота группы NO₂. При замене атома азота группы NH₂ (рис. 20,в,г.) наоборот происходит уменьшение электронной плотности на атоме азота, при этом энергетическое расстояние между ВЗМО и НСМО (3,0 эВ) уменьшается незначительно по сравнению с основным состоянием. Также незначительны вклады АО азота группы NH₂ в НСМО. Следовательно, сателлитной структуры для данного атома азота не будет наблюдаться, что подтверждается экспериментально (рис. 19,б, линия с энергией связи 399,4 эВ) и расчетами сателлитной структуры (табл. 15). При замене кислорода группы NO₂ (рис.20,д,и.) происходит уменьшение электронной плотности на атоме кислорода. Энергетическое расстояние между

ВЗМО и НСМО составляет 2,5 эВ. Однако, вклады АО кислорода в НСМО значительные, что приводит к появлению сателлитной структуры в экспериментальном спектре $O1s$ (рис. 19,в, линия при энергии 534,6 эВ), обусловленной переходами электрона с ВЗМО на НСМО (табл. 15). Относительная интенсивность сателлита в $O1s$ -спектре атома кислорода группы NO_2 меньше, чем в $N1s$ -спектре атома азота из-за большей вероятности переноса заряда, т.к. энергетическое расстояние между ВЗМО и НСМО меньше в случае, когда дырка расположена на атоме азота группы NO_2 (рис. 19,б,в.).

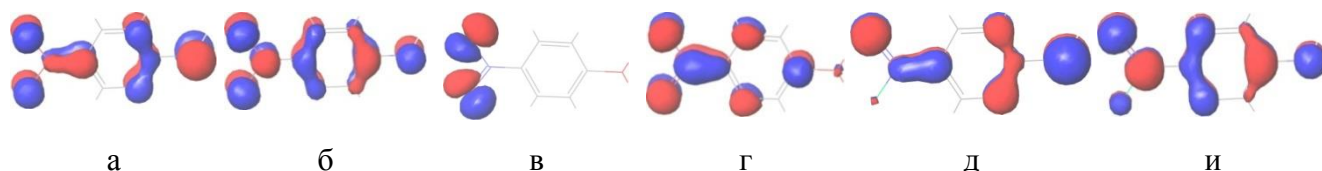


Рис. 20. Структура ВЗМО (а) и НСМО (б) при замене азота группы NO_2 , структура ВЗМО (в) и НСМО (г) при замене азота группы NH_2 , структура ВЗМО (д) и НСМО (е) при замене кислорода группы NO_2 в приближении $(Z+1)^{N-1}$

Таким образом, для интерпретации РФЭС-спектров недостаточно использовать квантово-химические расчеты для основного состояния, необходимо учитывать влияние остоной $1s$ -дырки. С помощью модели $(Z+1)^{N-1}$ и метода TD-DFT возможно оценить перераспределение электронной плотности в молекулах и вероятность образования сателлитных структур в РФЭ спектрах при появлении глубокой остоной дырки, локализованной на одном из атомов системы. Однако для получения данных об энергиях глубоких остоных $1s$ -уровней неэквивалентных групп атомов в молекулах, можно использовать квантово-химические расчеты для основного состояния.

2.4.5.2. РЭС-спектры диамагнитной молекулы *пара*-нитроанилина

Теперь рассмотрим рентгеновские эмиссионные OK_{α} , NK_{α} и $СК_{\alpha}$ -спектры *пара*-нитроанилина. В данных соединениях экранирование рентгеновской дырки валентными электронами различаются для разных атомов молекулы. Это может являться одним из факторов, оказывающим влияние на форму и интенсивность рентгеновских спектров.

Так как начальное состояние в рентгеновских эмиссионных спектрах атомов кислорода, азота и углерода соответствует конечному состоянию в РФЭС $O1s$ -, $N1s$ - и $C1s$ -спектрах, можно ожидать проявление сателлитных структур в OK_{α} и NK_{α} спектрах, которые соответствуют начальному состоянию рентгеновского K_{α} -перехода.

Для изучения отмеченных особенностей в рентгеновских эмиссионных спектрах были рассмотрены OK_{α} -, NK_{α} - и $СК_{\alpha}$ -спектры *пара*-нитроанилина (рис. 21, сплошная линия). В РФС K_{α} -спектрах атомов кислорода, азота и углерода *пара*-нитроанилина на оси абсцисс показана

энергия фотонов, образующихся в результате перехода валентных электронов на предварительно созданную вакансию на внутреннем $1s$ -уровне, на оси ординат показано количество регистрируемых фотонов.

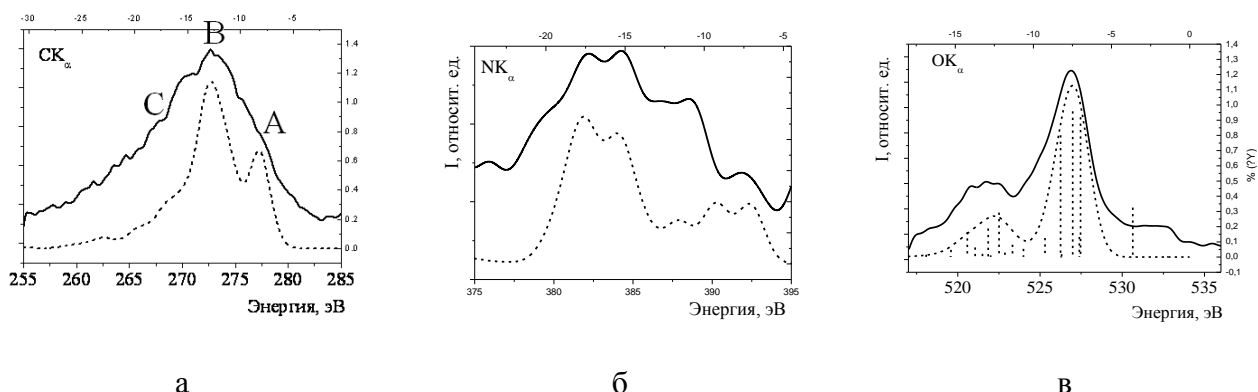


Рис. 21. Экспериментальные (сплошная линия) и теоретические (пунктирная линия) SK_{α} - (а), NK_{α} - (б), OK_{α} - (в) спектры *para*-нитроанилина

Для интерпретация линий K_{α} -спектров *para*-нитроанилина проведено сопоставление экспериментального спектра с теоретическим, построенным по результатам квантово-химического расчета молекулы *para*-нитроанилина. Рассчитанная энергия переходов была привязана к экспериментальной шкале по положению основных максимумов. Теоретический спектр представляет собой суперпозицию компонент, относящихся к неэквивалентным атомам углерода.

Системы уровней будут проявляться в экспериментальном спектре в виде суперпозиции спектров, обусловленных переходами электронов с верхних занятых уровней на глубокие $1s$ -уровни каждой неэквивалентной группы атомов (рис. 22).

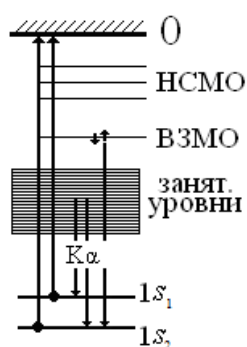


Рис. 22. Привязка спектров для диамагнитной молекулы

Сопоставление теоретических и экспериментальных эмиссионных K_{α} -спектров атомов кислорода, азота и углерода для *para*-нитроанилина приведено на рис. 21. Видно, что для OK_{α} экспериментальных и теоретических спектров наблюдается хорошее согласие относительных интенсивностей и положений пиков, тогда как интенсивности пиков в экспериментальных и

теоретических NK_{α} - и $СК_{\alpha}$ -спектрах отличаются, однако их количество и относительное положение сохраняется.

$СК_{\alpha}$ -спектр представлен широкой линией с ассиметричными краями, на которой можно выделить три особенности А, В и С, расположенными при 277 эВ, 272,5 эВ и 269 эВ соответственно. Высокоинтенсивный главный максимум В, согласно результатам квантово-химических расчетов, сформирован переходами с МО, имеющих σ - и π -характер, с большими вкладами (до 70%) $2p$ -АО всех атомов углерода бензольного кольца. Высокоэнергетическая особенность А связана с МО, имеющими π -характер, основные вклады (до 90%) в которые вносят $2p$ -АО углерода бензольного кольца, не соединенных с атомами азота. Низкоэнергетическая особенность С связана с молекулярными орбиталями, в которые вносят основные вклады (10-15 %) $2p$ -АО π - и σ -типа атомов углерода, соединенных с атомами азота.

Экспериментальный NK_{α} -спектр имеет сложную структуру вследствие суперпозиции NK_{α} -спектров атомов азота NO_2 - и NH_2 -групп (рис. 21,б). Теоретический NK_{α} -спектр *para*-нитроанилина представляет собой суперпозицию NK_{α} -спектров отдельных азотов, причем спектр атома азота NO_2 группы будет смещен относительно спектра азота NH_2 -групп на 4,9 эВ. Сопоставление экспериментального и теоретического NK_{α} -спектров показывает, что высокоэнергетическая особенность при энергии 392 эВ относится к атому азота NH_2 -группы и связана с молекулярной орбиталью, имеющей π^* -характер, вклад $2p$ -АО азота в данную орбиталь составляет 39,6%, второй пик при энергии 388,7 эВ также формируется переходом с МО π^* -типа, вклад $2p$ -АО азота NH_2 -группы в которую равен 39,7%. Интенсивный пик в области энергий 384 эВ связан с МО, имеющими σ -характер, наибольшие вклады $2p$ -АО азота NH_2 -группы составляют 47,5% и 20%. Низкоэнергетическая линия при энергии 382,2 эВ относится к переходам с МО с большими вкладами $2p$ -АО азота NO_2 группы, основной вклад в интенсивность данного пика вносят переходы с молекулярных орбиталей σ - и π -типа с энергией -11,3 эВ— -14,2 эВ с вкладами $2p$ -АО азота от 11% до 55%.

Согласно теоретическим и экспериментальным исследованиям главный интенсивный пик с энергией 536-537 эВ в OK_{α} -спектре *para*-нитроанилина относится к неподеленным парам, локализованным на атоме кислорода, а также к МО π -типа с энергией -7,0 эВ, 7,5 эВ и 8,3 эВ, вклады $2p$ -АО кислорода в которые составляет более 40%. Второй пик, расположенный в низкоэнергетической области при энергии 532-533 эВ, формируют молекулярные орбитали, имеющие σ - и π -характер, с энергией в пределах от -12,2 эВ до -14,2 эВ, а вклады $2p$ -АО кислорода в данные МО не превышают 15% (рис. 21,в.).

Зная энергии связи внутреннего $1s$ -уровня и пренебрегая работой выхода электрона и перестройкой электронной системы, РЭС NK_{α} -, $СК_{\alpha}$ - и OK_{α} -спектры могут быть переведены в значения энергии связи в единой энергетической шкале. Для этого из энергии фотонов

вычиталась энергия связи $1s$ -уровня: 533,4 эВ для OK_{α} -спектра, 285,0 эВ для $СК_{\alpha}$ -спектра и 399,4 эВ для NK_{α} -спектра. На рис. 23 (слева) показаны РФС K_{α} -спектры атомов азота, кислорода, углерода *para*-нитроанилина, представленные в единой шкале энергий связи, где ноль соответствует уровню вакуума. Для наглядности, максимальное значение интенсивности всех спектров нормировалось. Из анализа формы, взаимного расположения спектров можно оценить взаимодействия между электронами азота, кислорода и углерода, а также парциальные вклады $2p$ -АО азота, углерода и кислорода в формирование верхних молекулярных орбиталей.

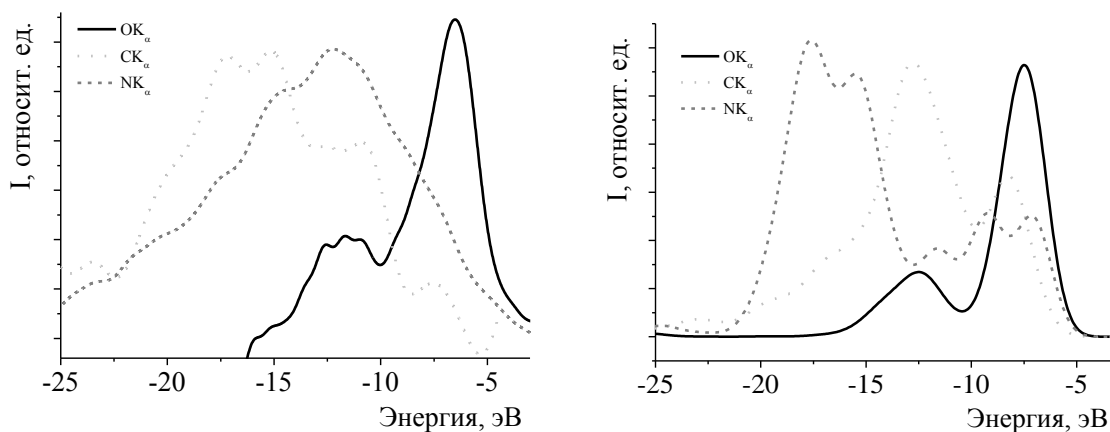


Рис. 23. Экспериментальные (слева) и теоретические (справа) OK_{α} -, NK_{α} - и $СК_{\alpha}$ -спектры *para*-нитроанилина в единой энергетической шкале

Из сопоставления экспериментальных и теоретических РЭС OK_{α} -, NK_{α} - и $СК_{\alpha}$ - спектров *para*-нитроанилина (рис. 23), привязанных по энергии, видно, что ВЗМО состоит в основном из вкладов $2p$ -АО кислорода (неподеленная пара). Глубже расположены молекулярные орбитали с большими вкладами атомов кислорода и незначительными вкладами $2p$ -АО азота и углерода. Далее идут орбитали с большим вкладом $2p$ -АО углерода, а еще глубже расположены молекулярные орбитали, основной вклад в которые вносят $2p$ -АО азота.

Таким образом, теорема Купманса применима для интерпретации спектров сложных соединений с различными функциональными группами вида NO_2 , NO , NH_2 . Результаты теоретических квантово-химических расчетов методом DFT хорошо описывают экспериментальные данные и могут использоваться для интерпретации рентгеновских эмиссионных спектров атомов азота, кислорода и углерода.

2.5. Основные выводы к главе 2

Для исследования влияния структурных параметров на величину спиновой плотности в нитроксильных радикалах и комплексах переходных металлов с координированными лигандами использовался комплекс методов РЭС и РФЭС, позволяющие получить информацию

об электронном строении внутренних и валентных уровней и о распределении спиновой и электронной плотности в исследуемых соединениях.

На основании сопоставления экспериментально полученной геометрии простейших радикалов с теоретическими значениями, полученными из квантово-химических расчетов структуры нитроксильного радикала в основном состоянии различными квантово-химическими методами, были выбраны гибридный функционал B3LYP и базисный набор 6-31G*+ в качестве наиболее подходящими для оптимизации геометрии изучаемых соединений.

Для интерпретации экспериментальных РФЭС- и РЭС-спектров нитроксильных радикалов было предложено использовать квантово-химические расчеты разности полных энергий начального и конечного состояний методом DFT, с использованием функционала PW86-PW91 и базиса TZP, реализованном в программном пакете ADF2013.

ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ ЭМИССИОННОЙ И РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

3.1. Интерпретация РФЭС-спектров нитроксильного радикала 4,4,5,5-тетраметил-2-фенил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила (**R**₁) и его диамагнитных аналогов

При интерпретации РФЭС- и РЭС-спектров нитроксильного радикала было проведено сопоставление с аналогичными спектрами диамагнитных молекул схожей структуры, содержащих фрагмент {ONCNO}. Соответствующее сопоставление позволяет выявить спектральные особенности, присущие нитроксильным радикалам, и оценить влияние наличия неспаренного электрона на ВЗМО.

Рассмотренный ранее в главе II метод квантово-химического моделирования РФЭС- и РЭС-спектров *para*-нитроанилина был применен для моделирования и интерпретации РФЭС- и РЭС-спектров нитроксильного радикала **R**₁, а также диамагнитных аналогов 4,4,5,5-тетраметил-1,2-диоксиимидазолидин-1-иум-3-олата (**D**₁), 1,3-дигидрокси-4,4,5,5-тетраметилимидазолидин-2-она (**D**₂). По результатам исследований, описанных в данных главах, опубликованы работы [162-164].

3.1.1. Интерпретация РФЭС-спектров диамагнитных молекул **D**₁ и **D**₂

Структура диамагнитной молекулы **D**₁ показана на рис. 24. Данное соединение содержит фрагмент {ONCNO}.



Рис. 24. Структурная схема (слева) и строение ВЗМО и НСМО (справа) **D**₁ в основном состоянии

На рис. 25 представлены РФЭС C1*s*-, N1*s*- и O1*s*-спектры **D**₁. В табл. 16 приведены одноэлектронные энергии 1*s*-уровней атомов кислорода, азота и углерода, находящихся в основном состоянии, а также полные энергии 1*s*-дырочных состояний молекул при локализации рентгеновской дырки на различных атомах системы. Также в табл. 16 для молекулы **D**₁ приведены величины эффективных зарядов на атомах при локализации дырки на 1*s*-уровнях различных атомов кислорода, азота и углерода.

В РФЭС C1*s*-спектре присутствуют три линии (рис. 25,а). Согласно результатам квантово-химических расчетов основного состояния (табл. 16), в **D**₁ присутствуют три неэквивалентные

группы атомов углерода с энергией связи $C1s$ -уровней $-273,26$ эВ, $-272,44$ эВ и $-270,41$ эВ, следовательно, $C1s$ -спектр является суперпозицией линий неэквивалентных групп с отношением интенсивностей 1:2:4, которое соответствует числу атомов углерода в каждой неэквивалентной группе. Используя данную модель, было проведено разложение $C1s$ -спектра (рис. 25,а) на отдельные компоненты, их интенсивность и относительное положение хорошо описывается квантово-химическими расчетами (табл. 16). Так высокоэнергетический максимум **A** при энергии $288,8$ эВ относится к сопряженному атому углерода, соединяющему две NO -группы, второй максимум **B** при энергии $286,7$ эВ соответствует двум атомам углерода пятичленного кольца, третий максимум **C** при энергии 285 эВ относится к 4 атомам углерода четырех CH_3 групп, присоединенных к атомам углерода пятичленного кольца.

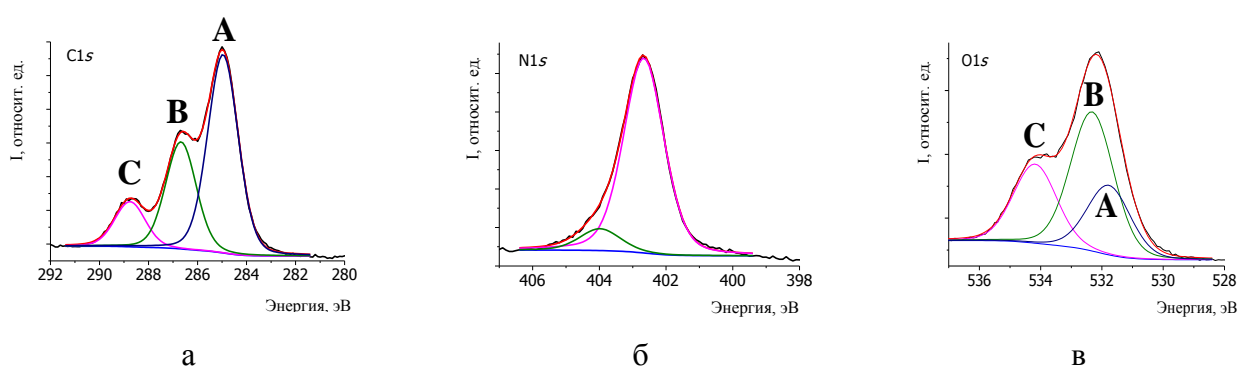


Рис. 25. Экспериментальные $C1s$ - (а), $N1s$ - (б), $O1s$ - (в) спектры D_1

Несмотря на химическую эквивалентность атомов азота РФЭС $N1s$ -спектры демонстрируют сложную структуру (рис. 25,б). Спектры можно разложить на отдельные составляющие гауссово-лоренцевой формы, имеющие одинаковую ширину. РФЭС $O1s$ -спектр (рис. 25,в) имеет три компоненты: линия **A** с энергии связи $533,4$ эВ относится к атому кислорода $C=O$ группы, линия **B** с энергией $533,9$ эВ относится к эквивалентным атомам кислорода NO -групп и компонента **C** $535,8$ эВ может быть обусловлена спутной структурой. РФЭС $N1s$ -спектр имеет две компоненты, первая из них при энергии $402,7$ эВ соответствует эквивалентным атомам азота, соответствующая эквивалентным атомам азота NO -групп, и компонента с энергией $404,0$ эВ относится к спутной структуре. При рассмотрении структуры $O1s$ -спектров в приближении Купманса не удастся объяснить наблюдаемые относительные интенсивности соответствующих линий, хотя энергетический зазор между максимумами спектральных пиков в РФЭС $O1s$ -спектре (~ 2 эВ) соответствовал экспериментальным данным. Отказ от приближения Купманса, т. е. учет релаксации орбиталей под влиянием внутренней рентгеновской дырки, дает слишком малое энергетическое расстояние ($0,7$ эВ) между соответствующими максимумами в $O1s$ -спектре (табл. 16) при

сохранении порядка их расположения. В этой связи, рассматриваемые высокоэнергетические особенности N1s- и O1s-спектров были отнесены к сателлитам переноса заряда.

Т а б л и ц а 16

Одноэлектронные энергии 1s-уровней атомов и эффективные заряды на атомах молекул D₁ и D₂ в основном и дырочном состояниях

Атомы молекулы	D ₁						D ₂	
	Основное состояние		Дырочное состояние				Основное состояние	Дырочное состояние
	Одноэлектронные энергии 1s-уровней атомов	Эффективные заряды	Полные энергии 1s-дырочных состояний	Эффективные заряды на атомах			Одноэлектронные энергии 1s-уровней атомов	Полные энергии 1s-дырочных состояний
				Атом с локализованной 1s-дыркой				
O1	O2	N1						
O1	-512,27	-0,35	537,61	<u>-0,11</u> рентген. дырка	-0,26	-0,20	-512,42	539,11
O2	-510,51	-0,60	536,90	-0,47	<u>-0,213</u> рентген. дырка	-0,39	-510,71	537,12
O3	-512,27	-0,35	537,61	-0,10	-0,23	-0,12	-512,42	539,11
N1	-385,51	-0,05	408,00	0,05	0,02	<u>0,22</u> рентген. дырка	-383,42	406,60
N2	-385,51	-0,05	408,00	0,18	0,11	0,13	-383,42	406,60
C1	-273,26	0,69	295,44	0,71	0,81	0,88	-273,03	293,78
C2	-272,44	0,09	294,21	0,10; 0,10	0,08; 0,29	0,09; 0,28	-271,87	292,22
C3	-270,41	-0,69	291,41	-0,69	-0,70	-0,69	-269,89	290,93

Используя результаты квантово-химических расчетов электронной структуры D₁ методом TD-DFT в приближении (Z+1)^{N-1} (табл. 17) можно оценить интенсивность и энергетическое положение сателлитных структур в N1s- и O1s-спектрах D₁.

Относительное энергетическое положение $\Delta E_{\text{сат}}$ и сила осциллятора f спутниковых переходов для атомов азота и кислорода в диамагнитной молекуле D_1

Атом	Спектральный переход	$\Delta E_{\text{сат}}$, эВ	f , отн. ед.
N (NO-группа)	ВЗМО→НСМО	0,87	0,161
	ВЗМО-1→НСМО	1,31	0,000
	ВЗМО-2→НСМО	2,03	0,000
	ВЗМО-3→НСМО	2,31	0,022
	ВЗМО-4→НСМО	2,47	0,000
O (NO-группа)	ВЗМО→НСМО	1,08	0,087
	ВЗМО-1→НСМО	1,24	0,000
	ВЗМО-2→НСМО	2,30	0,000
	ВЗМО-3→НСМО	2,37	0,018
	ВЗМО-4→НСМО	2,79	0,001
O (C=O-группа)	ВЗМО→НСМО	2,15	0,003
	ВЗМО-1→НСМО	2,16	0,398
	ВЗМО-2→НСМО	2,71	0,000
	ВЗМО-3→НСМО	2,94	0,028
	ВЗМО-4→НСМО	3,44	0,000

Примечание: $\Delta E_{\text{сат}}$ - энергетическое положение спутникового перехода относительно главного пика; f - сила осциллятора спутникового перехода

Как показывают результаты квантово-химических расчетов энергетической структуры молекулы D_1 методом TD-DFT при замене азота в одной из NO-групп на атом кислорода O^+ образование спутниковой структуры, проявляющейся в экспериментальном N1s-спектре (рис. 25,б, линия при энергии 404,0 эВ), может быть обусловлено дополнительным переходом электрона с ВЗМО на НСМО (табл. 17) при образовании 1s-вакансии в процессе рентгеновского фотоэффекта. Отметим, что для образования спутника необходимо наличие близких по своей энергии занятых и свободных МО, при этом свободные МО должны содержать вклады АО азота группы NO. При замене азота в одной из NO-групп на атом кислорода O^+ происходит перестройка МО диамагнитной молекулы D_1 , энергетическое расстояние между ВЗМО и НСМО практически не изменяется по сравнению с основным состоянием (1,8 эВ). Из рис. 26 видно, что НСМО рассматриваемой диамагнитной молекулы включает значительные вклады АО азота группы NO. При этом электронная плотность увеличивается на соответствующем атоме азота. Как показывают теоретические расчеты энергетической структуры молекулы.

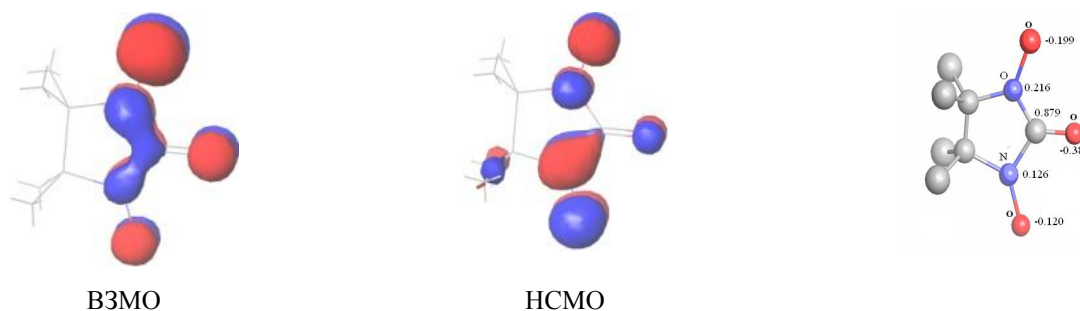


Рис. 26. Структура ВЗМО и НСМО диамагнитной молекулы D_1 в приближение $(Z+1)^{N-1}$ при замене атома азота группы NO на ион кислорода O^+

При замене атома кислорода одной из NO-групп на ион фтора F^+ (рис. 27) сателлитная структура в $O1s$ -спектре атома кислорода NO-группы не будет наблюдаться (табл. 17), так как происходит уменьшение электронной плотности на атоме кислорода и вклады АО кислорода группы NO в HСМО незначительны.

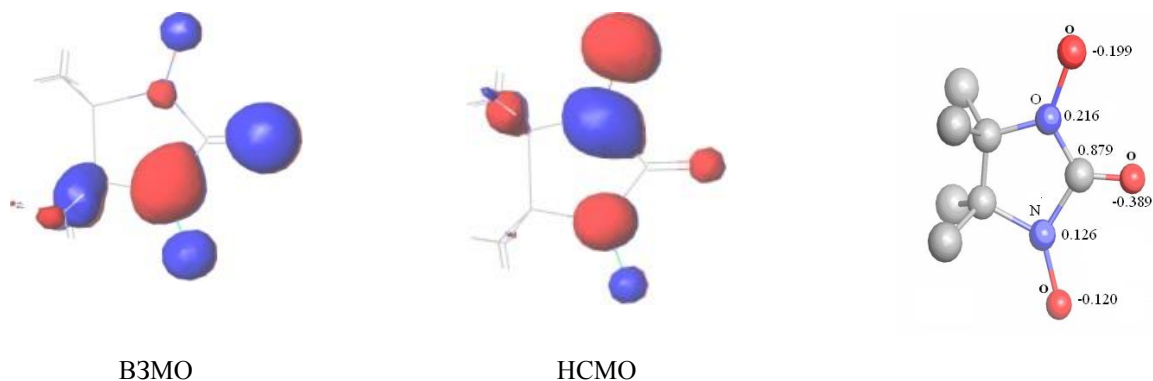


Рис. 27. Структура ВЗМО и HСМО диамагнитной молекулы D_1 в приближение $(Z+1)^{N-1}$ при замене атома кислорода группы NO на ион фтора F^+

При замене атома кислорода группы $C=O$ на ион фтора F^+ (рис. 28) происходит уменьшение электронной плотности на атоме кислорода при этом вклады АО кислорода в HСМО незначительны. Однако сателлитная структура (табл. 17) будет наблюдаться и соответствует экспериментальному $O1s$ -спектру (рис. 25, линия при энергии 535,8 эВ).

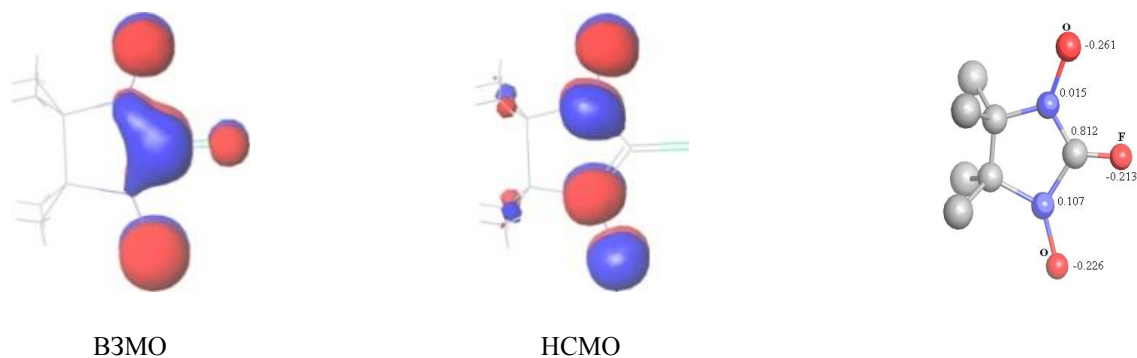


Рис.28. Структура ВЗМО и HСМО диамагнитной молекулы D_1 в приближение $(Z+1)^{N-1}$ при замене атома кислорода группы $C=O$ на ион фтора F^+

Структура диамагнитной молекулы D_2 на рис. 29 Данное соединение также содержит фрагмент $\{ONCNO\}$.

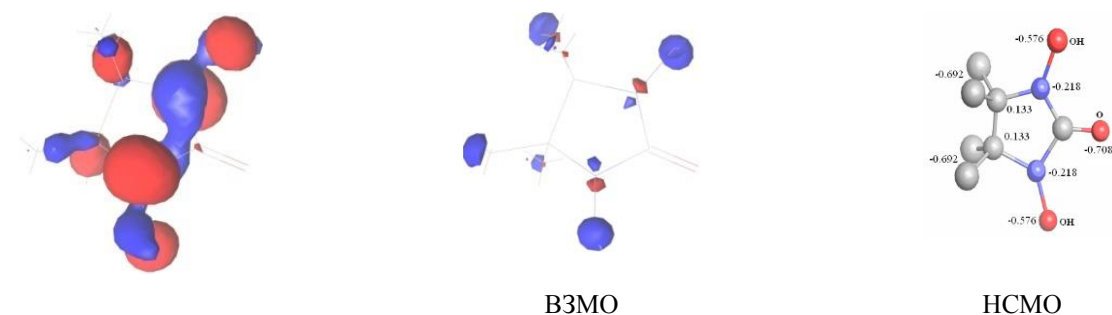


Рис. 29. Структура и распределение электронной плотности (справа) и строение ВЗМО и HСМО (слева) D_2 в основном состоянии

На рис. 30 представлены РФЭС C1s-, N1s- и O1s-спектры **D**₂. В табл. 16 приведены одноэлектронные энергии 1s-уровней атомов кислорода, азота и углерода, находящихся в основном состоянии, а также полные энергии 1s-дырочных состояний молекул при локализации рентгеновской дырки на различных атомах системы.

РФЭС C1s-спектр формируют три линии. Согласно результатам квантово-химических расчетов основного состояния (табл. 16), в **D**₂ есть три неэквивалентных группы атомов углерода с энергией связи C1s-уровней -273,03 эВ, -271,87 эВ и -269,89 эВ, следовательно, C1s-спектр является суперпозицией РФЭ-линий, отвечающих каждой из неэквивалентных групп углерода с отношением интенсивностей 1:2:4, которое соответствует числу атомов углерода в каждой группе. На основе данной модели, было проведено разложение C1s-спектра (рис. 30,а). Хотя рассчитанные значения энергий связи 1s-уровня атомов углерода не совпадают с экспериментальными, число компонент, их интенсивность и относительное положение качественно хорошо согласуются с квантово-химическими расчетами (табл. 16). Так высокоэнергетический максимум при энергии 288,8 эВ относится к сопряженному атому углерода, соединяющему две NO-группы, второй максимум при энергии 286,7 эВ соответствует двум атомам углерода пятичленного кольца, третий максимум при энергии 285 эВ относится к 4 атомам углерода четырех CH₃ групп, присоединенных к атомам углерода пятичленного кольца.

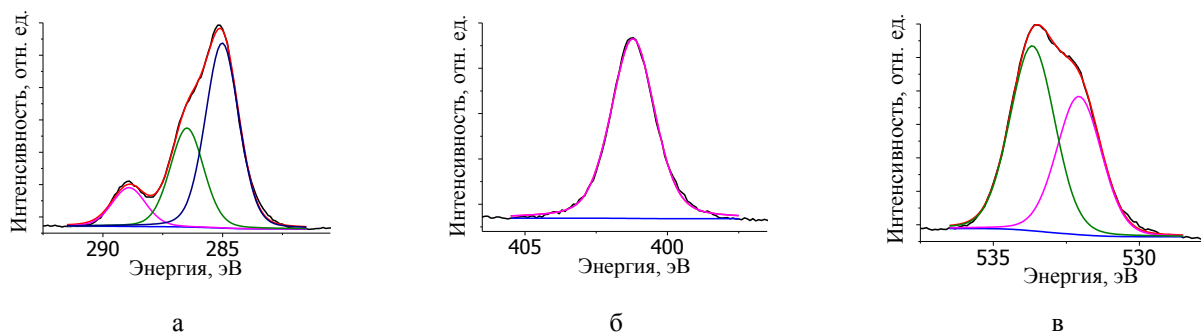


Рис. 30. Экспериментальные C1s- (а), N1s- (б), O1s- (в) спектры **D**₂

По данным квантово-химических расчетов атомы азота с энергией связи -383,42 эВ химически эквивалентны, атомы кислорода разделены на две неэквивалентные группы с энергиями связи O1s-линии -512,42 эВ (атомы кислорода NOH-групп) и -510,71 эВ (атом кислорода C=O группы) (табл. 16). Экспериментальный РФЭС O1s-спектр имеет две компоненты при энергии связи 532,1 эВ (относится к атому кислорода C=O группы), 533,7 эВ (относится к эквивалентным атомам кислорода NO-групп). РФЭС N1s-спектр имеет одну компоненту при энергии 401,2 эВ, соответствующую эквивалентным атомам азота NO-групп. При рассмотрении O1s-спектров как в приближении Купманса, так и при учете релаксации

орбиталей под влиянием внутренней рентгеновской дырки, относительное энергетическое положение двух компонент $O1s$ -спектра близко к экспериментальному значению, которое составляет 1,6 эВ (табл. 16). В отличие от D_1 , в РФЭС $N1s$ - и $O1s$ -спектрах D_2 не наблюдаются сателлитные структуры. Для объяснения данных различий использовались результаты квантово-химических расчетов методом TD-DFT в приближении $(Z+1)^{N-1}$ (табл. 18).

Т а б л и ц а 18

Энергетическое положение $\Delta E_{\text{сат}}$ и сила осциллятора f сателлитных переходов
РФЭС-спектров атомов азота и кислорода D_2

Атом	Спектральный переход	$\Delta E_{\text{сат}}$, эВ	f , отн. ед.
N (НОН-группа)	ВЗМО→НСМО	2,73	0,064
	ВЗМО-1→НСМО	4,32	0,005
	ВЗМО-2→НСМО	4,40	0,103
	ВЗМО-3→НСМО	4,44	0,010
	ВЗМО-4→НСМО	4,56	0,047
O (НОН-группа)	ВЗМО→НСМО	2,30	0,081
	ВЗМО-1→НСМО	3,58	0,002
	ВЗМО-2→НСМО	3,81	0,001
	ВЗМО-3→НСМО	4,11	0,040
	ВЗМО-4→НСМО	4,29	0,053
O (C=O-группа)	ВЗМО→НСМО	3,32	0,181
	ВЗМО-1→НСМО	4,60	0,041
	ВЗМО-2→НСМО	4,80	0,002
	ВЗМО-3→НСМО	4,97	0,022
	ВЗМО-4→НСМО	5,29	0,001

Примечание: $\Delta E_{\text{сат}}$ - энергетическое положение сателлитного перехода относительно главного пика; f - сила осциллятора сателлитного перехода

При замене азота одной из НОН-групп на атом кислорода O^+ расчеты оптических переходов методом TD-DFT в приближении $(Z+1)^{N-1}$ показали отсутствие интенсивных сателлитных переходов, которые могли бы проявляться в РФЭС $N1s$ -спектрах. В данном случае происходит перестройка МО D_2 и перераспределение электронной плотности, которая переходит с атомов ближайшего окружения на соответствующий атом азота. Энергетическое расстояние между ВЗМО и НСМО (4,5 эВ) уменьшается по сравнению с соответствующим расстоянием в основном состоянии (5,4 эВ), тем не менее, данная величина значительно больше, чем расстояние между ВЗМО и НСМО для D_1 . Как было отмечено выше, для образования сателлита необходимы близкие по своей энергии занятые и свободные МО, при этом свободные МО должны содержать вклады АО азота группы НОН. Из рис. 31 видно, что НСМО содержит незначительные вклады АО азота группы НОН.

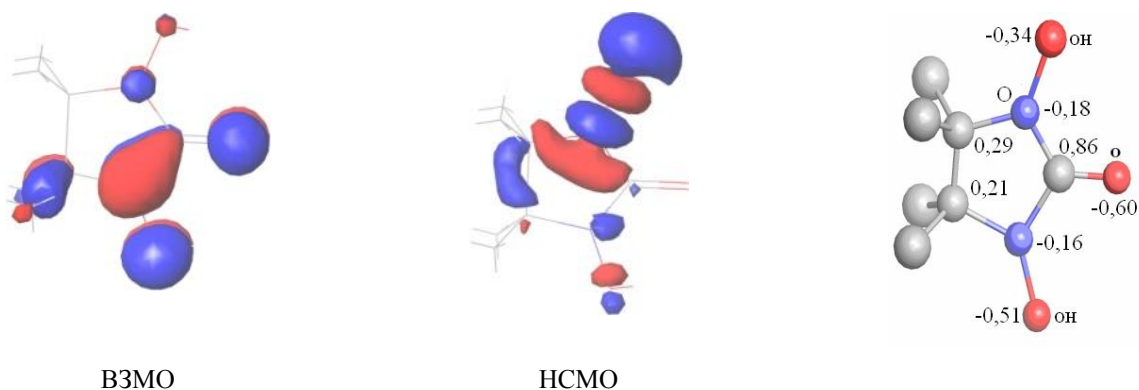


Рис. 31. Структура ВЗМО и НСМО диамагнитной молекулы D_2 в приближение $(Z+1)^{N-1}$ при замене атома группы NO на ион кислорода O^+

При замене атома кислорода в одной из NOH-групп на атом фтора F^+ (рис.32) наоборот происходит уменьшение электронной плотности на атоме кислорода при этом вклады АО кислорода группы NOH в НСМО незначительны. Следовательно, сателлитной структуры для данного атома кислорода не должно наблюдаться (табл. 18).

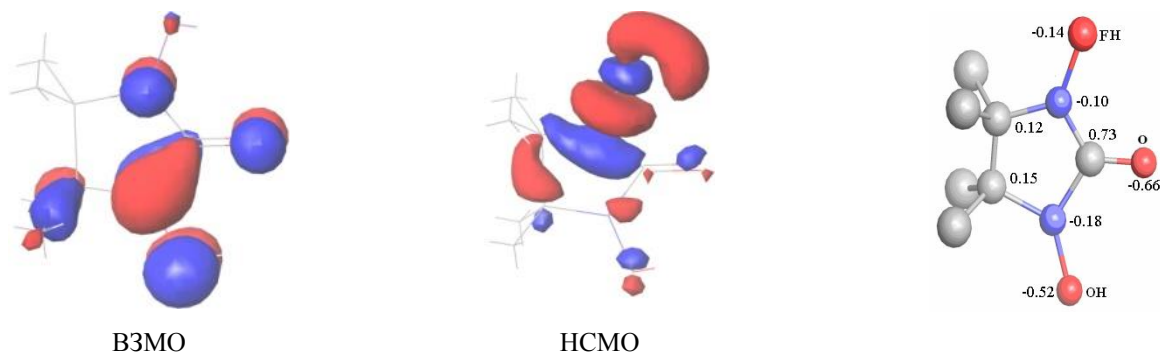


Рис. 32. Структура ВЗМО и НСМО диамагнитной молекулы D_2 в приближение $(Z+1)^{N-1}$ при замене атома кислорода группы NO на ион фтора F^+

При замене атома кислорода в группе $C=O$ на атом фтора F^+ (рис. 33) происходит уменьшение электронной плотности на атоме кислорода. Вклады АО кислорода в НСМО незначительны. Сопоставление энергетических положений $\Delta E_{\text{сат}}$ и сил осцилляторов f сателлитного перехода для молекул D_2 и D_1 (табл. 17 и табл. 18) для атома кислорода группы $C=O$ показывает, что энергия перехода ВЗМО \rightarrow НСМО значительно больше для D_2 , чем для D_1 , а вероятность соответствующего перехода меньше.

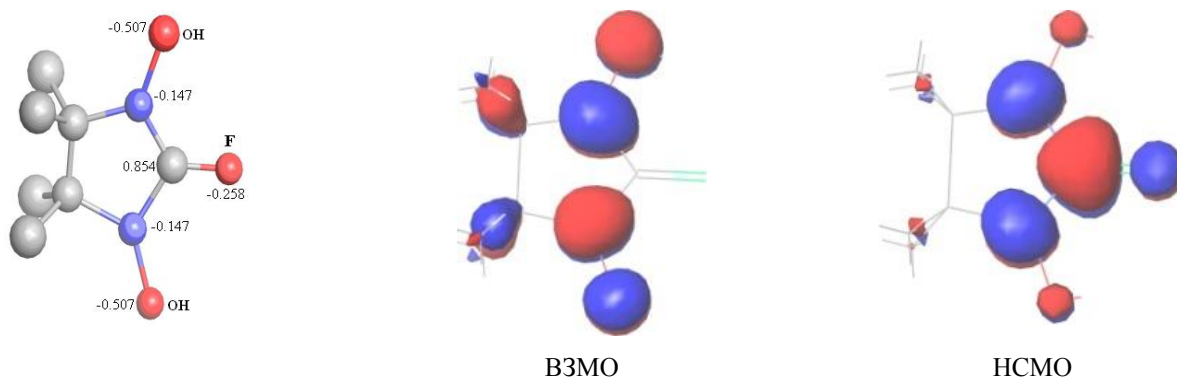


Рис. 33. Структура ВЗМО и НСМО диамагнитной молекулы D_2 в приближение $(Z+1)^{N-1}$ при замене атома кислорода группы $C=O$ на ион фтора F^+

Таким образом, при сопоставлении наблюдаемых структур РФЭС $C1s$ -, $N1s$ - и $O1s$ -спектров и результатов теоретических расчетов ожидаемой структуры РФЭС-спектров диамагнитных молекул D_1 и D_2 получено хорошее согласие между теоретическими и экспериментальными данными.

3.1.2. Интерпретация РФЭС-спектров нитроксильного радикала R_1

Структурная схема нитроксильного радикала R_1 показана на рис. 34. Особенность данного соединения является то, что неспаренный электрон на ВЗМО делокализован между двумя NO-группами, сопряженными атомом углерода (рис. 34,а).



Рис. 34. Распределение электронной (цифры сверху) и спиновой (цифры снизу) плотности (а) и энергии связи $1s$ -уровней атомов азота, кислорода и углерода (б) радикала R_1 в основном состоянии

На рис. 35 показаны РФЭС $C1s$ -, $N1s$ - и $O1s$ -спектры R_1 . РФЭС $C1s$ -спектр представляет ассиметричную линию с особенностью в высокоэнергетической области спектра. Согласно результатам квантово-химических расчетов, в НР R_1 имеется 4 группы неэквивалентных по энергии связи $1s$ -уровня атомов углерода (-279,8 эВ, -279,3 эВ, -278,1 эВ и -277,4-277,5 эВ), следовательно, $C1s$ -спектр является суперпозицией линий, отвечающих каждой из неэквивалентных групп атомов углерода с отношением интенсивностей 1:2:1:9, которое соответствует числу атомов углерода в каждой неэквивалентной группе. Используя данную модель, было проведено разложение $C1s$ -спектра на отдельные компоненты (рис.35,а). Хотя абсолютные значения энергий связи $1s$ -уровня атомов углерода, полученные из расчета, не совпадают с экспериментальными, число компонент их интенсивность и относительное положение удовлетворительно описывается квантово-химическими расчетами. Так высокоэнергетический максимум **D** при энергии 287,0 эВ относится к сопряженному атому углерода, соединяющему две NO-группы, второй максимум **C** при энергии 286,6 эВ соответствует двум атомам углерода пятичленного кольца, третий максимум **B** при энергии 285,5 эВ относится к атому углерода бензольного кольца, соединяющего бензольное и пятичленное кольца, низкоэнергетический максимум **A** относится к 9 атомам углерода четырех CH_3 -групп, присоединенных к атомам углерода пятичленного кольца, и пяти атомам бензольного кольца. Из результатов квантово-химических расчетов видно, что на атоме углерода, соединяющего две NO-группы, есть небольшая отрицательная спиновая плотность

(рис. 34,а), которая должна приводить к мультиплетному расщеплению $C1s$ -спектра данного атома углерода, что проявляется в небольшом уширении $C1s$ -линии атома углерода на 0,1 эВ.

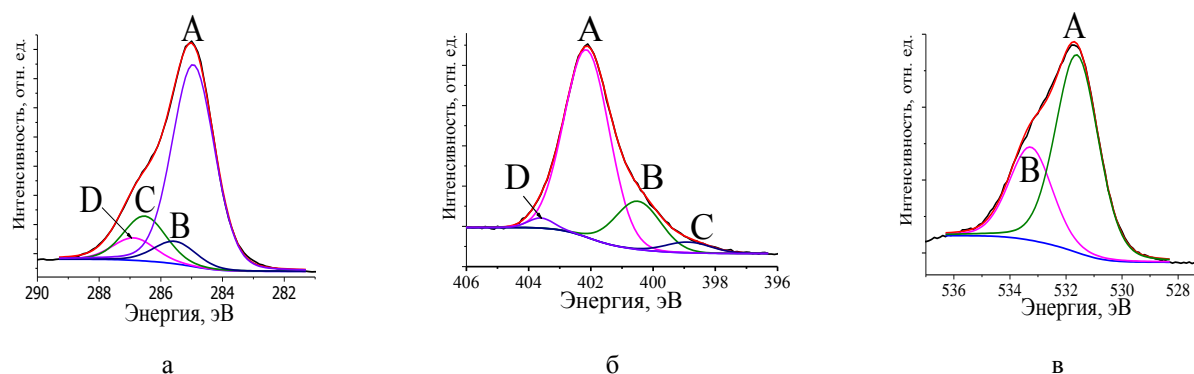


Рис. 35. Экспериментальные $C1s$ - (а), $N1s$ - (б), $O1s$ - (в) спектры R_1

Несмотря на химическую эквивалентность атомов кислорода и азота нитроксильного радикала РФЭС $N1s$ - и $O1s$ -спектры демонстрируют сложную структуру (рис.35,б,в). Первоначально предполагалось, что основное влияние на форму РФЭС $N1s$ - и $O1s$ -спектров оказывает наличие неспаренного электрона на ВЗМО, однако теоретические расчеты значения спин-спинового расщепления с учетом дырочного состояния (табл. 19) не превышали 0,04 эВ и 0,09 эВ для атомов кислорода и азота, соответственно. Высокоэнергетические особенности **D** в РФЭС $N1s$ - и **B** в $O1s$ -спектрах может быть обусловлены эффектами переноса заряда с целью экранирования $1s$ -дырки. Две низкоэнергетические особенности **B** и **C** РФЭС $N1s$ -спектра являются следствием химического взаимодействия нитроксила с подложкой с образованием N–H (максимум **B**) и N–M (максимум **C**) связей, что было показано в работе [165].

Т а б л и ц а 19

Эффективные заряды и одноэлектронные $1s$ -энергии на атомах молекулы R_1 в основном состоянии и энергии связи при учете дырочного состояния

Атомы в молекуле	Спин	Основное состояние	Дырочное состояние
		Одноэлектронная энергия $1s$ -уровней атомов, эВ	Полные энергии дырочных состояний (атом с локализованной $1s$ -дыркой), эВ
O	α	534,99	536,52
	β	533,29	536,48
N	α	403,84	407,12
	β	402,04	407,03

Используя результаты квантово-химических расчетов в приближении $(Z+1)^{N-1}$, была проведена оценка вероятности и энергетического положения сателлитных структур в $N1s$ - и $O1s$ -спектрах R_1 . Положительный ион, в котором атом азота одной из групп NO заменен ионом кислорода O^+ , эквивалентен состоянию системы с дыркой на $1s$ -уровне данного атома азота. При замене атома азота ионом кислорода O^+ происходит перестройка МО, увеличивается энергетического расстояния между α ВЗМО и α НСМО (2,8 эВ) и уменьшается между β ВЗМО и

β НСМО (0,8 эВ) по сравнению с основным состоянием (2,3 эВ и 2,1 эВ, соответственно), а также происходит увеличение электронной и уменьшение спиновой плотности в сравнении с основным состоянием. Согласно модели переноса заряда для экранирования $1s$ -дырки может происходить переход электрона с валентных на свободные МО с большим вкладом АО атома с дыркой на $1s$ -уровне. Из квантово-химических расчетов спутниковых структур (табл. 20) видно, что высокоэнергетическая спутниковая структура РФЭС $N1s$ -спектра радикал R_1 соответствует трем спектральным переходам β ВЗМО-1 \rightarrow β НСМО, β ВЗМО-4 \rightarrow β НСМО и α ВЗМО \rightarrow α НСМО, в которых β НСМО и α НСМО содержат вклады $2p$ -АО азота с $1s$ -дыркой (рис. 36).

Как показано выше на примере *para*-нитроанилина на интенсивность и положение спутниковой структуры РФЭС $N1s$ -спектра также будет влиять межмолекулярное взаимодействие. Для учета данного эффекта была рассчитана система из трех молекул R_1 , которая может находиться в двух спиновых состояниях, когда мультиплетность равна 4 и 2. По данным квантово-химических расчетов для системы с мультиплетностью 4 не наблюдаются интенсивные спутниковые переходы, для системы с мультиплетностью 2 имеется один спутниковый переход α ВЗМО-5 \rightarrow α НСМО (рис. 37), который удовлетворяет требованию наличия вкладов $2p$ -АО атома азота в конечной возбужденной МО (α НСМО). Энергетическое положение спутниковый переход α ВЗМО-5 \rightarrow α НСМО относительно главного пика соответствует 1,2 эВ, а интенсивность равно 6%, если принять интенсивность главного пика равную 100%, что хорошо согласуется с экспериментальными данными (1,5 эВ и 6%, соответственно).

Т а б л и ц а 20

Энергетическое положение $\Delta E_{\text{сат}}$ и сила осциллятора f спутниковых переходов в РФЭС $1s$ -спектрах атомов азота и кислорода R_1 в приближении $Z+1$

Атом	Спектральный переход	$\Delta E_{\text{сат}}$, эВ	f , отн. ед.
N (NO-группа)	β ВЗМО \rightarrow β НСМО	0,84	0,009
	βВЗМО-1$\rightarrow$$\beta$НСМО	0,96	0,151
	βВЗМО-4$\rightarrow$$\beta$НСМО	2,13	0,266
	β ВЗМО-6 \rightarrow β НСМО	2,81	0,024
	αВЗМО$\rightarrow$$\alpha$НСМО	2,83	0,317
	α ВЗМО-1 \rightarrow α НСМО	2,98	0,047
O (NO-группа)	β ВЗМО \rightarrow β НСМО	1,11	0,001
	βВЗМО-1$\rightarrow$$\beta$НСМО	1,34	0,115
	βВЗМО-3$\rightarrow$$\beta$НСМО	2,81	0,136
	αВЗМО$\rightarrow$$\alpha$НСМО	3,11	0,234
	α ВЗМО-1 \rightarrow α НСМО	3,29	0,085
	β ВЗМО-6 \rightarrow β НСМО	3,35	0,097
	β ВЗМО-8 \rightarrow β НСМО	3,46	0,001

Примечание: $\Delta E_{\text{сат}}$ – энергетическое положение спутникового перехода относительно главного пика; f – сила осциллятора спутникового перехода

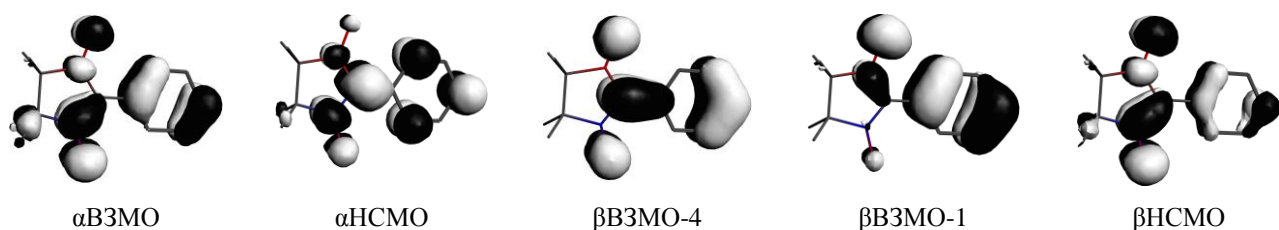


Рис. 36. Структура МО сателлитных переходов нитроксила \mathbf{R}_1 в приближение $(Z+1)^{N-1}$ при замене атома азота группы NO на ион кислорода O^+

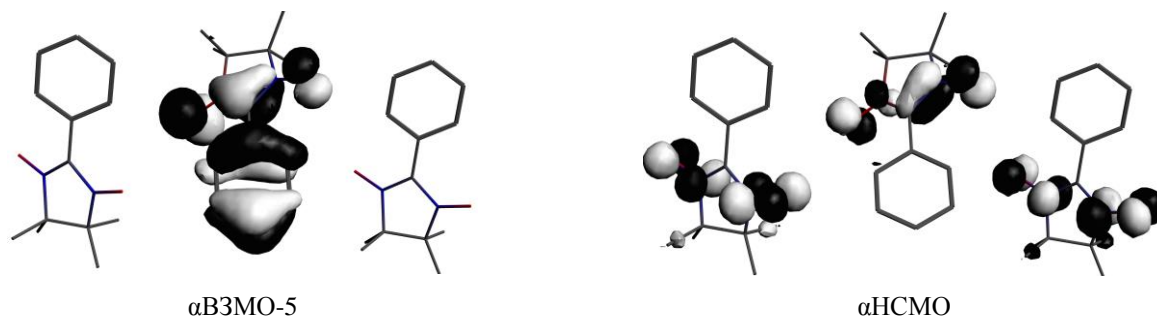


Рис. 37. Структура начальной и конечной МО сателлитного перехода РФЭС N1s-спектра системы из трех молекул \mathbf{R}_1 с мультиплетностью 2

Положительный ион НР, в котором атом кислорода NO-группы заменен ионом фтора F^+ , эквивалентен состоянию \mathbf{R}_1 с дыркой на 1s-уровне данного атома кислорода. При образовании дырки на 1s-уровне атома кислорода происходит увеличение энергетического расстояния между $\alpha V3MO$ и $\alpha H3MO$ (3,1 эВ) и уменьшение между $\beta V3MO$ и $\beta H3MO$ (1,1 эВ) по сравнению с основным состоянием (2,3 эВ и 2,1 эВ, соответственно). Также при образовании дырки на атоме кислорода на соответствующем атоме происходит уменьшение электронной и спиновой плотности по сравнению с основным состоянием. Из квантово-химических расчетов сателлитных структур (табл. 20) видно, что высокоэнергетическая сателлитная структура РФЭС O1s-спектра радикал \mathbf{R}_1 соответствует трем спектральным переходам $\beta V3MO-1 \rightarrow \beta H3MO$, $\beta V3MO-3 \rightarrow \beta H3MO$ и $\alpha V3MO \rightarrow \alpha H3MO$, в которых $\beta H3MO$ и $\alpha H3MO$ содержат вклады 2p-АО кислорода с 1s-дыркой (рис.38).

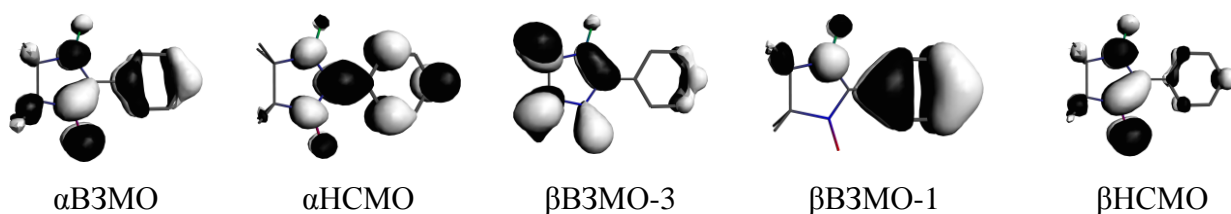


Рис. 38. Структура V3MO и H3MO диамагнитной молекулы \mathbf{R}_1 в приближение $(Z+1)^{N-1}$ при замене атома кислорода группы NO на ион фтора F^+

3.2. Изучение электронной структуры нитронилнитроксильных радикалов с различными функциональными группами методом РФЭС

На рис. 39 показаны РФЭС $C1s$ -, $N1s$ -, $O1s$ -спектры нитронилнитроксильных радикалов: R_1 , 4,4,5,5-тетраметил-2-(3-нитрофенил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил (R_2), 4,4,5,5-тетраметил-2-(4-нитрофенил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил (R_3), 4,4,5,5-тетраметил-2-(пиридин-2-ил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил (R_4), 4,4,5,5-тетраметил-2-(пиридин-3-ил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил (R_5), 4,4,5,5-тетраметил-2-(пиридин-4-ил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил (R_6), нитронилнитроксильный бирадикал (R_7), 4,4,5,5-тетраметил-2-(4-гидроксифенил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил (R_8), 4,4,5,5-тетраметил-2-(4-метоксифенил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил (R_9), 4,4,5,5-тетраметил-2-(2-гидроксифенил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил (R_{10}), 4,4,5,5-тетраметил-2-(2-гидрокси-3-нитрофенил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил (R_{11}). В табл. 21 показаны энергии связи компонент РФЭС $C1s$ -, $N1s$ -, $O1s$ -спектров нитронилнитроксильных радикалов.

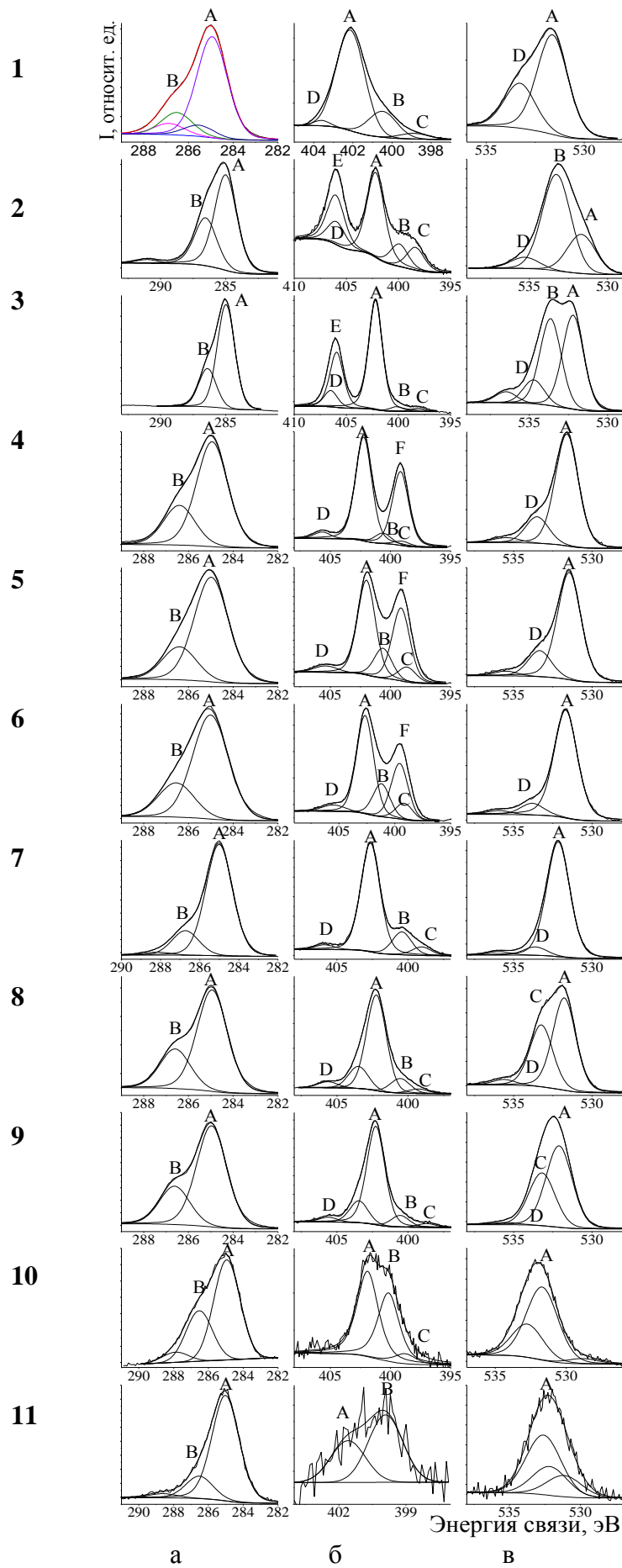


Рис. 39. Экспериментальные РФЭС C1s- (а), N1s- (б), O1s- (в) спектры нитронилнитроксилов: R_1 (1), R_2 (2), R_3 (3), R_4 (4), R_5 (5), R_6 (6), R_7 (7), R_8 (8), R_9 (9), R_{10} (10), R_{11} (11)

Энергия связи компонент РФЭС C1s-, N1s-, O1s-спектров нитронилнитроксилов R₁-R₁₁ с различными функциональными заместителями

Соединение	C1s, эВ	N1s, эВ	O1s, эВ
R₁	285,0 (A) 285,5 (B) 286,5 286,9	398,9 (C) 400,5 (B) 402,1 (A) 403,6 (D)	531,6 (A) 533,3 (D)
R₂	285,0 (A) 286,6 (B) 291,0 (C)	398,4 (C) 399,9 (B) 402,2 (A) 406,0 (D) 406,0 (E)	531,7 (A) 533,3 (B) 535,3 (D)
R₃	285,0 (A) 286,4 (B)	398,2 (C) 400,2 (B) 402,2 (A) 405,9 (E) 406,5 (D)	531,5 (A) 533,0 (B) 534,0 (D) 535,8 (D)
R₄	285,0 (A) 286,4 (B)	399,0 (C) 399,2 (F) 400,6 (B) 402,2 (A) 405,7 (D)	531,6 (A) 533,5 (D)
R₅	285,0 (A) 286,4 (B)	398,6 (C) 399,1 (F) 400,6 (B) 402,0 (A) 405,4 (D)	531,5 (A) 533,4 (D)
R₆	285,0 (A) 286,6 (B)	398,7 (C) 399,1 (F) 400,7 (B) 402,2 (A) 405,0 (D)	531,7 (A) 533,8 (D)
R₇	285,0 (A) 286,7 (B) 288,2 (C)	399,1 (C) 400,4 (B) 402,7 (A) 405,9 (D)	532,2 (A) 533,6 (D)
R₈	285,0 (A) 286,6 (B)	399,3 (C) 400,6 (B) 402,2 (A) 403,5 405,6 (D)	531,8 (A) 533,2 (C) 535,6 (D)
R₉	285,0 (A) 286,6 (B)	398,7 (C) 400,6 (B) 402,3 (A) 405,6 (D)	532,1 (A) 533,2 (C) 535,5 (D)

R₁₀	285,0 (A)	398,8 (C)	528,8 (A)
	286,6 (B)	400,2 (B)	531,7 (C)
	288,0 (C)	401,9 (A)	532,8 (D)
R₁₁	285,0 (A)	399,9 (B)	531,2 (A)
	286,5 (B)	401,6 (A)	532,2 (C)
	288,6 (C)		532,6 (D)

Данные соединения являются типичными представителями ряда нитронилнитроксидов, имеющих в своем составе фрагмент {ONCNO}, на котором в основном локализован неспаренный электрон [166-168]. Соответственно при анализе структуры РФЭС N1s- и O1s-спектров этих радикалов необходимо учитывать мультиплетное расщепление внутреннего 1s-уровня атомов N и O. В соответствии с этим C1s-, N1s- и O1s-спектры нитроксидов могут быть представлены как суперпозиция нескольких линий, обусловленных наличием спин-спиновой обменного взаимодействия между 1s-электроном и неспаренным электроном на внешней МО и неэквивалентных групп атомов углерода, азота и кислорода.

РФЭС C1s-спектр для всех изучаемых нитронилнитроксидов представляет ассиметричную линию с особенностью **B** в высокоэнергетической области спектра. Так высокоэнергетический максимум **B** при энергии 286,6 эВ относится к сопряженному атому углерода, соединяющему две NO-группы, к двум атомам углерода пятичленного кольца и к атому углерода бензольного кольца, соединяющего бензольное и пятичленное кольца, самый интенсивный низкоэнергетический максимум **A** при энергии 285,0 эВ относится к атомам углерода четырех CH₃ групп, присоединенных к атомам углерода пятичленного кольца, и атомам бензольного кольца. Из результатов квантово-химических расчетов видно, что на атоме углерода, соединяющего две NO-группы, есть небольшая отрицательная спиновая плотность, которая должна приводить к мультиплетному расщеплению C1s-спектра данного атома углерода, что проявляется в небольшом уширении C1s-линии данного атома углерода на 0,1 эВ.

Во всех РФЭС N1s-спектрах изучаемых нитронилнитроксидов наблюдаются низкоэнергетические особенности, обусловленные отщеплением одного из атомов кислорода группы NO с образованием N–H (максимум **B** при энергии 399,5-400,6 эВ) или N–M связи (максимум **C** при энергии 398,2-399,1 эВ) и высокоэнергетическая особенность **D**, относящаяся к сателлиту переноса заряда (405-406 эВ). Самая интенсивная линия **A** РФЭС N1s-спектров при энергии 402,0-402,7 эВ относится к двум эквивалентным атомам азота нитроксильных групп NO. Положение данной линии не зависит от наличия функциональных групп и значительно изменяется только для бирадикала **R₇**.

В нитронилнитроксилах **R₂**, **R₃** имеются атомы азота, относящиеся к NO₂-группе, которые проявляются в РФЭС N1s-спектрах в виде интенсивного высокоэнергетического максимума **E** при энергии 406,0 эВ. Данная линия накладывается на сателлитную структуру

(максимум **D**) $N1s$ -спектра атома азота нитроксильных групп NO . В радикалах **R₄**, **R₅**, **R₆** имеется атом азота, входящий в фенильный фрагмент, соответствующий интенсивному низкоэнергетическому максимуму **F** РФЭС $N1s$ -спектра при энергии 400,6-400,7 эВ. Эта линия накладывается на линию **B** атома азота, входящего в группу $N-H$, образованную при отщеплении одного из атомов кислорода группы NO .

РФЭС $O1s$ -спектр для всех изучаемых нитронилнитроксидов представляют ассиметричную линию с особенностями в высокоэнергетической области спектра, кроме $O1s$ -спектров радикалов **R₂**, **R₃**, **R₈**, **R₉**, в которых имеется две группы неэквивалентных атомов кислорода. Интенсивная низкоэнергетическая линия **A** РФЭС $O1s$ -спектров при энергии 531,5 – 531,8 эВ относится к двум эквивалентным атомам кислорода нитроксильных групп NO . Положение данной линии не зависит от наличия функциональных групп и значительно изменяется только для бирадикала **R₇** и радикала **R₉** (при энергии 532,1 – 532,2 эВ). Для радикалов **R₂**, **R₃** РФЭС $O1s$ -линия **B**, относящаяся к атомам кислорода NO_2 -группы, лежит при энергии 533,0 – 533,3 эВ. Для радикалов **R₈**, **R₉** РФЭС $O1s$ -линия **C**, относящаяся к атомам кислорода OH и $O-Me$ групп, лежит при энергии 533,2 эВ. Данные $O1s$ -линии накладываются на $O1s$ -линию **D** сателлитной структуры.

По данным квантово-химических расчетов электронной структуры нитроксидов **R₁-R₁₁** не происходит существенного перераспределения электронной и спиновой плотности при варьировании заместителя. Изменения электронной плотности на атомах кислорода и азота NO -групп не превышает 0,15e, а спиновой 0,3. На атомах кислорода NO -групп локализован значительный отрицательный заряд (-0,4e – -0,5 e), в то время как на атоме азота нитроксильного фрагмента практически равен нулю, спиновая плотность делокализована между атомами азота и кислорода двух NO -групп и составляет ~0,28-0,31 для атома кислорода, ~0,27-0,30 для атома азота. Также стоит отметить, что ВЗМО радикалов **R₁-R₁₁** имеет π^* -характер и построена с вкладами $2p$ -АО кислорода и азота двух NO -групп, а также атома углерода фрагмента $\{ONCNO\}$. В ряду нитроксидов **R₁-R₁₁** изменения вкладов $2p$ -АО кислорода и азота при замене заместителя не превышают 2% и составляют ~24-25% для атомов кислорода и ~18-20% для атомов азота.

Из табл. 21 видно, что структура и положение сателлита зависит от функциональных заместителей в отличие от положения главного пика **A** NO -групп.

Для интерпретации сателлитной структуры были выполнены квантово-химические расчеты методом TD-DFT радикалов **R₁**, **R₅**, **R₆** (рис. 40). Для нитроксила **R₅** были рассмотрены два случая: когда атом азота с основной $1s$ -дыркой нитроксильной группы и атом азота фенильного фрагмента расположены на одной стороне (рис. 40,в) и когда напротив друг друга (рис. 40,г). На рис. 40 показаны занятые молекулярные орбитали и свободные МО, на которые

происходит перенос заряда, при одновременном образовании $1s$ -дырки, что соответствует спутным структурам в экспериментальных РФЭС $1s$ -спектрах. Как видно из табл. 22 спутники определяются тремя переходами с наибольшими интенсивностями. Данные квантово-химические расчеты показали, что структура орбиталей не изменяется в ряду соединений. Однако вероятность спутного перехода и его энергетическое положение относительно главного пика будут изменяться.

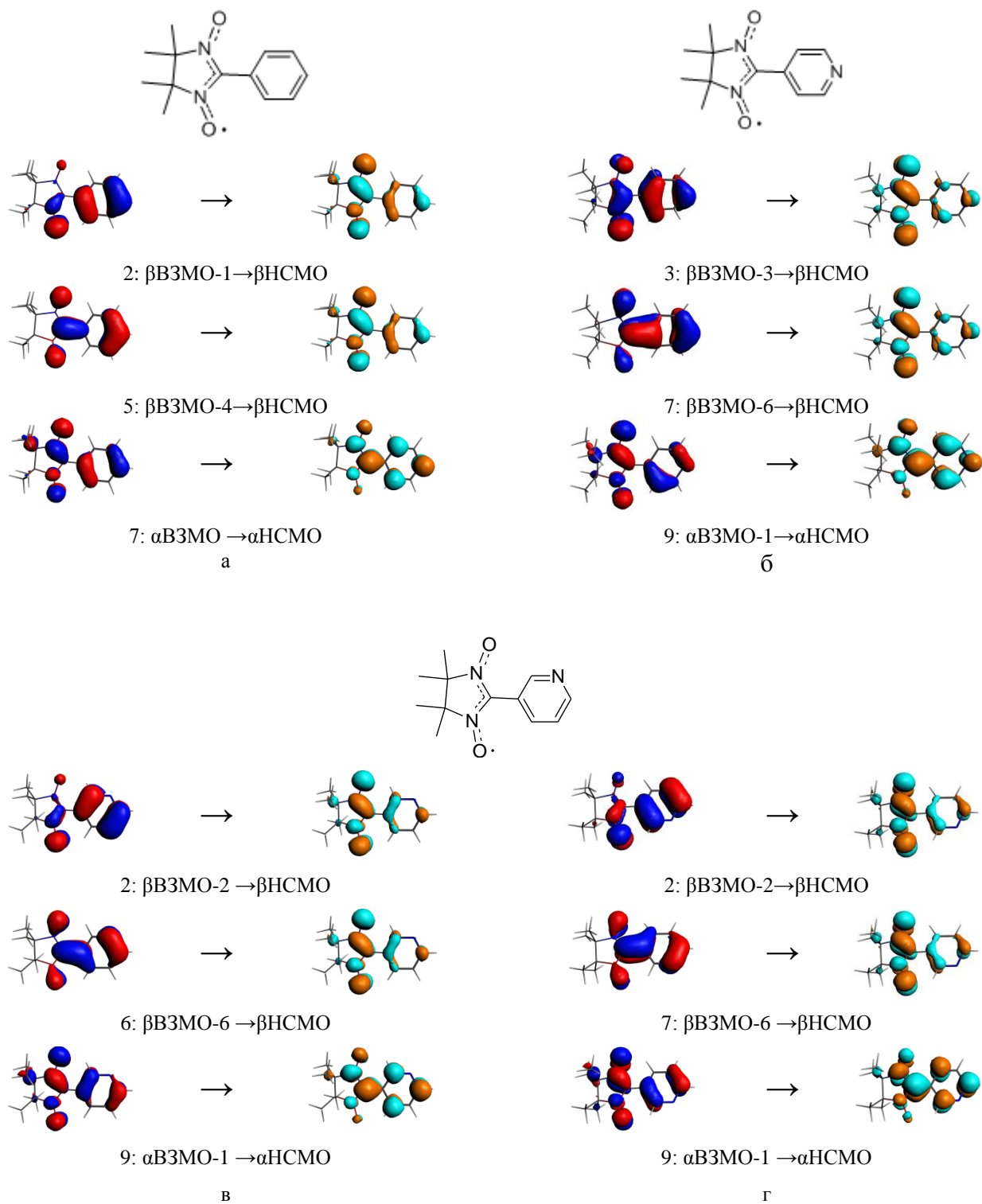


Рис. 40. Основные спутные переходы для нитронитроксилов R_1 (а), R_6 (б) и R_5 (в – атомы азота напротив, г – атомы азота на одной стороне)

**Энергетическое положение $\Delta E_{\text{сат}}$ и сила осциллятора f спутельного перехода атома азота
нитроксильной группы**

Пере- ходы	R₁		R₆		R₅			
					Атомы азота напротив		Атомы азота на одной стороне	
	$\Delta E_{\text{сат}}$, эВ	f , отн. ед.	$\Delta E_{\text{сат}}$, эВ	f , отн. ед.	$\Delta E_{\text{сат}}$, эВ	f , отн. ед.	$\Delta E_{\text{сат}}$, эВ	f , отн. ед.
1	0,84	0,009	0,21	0,010	0,38	0,001	0,35	0,001
2	0,96	0,151	0,76	0,005	0,98	0,134	1,01	0,140
3	1,44	0,000	1,18	0,196	1,47	0,060	1,46	0,072
4	1,77	0,000	1,50	0,002	1,61	0,000	1,65	0,001
5	2,13	0,266	1,93	0,002	1,85	0,002	1,84	0,001
6	2,81	0,024	2,26	0,001	2,45	0,222	2,42	0,000
7	2,83	0,317	2,46	0,191	2,45	0,003	2,45	0,204
8	2,865	0,001	2,51	0,009	2,76	0,000	2,72	0,001
9	2,98	0,047	2,70	0,284	2,77	0,250	2,76	0,295
10	3,21	0,000	2,77	0,031	2,91	0,028	2,92	0,029

Примечание: $\Delta E_{\text{сат}}$ – энергетическое положение спутельного перехода относительно главного пика; f – сила осциллятора спутельного перехода

На основе проведенных квантово-химических расчетов методом TD-DFT бирадикала **R₇** (табл. 23) показано, что синглетное состояние не имеет явно выраженной спутельной структуры, тогда как триплетное состояние проявляется в РФЭС-спектрах (рис. 39) в виде интенсивной спутельной структуры. Однако спутелит в экспериментальном РФЭС N1s-спектре имеет значительно меньшую интенсивность, что может быть связано с суперпозицией спектров для синглетного и триплетного состояния бирадикала **R₇**.

**Энергетическое положение относительно главного пика $\Delta E_{\text{сат}}$ и сила осциллятора f
спутельного перехода атома азота нитроксильной группы бирадикала **R₇** в триплетном и
синглетном состояниях**

Переход	Триплетное состояние		Синглетное состояние	
	$\Delta E_{\text{сат}}$, эВ	f , отн. ед.	$\Delta E_{\text{сат}}$, эВ	f , отн. ед.
1	0,28	0,002	0,19	0,019
2	0,59	0,021	1,51	0,004
3	0,65	0,002	1,74	0,031
4	0,89	0,019	1,89	0,066
5	1,60	0,005	1,89	0,000
6	1,72	0,005	-	-
7:	1,77	0,322	-	-
8	2,00	0,000	-	-
9	2,07	0,000	-	-
10	2,52	0,000	-	-

Примечание: $\Delta E_{\text{сат}}$ – энергетическое положение спутельного перехода относительно главного пика; f – сила осциллятора спутельного перехода

Данные интенсивные спутниковые переходы в РФЭС N1s-спектрах радикалов R_2 - R_{11} обусловлены, как и для нитроксила R_1 , уменьшением энергетического зазора между β ВЗМО и β НСМО (0,2-0,9 эВ) по сравнению с основным состоянием (2,0-2,3 эВ и 2,1-2,2 эВ, соответственно) и увеличением энергетического расстояния между α ВЗМО и α НСМО (2,4-2,8 эВ) при образовании дырки на 1s-уровне атома азота.

3.3. РФЭС-спектры нитроксильных радикалов с имидазольными заместителями

Определение зарядового состояния атомов нитроксильной группы ($>N \dot{-} O$), входящей в состав некоординированных и координированных имидазолзамещенных нитроксильных лигандов позволяет оценить характер изменения электронной плотности на атомах нитроксильной группы, а величина мультиплетного расщепления позволяет оценить изменение спиновой плотности при координации соответствующего лиганда к атому металла, что в свою очередь позволяет рассмотреть вопрос о природе взаимодействия парамагнитных центров.

Наибольший интерес представляют параметры N1s- и O1s-линии, обусловленных атомами азота и кислорода, входящих в нитроксильную группу ($N \dot{-} O$). Экспериментальные рентгеноэлектронные N1s-спектры представляют собой суперпозицию отдельных рентгеноэлектронных линий, связанных с каждым атомом азота, входящих в состав изучаемых нитроксильных радикалов и комплексных соединений с соответствующими нитроксильными лигандами. Для получения необходимых сведений об энергиях N1s-уровней атомов азота, входящих в состав нитроксильного ($N \dot{-} O$) и имидазольного фрагментов, необходимо выделение соответствующих линий в результирующих экспериментальных спектрах [169-170].

С этой целью экспериментальные N1s-спектры были разложены на отдельные компоненты, число которых соответствует атомам азота, находящимся в различных (неэквивалентных) химических состояниях (положениях) в изучаемых радикалах и металлокомплексах. При этом необходимо учитывать возможность мультиплетного расщепления отдельных спектральных компонент.

Энергия связи внутренних 1s-уровней атомов азота зависит от величины результирующей электронной плотности на соответствующих атомах. В этой связи определение энергии уровней атомов азота в изучаемых радикалах и комплексных соединениях позволяют сделать определенные заключения об особенностях распределения электронной и спиновой плотности в изучаемых соединениях.

С целью интерпретации результатов, полученных при разложении экспериментальных спектров на составляющие, были проведены квантово-химические модельные расчеты

эффективных зарядов, спиновых плотностей, а также энергий внутренних $1s$ -уровней атомов азота, кислорода, углерода на атомах изучаемых соединений.

На основании полученных данных было проведено соотнесение отдельных компонент в экспериментальных $N1s$ -рентгеноэлектронных спектрах свободных некоординированных нитроксильных радикалов с отдельными атомами азота, входящими в состав рассматриваемых радикалов.

На рис. 41-42 показаны РФЭС $C1s$ -, $N1s$ -, $O1s$ -спектры имидазолзамещенных радикалов: 2-(5-метилимидазол-4-ил)-4,4,5,5-тетраметил-2-имидазолин-1-оксил (R_{12}), 2-(5-метилимидазол-4-ил)-4,4,5,5-тетраметил-2-имидазолин-3-оксид-1-оксил (R_{13}) и 2-(имидазол-4-ил)-4,4,5,5-тетраметил-2-имидазолин-3-оксид-1-оксил (R_{14}).

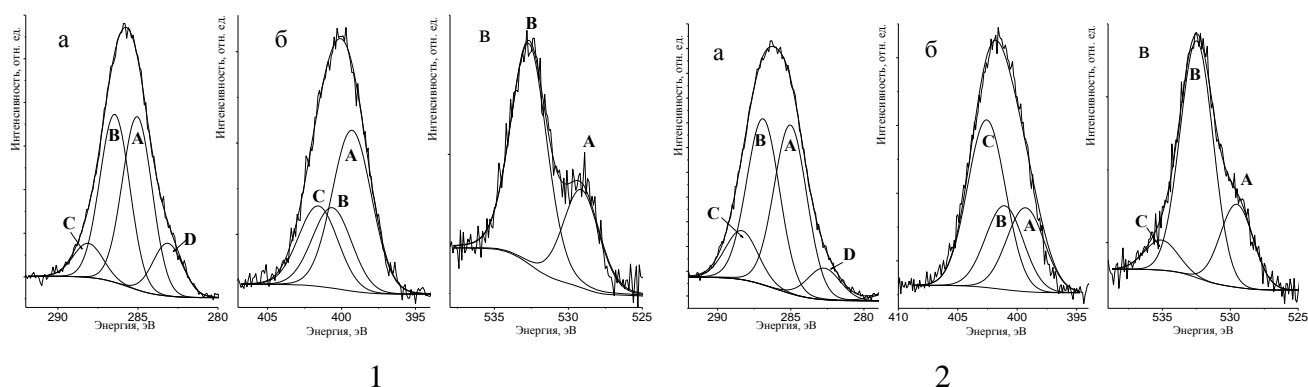


Рис. 41. Экспериментальные $C1s$ - (а), $N1s$ - (б), $O1s$ - (в) спектры R_{12} (1) и R_{13} (2)

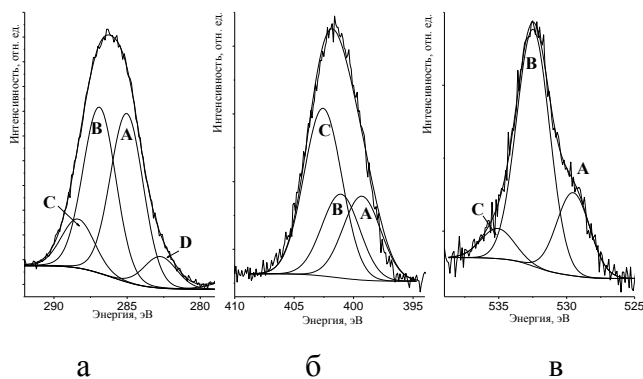


Рис. 42. Экспериментальные $C1s$ - (а), $N1s$ - (б), $O1s$ - (в) спектры R_{14}

Распределение электронной и спиновой плотности на атомах нитроксильных радикалов R_{12} , R_{13} и R_{14} показано на рис. 44. Расчеты спиновой и электронной плотности проводились методом Бейдера [171]. В данном ряду соединений спиновая и электронная плотность на атомах кислорода и азота NO -групп и атомах азота фрагмента (имидазол-4-ил) изменяется незначительно, не более $0,2e$.

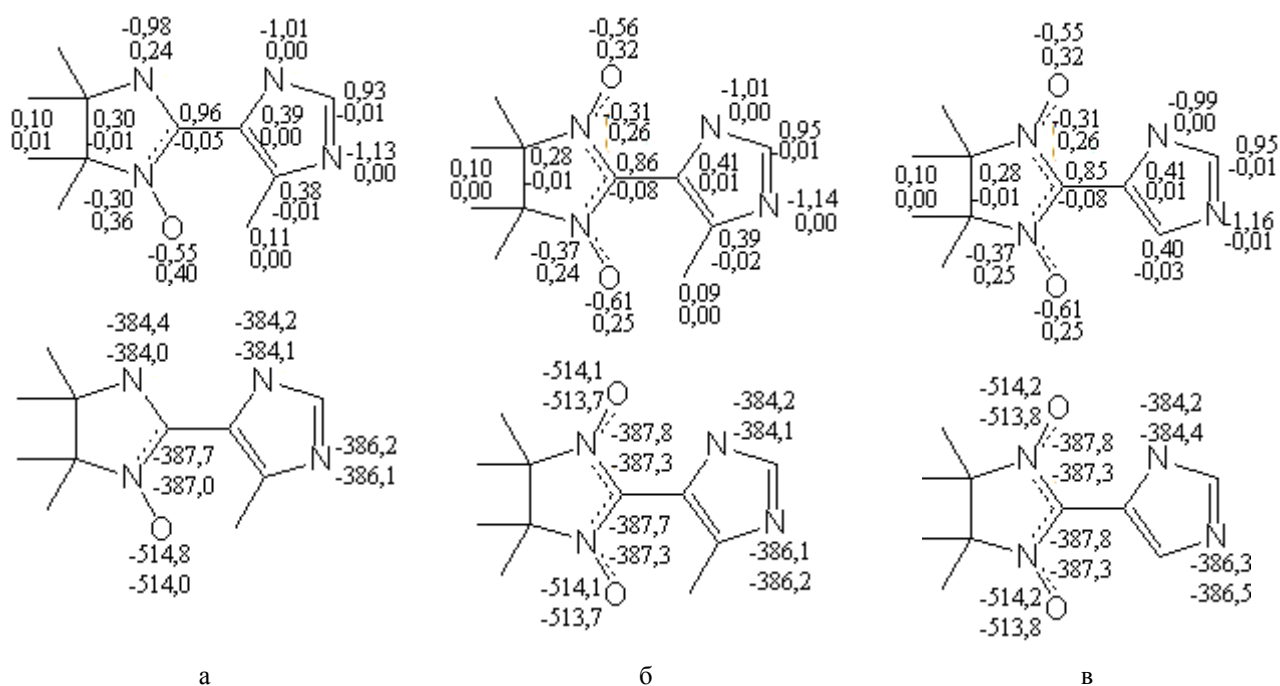


Рис. 44. Распределение электронной (цифры сверху) и спиновой (цифры снизу) плотности (схема сверху) и значения энергий 1s-уровней атомов кислорода и азота (схема снизу, значения энергий в эВ) в нитроксильных радикалах R_{12} (а) R_{13} (б) и R_{14} (в)

Т а б л и ц а 24

Значения экспериментальных энергий связи 1s-уровней атомов кислорода, азота и углерода радикалов R_{12} , R_{13} , R_{14}

Соединение	C1s, эВ	N1s, эВ	N1s, эВ
R_{12}	283,1 (D)	399,3 (A)	529,1 (A)
	285,0 (A)	400,6 (B)	532,7 (B)
	286,4 (B)	401,6 (C)	
	288,1 (C)		
R_{13}	283,0 (D)	399,5 (A)	529,5 (A)
	285,0 (A)	400,7 (B)	532,5 (B)
	286,9 (B)	402,3 (C)	535,1 (C)
	288,4 (C)		
R_{14}	283,1 (D)	399,4 (A)	529,3 (A)
	285,0 (A)	400,6 (B)	532,6 (B)
	286,8 (B)	402,1 (C)	535,0 (C)
	288,3 (C)		

РФЭС C1s-спектры представляются в виде четырех линий для всех изучаемых радикалов R_{12} , R_{13} , R_{14} . Низкоэнергетический максимум А с энергией 285,0 эВ соответствует атомам углерода СН- и СН₃-групп. Высокоэнергетическая особенность В относится к остальным атомам азота, образующим С–N-связи, линия С соответствует двум атомам азота связи N–C–N. Низкоэнергетическая линия D относится к адсорбированным соединениям на поверхности изучаемых образцов.

Атомам азота NO-групп отвечает линия **C** в РФЭС N1s-спектре, атому азота NH-группы, входящей во фрагмент (имидазол-4-ил), соответствует линия **B**, а второму атому азота фрагмента (имидазол-4-ил) соответствует линия **A**. В табл. 24 приведены экспериментальные значения энергий связи глубоких 1s-уровней атома азота и кислорода, входящих в состав радикалов. Отношение интенсивностей данных линий (A и B) соответствует числу атомов азота в каждой неэквивалентной группе. Атомы азота, обладающие значительными отрицательными зарядами, будут координироваться к атому металла.

Рентгеноэлектронные O1s-спектры в радикалах **R₁₂**, **R₁₃**, **R₁₄** представлены в виде трех линий. Атомам кислорода NO-групп соответствует максимум **B**, высокоэнергетическая линия **B** относится к атомам кислорода H₂O и OH-групп, адсорбированным на подложке. Низкоэнергетическая линия **A** относится к абсорбированным соединениям на поверхности изучаемых образцов.

3.4. Рентгеноспектральное изучение электронного строения парамагнитных и диамагнитных производных 3-имидазолина

В настоящей работе впервые получены рентгеновские эмиссионные флуоресцентные ОК_α-спектры ряда производных 3-имидазолина: **R₁₅** – 2,2,5,5-тетраметил-4-фенил-3-имидазолин-1-оксид, **R₁₆** – 2,2,5,5-тетраметил-4-фенил-3-имидазолин-3-оксид-1-оксид, и диамагнитных молекул: **D₃** – 1-гидрокси-2,2,5,5-тетраметил-4-фенил-3-имидазолин, **D₄** – 1-гидрокси-2,2,5,5-тетраметил-4-фенил-3-имидазолин-3-оксид, дающие информацию об энергетическом положении и структуре ВЗМО, построенных с участием 2p-АО кислорода. Проведены квантово-химические расчеты электронного строения имидазолиновых радикалов в приближении Кона-Шема, использовался программный пакет ADF2013, метод DFT, функционал PW86-PW91 и базис TZP. Энергии рентгеновских переходов рассчитывались, как разность полных энергий конечного и начального состояний. Построены теоретические модельные рентгеновские ОК_α-спектры атомов кислорода для исследуемых молекул. На основе сопоставления теоретических ОК_α- и экспериментальных ОК_α- и УФ-спектров (рис. 45) сделаны выводы о строении ВЗМО имидазолиновых радикалов и влиянии неспаренного электрона на структуру ОК_α-спектра радикалов. Результаты данных исследований представлены в работах [172-173].

Ультрафиолетовые фотоэлектронные спектры, рассматриваемые в настоящей работе, были получены ранее [174-175].

Рентгеновские фотоэлектронные спектры возникают вследствие рентгеновского фотоэффекта с участием глубоких остовных уровней молекулы. РФЭС O1s-спектры дают

информацию об энергиях $1s$ -уровней атомов кислорода в рассматриваемых молекулах (рис. 46,1,а). Рентгеновские эмиссионные OK_{α} -спектры являются следствием переходов электронов с ВЗМО (рис. 46,1,б.), построенных с участием $2p$ -АО кислорода, на глубокий атомноподобный $01s$ -уровень атома кислорода, на котором создана электронная вакансия (дырка). УФ спектры обусловлены фотоэффектом с внешних занятых молекулярных орбиталей молекулы (рис. 46,2,б.).

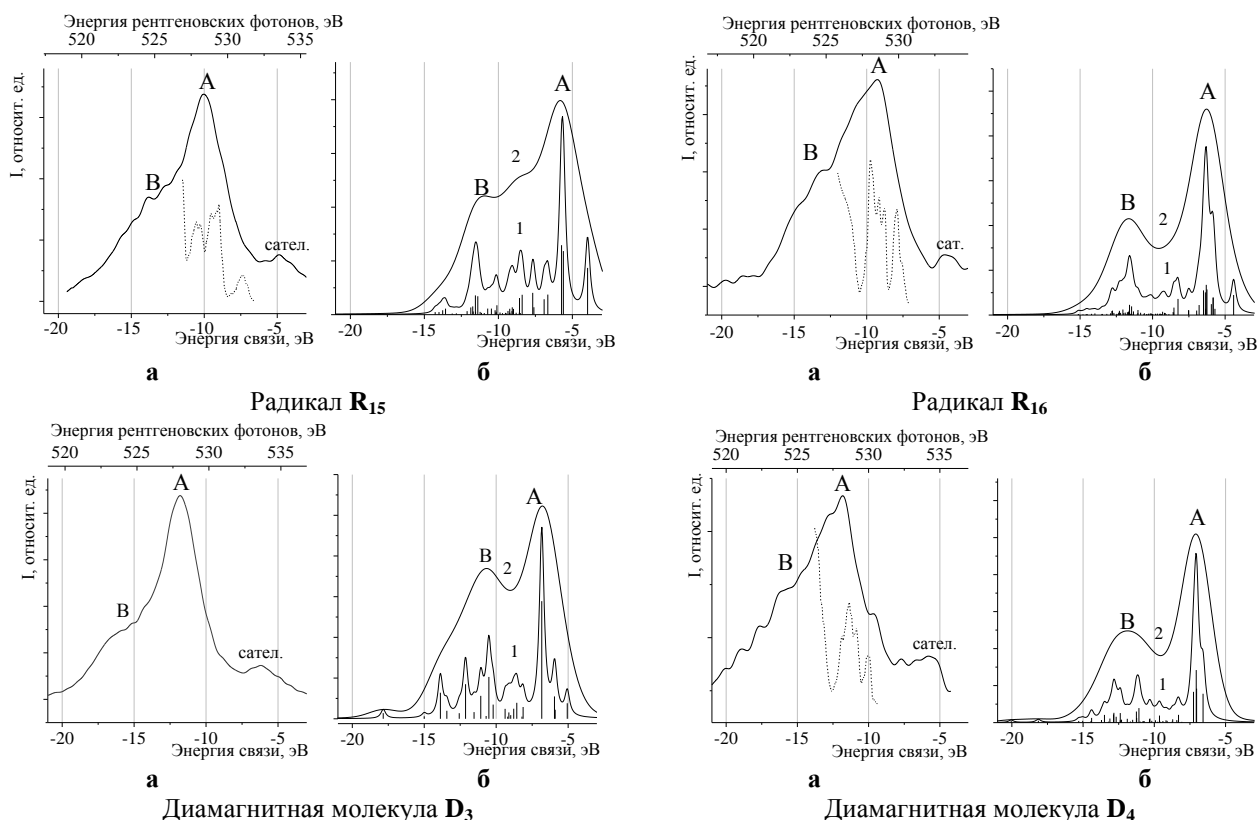


Рис. 45. Экспериментальные рентгеновские эмиссионные OK_{α} -спектры (сплошная линия), УФС (пунктирная линия) (а); теоретические OK_{α} -спектры (б: ширина спектральной линии: (1) – 0,2 эВ; (2) – 1,4 эВ) нитроксильных радикалов R_{15} , R_{16} и диамагнитных молекул D_3 , D_4

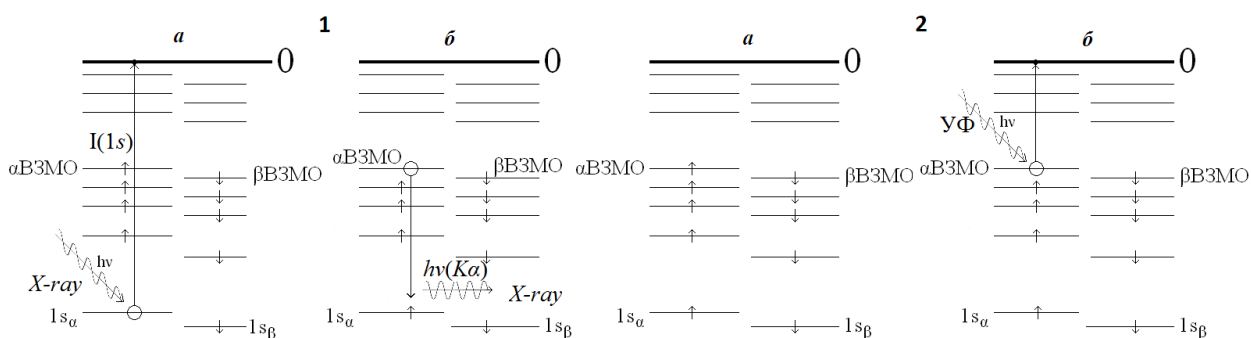


Рис. 46. Схема рентгеновского эмиссионного K_{α} -перехода (1) и УФС перехода (2): а) начальное состояние; б) конечное состояние

Начальным состоянием рентгеновского эмиссионного OK_{α} -перехода является состояние с дыркой на $1s$ -уровне атомов кислорода, входящих в состав рассматриваемых радикалов и диамагнитных молекул (рис. 46,1,а). Конечное состояние перехода характеризуется появлением

дырки на одном из внешних занятых уровней молекулы (рис. 46,1,б). Аналогичные состояния системы с дыркой на валентном уровне являются конечными состояниями и при получении УФС (рис. 46,2,б). Таким образом, конечные состояния рентгеновских эмиссионных OK_{α} -спектров атомов кислорода и ультрафиолетовых спектров подобны. Следовательно, рентгеновские эмиссионные и фотоэлектронные спектры дают аналогичную информацию об энергетическом положении занятых молекулярных уровней системы.

Изображая рентгеновские OK_{α} - и УФ-спектры в единой энергетической шкале, можно сопоставить экспериментальные данные рентгеноспектральных и фотоэлектронных измерений энергетического положения ВЗМО изучаемых радикалов и диамагнитных молекул. В качестве соответствующей единой шкалы энергий обычно выбирают шкалу потенциалов ионизации. Используя значения энергии $O1s$ -уровней атомов кислорода молекул, определенные методом РФЭС (рис. 46,1,а), и значения энергий рентгеновских эмиссионных OK_{α} -переходов, полученные методом РЭС (рис. 46,1,б), возможно определить энергетическое положение занятых уровней относительно порога ионизации молекулы: $I_{ВЗМО} = I_{1s} - h\nu(K_{\alpha})$.

В соответствии с этим на рис. 45,а приведены экспериментальные OK_{α} -спектры изучаемых соединений, показывающие энергетическое положение ВЗМО молекул, построенных с участием $2p$ -АО кислорода, в шкале потенциалов ионизации. Ультрафиолетовые спектры молекулы (рис. 45,а.) также дают аналогичную информацию об энергетическом положении ВЗМО относительно порога ионизации: $I_{ВЗМО} = I_{УФС}$.

Однако при сопоставлении РЭС и УФС молекулы необходимо учитывать, что при изучении рентгеновских и рентгеноэлектронных спектров исследуемые вещества находятся в конденсированном состоянии, в то время как при получении УФС изучаемые вещества исследуются в парообразном состоянии. В этой связи энергии $O1s$ -уровней атомов кислорода изучаемых радикалов и диамагнитных молекул, входящих в состав твердофазных образцов, могут отличаться от энергий $O1s$ -уровней атомов кислорода этих же молекул в газообразном состоянии.

Величину необходимых поправок можно получить при сопоставлении рентгеноэлектронных $O1s$ -спектров соответствующих соединений, находящихся в конденсированном и парообразном состояниях, однако значения энергий рентгеновских $O1s$ -уровней для паров изучаемых в настоящей работе молекул неизвестны. В этой связи для оценки соответствующих поправок использовали методику, предложенную в [146, 152], согласно которой величину поправки определяли как разность энергий $O1s$ -уровней изучаемых соединений, находящихся в конденсированном состоянии, и теоретических значений энергии возбужденных $O1s$ -дырочных состояний для свободной молекулы. Значения соответствующих поправок приведены в табл. 25. На рис. 45,а показаны экспериментальные OK_{α} -спектры и

привязанные к ним УФС с учетом поправок, обусловленных различием энергий связи $O1s$ -уровней молекулы в конденсированном и парообразном состояниях.

Т а б л и ц а 25

Экспериментальные значения энергетического положение максимума А, полуширины в OK_α -спектрах и оценка дефекта Купманса $\langle D_K^i \rangle$, теоретические и экспериментальные энергии связи $O1s$ -уровней в дырочном приближении и поправка Δ для радикалов R_{15} и R_{16} , и диамагнитных молекул D_3 , D_4

	группа	$O1s_{теор.}$ эВ		$O1s_{эксп.}$ эВ	Δ , эВ	OK_α , эВ		$\langle D_K^i \rangle$, эВ
		α	β			Максимум А	Полуширина	
R₁₅	иминная C=N	-	-	-	-	527,1	4,4	4,2
	нитроксильная NO	537,1	536,9	530,9	6,2			
R₁₆	нитронная N→O	-	-	529,8	-	527,2	5,6	3,0
	нитроксильная NO	536,5	536,5	531,5	5,0			
D₃	иминная C=N	-		-	-	526,7	3,5	5,1
	гидроксиламинная NOH	538,5		531,8	6,7			
D₄	нитронная N→O	536,3		529,4	5,9	526,9	5,3	4,7
	гидроксиламинная NOH	538,7		530,9	7,8			

Примечание: $\langle D_K^i \rangle$ – дефект Купманса; Δ – поправка между энергиями связи теоретических и экспериментальных $O1s$ -уровней

Для детальной интерпретации рентгеновских эмиссионных спектров многоатомных молекул обычно проводят сопоставление экспериментальных спектров с модельными спектрами, построенными на основании результатов теоретических квантово-химических расчетов электронной структуры молекул. При проведении сопоставления необходимо учитывать, что ширины отдельных спектральных линий, совокупность которых формирует результирующий экспериментальный спектр, складываются из ширины начального и конечного уровней перехода, а также аппаратного уширения, вносимого спектральной аппаратурой [156].

В случае рентгеновских спектров элементов второго периода собственная ширина $1s$ -уровня $\sim 0,1$ эВ [156]. Ширина валентных уровней обусловлена в основном колебательной структурой уровня $\sim 0,1$ эВ, аппаратная ширина линии $\sim 1,2$ эВ. Вследствие значительной результирующей ширины ($\sim 1,4$ эВ) отдельных спектральных линий рассматриваемые рентгеновские OK_α -спектры атомов кислорода представляют собой широкие спектральные полосы (рис. 45,б) без четко выраженных спектральных особенностей, отвечающих отдельным рентгеновским переходам. С целью выявления основных особенностей в экспериментальных спектрах, обусловленных спектральными переходами с занятых ВЗМО, при построении

модельных спектров спектральные линии, отвечающие отдельным спектральным переходами, представляли в виде линий лоренцевой формы с шириной, являющейся суммой ширин начального и конечного уровней перехода (~0,2 эВ) без учета аппаратного уширения (рис. 45,б,1). Также были построены модельные спектры с учетом аппаратного расширения, а именно спектральные линии имели ширину 1,4 эВ (рис. 45,б,2). Форма линии с учетом аппаратного искажения описывается гауссовой кривой.

Результаты квантово-химических расчетов энергетического положения ВЗМО, а также значения вкладов отдельных АО в соответствующие МО, полученные в результате рассматриваемых нитроксильных радикалов и диамагнитных молекул, находящихся в основном состоянии, приведены в табл. 26, 27 и показаны на рис. 47,а-г.

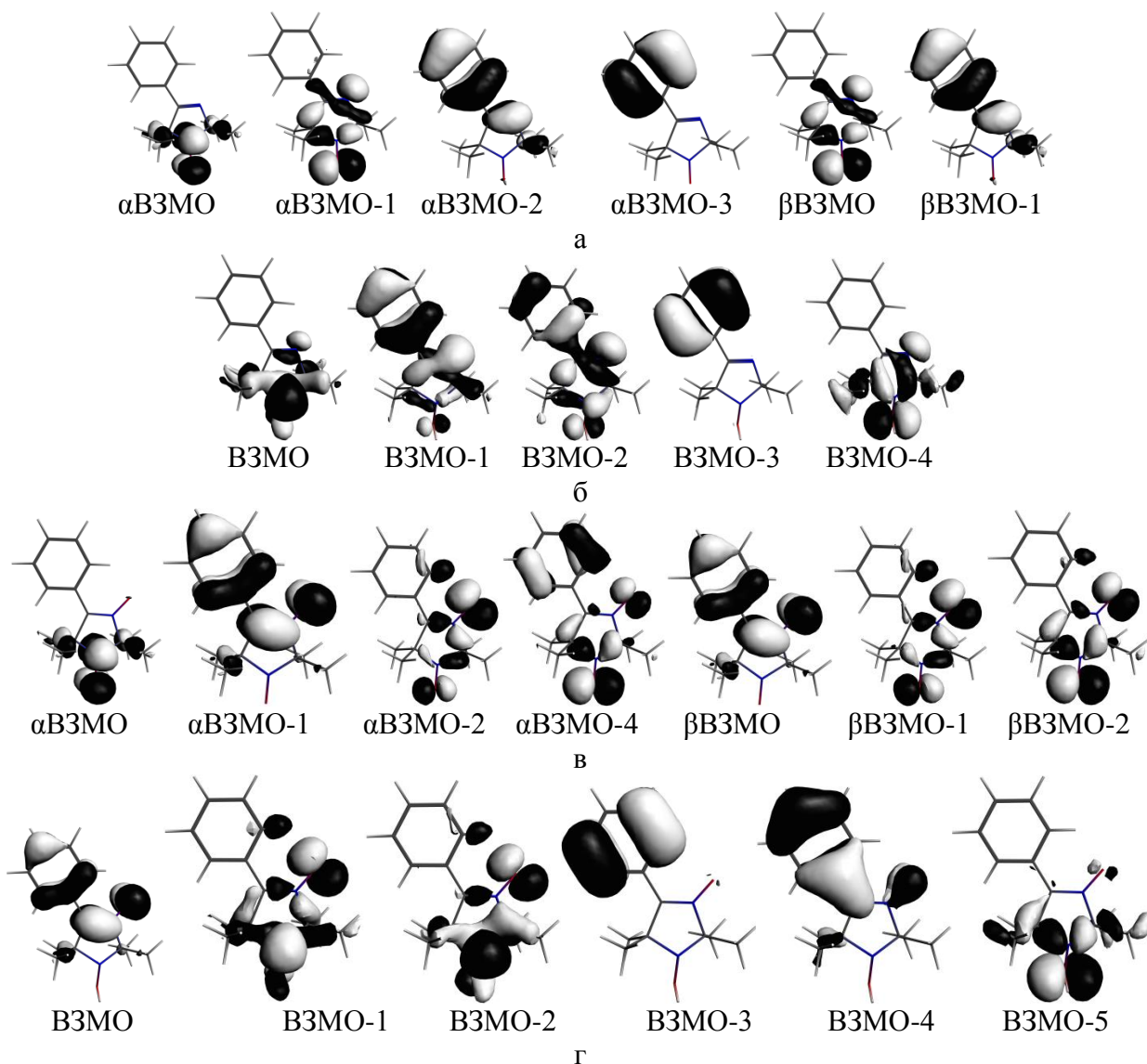


Рис. 47. Строение МО радикалов R_{15} (а), R_{16} (в) и диамагнитных молекул D_3 (б), D_4 (г)

Энергии занятых уровней и вклады 2p-АО кислорода радикала R₁₆, входящих в состав нитроксильной и нитронной групп

α-уровни				β-уровни			
МО	Энергия, эВ	Вклад, %		МО	Энергия, эВ	Вклад, %	
		нитроксил. группа	нитрон. группа			нитроксил. группа	нитрон. группа
-9	-8,82	<1,0	<1,0	-9	-9,01	<1,0	<1,0
-8	-8,58	6,68	4,83	-8	-8,8	<1,0	1,02
-7	-8,53	16,62	4,33	-7	-8,56	<1,0	3,87
-6	-8,28	<1,0	1,32	-6	-8,28	<1,0	1,32
-5	-6,92	<1,0	10,76	-5	-7,95	36,00	3,22
-4	-6,36	50,71	10,06	-4	-6,91	<1,0	10,46
-3	-6,34	14,25	1,21	-3	-6,35	<1,0	<1,0
-2	-5,70	13,91	67,39	-2	-6,19	55,09	22,32
-1	-5,23	<1,0	38,91	-1	-5,65	24,44	57,05
НОМО	-4,41	44,71	<1,0	НОМО	-5,22	<1,0	39,15

Энергии занятых уровней и вклады 2p-АО кислорода диамагнитной молекулы D₄, входящих в состав гидроксилламинной и нитронной групп

МО	Энергия, эВ	Вклад, %	
		Нитроксильная группа	Нитронная группа
-9	-8,70	4,48	5,54
-8	-8,42	3,47	<1,0
-7	-8,32	1,18	3,18
-6	-8,07	1,05	<1,0
-5	-7,06	71,07	<1,0
-4	-6,70	<1,0	10,53
-3	-6,17	<1,0	<1,0
-2	-5,65	<1,0	41,59
-1	-5,43	<1,0	45,86
НОМО	-4,98	<1,0	38,98

Радикал R₁₅. Значение энергии связи верхней занятой пограничной орбитали αВЗМО радикала R₁₅, на которой находится неспаренный электрон, равно -3,97 эВ. Вклад 2p-АО атома кислорода в эту орбиталь составляет 43,51%. Вид этой орбитали показан на рис. 47,а, соответствующая орбиталь локализована на нитроксильном фрагменте и имеет π*-характер.

Следующая орбиталь βВЗМО имеет энергию -5,43 эВ. Вклад 2p-АО кислорода в соответствующую МО составляет 64,63%. К этой орбитали примыкает αВЗМО-1 с энергией -5,61 эВ с вкладом 2p-АО кислорода 59,18%. Рассматриваемые орбитали с большим вкладом 2p-АО кислорода могут быть связаны с интенсивным максимумом А в рентгеновском эмиссионном ОК_α-спектре радикала R₁₅ (рис. 45,а, R₁₅ и рис. 47,а.). В то же время в эти орбитали

вносят свой вклад и $2p$ -АО азота. Основной вклад в пограничную α ВЗМО вносит атом азота, входящий в нитроксильный фрагмент NO (42,20%). В этой же области расположены β ВЗМО-1 (-6,09 эВ), α ВЗМО-2 (-6,1 эВ), α ВЗМО-3 и β ВЗМО-2 (-6,47 эВ), имеющие небольшие вклады $2p$ -АО кислорода (не более 1%).

Таким образом, основной вклад в интенсивность максимума А ОК $_{\alpha}$ -линии атома кислорода радикала **R₁₅**, вносят орбитали, отвечающие за связи в нитроксильном фрагменте (рис. 45,а.). В более глубоких орбиталях с энергиями ~ 7 -15 эВ имеются $2p$ -АО вклады как атомов азота нитроксильной (7%), так и иминной групп (17%). Вклады $2p$ -АО атома кислорода в глубокие ВЗМО не превышают 18%. Совокупность этих орбиталей может быть сопоставлена с областью В ОК $_{\alpha}$ -спектра.

Диаманитная молекула **D₃**. В случае диаманитной молекулы **D₃** пограничная ВЗМО (-5,06 эВ) построена с большим вкладом $2p$ -АО азота (51,47%), входящего в гидроксилламинную группу (рис. 47,б). Соответствующая орбиталь делокализована между атомами азота, кислорода гидроксилламинной группы (7,62%) и атомами углерода, непосредственно связанными с атомом азота этой группы. Наибольший вклад $2p$ -АО кислорода (57,79%) имеется в более глубокой ВЗМО-4 (-6,83 эВ). Таким образом, наибольшая интенсивность ОК $_{\alpha}$ -перехода будет связана с данной МО (рис. 45,а,**D₄**., максимум А).

Вклады $2p$ -АО кислорода гидроксилламинной группы в орбитали ВЗМО-1, ВЗМО-2, ВЗМО-3, расположенные в области энергий $\sim -5,90 \dots -6,29$ эВ, не превышают 11%. Основной вклад в строение этих орбиталей вносят атомы азота гидроксилламинной (~ 2 -6%) и иминной (~ 11 -33%) групп. Радикал **R₁₆**. В радикале **R₁₆** имеется два атома кислорода: кислород нитроксильной группы и кислород нитронной группы. В табл. 26 показаны энергии занятых уровней и вклады $2p$ -АО кислорода, входящих в состав нитроксильной и нитронной групп.

Верхняя пограничная занятая молекулярная орбиталь α ВЗМО с энергией -4,41 эВ, как видно из табл. 26, построена с участием $2p$ -АО кислорода (44,71%) нитроксильной группы и незначительным вкладом (не более 1 %) $2p$ -АО кислорода нитронной группы (рис. 47,в). Следовательно, эта орбиталь в основном локализована на нитроксильной группе радикала NO и имеет π^* -разрыхляющий характер.

Следующая по энергии β ВЗМО (-5,22 эВ) построена со значительным вкладом $2p$ -АО кислорода нитронной группы (39,15%) и локализована на нитронном фрагменте (рис. 47,в). Орбиталь α ВЗМО-1 имеет фактически ту же энергию (-5,23 эВ), основной вклад в эту орбиталь (38,91%) вносит также $2p$ -АО кислород нитронной группы (рис. 47,в). Таким образом, соответствующие орбитали локализованы на нитронном фрагменте. Орбиталь β ВЗМО-1 (-5,65 эВ) имеет большой вклад $2p$ -АО кислорода нитронной группы (57,05%). В соответствующую

орбиталь вносит вклад $2p$ -АО кислорода нитроксильной группы (24,44%) (рис. 47,в.). Следовательно, данная орбиталь связывает нитронный и нитроксильный фрагменты радикала.

Более глубокая α ВЗМО-2 (-5,70 эВ) построена с большим вкладом $2p$ -АО кислорода нитронной группы (67,39%), кислород нитроксильной группы также участвует в построении данной орбитали (13,91%). Орбиталь β ВЗМО-2 (-6,19 эВ) имеет вклад кислорода нитроксильной группы (55,09%) и кислорода нитронной группы (22,32%). Орбиталь α ВЗМО-4 (-6,36 эВ) имеет вклад кислорода нитроксильной (50,71%) и кислорода нитронной групп (10,06%). Более глубокие орбитали с энергией связи -7.00...-9.00 эВ также построены с участием $2p$ -АО кислорода, входящих в нитроксильную и нитронную группы (табл. 26).

Все рассмотренные орбитали, имеющие значительный вклад $2p$ -АО атомов кислорода, расположены в области главного максимума А OK_{α} -спектра кислорода (рис. 45,а, R_{16}). При этом необходимо учитывать, что энергии глубоких атомноподобных $O1s$ -уровней кислорода нитроксильного и нитронного фрагментов имеют различные значения (табл. 26). Следовательно, рентгеновские OK_{α} -переходы, обусловленные переходами электронов с ВЗМО, основной вклад в которые вносит $2p$ -АО кислорода нитроксильной группы α ВЗМО, β ВЗМО-2, α ВЗМО-4, β ВЗМО-5, будут иметь большую энергию перехода по сравнению с OK_{α} -переходами с МО, построенных в основном с участием $2p$ -АО кислорода нитронной группы β ВЗМО, α ВЗМО-1, β ВЗМО-1, α ВЗМО-2.

Данные проведенного теоретического расчета также указывают на заметное взаимодействие орбиталей нитроксильной и нитронной групп, что обуславливает значительную делокализацию спиновой плотности в радикале 3-имидазолин-3-оксида, что было ранее показана с помощью спектроскопии ЯМР [176].

Диамagnetная молекула D_4 . В табл. 27 приведены энергии ВЗМО и вклады $2p$ -АО кислорода в соответствующие МО диамagnetной молекулы D_4 .

Верхняя занятая пограничная орбиталь с энергией -4,98 эВ имеет значительный вклад $2p$ -АО кислорода нитронной группы (38,98%) при весьма малом участии $2p$ -АО кислорода гидроксилламинной группы (рис. 47,г). Более глубокие ВЗМО с энергией связи в интервале -5,43...-6,70 эВ построены со значительным вкладом $2p$ -АО кислорода нитронной группы (~10-46%) при небольшом вкладе $2p$ -АО кислорода гидроксилламинной группы (не более 1%). Наибольший вклад (71,07%) $2p$ -АО кислорода гидроксилламинного фрагмента имеется в ВЗМО-5 с энергией связи -7,06 эВ (рис. 47,г). Переход, соответствующий орбитали, расположен в области главного максимума А (рис. 45,а, D_4).

Таким образом, в диамagnetной молекуле D_4 ВЗМО отличается от радикала R_{16} и локализована на нитронной группе, что согласуется с данными ФЭС [174-175]. Как видно из табл. 26 и 27 при переходе от диамagnetной молекулы D_4 к парамагнетной R_{16} энергия верхней

занятой МО практически не изменяется. Однако в радикале **R**₁₆ к этой МО непосредственно прилегает МО, на которой находится β-электрон.

Результаты теоретического расчета характера распределения полной электронной плотности ρ_e и спиновой электронной плотности ρ_s на атомах парамагнитных производных 3-имидазолина **R**₁₅ и **R**₁₆ и полной электронной плотности их диамагнитных аналогов **D**₃ и **D**₄ показаны на рис. 48.

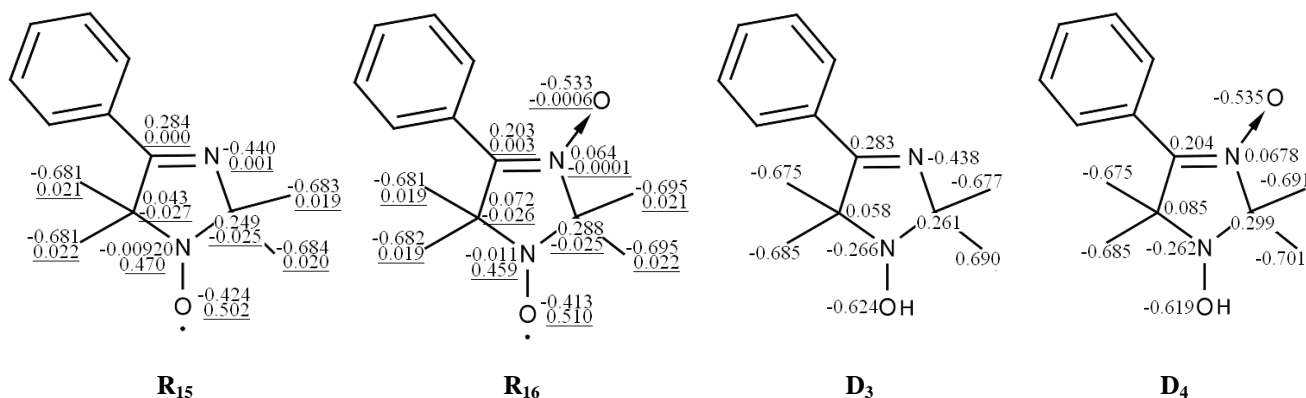


Рис. 48. Теоретическое распределение полной электронной плотности ρ_e (верхнее число, не подчеркнуто) и спиновой электронной плотности ρ_s (нижнее число, подчеркнуто) на атомах нитроксильных радикалов **R**₁₅, **R**₁₆ и диамагнитных молекул **D**₃, **D**₄

Распределение спиновой плотности, как показывают результаты теоретических квантово-химических расчетов, выполненных для основного состояния радикалов, неспаренный электрон локализуется в основном на нитроксильной группе, входящей в состав рассматриваемых радикалов **R**₁₅ и **R**₁₆ (рис. 48). При этом на других атомах радикалов величины спиновой плотности незначительны (рис. 48).

Величина мультиплетного расщепления в приближении Купманса для O1s- и N1s-уровней с учетом полученных теоретических значений спиновой плотности на атомах кислорода (0,39) и азота (0,63) и значениями обменного интеграла ($k_{O1s-MO}=0,39$ и $k_{N1s-MO}=0,63$) [157], будет $\Delta_{O1s}=0,19$ эВ и $\Delta_{N1s}=0,29$ эВ. Как видно, значения величин расщеплений внутренних уровней, полученные в приближении Купманса, согласуются с результатами проведенных квантово-химических расчетов.

Значения эффективных зарядов атомов кислорода и азота, входящих в состав изучаемых радикалов и диамагнитных молекул, приведены на рис. 48. Различие энергий O1s-уровней нитроксильного, гидроксилламинного и нитронного кислорода должно приводить к относительному сдвигу рентгеновских эмиссионных ОК_α-спектров соответствующих атомов кислорода. Таким образом, экспериментально наблюдаемые ОК_α-спектры в случае нитроксильного радикала **R**₁₆ и диамагнитной молекулы **D**₄ будут являться суперпозицией ОК_α-спектров, обусловленных переходами валентных электронов с МО с вкладом 2p-АО кислорода на соответствующие 1s-уровни атомов кислорода.

Эффективные заряды нитроксильных атомов кислорода в радикале, так и в гидроксилламинной группе аналогичной диамагнитной молекулы близки. В то же время в случае радикала на атоме азота нитроксильной группы электронная плотность будет меньше по сравнению с электронной плотностью на азоте гидроксилламинной группы диамагнитной молекулы. Необходимо также отметить, что эффективные заряды на атомах азота, входящих в состав нитроксильной группы, в случае радикалов **R₁₅** и **R₁₆** близки к нулю.

Системы уровней будут проявляться в экспериментальном спектре в виде суперпозиции спектров, обусловленных переходами электронов с α - или β -спинами с верхних занятых уровней на глубокий $1s$ -уровень с электронной вакансией, образующейся после удаления электрона с соответствующим спином. Следовательно, экспериментальные OK_α -спектры, изучаемые в настоящей работе, являются суперпозицией спектров, обусловленных переходами электронов между системами α - и β -уровней.

Таким образом, наличие в системе неспаренного электрона должно приводить к уширению OK_α -спектров при переходе от диамагнитной молекулы к парамагнитной из-за мультиплетного расщепления уровней. Как видно из сопоставления спектров, показанных на рис. 45,а, отмеченные изменения в спектрах радикала и соответствующей диамагнитной молекулы можно наблюдать в экспериментальных спектрах (рис. 45,а, **R₁₅** и **D₃**).

Изученные в настоящей работе производные 3-имидазолина **R₁₆** и **D₄** имеют в своем составе два неэквивалентных атома кислорода. В случае радикала **R₁₆** один из этих атомов входит в состав нитроксильного фрагмента, несущего неспаренный электрон. В то же время в радикале **R₁₆** имеется нитронный атом кислорода, на котором, согласно расчетам, спиновая плотность близка к нулю.

Теоретические расчеты электронной структуры соответствующих соединений показывают, что в рассматриваемых молекулах глубокие $O1s$ -уровни кислорода нитроксильной, гидроксилламинной и нитронной групп, вследствие различия в зарядовом состоянии, будут различаться и по энергиям.

Так, в случае радикала **R₁₆** энергетические положения $O1s_\alpha$ -уровней для нитронной ($N \rightarrow O$) и нитроксильной (NO) групп различаются на величину 0,6 эВ. В случае $O1s_\beta$ -уровней соответствующее различие будет 0,3 эВ. Таким образом, результирующий теоретический OK_α -спектр парамагнитной молекулы **R₁₆** (рис. 45,а, **R₁₆**) будет являться суперпозицией OK_α ($VZMO-1s_\alpha$) и OK_α ($VZMO-1s_\beta$) нитроксильной и нитронной групп, смещенных относительно друг друга на величину 0,6 и 0,3 эВ соответственно (рис. 49).

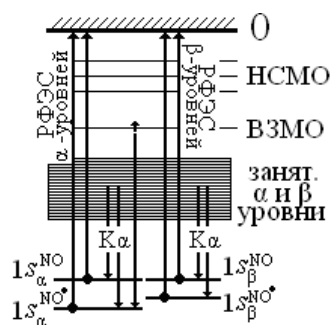


Рис. 49. Привязка спектров для радикала R_{16}

В случае диамагнитной молекулы D_4 энергетическое положение O_{1s} -уровней для гидроксилминного и нитронного фрагментов различаются на величину 1,6 эВ. Соответственно, OK_α -спектр диамагнитной молекулы будет являться суперпозицией OK_α -спектров атомов кислорода, смещенных относительно друг друга на соответствующую величину (рис. 49).

ГЛАВА 4. ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С НИТРОКСИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

4.1. РФЭС-спектры комплексов меди металлов с имидазолзамещенными нитроксильными радикалами

Получены РФЭС $N1s$ -, $C1s$ -, $O1s$ -спектры атомов азота, углерода, кислорода, а также $Cu2p_{3/2,1/2}$ -спектры атомов меди, входящих в состав комплексов с имидазолзамещенными и фенилзамещенными нитроксильными радикалами: бис((2-(5-метилимидазол-4-ил)-4,4,5,5-тетраметил-2-имидазолин-1-оксил-N,N)-(нитрато-O))-медь(II) (**1**), бис((2-(5-метилимидазол-4-ил)-4,4,5,5-тетраметил-2-имидазолин-3-оксид-1-оксил-N,O)-(нитрато-O))-медь(II) (**2**), бис((2-(имидазол-4-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-1-оксил-N,N)-(нитрато-O))-медь(II) (**3**), бис((2-(имидазол-4-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-1-оксил-N,O)-(нитрато-O))-медь(II) (**4**), бис((2-(имидазол-4-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил-N,O)-(нитрато-O))-меди(II) тригидрат (**5**), бис((2-(имидазол-4-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил-N,O)-(дицианамидо-N))-меди(II) дигидрат (**6**) (структурные схемы приведены в списке условных обозначений и сокращений). Приведенные в данной главе результаты опубликованы в работах [170, 177-182].

$Cu2p_{3/2,1/2}$ -рентгеноэлектронные спектры. Рентгеноэлектронные спектры $Cu2p_{3/2,1/2}$ представляют собой сложную структуру (рис. 50). Линии (А) и (А') соответствуют спин-дублету $2p_{3/2}$ - и $2p_{1/2}$ - линии (В, С) и (В', С') относят к сателлитной структуре, характерной для соединений меди в степени окисления (II). Экспериментальные энергии линии спин-дублетов приведены в табл. 28.

$N1s$ -рентгеноэлектронные спектры. Рентгеноэлектронные спектры $N1s$ молекул – некоординированных лигандов, содержащих нитроксильную группу ($N \overset{\cdot}{O}$), а также координированных нитроксильных лигандов показаны на рис. 51. Как видно в большинстве соответствующих экспериментальных спектрах азота можно выделить 4 линии (А, В, С, D). Высокоэнергетическая компонента спектра (В) с энергией 406,3 эВ обусловлена атомами азота, входящими в NO_2 -группу комплексов **1**, **2**, **3**, **4** и **5**. Максимум А с энергиями 401,4-402,3 эВ соответствует атому азота NO -группы, компонента С с энергией 399,1-400,2 эВ – атомам азота иминной NH -группы, низкоэнергетический максимум D с энергией 398,3-398,9 эВ относится к атомам азота, координирующимся к иону металла ($N-Cu$).

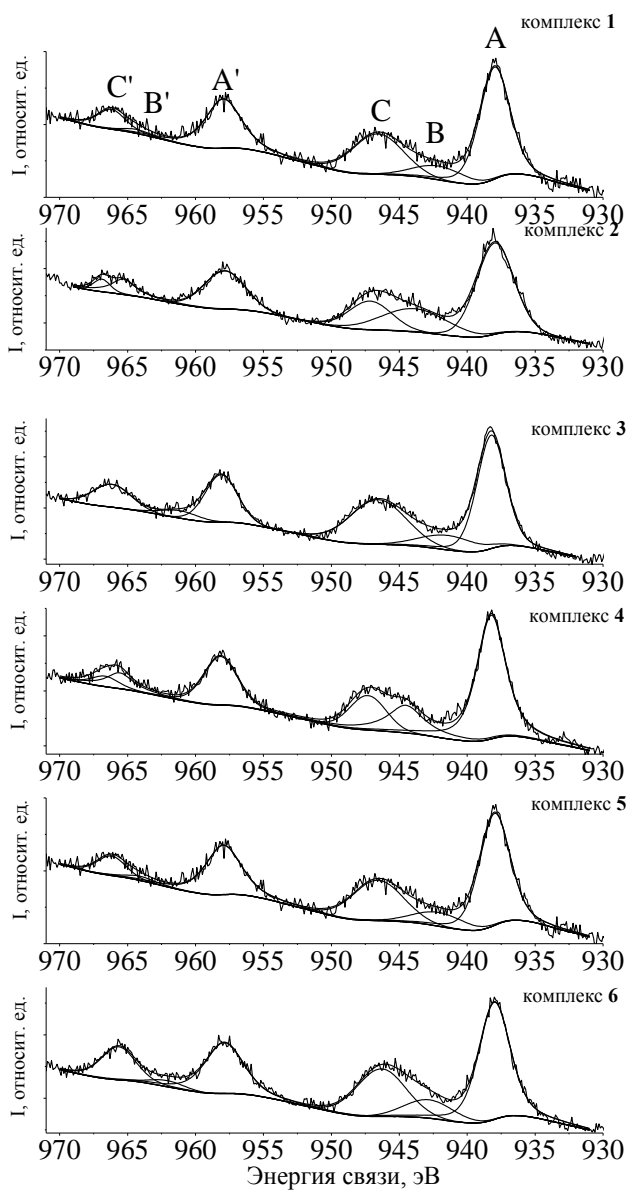


Рис. 50. Рентгеноэлектронные $Cu2p_{3/2,1/2}$ -спектры комплексов 1-6

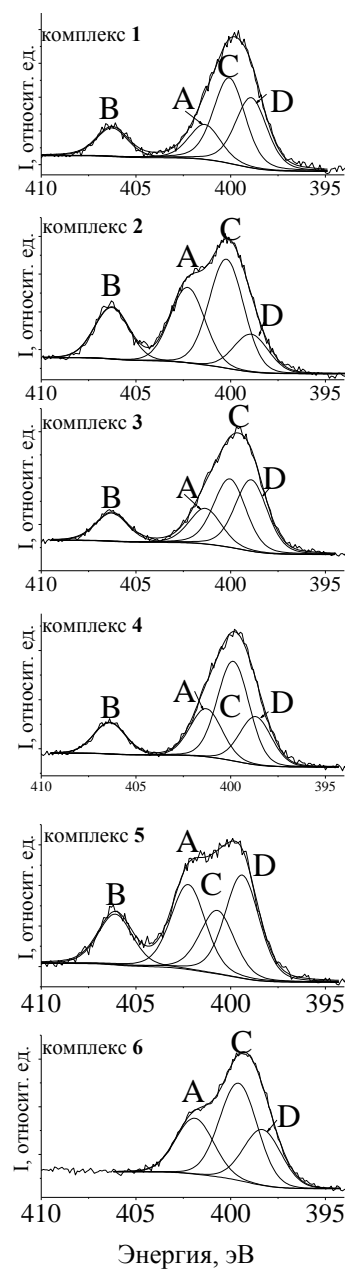


Рис. 51. Рентгеноэлектронные $N1s$ -спектры комплексов 1-6

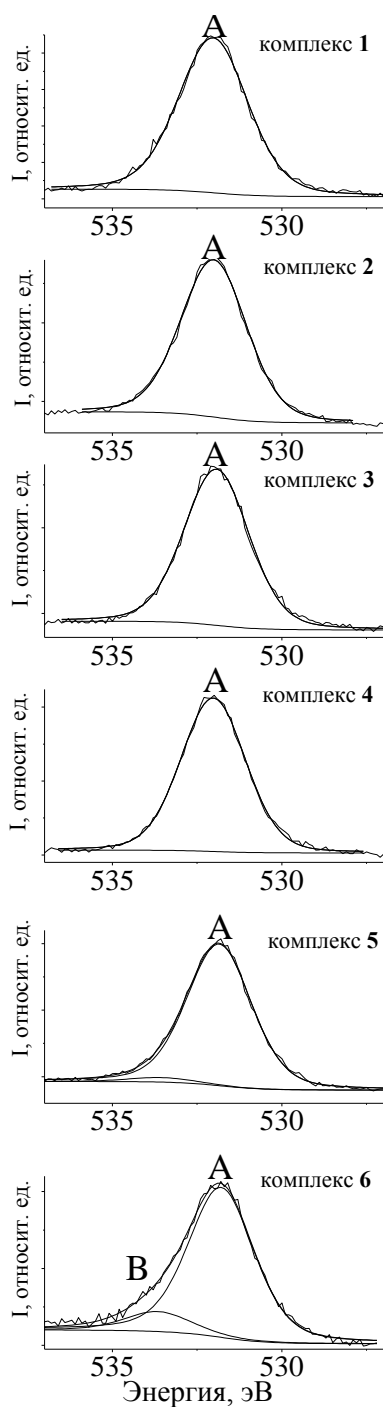


Рис. 52. Рентгеноэлектронный O1s-спектр комплексов 1-6

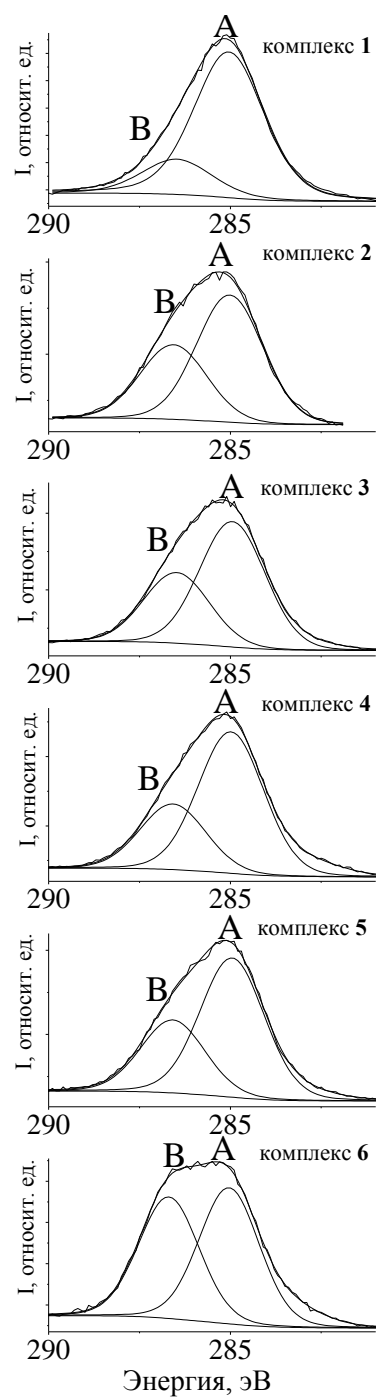


Рис. 53. Рентгеноэлектронный C1s-спектр комплексов 1-6

O1s-рентгеноэлектронные спектры. Рентгеноэлектронные O1s-спектры в большинстве комплексных соединениях представлены в виде широких одиночных линий A без особенностей (рис. 52). Для комплексов 5 и 6 наблюдается высокоэнергетическая линия B с энергией 533,6 эВ, относящаяся к атомам кислорода H₂O.

C1s-рентгеноэлектронные спектры. C1s-спектры представляются в виде двух линий для всех комплексов меди с имидазольными радикалами (рис. 53). Низкоэнергетический максимум

А с энергией 285,0 эВ соответствует атомам углерода СН и СН₃ групп. Высокоэнергетическая особенность В с энергией 286,5-286,7 эВ относится к остальным атомам азота (С–N связь).

Т а б л и ц а 28

Энергетическое положение спектральных компонент в рентгеноэлектронных спектрах N1s, O1s, C1s и Cu2p комплексов 1-6

Комплекс	N1s, эВ	Cu2p _{3/2} , эВ	O1s, эВ	C1s, эВ
1	398,9 (D) 400,1 (C) 401,4 (A) 406,3 (B)	944,0 (C) 941,6 (B) 934,6 (A)	532,0 (A)	285,0 (A) 286,5 (B)
2	398,9 (D) 400,2 (C) 402,3 (A) 406,3 (D)	943,8 (C) 941,0 (B) 934,7 (A)	532,0 (A)	285,0 (A) 286,6 (B)
3	398,9 (D) 400,1 (C) 401,4 (A) 406,3 (B)	943,8 (C) 941,3 (B) 934,8 (A)	531,9 (A)	285,0 (A) 286,5 (B)
4	398,7 (D) 399,9 (C) 401,3 (A) 406,3 (B)	944,0 (C) 941,5 (B) 934,7 (A)	532,0 (A)	286,6 285,0
5	399,4 (D) 400,7 (C) 402,3 (A) 406,7 (B)	943,7 (C) 941,2 (B) 934,8 (A)	531,9 (A) 533,6 (B)	285,0 (A) 286,6 (B)
6	398,3 (D) 399,6 (C) 401,9 (A)	943,8 (C) 941,4 (B) 935,1 (A)	531,8 (A) 533,7 (B)	285,0 (A) 286,7 (B)

Определение зарядового состояния атомов нитроксильной группы ($>N \overset{\cdot}{O}$), входящей в состав некоординированных и координированных имидазолзамещенных нитроксильных лигандов позволяет оценить характер изменения электронной плотности на атомах нитроксильной группы, а величина мультиплетного расщепления позволяет оценить изменение спиновой плотности при координации соответствующего лиганда к атому металла, что в свою очередь позволяет рассмотреть вопрос о природе взаимодействия парамагнитных центров.

Энергия связи внутренних 1s-уровней атомов азота зависит от величины результирующей электронной плотности на соответствующих атомах. В этой связи определение энергии уровней атомов азота в изучаемых радикалах и комплексных соединениях позволяют сделать определенные заключения об особенностях распределения электронной и спиновой плотности

в изучаемых соединениях. Спектральные ширины отдельных выделенных линий, связанных с тем или иным атомом, будут зависеть также от спиновой плотности на рассматриваемых атомах.

С целью интерпретации результатов, полученных при разложении экспериментальных спектров на составляющие, были проведены квантово-химические модельные расчеты эффективных зарядов, спиновых плотностей, а также энергий внутренних $1s$ -уровней атомов азота, кислорода, углерода на атомах изучаемых соединений.

На основании полученных данных было проведено соотнесение отдельных компонент в экспериментальных $N1s$ -рентгеноэлектронных спектрах свободных некоординированных нитроксильных радикалов с отдельными атомами азота, входящими в состав рассматриваемых радикалов.

На основании проведенного сопоставления отдельных спектральных линий в экспериментальных РФЭС-спектрах атомов, входящих в состав свободных (некоординированных) радикалов была проведена интерпретация $1s$ -спектров атомов азота и кислорода в координированных имидазолзамещенных нитроксильных лигандах.

В табл. 28 приведены результаты экспериментального изучения рентгеноэлектронных спектров комплексов меди(II) с имидазолзамещенными радикалами в качестве лигандов.

РФЭС $O1s$ - и $N1s$ -спектры имидазолзамещенных нитроксильных радикалов имеют характерную для нитронилнитроксильных радикалов структуру спектра. В изучаемых спектрах наблюдается высокоэнергетический максимум, соответствующий сателлитам переноса заряда. Данная особенность сохраняется и при координации нитроксильного радикала к иону $Cu(II)$.

Экспериментальные данные по энергиям атомов азота в комплексах $Cu(II)$ с имидазолзамещенными нитроксильными радикалами показывают, что на атомах азота лиганда электронная плотность при координации увеличивается.

Координация лиганда, содержащего имидазолиновую группу, приводит к изменению энергии связи атомов азота, входящих в лиганд. При сопоставлении $N1s$ -спектров свободных и координированных лигандов можно видеть, что низкоэнергетическая компонента свободного радикала (401,5 эВ), обусловленная азотом иминной группы, уменьшается по энергии (399,1-400,2 эВ), что свидетельствует об увеличении электронной плотности на соответствующих атомах азота. Также уменьшается энергия $N1s$ -линии атома азота (402,2-402,7 эВ), входящего в состав нитроксильной группы ($N^{\dot{-}}O$), при координации лиганда к атому металла (401,4-402,3 эВ), что может быть проинтерпретировано как увеличение электронной плотности на соответствующем атоме азота.

Значения энергий связи $Cu2p_{3/2^-}$, $Cu2p_{1/2^-}$ -уровней в изучаемых комплексах приведены в табл. 28. Как видно из сопоставления данных, представленных в табл. 28, изучаемые комплексы

имеют близкие энергии $Cu2p_{3/2}$ -, $Cu2p_{1/2}$ -уровней, что указывает на близкие значения эффективных зарядов на центральном атоме металла в комплексах. Энергии связей $2p_{3/2,1/2}$ -уровней в соответствующих комплексах соответствуют состоянию меди(II).

В соответствующих комплексах в $2p_{3/2,1/2}$ -спектрах меди наблюдается интенсивная сателлитная структура (рис. 50), которая характерна для соединений меди Cu(II). Таким образом, во всех изученных комплексах меди с нитроксильными радикалами ион меди находится в состоянии окисления (II) – Cu^{II} .

Изменения величины неспаренной электронной плотности на атоме меди в изучаемых комплексах может оказать влияние на энергетическое положение и ширину линии в РФЭС-спектрах, связанных с $2p_{3/2}$ - и $2p_{1/2}$ -уровнями меди.

Общепринятой моделью, используемой для интерпретации рентгеноэлектронных спектров меди, является СТ-модель (см. главу 1.3.1.1.), согласно которой состояние многоэлектронной системы с дыркой в $2p$ -оболочке описывается суперпозицией двух электронных конфигураций $|2p^5 3d^9\rangle$ и $|2p^5 3d^{10} \underline{L}\rangle$, где L – групповая орбиталь лиганда, а \underline{L} означает наличие дырки, локализованной на орбиталях лигандов. Результаты расчетов, проведенных в рамках СТ-модели, для исследованных комплексов представлены в табл. 29 и 30.

Т а б л и ц а 29

Основные расчетные параметры СТ-модели для нитроксильных комплексов 1-6

Соединение	I_S/I_M	W , эВ	Δ , эВ	θ .	θ'	$\theta' - \theta$	$\theta' - \theta$
1	0,45	8,4	2,25	32,9	71,7	38,8	33,7
2	0,49	8,1	2,63	31,1	70,9	39,8	35,0
3	0,56	8,1	2,63	31,1	70,9	39,8	36,7
4	0,48	8,3	2,35	32,4	71,5	39,1	34,6
5	0,57	8,0	2,76	30,6	70,6	40,0	37,3
6	0,52	7,8	3,01	29,5	70,1	40,6	35,8

Т а б л и ц а 30

Вклады различных конфигураций в волновую функцию для комплексов 1-6

Соединение	Вакансия на 2p-уровне	
	cos θ'	sin θ'
1	0,10	0,90
2	0,11	0,88
3	0,11	0,88
4	0,10	0,90
5	0,11	0,88
6	0,12	0,88

Согласно проведенным расчетам главному максимуму в РФЭС $Cu2p_{3/2}$ -спектрах комплексов меди с нитроксильными лигандами соответствует конфигурация $|2p^5 3d^{10} \underline{L}\rangle$ (вклад данной конфигурации в волновую функцию составляет 0,88-0,90), а сателлитные линии могут быть отнесена к конфигурации $|2p^5 3d^9 L\rangle$ (вклад данной конфигурации составляет 0,10-0,12).

4.2. РФЭС-спектры комплексов меди металлов с фенилзамещенными нитроксильными радикалами

Получены РФЭС N1s-, C1s-, O1s-спектры атомов азота, углерода, кислорода, а также $Cu2p_{3/2,1/2}$ -спектры атомов меди, входящих в состав комплексов с фенилзамещенными и фенилзамещенными нитроксильными радикалами: бис((4,4,5,5-тетраметил-2-фенил-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксил-О)-(4,4,4-трифтор-1-(2-тиенил)-1,3-бутандион-О,О))-медь(II) (7), бис((4,4,5,5-тетраметил-2--(4-(1-метилпиразол-4-ил)-фенил)-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксил-О,N)-(4,4,4-трифтор-1-(2-тиенил)-1,3-бутандион-О,О))-медь(II) (8), бис(4,4,5,5-тетраметил-2-(2-оксифенил)-4,5-дигидро-1H-имидазол-1-оксил-О,N)-медь(II) (9), бис(4,4,5,5-тетраметил-2-(2-окси-5-бром-фенил)-4,5-дигидро-1H-имидазол-1-оксил-О,N)-медь(II) (10), бис(4,4,5,5-тетраметил-2-(2-окси-3-нитрофенил)-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксил-О,О)-медь(II) (11) (структурные схемы приведены в списке условных обозначений и сокращений). Приведенные в данной главе результаты опубликованы в работах [170, 177-182].

$Cu2p_{3/2,1/2}$ -рентгеноэлектронные спектры. Рентгеноэлектронные спектры $Cu2p_{3/2,1/2}$ представляют собой сложную структуру (рис. 54). Линии (А) и (А') соответствуют спин-дублету $2p_{3/2}$ - и $2p_{1/2}$ - линии (В, С) и (В', С') относят к сателлитной структуре, характерной для соединений меди в степени окисления (II). Экспериментальные энергии линии спин-дублетов приведены в табл. 31.

N1s-рентгеноэлектронные спектры. Рентгеноэлектронные спектры N1s молекул – некоординированных лигандов, содержащих нитроксильную группу ($N \overset{\cdot}{\leftarrow} O$), а также

координированных нитроксильных лигандов показаны на рис. 55. Как видно в большинстве соответствующих экспериментальных спектров азота можно выделить 2 линии (А, В).

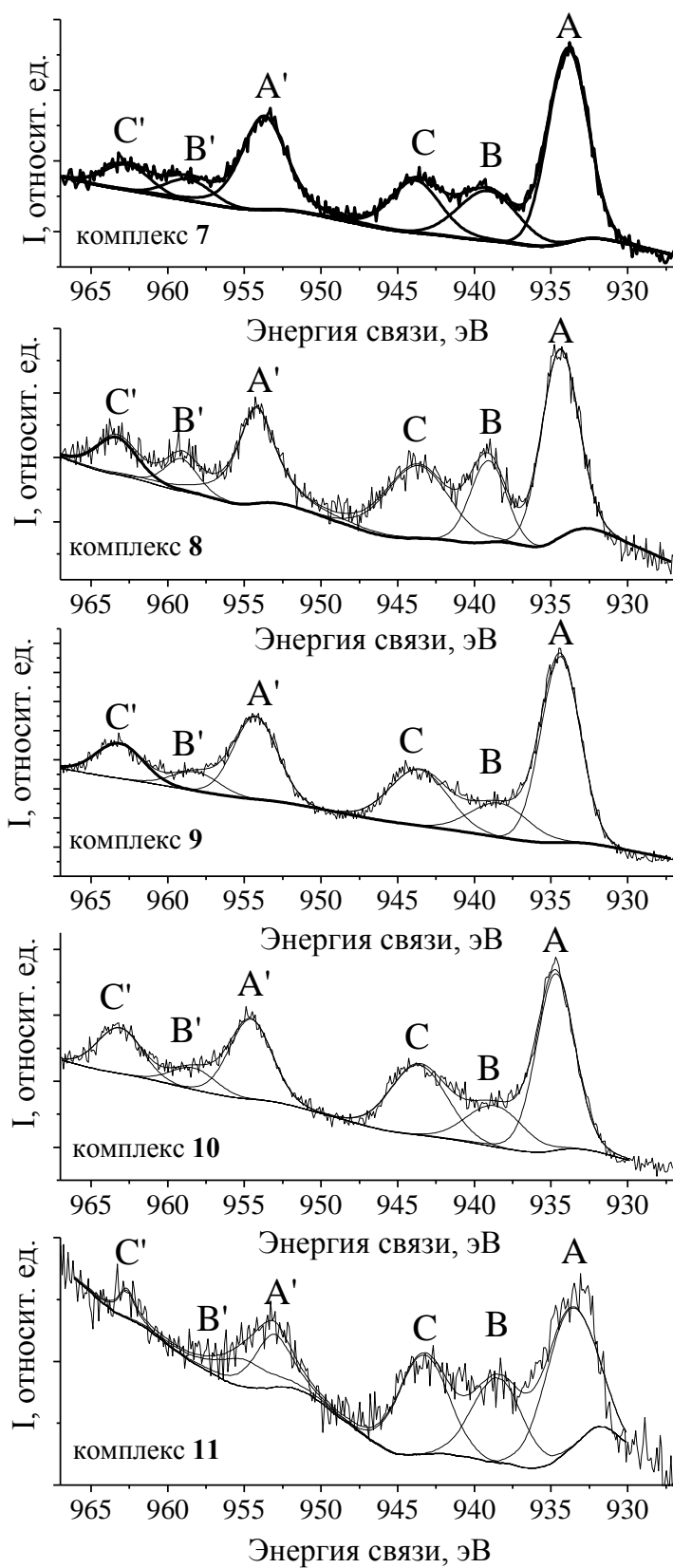


Рис. 54. Рентгеноэлектронные $Cu2p_{3/2,1/2}$ -спектры комплексов 7-11

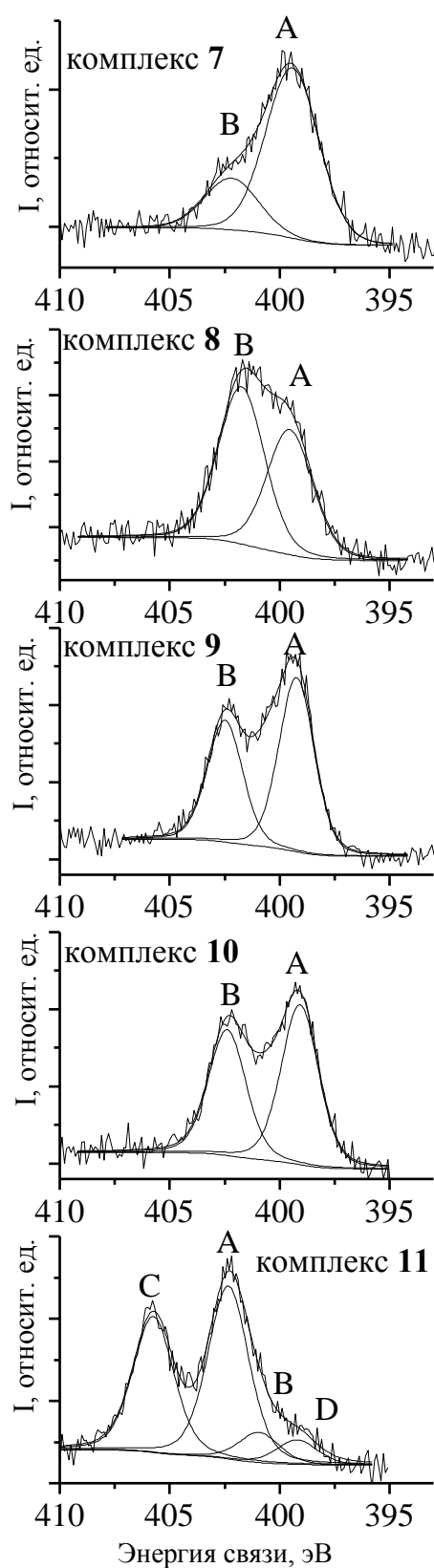


Рис. 55. Рентгеноэлектронные $N1s$ -спектры комплексов 7-11

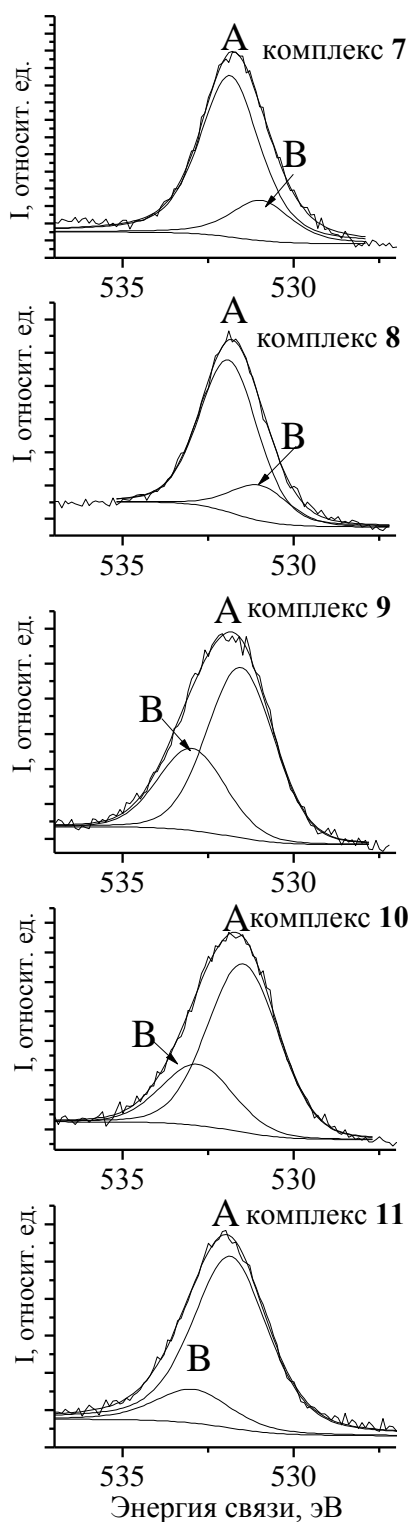


Рис. 56. Рентгеноэлектронный O1s-спектр комплексов 7-11

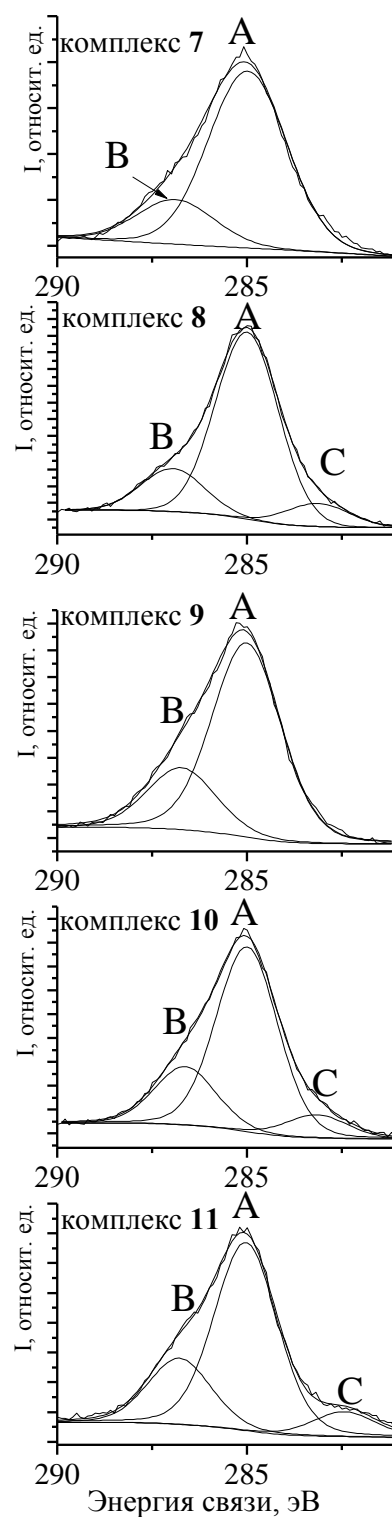


Рис. 57. Рентгеноэлектронный C1s-спектр комплексов 7-11

Высокоэнергетическая компонента (С) N1s-спектра комплекса 11 с энергией 405,8 эВ обусловлена атомом азота, входящим в NO₂-группу, также для комплекса 12 наблюдается компонента D с энергией 401,1 эВ, что свидетельствует об образовании иминной NH-группы в результате отщепления одного из атомов кислорода NO-группы. Максимум А с энергиями 399,1-399,4 эВ соответствует атому азота, координирующимся к иону металла (N–Cu). Максимум В с энергиями 401,8-402,5 эВ соответствует атомам азота нитроксильных групп NO.

O1s-рентгеноэлектронные спектры. Рентгеноэлектронные O1s-спектры в комплексных соединениях представлены в виде двух линий А и В (рис. 56). Главный максимум А с энергией 531,5-531,9 эВ обусловлен атомами азота нитроксильных групп. Для комплексов **7** и **8** низкоэнергетическая компонента В с энергией 531,0 эВ соответствует атомам кислорода лиганда 4,4,4-трифтор-1-(2-тиенил)-1,3-бутандиона. Для комплексов **9**, **10** и **11** наблюдается высокоэнергетическая линия В с энергией 532,8-533,0 эВ, относящаяся к атому кислорода О группы NO₂.

C1s-рентгеноэлектронные спектры. C1s-спектры представляются в виде двух линий для комплексов меди (рис. 57). Максимум А с энергией 285,0 эВ соответствует атомам углерода СН и СН₃ групп. Высокоэнергетическая особенность В с энергией 286,5-286,7 эВ относится к остальным атомам азота (С–N связь). Низкоэнергетическая линия С с энергией 282,4-283,2 эВ относится к молекулам остаточных газов, присутствующих в вакуумной камере.

Для комплекса **11** были проведены квантово-химические расчеты распределения электронной и спиновой плотности (рис. 58) [166]. Для определения каналов делокализации спиновой и электронной плотности также были проведены квантово-химические расчеты свободного нитроксильного радикала **R₁₁**, анион которого входит в состав комплекса **11**, и осуществлена оценка изменения спиновой и электронной плотности. Как видно из рис. 58 при координации нитроксильного радикала к атому металла происходит небольшое увеличение электронной плотности на координированных атомах кислорода (на 0,19 е) при этом происходит уменьшение спиновой плотности на координированном атоме кислорода нитроксильной группы (на 0,057) и увеличение на втором атоме кислорода (на 0,037). Тогда как для атомов азота нитроксильных групп электронная плотность практически не изменяется и остается близкой к нулю, спиновая плотность немного уменьшается. Электронная и спиновая плотность атомов кислорода и азота NO₂-группы практически не изменяются. Полученные результаты квантово-химических расчетов хорошо согласуются с экспериментально полученными данными.



Рис. 58. Значения электронной (*цифры сверху*) и спиновой (*цифры снизу*) плотности комплекса **11** (а) и свободного радикала **R₁₁** (б)

Энергетическое положение спектральных компонент в рентгеноэлектронных спектрах N1s, O1s и Cu2p комплексов 7-11

Соединение	N1s, эВ	Cu2p _{3/2} , эВ	O1s, эВ	C1s, эВ
7	399,4 (А) 402,2 (В)	933,9 (А) 939,1 (В) 943,8 (С)	531,0 (В) 531,9 (А)	285,0 (А) 286,9 (В)
8	399,6 (А) 401,8 (В)	934,5 (А) 939,1 (В) 943,7 (С)	531,0 (В) 531,9 (А)	283,1 (С) 285,0 (А) 287,0 (В)
9	399,2 (А) 402,5 (В)	934,4 (А) 938,4 (В) 943,6 (С)	531,6 (А) 533,0 (В)	285,0 (А) 286,7 (В)
10	399,1 (А) 402,4 (В)	934,7 (А) 938,7 (В) 943,6 (С)	531,5 (А) 532,8 (В)	283,2 (С) 285,0 (А) 286,6 (В)
11	399,2 (А) 401,1 (В) 402,4 (В) 405,8 (С)	933,4 (А) 938,5 (В) 943,4 (С)	531,9 (А) 533,0 (В)	282,4 (С) 285,0 (А) 286,8 (В)

В случае координации нитроксильного радикалов в комплексах Cu(II) энергии компонент N1s- и O1s-спектров, относящихся к атомам азота и кислорода нитроксильных групп, возрастает, что свидетельствует об уменьшении результирующей электронной плотности на атомах азота и кислорода, входящих в состав лигандов.

4.3. Определение спинового состояния атома металла нитроксильных комплексов

Согласно СТ-модели высокоэнергетические сателлиты, наблюдаемые в РФЭС 2p_{3/2,1/2}-спектрах меди, обусловлены конфигурацией $|2p^5 3d^9 L\rangle$. В этом случае электронная конфигурация меди соответствует иону меди Cu²⁺ со спином $\pm \frac{1}{2}$. Можно ожидать, что вследствие спин-спинового взаимодействия неспаренных электронов на внутреннем 2p-уровне и внешнем 3d-уровне иона меди, соответствующая высокоэнергетическая спектральная особенность в РФЭС Cu2p-спектре меди будет расщепляться на две компоненты (рис. 51 и рис. 54). Величина соответствующего расщепления будет пропорциональна спиновой плотности локализованной на ионе меди (рис. 59). Из рис. 59 видно, что спиновая плотность будет больше для комплексов **7-11** с фенилзамещенными лигандами, чем для комплексов **1-6** с имидазолзамещенными лигандами.

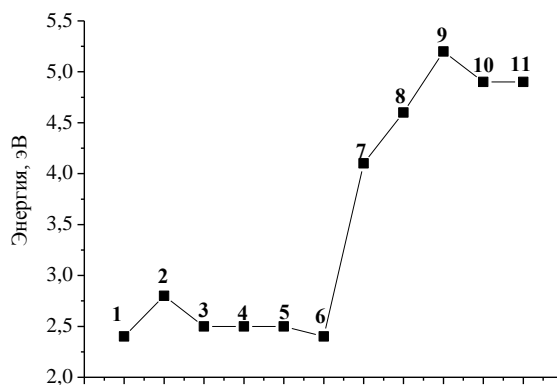


Рис. 59. Значения величин спин-спинового расщепления в $Cu2p$ -спектре изучаемых комплексов 1-11 с нитроксильными радикалами

Таким образом, можно ожидать, что спектральная ширина высокоэнергетических сателлитов в РФЭС $Cu2p_{3/2,1/2}$ -спектре будет коррелировать с величиной спиновой плотности на атоме меди в изучаемом ряду комплексов с нитроксильными лигандами.

4.4. Изучение электронного строения многоядерного комплекса меди с нитроксильными радикалами методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Многоэлектронные комплексы переходных металлов с нитроксильными радикалами – лигандами в настоящее время привлекают большое внимание исследователей, как новый класс молекулярных магнетиков [183-184]. В настоящем разделе диссертации объектом изучения с использованием метода РФЭС стал тетраядерный разнолигандный комплекс меди(II) – $[Cu_4(OH)_2(OAc)_4(DMF)_2(L)_2]$ (**12**), где **L** – 4,4,5,5-тетраметил-2-(пиразол-3-ил)-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксил, DMF – диметилформаид, OAc – ацетат-ион (рис. 60). Результаты исследования опубликованы в работе [185]. В работе [186] было показано, что каждая пара ионов $\{Cu1-Cu2\}$ связана сильным обменным взаимодействием антиферромагнитного характера, при этом только один из ионов дополнительно обменно-связан с парамагнитным фрагментом $\{ONCNO\}$ парамагнитного лиганда **L**.

Спиновая плотность на атомах, входящих в молекулу, пропорциональна мультиплетному расщеплению, которое обусловлено спин-спиновым взаимодействием неспаренных электронов, расположенных на верхних занятых МО молекулы и неспаренного электрона, остающегося на одном из глубоких атомоподобных уровней вследствие рентгеновского фотоэффекта. Этим обусловлен интерес к рентгеноэлектронной спектроскопии как метода изучения спинового состояния атомов, входящих в состав различных соединений, в

том числе комплексов $3d$ -металлов. В последнем случае особое внимание уделяется исследованию состояния атома переходного металла, для выявления которого активно используются рентгеноэлектронные $2p_{3/2,1/2}$ - и $3s$ -спектры [127, 187-194]

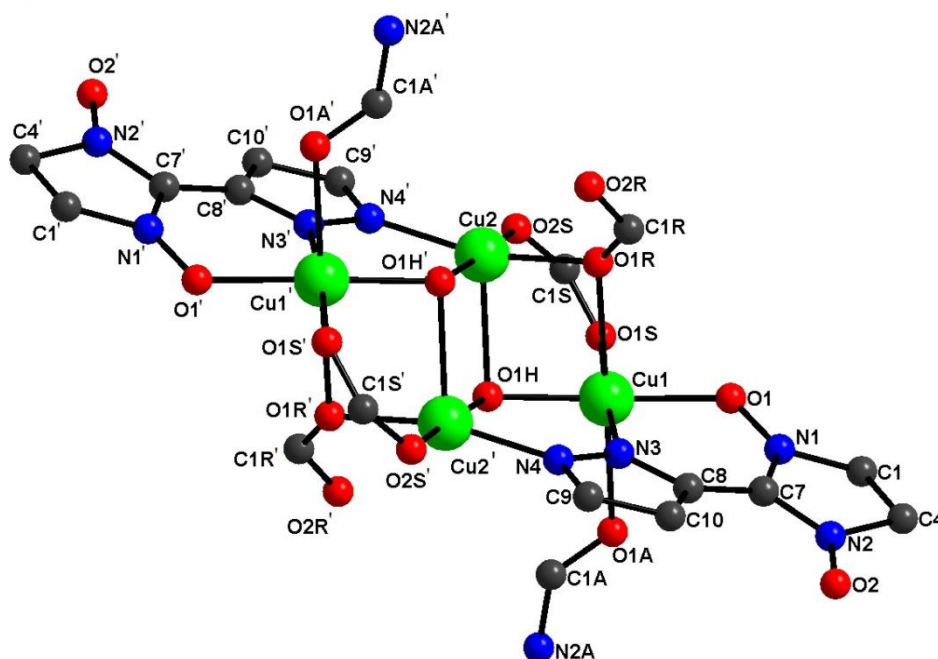


Рис. 60. Структура комплекса **12** (метильные группы и атомы водорода не показаны) [185]

РФЭС $Cu2p_{3/2,1/2}$ - и $Cu3s$ -спектры. Экспериментальный РФЭС $Cu2p_{3/2,1/2}$ -спектр комплекса **12** (рис. 62) имеет выраженную сателлитную структуру (линии **B** и **D**), характерную для соединений меди(II) [186]. Высокоинтенсивные максимумы **A** и **C** в $Cu2p_{3/2,1/2}$ -спектре, согласно СТ-модели, относятся к сильно экранированной конфигурации $|2p^5 3d^{10} \underline{L}\rangle$, возникающей вследствие переноса заряда с атомов лигандов **L**, имеющих на $2p$ -уровне электронную вакансию, на ион меди. При этом в рассматриваемой электронной конфигурации, отвечающей конечному состоянию рентгеноэлектронного перехода, атом меди имеет заполненную $3d^{10}$ -оболочку. Следовательно, данный рентгеноэлектронный переход имеет простую структуру, не подверженную спин-спиновым и спин-орбитальным расщеплениям. Сателлиты **B** и **D** в $Cu2p_{3/2,1/2}$ -спектре отвечают переходу иона меди в состояние с конфигурацией $|2p^5 3d^9 L\rangle$ в процессе рентгеновского фотоэффекта. В данном состоянии атом меди имеет незаполненную $3d^9$ -оболочку, при этом реализуются обменное взаимодействие неспаренных электронов на верхних занятых МО и на $2p$ -уровне атома меди. Данное взаимодействие приводит к мультиплетному расщеплению максимумов **B** и **D**. Из рис. 62 видно, что сателлиты **B** и **D** имеют сложную структуру.

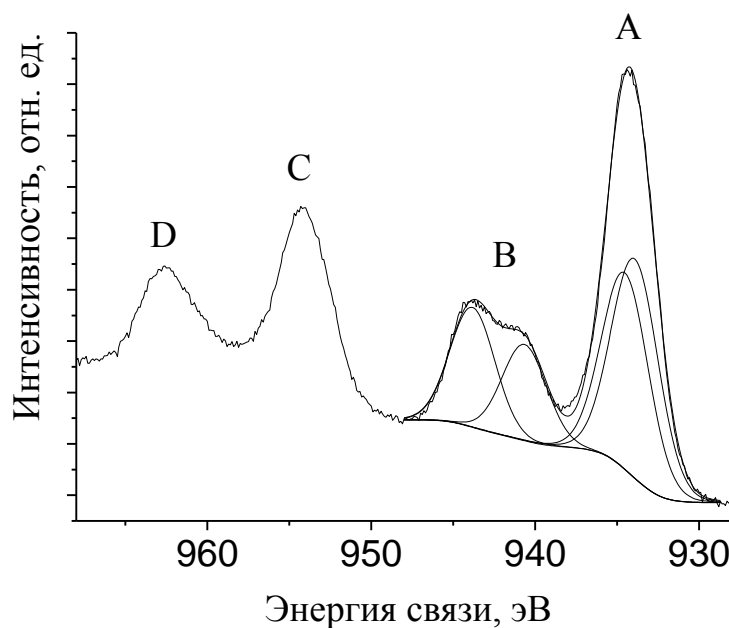


Рис. 62. РФЭС $\text{Cu}2p_{3/2,1/2}$ -спектр комплекса **12**

СТ-модель также используют при интерпретации РФЭС $3s$ -спектров переходных металлов [194-195]. Согласно данной модели РФЭС $\text{Cu}3s$ -спектры представляют собой суперпозицию двух возможных дырочных состояний $|3s^1 3d^9 L\rangle$ и $|3s^1 3d^{10} \underline{L}\rangle$, где \underline{L} соответствует переходу электрона с атомов лиганда L на атом металла. Для конфигурации $|3s^1 3d^9 L\rangle$ наблюдается мультиплетное расщепление, т.к. на ВЗМО имеется неспаренный $3d$ -электрон.

По данным квантово-химических расчетов в комплексе **12** присутствуют два типа ионов Cu^{2+} – $\text{Cu}1$ (заряд по Бейдеру 1,03e) и $\text{Cu}2$ (заряд по Бейдеру 1,01e), вследствие различий как в характере электронных взаимодействий с окружающими атомами лигандов, так и в пространственном положении соответствующих ионов меди. Поскольку в изучаемом комплексе присутствует два типа ионов меди, то экспериментальный РФЭС-спектр является суперпозицией спектров, отвечающих двум различным состояниям ионов меди – $\text{Cu}1$ и $\text{Cu}2$. По данным квантово-химических расчетов теоретические значения энергий $\text{Cu}2p$ -уровней ионов меди $\text{Cu}1$ (-917,6 эВ) и $\text{Cu}2$ (-918,2 эВ) различаются на 0,6 эВ, а энергий $\text{Cu}3s$ -уровней ионов меди $\text{Cu}1$ (-121,6 эВ) и $\text{Cu}2$ (-122,1 эВ) на 0,5 эВ. Следовательно, главные максимумы А $\text{Cu}2p_{3/2,1/2}$ - и $\text{Cu}3s$ -спектров, представляют собой две линии с близкой интенсивностью.

Как показано выше, а также в работе [194], анализ $\text{Cu}2p_{3/2,1/2}$ - и $\text{Cu}3s$ -спектров требует учета как зарядового, так и спинового состоянием ионов меди (рис. 66), что обусловлено высокой величиной спиновой плотности на атомах меди $\text{Cu}1$ (0,40 по Бейдеру) и $\text{Cu}2$ (-0,40 по Бейдеру) и интегралов перекрытия $2p$ -($3s$ -) и $3d$ -уровней, что приводит к значительному

мультиплетному расщеплению (2,5 эВ) сателлитной линии В, относящейся к конфигурации $|2p^5 3d^9 L\rangle$. Рентгеноэлектронный Cu3s-спектр комплекса меди **12** (рис. 63), как можно видеть, имеет структуру подобную Cu3s-спектрам CuO и Cu(N(CN)₂)₂ (рис. 64) [195]. Основной интенсивный пик А, соответствующий конфигурации $|3s^1 3d^{10} \underline{L}\rangle$, может быть представлен как суперпозиция двух линий, энергетическое расстояние между которыми близко к таковому главных линий Cu2p_{3/2,1/2}-спектра. Две высокоэнергетические линии В и С возникают вследствие спин-спинового расщепления конфигурации $|3s^1 3d^9 L\rangle$. Величина соответствующего расщепления ~3,0 эВ, что по оценкам соответствует данной электронной конфигурации [194].

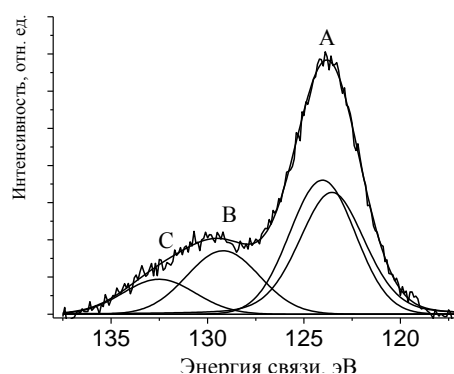


Рис. 63. Рентгеновский фотоэлектронный Cu3s-спектр комплекса **12**

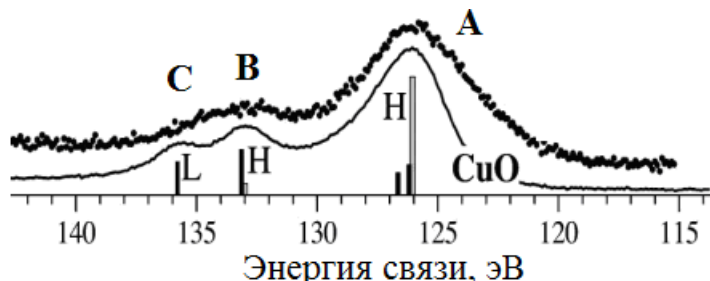


Рис. 64. Рентгеновские фотоэлектронные Cu3s-спектры CuO и Cu(N(CN)₂)₂ [195]

РФЭС N1s-, O1s- и C1s-спектры. Экспериментальные спектры N1s, O1s и C1s в комплексе **12** являются суперпозицией рентгеноэлектронных линий, соответствующих неэквивалентным группам атомов азота, кислорода и углерода. Положение соответствующих компонент в спектрах будет зависеть от зарядового состояния соответствующих атомов, а также локализованной на них спиновой плотности, а интенсивность от числа атомов в каждой неэквивалентной группы.

В комплексе **12** присутствует большое число неэквивалентных атомов азота, кислорода и углерода (рис. 60). Для интерпретации РФЭС N1s-, O1s- и C1s-спектры проведены квантово-

химические расчеты теоретических значений электронной и спиновой плотности, а также энергий $N1s$ -, $O1s$ - и $C1s$ -уровней атомов азота, углерода и кислорода.

В изучаемом комплексе **12** атомы углерода, образующие связи $N-C-N$ и $O-C-O$, имеют наибольшие энергии $1s$ -уровней (около $-275,9$ эВ) и наибольшие положительные заряды ($0,86-1,66$). Далее, меньшую энергию связи ($-275,4...-275,1$ эВ) будут иметь атомы углерода, образующие связи $C-N$ и $C-O$, самая большая группа включает атомы углерода с энергиями $1s$ -уровней $-274,1...-272,7$ эВ, входящие в состав парамагнитного лиганда и метильных групп. Основываясь на этих данных, в $C1s$ -спектре углерода можно видеть три линии, обусловленные неэквивалентными группами атомов углерода (рис. 65,в): линия **C** с энергией связи $288,4$ эВ, для первой группы, линия **B** с энергией связи $286,8$ эВ для второй группы и линия **A** с энергией связи $285,0$ эВ для третьей группы.

Атомы кислорода комплекса **12** можно разделить на 3 неэквивалентные группы, близкие по значениям теоретических энергий $1s$ -уровней: 1) 4 атома кислорода нитронилнитроксильной группировки с энергиями $1s$ -уровней $-515,0...-514,8$ эВ; 2) 10 атомов кислорода (с энергиями $1s$ -уровней $-513,8...-513,2$ эВ), входящих в состав молекул диметилформамида ($O1A, O1A'$), остатков уксусной кислоты ($O1R, O2R, O1R', O2R'$) и гидроксильной группы ($O1S, O2S, O1S', O2S'$), атомов кислорода $O1H$ и $O1H'$, координированных к иону меди; 3) 2 атома кислорода (с энергиями $1s$ -уровней $-512,9...-512,8$ эВ), входящих в состав лигандов и некоординированные к иону меди. Тогда низкоэнергетическая линия **A** в РФЭС $O1s$ -спектре (при энергии $530,0$ эВ) соответствует атомам кислорода из третьей группы (рис. 65). Самый интенсивный максимум **B** с энергией связи $531,4$ эВ относится к атомам кислорода второй группы (рис. 65). Высокоэнергетический максимум **C** с энергией связи $532,3$ эВ к атомам кислорода нитронилнитроксильного фрагмента первой группы (рис. 65). Отношение интенсивностей соответствующих линий **A:B:C** определяется числом атомов в каждой неэквивалентной группе и равно $4:10:2$. Используя теоретические энергии $1s$ -уровней, атомы азота можно разделить на две неэквивалентные группы. Четыре атома азота парамагнитного лиганда, координированные к атому меди, и два атома азота, принадлежащие молекулам диметилформамида, с $1s$ -энергиями $-385,6...-385,4$ эВ, относятся к линии **B** РФЭС $N1s$ -спектра с энергией связи $399,8$ эВ. Вторая группа из четырех атомов азота нитронилнитроксильной группировки с $1s$ -энергиями $-388,2$ эВ, соответствует максимуму **C** $N1s$ -спектра с энергией связи $402,1$ эВ. Низкоэнергетический максимум **A** с энергией связи $398,1$ эВ, также как и для свободного радикала, связан с образованием связи $N-M$ при отщеплении одного из кислородов нитронилнитроксильного фрагмента.

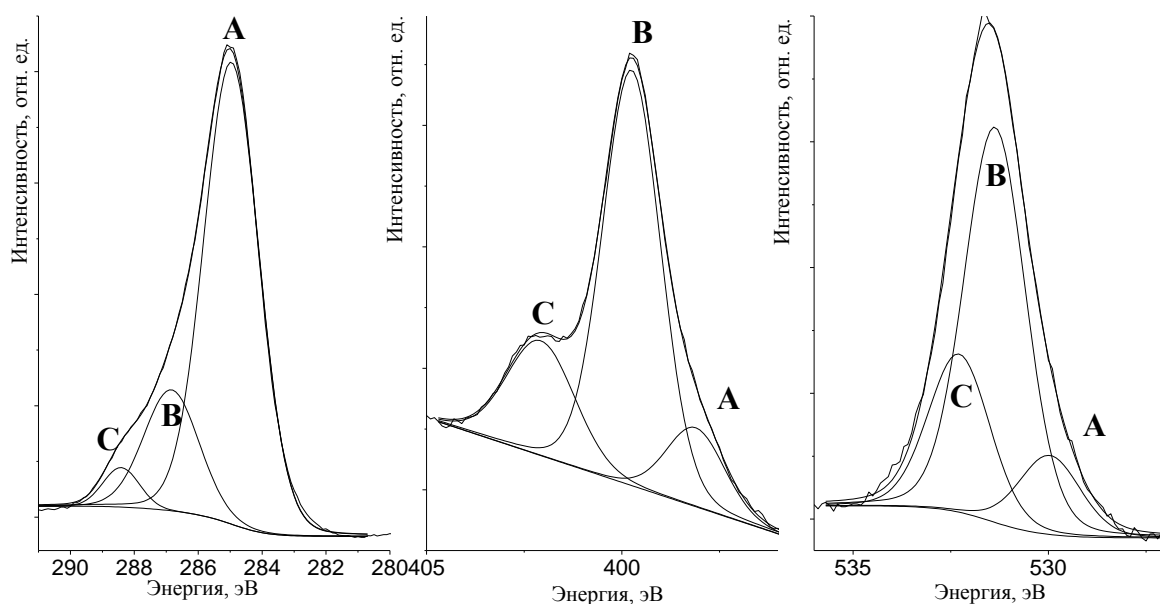


Рис. 65. Рентгеновские фотоэлектронные N1s- (а), O1s-(б) и C1s-спектры (в) комплекса **12**

Таким образом, используя квантово-химические расчеты основного состояния комплекса **12**, удастся на качественном уровне соотнести наблюдаемые рентгеноэлектронные спектры N1s, O1s, C1s комплекса **12** с его строением.

В то же время, для атомов азота и кислорода нитронилнитроксильных групп с наибольшей величиной спиновой плотности соответствующее расщепление по оценкам не должно превышать 0,3 эВ, что, учитывая сложный суперпозиционный характер экспериментальных N1s-, O1s-рентгеноэлектронных спектров, должно приводить лишь к некоторому уширению спектральных линий.

Таким образом, методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проведено изучение многоядерного гетероспинового комплекса меди $[\text{Cu}_4(\text{OH})_2(\text{OAc})_4(\text{DMF})_2(\text{L})_2]$, где **L** – парамагнитный лиганд, в магнитном смысле представляющего собой шестицентровый обменный кластер. Установлено, что ионы меди в комплексе **12** имеют близкие зарядовые и спиновые состояния. В случае РФЭС $\text{Cu}2p_{3/2, 1/2}$ и $\text{Cu}3s$ структура спектров описывается суперпозицией электронных состояний $|C^{-1}3d^9L\rangle$ и $|C^{-1}3d^{10}\underline{L}\rangle$ ($C^{-1} = 2p^5$ или $3s^1$), обусловленных процессами переноса электрона между атомами меди и атомами лиганда **L**. Проявление электронного состояния $|3s^13d^9L\rangle$ с незаполненной 3d-оболочкой иона меди ($3d^9$) при описании $\text{Cu}3s$ -спектра приводит к расщеплению высокоэнергетического сателлита в $\text{Cu}3s$ -спектре, что непосредственно связано с величиной неспаренной спиновой плотности, локализованной на атоме меди.

Показано, что основную роль в формировании рентгеноэлектронных спектров N1s, O1s и C1s комплекса **12** играет зарядовое состояние соответствующих атомов. Спиновое состояние

атомов лигандов не оказывает существенного влияния на характер соответствующих рентгеноэлектронных спектров атомов в силу малых величин спиновой плотности, локализованной на этих атомах, а также малости величины интегралов обменного взаимодействия $1s$ - и $2p$ -электронов атомов лиганда.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Методами рентгеновской и рентгеноэлектронной спектроскопии впервые изучено электронное строение 15 стабильных нитроксильных радикалов и 12 комплексов меди(II) с нитроксильными лигандами. Определены энергии связи ВЗМО, парциальный состав МО, характер химической связи в изучаемых соединениях. Установлено, что наличие неспаренного электрона на ВЗМО нитроксильных радикалов оказывает незначительное влияние на структуру РФЭС-спектров, величина мультиплетного расщепления для изученного ряда радикалов не превышает 0,2 эВ. Форма РФЭС-спектров радикалов в основном зависит от релаксационных процессов, обусловленных эффектом экранирования рентгеновской дырки и приводящих к образованию сателлитных линий. Установлено, что строение сателлитных структур в РФЭС-спектрах зависит от наличия различных функциональных групп в нитроксилах и от спинового состояния бирадикала 2,2'-би(1-оксил-3-оксид-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1H-имидазолила).

2. Установлено, что ВЗМО в изученных нитроксильных радикалах имеют π^* -характер. Для производных 3-имидазолина **R₁₄-R₁₅** ВЗМО построены в основном из 2p-АО атома кислорода (~43-45%) и азота (~41-42%) нитроксильной группы, для нитронилнитроксильных радикалов **R₁-R₁₃** ВЗМО включает практически равные вклады 2p-АО атома кислорода (~24-25%) и азота (~18-20%) двух нитроксильных групп, а также небольшие вклады 2p-АО атома углерода (~1,2%) фрагмента {ONCNO}. При этом для всех изученных нитроксилов на атоме кислорода нитроксильной группы локализован значительный отрицательный заряд (-0,4e – -0,5e), в то время как на атоме азота нитроксильного фрагмента практически равен нулю. Спиновая плотность в нитроксильных радикалах производных 3-имидазолина **R₁₄-R₁₅** локализована на атомах нитроксильной группы и близка на атомах кислорода и азота (0,51 и 0,46 соответственно), тогда как на атомах кислорода и азота нитронной группы радикала **R₁₅** равна нулю. Для нитронилнитроксильных радикалов **R₁-R₁₁** спиновая плотность делокализована между атомами азота и кислорода двух NO-групп и составляет ~0,28-0,31 для атома кислорода, ~0,27-0,30 для атома азота.

3. Согласно модели переноса заряда показано, что главному максимуму в РФЭС Cu2p_{3/2}-спектрах изученных комплексов меди с нитроксильными лигандами соответствует конфигурация $|2p^5 3d^{10} \underline{L}\rangle$ (вклад данной конфигурации в волновую функцию составляет ~90%), а сателлитные линии могут быть отнесены к конфигурации $|2p^5 3d^9 L\rangle$ (вклад данной конфигурации составляет ~10%). Для конфигурации $|2p^5 3d^9 L\rangle$ наблюдается мультиплетное расщепление, величина которого пропорциональна спиновой плотности на атоме меди.

Установлено, что для комплексов **1-6** с имидазолзамещенными лигандами мультиплетное расщепление составляет 2,4-2,8 эВ, а для комплексов **7-11** с фенилзамещенными лигандами – 4,1-5,2 эВ.

4. Установлено, что при координации нитроксильного радикала **R₁₁** (4,4,5,5-тетраметил-2-(2-гидрокси-3-нитрофенил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила) к атому металла комплекса **11** (бис(4,4,5,5-тетраметил-2-(2-окси-3-нитрофенил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил-О,О)-меди(II)) происходит небольшое увеличение электронной плотности на координированных атомах кислорода на 0,19е, при этом происходит уменьшение спиновой плотности на координированном атоме кислорода нитроксильной группы на 0,06 и увеличение на втором атоме кислорода на 0,04. Тогда как для атомов азота нитроксильных групп электронная плотность практически не изменяется и остается близкой к нулю. Полученные результаты квантово-химических расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными.

5. В результате проведенного методом РФЭС-исследования многоядерного комплекса $[\text{Cu}_4(\text{OH})_2(\text{OAc})_4(\text{DMF})_2(\text{L})_2]$ установлено, что ионы меди имеют близкие зарядовые и спиновые состояния. Структура РФЭС $\text{Cu}2p_{3/2,1/2}$ - и $\text{Cu}3s$ -спектров описывается суперпозицией электронных состояний, $|2p^1 3d^{10} \underline{L}\rangle$, $|2p^5 3d^9 L\rangle$ и $|3s^1 3d^{10} \underline{L}\rangle$, $|3s^1 3d^9 L\rangle$, соответственно, обусловленных процессами переноса электрона между атомами меди и атомами нитроксильного лиганда. Присутствие электронного состояния $|3s^1 3d^9 L\rangle$ с незаполненной $3d$ -оболочкой иона меди приводит к мультиплетному расщеплению высокоэнергетического сателлита в $\text{Cu}3s$ -спектре, что непосредственно связано с величиной спиновой плотности, локализованной на атоме меди. Основную роль в формировании структурных особенностей РФЭС $\text{N}1s$ -, $\text{O}1s$ -, $\text{C}1s$ -спектров комплекса $[\text{Cu}_4(\text{OH})_2(\text{OAc})_4(\text{DMF})_2(\text{L})_2]$, как и для стабильных нитроксидов, играет зарядовое состояние атомов азота, кислорода и углерода, спиновое состояние соответствующих атомов не оказывает существенного влияния на РФЭС-спектры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные комплексные экспериментальные и теоретические исследования электронной структуры свободных стабильных нитроксильных радикалов иллюстрируют большие возможности методов рентгеновской и рентгеноэлектронной спектроскопии применительно к изучению особенностей электронного строения молекулярных радикальных систем.

Развитие методов интерпретации рентгеновских эмиссионных и рентгеноэлектронных спектров, основанное на квантово-химическом моделировании спектров нитроксильных радикалов и гетероспиновых комплексов переходных металлов, может быть использовано для анализа электронной структуры различных химических соединений с неспаренными электронами.

Методами рентгеновской эмиссионной спектроскопии показано, что ВЗМО радикалов в основном состоит из вкладов 2p-атомных орбиталей кислорода и азота нитроксильной группы NO.

Впервые было показано, что природа различных функциональных групп, входящих в нитроксильные радикалы, мало влияет на энергетическое положение РФЭС 1s-линии атома азота, входящего в NO-группу. Структура рентгеновских фотоэлектронных спектров радикалов в основном зависит от релаксационных процессов в молекулярной системе, связанных с экранированием рентгеновской дырки, наличие спиновой плотности оказывает меньшее влияние на структуру РФЭС-линий. Однако форма и интенсивность сателлитной структуры спектров зависит от наличия функциональных групп, что свидетельствует об изменении строения занятых и свободных молекулярных орбиталей при изменении функциональной группы.

Показано, что сателлитные линии в РФЭС-спектрах переходных металлов могут быть эффективно использованы для определения спинового состояния атома металла в гетероспиновых нитроксильных комплексах.

Результаты проведенных исследований демонстрируют перспективность использования методов высокоэнергетической спектроскопии для изучения электронного строения молекул с открытой оболочкой. Перспективным является исследования РФЭС и РЭС нитроксидов и комплексов переходных металлов с нитроксильными лигандами с использованием синхротронного излучения, что может значительно повысить информативность экспериментальных спектров. Важнейшей задачей является продолжение исследований нитроксильных радикалов и комплексных соединений на их основе методами РФЭС и РЭС при низких температурах.

Полученные результаты исследования электронного строения свободных нитроксильных радикалов и комплексов переходных металлов с нитроксильными лигандами являются вкладом в развитие физической химии радикалов и могут быть использованы при решении технологических задач при создании новых материалов с заданными свойствами на основе нитроксильных комплексов переходных металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dinerman C. E., Ewing G. E. Infrared Spectrum, Structure, and Heat of Formation of Gaseous $(\text{NO})_2$ // *J. Chem. Phys.* – 1970. – V. 53. – P. 626-631.
2. Gallagher J. J., Bedard F. D., Johnson C. M. Microwave Spectrum of $\text{N}^{14}\text{O}^{16}$ // *Phys. Rev.* – 1954. – V.93, N 4. – P. 729-733.
3. Bitter F. Magnetic susceptibility of nitric oxide at 296 K and 216 K // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.* – 1929. – V. 15. – P. 638-642.
4. Van Vleck J. H. The theory of electric and magnetic susceptibilities. New York: Oxford University Press. – 1932 – 384p.
5. Volodin A., Biglino D., Itagaki Y., et al. ESR study of monomer and triplet state dimer NO adsorbed on sulfated zirconia // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – V. 327. – P. 165-170.
6. Feltham R. D., Enemark J. Principles of structure, bonding, and reactivity for metal nitrosyl complexes // *Coordinat. Chem. Rev.* – 1974. – V. 13. – P. 339.
7. Atkins P. W., Symons M. C. R. The Structure of Inorganic Radicals. – Amsterdam-London-New York: Elsevier Publishing Corp., 1967. – 280p.
8. Al-Joboury M. I., May D. P., Turner D. W. Molecular photoelectron spectroscopy. Part III. The ionization potentials of oxygen, carbon monoxide, nitric oxide, and acetylene. // *J. Chem. Soc.* – 1965. – P. 616-622.
9. Form N. T., Whitaker B. J., Poisson L., Soep B. Time-resolved photoion and photoelectron imaging of NO_2 // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2006. – V. 8. – P. 2925-2932.
10. Fukuzawa H., Liu X. J., et al. Nitrogen K-shell photoelectron angular distribution from NO molecules in the molecular frame // *J. Phys. B.* – 2008. – V. 41. – P. 045102 (1-6).
11. Darko T., Hillier I. H., Kendrick J. Correlation effects in the nitrogen 1s photoelectron spectrum of nitric oxide // *Chem. Phys. Lett.* – 1977. – V. 45. – P. 188-190.
12. Kibel M. H., Nyberg G. L. Angular distribution valence photoelectron spectra of nitric oxide. // *J. Elec. Spec. Rel. Phen.* – 1979. – V. 17. – P. 1-13.
13. Price G. L., Baker B. G. Angle-resolved UPS measurements in a modified LEED system // *Surf. Sci.* – 1977. – V. 68. – P. 507-515.
14. Gardner J. L., Samson J. A. R. Photoelectron spectroscopy of nitric oxide between threshold and 972 \AA // *J. Elec. Spec. Rel. Phen.* – 1973. – V. 2. – P. 153-160.
15. Клейменов В.И., Чижов Ю.В., Вилесов Ф.И. Исследования процессов автоионизации в окиси азота методом фотоэлектронной спектроскопии // *Оптика и спектроскопия.* – 1972. – Т. 32, №4. – P. 702-708.

16. Edqvist O., Asbrink L., Lindholm E. On the Photoelectron Spectrum of NO // *Zeits, Naturforsch. A.* – 1971. – V. 26. – P. 1407-1410.
17. Miller J. C., Compton R. N. Multiphoton ionization photoelectron spectroscopy: xenon and nitric oxide // *Chem. Phys. Lett.* – 1982. – V. 93. – P. 453-459.
18. Lefebvre-Brion H. Intensity anomaly in the photoelectron spectrum of NO // *Chem. Phys. Lett.* – 1971. – V. 9. – P. 463-464.
19. Huber K. P., Vervloet M. Rotational analysis of the $b^4\Sigma^- \rightarrow a^4\Pi_i$ quartet system of nitric oxide // *J. Mol. Spectr.* – 1988. – V. 129. – P. 1- 23.
20. Miescher E., Huber K. P. Electronic Spectrum of the NO Molecule // *Int. Rev. Sci.: Phys. Chem. Ser. 2.* – 1976. – V. 3. – P. 37-73.
21. Siegbahn K., Nordling C., G. Johansson G., Hedman J., Heden P. F., Harmin K., Gelius U., Bergmark T., Werme L. O., Manne R., Baer Y. ESCA Applied to Free Molecules. North-Holland: Amsterdam, 1969. – 208p.
22. Hedman J., Heden P. F., Nordling C., Siegbahn K. Energy splitting of core electron levels in paramagnetic molecules // *Phys. Lett. A.* – 1969. – V. 29, N 4. – P. 178-179.
23. Schwartz M. E. Calculation of the exchange splitting of N and O 1s binding energies in NO // *Theoret. Chim. Acta.* – 1970. – V. 19, N 4. – P. 396-398.
24. Paul S. Bagus, Henry F. Schaefer. Direct Near-Hartree-Fock Calculations on the 1s Hole States of NO+ // *J. Chem. Phys.* – 1971. – V. 55. – P. 1474-1475.
25. Davis D. W., Shirley D. A. Splitting in Nitrogen and Oxygen 1s Photoelectron Peaks in Two Paramagnetic Molecules: Spin Density Implications // *J. Chem. Phys.* – 1972. – V. 56. – P. 669-700.
26. Davis D. W., Martin R. L., Banna M. S., Shirley D. A. Multiplet splitting in 1s hole states of molecules // *J. Chem. Phys.* – 1973. – V. 59. – P. 4235-4245.
27. Koopmans T. Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms // *Physica.* – 1933. – V. 1, N 1. – P. 104-113.
28. Van Vleck J. H. The Dirac Vector Model in Complex Spectra // *Phys. Rev.* – 1934. – V. 45. – P. 405-419.
29. Bagus P.S., Schrenk M., Davis D.W., Shirley D.A. Anomalous multiplet-splitting intensity ratios in K-level x-ray photoemission spectra of NO and O₂ // *Phys. Rev. A.* – 1974. – V. 9, N 3. – P. 1090-1096.
30. Hillier I. H., Kendrick J. Multiplet splitting and intensity ratio in the N(1s) photoemission spectrum of NO // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2.* – 1975. – V. 71. – P. 1654-1656.
31. Werme L.O., Nordgren J., Agren H., Nordling C., Siegbahn K. X-Ray Emission Spectra of Small Molecules // *Z. Physik A.* – 1975. – V. 272, N 2. – P. 131-141.

32. Глускин Е.С., Садовский А.П., Мазалов Л.Н. Особенности рентгеновских спектров поглощения азота в молекулах N_2 , N_2O и NO // Журн. структ. химии. – 1973. – Т. 14, №4. – С. 739-740.
33. Moddeman W.E., Carlson T.A., Krause M.O., Pullen B. P., Bull, W.E., Schweitzer, G.K. Determination of the K — LL Auger Spectra of N_2 , O_2 , CO , NO , H_2O , and CO_2 // J. Chem. Phys. – 1971. – V. 55. – P. 2317-2336.
34. Кондратенко А.В., Мазалов Л.Н., Тополь И.А. Высоковозбужденные состояния молекул. – Новосибирск: Наука, 1982. –176 с.
35. Kondratenko A.V., Mazalov L.N., Kornev B.A. An ab initio investigation of the collective phenomena accompanying the core ionization in the radical NO // Theoret. Chim. Acta (Berl.). – 1979. – V. 52, N 4. – P. 311-318.
36. Wight G.R., Brion C.E. K-shell excitation in NO and O_2 by 2.5 keV electron impact // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. – 1974. – V. 4, N 4. – P. 313-325.
37. Schwarz W.H.E., Chang T.C., Connerade J.P. Core-electron excitation in NO_2 // Chem. Phys. Lett. – 1977. – V. 49, N 2. – P. 207-212.
38. Nelin C. J., Bagus P. S., Behm J., Brundle C. R. Core level photoemission of the no dimer: Theory and Experimental realization for $NO/Ag(111)$ // Chem. Phys. Lett. – 1984. – V. 105, N 1. – P. 58-63.
39. Bagus P. S., Nelin B C. J. and Hermann K. The Analysis and Understanding of Ionisation Phenomena: Ab initio Molecular Wavefunctions // Aust. J. Phys. – 1986. – V. 39, N 5. – P. 731-748.
40. Kuhlbeck H., Odörfer G., Jaeger R., Illing G., Menges M., Mull Th., Freund H.-J., Pöhlchen M., Staemmler V., Witzel S., Scharfschwerdt C., Wennemann K., Liedtke T., Neumann M. Molecular adsorption on oxide surfaces: Electronic structure and orientation of NO on $NiO(100)/Ni(100)$ and on $NiO(100)$ as determined from electron spectroscopies and ab initio cluster calculations // Phys. Rev. B. – 1991. – V. 43, N 3. – P. 1969-1986.
41. Brown W.A., Gardner P., Perez Jigato M., King D.A. Characterization and orientation of adsorbed NO dimers on $Ag\{111\}$ at low temperatures // J. Chem. Phys. – 1995. – V. 102. – P. 7277-7280.
42. Brown W.A., Gardner P., King D.A. The adsorption of NO_2 on $Ag\{111\}$: a low temperature RAIRS study // Surface Science – 1995. – V. 330, N 1. – P. 41-47.
43. Mulugeta D., Watanabe K., Menzel D., Freund H.J. State-resolved investigation of the photodesorption dynamics of NO from $(NO)_2$ on Ag nanoparticles of various sizes in comparison with $Ag(111)$ // J. Chem. Phys. – 2011. – V. 134. – P. 164702-(1-11).

44. Kuhlenbeck H., Shaikhutdinov S., Hans-Joachim Freund. Well-Ordered Transition Metal Oxide Layers in Model Catalysis – A Series of Case Studies // Chem. Rev. – 2013. – V. 113, N 6. – P. 3986-4034.
45. Bagus P.S., Schaefer III. H.F. Localized and Delocalized $1s$ Hole States of the O^{+2} Molecular Ion // J. Chem. Phys. – 1972. – V. 56. – P. 224-226.
46. Bagus P. S., Ilton E. S., Nelin. C. J. The interpretation of XPS spectra: Insights into materials properties // Surface Science Reports. – 2013. – V. 68, N 2. – P. 273-304.
47. Pignataro S., DiMarino R., Distefano G., Electron J. Steric inhibition of resonance in nitroanilines by ESCA // J. Elec. Spec. Rel. Phen. – 1974. – V. 4, N 1. – P. 90-92.
48. Domke W., Cederbaum L.S., Schirmer J. and W. von Niessen. Negative Shake-Up Energy in Core Ionization // Phys. Rev. Lett. – 1979. – V. 42, N 18. – P. 1237-1241.
49. Freund H.J., Bigelow R. W. Shake-up phenomena in D^+-Ar-A^- structures: A CNDO/S equivalent-core study on N,N-dimethyl-*p*-nitroaniline in the vapor and condensed phases // Chem. Phys. – 1981. – V. 55. – P. 407-427.
50. Freund H.J., Slaughter A. R., Ballina S. M., Banna M. S., Bigelow R. W., Dick B., Lex J., Deger H. M. Comparison of core-hole excitation spectra of organic donor/acceptor molecules in the vapor and condensed phases: *p*-Nitroaniline, 2-amino-6-nitronaphthalene, and 1-amino-4-nitronaphthalene // J. Chem. Phys. – 1984. – V. 81. 6. – P. 2535-2555.
51. Leftwich R., Teplyakov A. V. Calibration of computationally predicted N $1s$ binding energies by comparison with X-ray photoelectron spectroscopy measurements // J. Elec. Spec. Rel. Phen. – 2009. – V. 175. – P. 31-40.
52. Banna M. S. The gas phase X-ray photoelectron spectrum of para-nitroaniline // Chem. Phys. – 1980. – V. 45, N 3. – P. 383-385.
53. Agren H., Roos B. O., Bagus P. S., Gelius U., Malmquist P. A., Svensson S., Maripuu R., Siegbahn K. Multiple excitations and charge transfer in the ESCA $N1s$ (NO_2) spectrum of paranitroaniline. A theoretical and experimental study // J. Chem. Phys. – 1982. – V. 77. – P. 3893-3901.
54. Ford P. C., Hillier I. H. Ab initio configuration interaction calculations of the NIs (NO_2) core-hole states of *p*-nitroaniline // Chem. Phys. Lett. – 1982. – V. 92, N 2. –P. 141-143.
55. Ford P. C., Hillier I. H. Theoretical study of the satellite structure in the N1s and O1s photoelectron spectra of *p*-nitroaniline // Chem. Phys. – 1984. – V. 84, N 2. – P. 203-208.
56. Лебедев О.Л., Хидекель М.Л., Разуваев Г.А. Об изотопном анализе азота методом электронного парамагнитного резонанса // ДАН СССР. – 1961. – Т. 140, №6. – С. 1327-1329.
57. Neiman M. B., Rozantsev E. G., Mamedova G. Free Radical Reactions involving no Unpaired Electrons // Nature. – 1962. – V. 196. – P. 472-474.

58. Rozantsev E. G., Sholle V. D. Synthesis and Reactions of Stable Nitroxyl Radicals II. Reactions // Synthesis. –1971. – V. 8. – P. 401-414.
59. Dagonneau M., Kagan E.S., Mikhailov V.I., Rozantsev E.G., Sholle V.D. // Synthesis.– 1984. – V. 11. – P. 895-916.
60. Rozantsev E. G., Sholle V. D. Synthesis and Reactions of Stable Nitroxyl Radicals I. Synthesis // Synthesis. – 1971. – V. 4. – P. 190-202.
61. Dupeyre R. M., Rassat A. Nitroxides. XIX. Norpseudopelletierine-N-oxyl, a New, Stable, Unhindered Free Radical // J. Am. Chem. Soc. – 1966. – V. 88, N 13. – P. 3180-3181.
62. Chiarelli R., Jeunet A., Michon J., Michon M., Morat C., Rassat A., Sieveking S.U. Partial orientation of nitroxide biradicals in the plastic phase of cyclohexane and in frozen toluene solution // Organic Magnetic Resonance. – 1980. – V. 13, N 3. – P. 216-217.
63. Brunel Y., Lemaire H., Rassat A. Nitroxyde V. Le camphenyl t-butyl nitroxyde, radical libre stable optiquement actif: un nouveau chromophore dichroïque // Bull. Soc. Chim. Fr. – 1964. – V. 8. – P. 1895-1899.
64. Dupeyre R. M., Rassat A., Ronzaud J. Nitroxides. LII. Synthesis and electron spin resonance studies of N,N'-dioxy-2,6-diazaadamantane, a symmetrical ground state triplet // J. Am Chem. Soc. – 1974. – V. 96, N 21. – P. 6559-6568.
65. Ramasseul R., Rassat A. Nitroxides XLIX: Steroidal nitroxides // Tet. Lett. – 1971. – V. 12, N 48 – P. 4623-4624.
66. Michon P., Rassat A. Nitroxides. LXIX. 1,4-Bis(4',4'-dimethyloxazolidine-3'-oxyl)cyclohexane structure determination by electron spin resonance and nuclear magnetic resonance // Am J. Chem. Soc. – 1975. – V. 97, N 4. – P. 696-700.
67. Forrester A. R., Hay J. M., Thomson R. H. Organic Chemistry of Stable Free Radicals. – New York: Academic Press, 1968. – 405p.
68. Kocherginsky N. Swartz H. M. Nitroxide Spin Labels: Reactions in Biology and Chemistry. – Boca Raton: CRC Press Inc., 1995. –288p.
69. Григорьев И.А., Диканов С.А. и др. Имидазолиновые нитроксильные радикалы. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1988. – 216с.
70. Volodarsky L. B., Reznikov V. A., Ovcharenko V. I. Synthetic Chemistry of Stable Nitroxides. – Boca Raton: CRC Press Inc., 1994. –226p.
71. Likhtenshtein G. I., Yamauchi J., Nakatsuji S., Smirnov A.I., Tamura R. Nitroxides: Applications in Chemistry, Biomedicine, and Materials Science. – Weinheim: Wiley-VCH, 2008. – 438p.
72. Breuer E., Aurich H. G., Nielsen A. Nitrones, Nitronates, and Nitroxides. – Chichester: John Wiley and Sons Ltd., 1989. – P. 446.

73. Alberti A. Nitroxide Radicals and Nitroxide Based High-Spin Systems. – New York: Springer Verlag., 2005. –546p.
74. Breuer E., Aurich H. G., Nielsen A. Nitrones, Nitronates, and Nitroxides. – Chichester: John Wiley and Sons Ltd., 1989. –446 p.
75. Hass H. B., Riley E. F. The Nitroparaffins // Chem. Rev. – 1943. – V. 32, N 3. – P. 373-430.
76. Mahoney L. R., Mendenhall G. D., Ingold K. U. Calorimetric and equilibrium studies on some stable nitroxide and iminoxy radicals. Approximate oxygen-hydrogen bond dissociation energies in hydroxylamines and oximes // J. Am Chem. Soc. – 1973. – V. 95, N 26. – P. 8610-8614.
77. Novak I., Harrison L. J., Kovac B., Pratt L.M. Electronic Structure of Persistent Radicals: Nitroxides // J. Org Chem. – 2004. – V. 69, N 22. – P. 7628-7634.
78. Turley J. W., Boer F. P. The crystal structure of the nitroxide free radical 2,2,5,5-tetramethyl-3-carbamidopyrroline-1-oxyl // Acta Cryst. Sect. B. – 1972. – V. 28, N 5. – P. 1641-1644.
79. Boeyens J. C. A., Kruger G. J. Remeasurements of the structure of potassium-2,2,5,5-tetramethyl-3-caboxypyrroline-1-oxyl // Acta Cryst. Sect. B. – 1970. – V. 26, N 6. – P. 668-672.
80. Wetherington J. B., Ament S. S., Moncrief J. W. The structure and absolute configuration of the spin-label R-(+)-3-carboxy-2,2,5,5-tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy // Acta Cryst. Sect. B. – 1974. – V. 30, N 3. – P. 568-573.
81. Chion B., Capiomont A., Lajzrerowicz J. Structure cristallographique du biradical tétraméthyl-2,2,5,5 aza-1 cyclopentanone-3 azine-3 oxyle // Acta Cryst. Sect. B. – 1972. – V. 28, N 2. – P. 618-619.
82. Bordeaux D., Lajzrerowicz J. Structure cristalline du tétraméthyl-2,2,6,6 (hydroxyimino)-4 pipéridine oxyl-1 // Acta Cryst. Sect. B. – 1977. – V. 33, N 6. – P. 1837-1840.
83. Berliner L.J. Refinement and location of the hydrogen atoms in the nitroxide 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinol-1-oxyl // Acta Cryst. Sect. B. – 1970. – V. 26, N 8. – P. 1198-1202.
84. Bordeaux D., Lajzrerowicz J. Polymorphisme du radical libre nitroxyde tétraméthyl-2,2,6,6-piperidinone-4 oxyl-1. Affinement de la structure de la phase orthorhombique // Acta Cryst. Sect. B. – 1974. – V. 30, N 3. – P. 790-792.
85. Capiomont A. Structure cristalline du radical nitroxyde: subérate de di(tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridinyl-4 oxyle-1) // Acta Cryst. Sect. B. – 1972. – V. 28, N 7. – P. 2298-2301.
86. Шибаева Р.П., Атовмян Л.О., Нейгауз М.Г., Новаковская Л.А., Гинзбург С.Л. Кристаллическая и молекулярная структура азотокислого радикала 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидин-1-оксила // Журн. структ. химии. – 1972. – Т. 13, №5. – С. 887-892.
87. Lajzrerowicz-Bonneteau J. Structure du radical nitroxyde tétraméthyl-2,2,6,6 piperidinol-4 oxyle-1 // Acta Cryst. Sect. B. – 1968. – V. 24, N 2. – P. 196-199.

88. Ament S. S., Wetherington J. B., Moncrief J. W., Flohr K., Moshizuki M., Kaiser E.T. Determination of the absolute configuration of (+)-3-carboxy-2,2,5,5-tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy // *J. Am. Chem. Soc.* – 1973. – V. 95, N 23. – P. 7896-7897.
89. Capiomont A., Chion B., Lajzrerowicz J. Affinement de la structure du radical nitroxyde dimerisé: bicyclo[3,3,1]nonanone-3 aza-9 oxyle-9 // *Acta Cryst. Sect. B.* – 1971. – V. 27, N 2. – P. 322-326.
90. Шевырев А. А., Беликова Г.С., Володарский Л. Б., Симонов В. И. Молекулярная и кристаллическая структура стабильного нитроксильного радикала 2,2,5,5-тетраметил-4-фенил-3-имидазолин-3-оксид-1-оксила // *Кристаллография.* – 1979. – Т. 24, №4. – С. 787-792.
91. Митасов М. М., Гатилов Ю. В., Григорьев И. А. и др. // *Химия гетероцикл. соединений.* – 1987. – №6. – С. 792-797.
92. Шибаева Р. П. Структура органических парамагнетиков нитроксильных радикалов // *Журн. структ. химии.* – 1975. – Т. 16, №2. – С. 330-348.
93. Aurich H. G. Nitroxides. The chemistry of functional groups. – Chichester, UK: John Willey, 1982. – Pt. 1. – P. 586-698.
94. Нордио П.Л. Общая теория магнитного резонанса метод спиновых меток: теория и применении. – М.: Мир, 1979. – Т. 1, Гл. 2. – С. 13-63.
95. Ондар М.А., Гринберг О.Я., Дубинский А.А., Шестаков А.Ф., Лебедев Я.С. ЭПР-спектроскопия двухмиллиметрового диапазона и магнитно-резонансные параметры // *Хим. физика.* – 1983. – Т. 2, №1. – С. 54-60.
96. Гулин В.И., Диканов С.А., Цветков Ю.Д., Григорьев И.А., Кирилук И.А. Магнитно-резонансные параметры нитроксильных радикалов 3- и 2-имидазолина с алкоксигруппами у α -атома углерода радикального центра по данным ЭПР 2-мм диапазона. // *Журн. структур. химии.* – 1988. – Т. 29, №3. – С. 139-142.
97. Khrantsov V.V., Weiner L.M., Gogolev A.Z., Grigor'ev I.A., Starichenko V.F., Volodarsky L.B. ESR and ^1H NMR studies of a new class of nitroxyl, nitronylnitroxyl and iminonitroxyl radicals // *Magn. Res. Chem.* – 1986. – V. 24, N 3. – P. 199-207.
98. Grigor'ev I.A., Volodarsky L.B., Starichenko V.F., Shchukin G.I., Kirilyuk I.A. Route to stable nitroxides with alkoxy groups at α - carbon – the // *Tetrahedron Lett.* – 1985. – V. 26, N 41. – P. 5085-5088.
99. Щукин Г.И., Стариченко В.Ф., Григорьев И.А., Диканов С.А., Гулин В.И., Володарский Л.Б. Образование метоксинитронов и стабильных нитроксильных радикалов с гем-диметоксигруппами у α -атома углерода при окислении альдонитронов в метаноле // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* – 1987. – Т. 1. – С. 125-131.

100. Григорьев И.А., Щукин Г.И., Маматюк В.И., Денисов А.Ю., Володарский Л.Б. Изучение методом ПМР влияния N-оксидной группы на делокализацию спиновой плотности в нитроксильных радикалах ряда имидазолина // Изв. СО АН СССР. Сер. Хим. Наук.– 1983. – Т. 9, №4. – С. 128-134.
101. Сагдеев Р.З., Молин Ю.Н., Кутикова Г.А., Володарский Л.Б. Далекая делокализация спиновой плотности в иминоксильных радикалах 3-имидазолина-3-оксида // Журн. структ. химии. – 1968. – Т. 9, №5. – С. 903.
102. Sagdeev R.Z., Molin Yu.N., Sadykov R.A., Volodarsky L.B., Kutikova G.A. The ESR and NMR investigation of free radical complexes with transition metals // J. Magn. Res. – 1973. – V. 9, N 1. – P. 13-26.
103. Сагдеев Р.З., Молин Ю.Н., Кутикова Г.А., Володарский Л.Б. ЯМР иминоксильных радикалов 3-имидазолин-3-оксида и имидазолина // Теорет. и эксперимент. химия. – 1970. – Т. 6, №2. – С. 220-226.
104. Садыков Р.А., Сагдеев Р.З., Молин Ю.Н., Володарский Л.Б. ЯМР и ЭПР иминоксильных моно- и бирадикалов 3-имидазолин-3-оксида и 3-имидазолина // Изв. СО АН СССР. Сер. Хим. Наук.– 1974. – Т. 2, №1. – С. 63-67.
105. Митасов М.М., Григорьев И.А., Щукин Г.И., Коробейничева И.К. Изучение взаимодействия валентных колебаний сопряженных кратных связей в ИК-спектрах и спектрах КР азометинов с использованием изотопов ^{15}N // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1987. – Т. 11. – С. 2488-2492.
106. Митасов М. М., Гатилов Ю. В., Григорьев И. А., Щукин Г.И., Коробейничева И.К., Володарский Л.Б. Колебательные спектры, структура и конформация сопряженных азометинов производных 3-имидазолина // Химия гетероц. соединений. – 1987. – №6. – С. 792-797.
107. Митасов М.М., Григорьев И.А., Коробейничева И.К., Володарский Л.Б. Установление структуры гидразонов сопряженных карбонильных соединений 1-окси-4-ацетил- и 1-окси-4-формил-2,2,5,5-тетраметил-3-имидазолинов и соответствующих нитроксильных радикалов // ЖОрХ. – 1977. – Т. 13. – С. 1538-1545.
108. Григорьев И.А., Митасов М.М., Щукин Г.И., Коробейничева И.К., Володарский Л.Б. Использование спектроскопии ПМР и колебательной спектроскопии для установления конформации сопряженных азометинов производных 3-имидазолина // ЖОрХ. – 1975. – Т. 11. – С. 1332-1337.
109. Григорьев И.А., Диканов С.А., Гоголев А.З., Володарский Л.Б. Влияние растворителей на эффективность делокализации спиновой плотности в нитроксильных

радикалах и бирадикалах имидазолинового ряда // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1988. – Т. 5, №2. – с. 95-98.

110. Володарский Л.Б., Григорьев И.А., Диканов С.А., Резников В.А., Щукин Г.И. Имидазолиновые нитроксильные радикалы. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1988. – 216с.

111. Ullman E. F., Osiecki J. H., Woocock D. G. B., Darcy R. Stable free radicals. X. Nitronyl nitroxide monoradicals and biradicals as possible small molecule spin labels // J. Am Chem. Soc. – 1972. – V. 94, N 20. – P. 7049-7059.

112. Атлас спектров ароматических и гетероциклических соединений / Под ред. В.А. Коптюга. – Новосибирск: НИОХ СО АН СССР, 1976. – Вып. 12. – 139с.

113. Атлас спектров ароматических и гетероциклических соединений / Под ред. В.А. Коптюга. – Новосибирск: НИОХ СО АН СССР, 1979. – Вып. 17. – 155с.

114. Атлас спектров ароматических и гетероциклических соединений / Под ред. В.А. Коптюга. – Новосибирск: НИОХ СО АН СССР, 1982. – Вып. 24. – 138с.

115. Атлас спектров ароматических и гетероциклических соединений / Под ред. В.А. Коптюга. – Новосибирск: НИОХ СО АН СССР, 1983. – Вып. 27. – 192с.

116. Которленко Л.А., Александрова В.С., Самойленко С.А. Расчет и интерпретация колебательного спектра радикала 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила // Журн. прикладной спектроскопии. – 1979. – т. 31, №5. – С. 851-856.

117. Григорьев И.А., Митасов М.М., Щукин Г.И., Володарский Л.Б. Использование спектроскопии колебательного рассеяния для идентификации нитроксильной группы циклических нитроксильных радикалов // Изв. АН СССР. Сер. хим. –1979. – Т. 11. – С. 2606-2610.

118. Митасов М.М., Коробейничева И.К., Григорьева И.А. Колебательные спектры нитроксильных радикалов – производных 3-имидазолин-3-оксида // Изв. Со АН СССР. Сер. хим. наук. – 1984. –Т. 5, №2. – С. 97-105.

119. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. – М.: Мир, 1971. – 135с.

120. Атлас масс-спектров органических соединений. масс-спектры нитроксильных радикалов имидазолина и их предшественников / Под ред. В.А. Коптюга. – Новосибирск: НИОНХ СО АН СССР, 1981. – Вып. 8. – 283с.

121. Ивановская Л.Ю., Дерендяев Б.Г., Кобрин В.С., Володарский Л.Б. Масс-спектры производных имидазола // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1977. – Т. 12, №5. – С. 141-148.

122. Ивановская Л.Ю., Дерендяев Б.Г., Григорьев И.А., Щукин Г.И., Володарский Л.Б. Масс-спектры производных имидазола IV. 4-замещенные 2,2,5,5-тетраметил-3-имидазолин-1-оксилы // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1983. – Т. 4, №2. – С. 117-123.

123. Van der Laan G., Westra C., Haas C. Sawatzky G.A. Satellite structure in photoelectron and Auger spectra of copper dihalides // *Phys. Rev.B.* – 1981. – V. 23, N 9. – P. 4369-4380.
124. Мазалов Л.Н., Семушкина Г.И., Лаврухина С.А., Коротаев Е.В., Боронин А.И., Гуляев Р.В., Басова Т.В. Рентгеноспектральное и рентгеноэлектронное изучение электронного строения фталоцианина меди и его фторзамещенного аналога // *Журн.структур. химии.* – 2012. – Т. 56, №6. – с. 1074-1083.
125. Kotani A., Toyozawa Y. Optical Spectra of Core Electrons in Metals with an Incomplete Shell. II. Numerical Calculations of Overall Line Shapes // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1973. – V. 35, N 4. – P. 1082-1088.
126. Мазалов Л.Н., Толстяков Д.М., Мурахтанов В.В., Осадчий М.С., Фомин Э.С. Исследования состояния атомов меди в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ на основе анализа $K_{d1,2}$ -линий меди при температурах 300 и 80 К // *Журн. структур. химии.* – 1989. – 30, №5. – С. 78-81.
127. Осадчий М.С., Мурахтанов В.В., Фомин Э.С., Мазалов Л.Н. Роль процесса переноса заряда в формировании рентгеновских и рентгеноэлектронных спектров в соединениях меди(II) // *ЖЭТФ.* – 1992. – Т. 101, №4. – С. 1259-1269.
128. Li S., Wang H.Z., Xu W.W., Si H.L. Tao X.J., Lou S., Du Z., Li L.S. Synthesis and assembly of monodisperse spherical Cu_2S nanocrystals // *J. Colloid and Interface Sci.* – 2009. – V. 330, N 2. – P. 483-487.
129. Larsson S. Shake-up and multiplet structure of ESCA satellites of Cu compounds // *Chem. Phys. Lett.* – 1976. – V. 40, N 3. – P. 362-366.
130. Shen Z.-X., Allen J.W., Yeh J.J., Kang J.-S., Ellis W., Spicer W., Lindau I., Maple M.B., Dalichaouch Y.D., Torikachvili M.S., Sun J.Z., Geballe T.H. Anderson Hamiltonian description of the experimental electronic structure and magnetic interactions of copper oxide superconductors // *Phys. Rev. B.* – 1987. – V. 36, N 16. – P. 8414-8428.
131. P. W. Anderson. Localized magnetic states in metals. // *Phys. Rev.* – 1961. – V. 124, N 1. – P. 41-53.
132. Larsson S. Shake-up and multiplet structure of ESCA satellites of Cu compounds // *Chem. Phys. Lett.* – 1976. – V. 40, N 3. – P. 362-366.
133. Carniato S., Dufour G., Luo Y., Agren H. *Ab initio* study of the Cu 2p and 3s core-level XPS spectra of copper phthalocyanine // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 66, N 4. – P. 045105-(1-12).
134. Lytle F.W., Gregor R.B., Panson A.J.. Discussion of x-ray-absorption near-edge structure: Application to Cu in the high- T_c superconductors $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ // *Phys. Rev. B.* – 1988. – V. 37, N 4. – P. – 1550-1562.
135. Larsson S., Braga M. Charge transfer satellites. Intensity dependence on localization of hole state // *Chem. Phys. Lett.* – 1977. – V. 48, N 3. – P. 596-600.

136. Larsson S. Rearrangement Effects at Core Ionization in the 3d, 4f and 5f Series, with Special Emphasis on Cu(II) Compounds // *Phys. Scr.* – 1980. – 21, N 3-4. – P. 558-560.
137. Frost D.C., Ihtani A., McDowell C.A. X-ray photoelectron spectroscopy of copper compounds // *Mol. Phys.* – 1972. – V. 24, N 4. – P. 861-877.
138. Inoue I.H., Kakizaki A., Namatame H., Fujimori A., Kobayashi A., Kato R., Kobayashi H. Copper valence fluctuation in the organic conductor (dimethyl-N,N'-dicyanoquinonediimine)₂Cu studied by x-ray photoemission spectroscopy // *Phys. Rev. B.* – 1992. – V. 45, N 11 – P. 5828-5833.
139. Shirley D.A. Hyperfine Interactions and ESCA Data // *Phys.Scr.* – 1975. – V. 11, N 3-4. – P.117-120.
140. Fadley C.S., Shirley D.A., Frittmann A.J., Bagus P.S., Mallow J.V. Multiplet Splitting of Core-Electron Binding Energies in Transition-Metal Ions // *Phys. Rev. Lett.* – 1969. – V. 23, N 24. – P. 1397-1402.
141. Shirley D.A. High-resolution x-ray photoemission spectrum of valence bands of gold // *Phys. Rev. B.* – 1972. – V. 5, N 12. – P. 4709-4714.
142. Спиридонов В.П., Лопаткин А.А.. Математическая обработка физико-химических данных. – М.: Изд. МГУ, 1970. – 224с.
143. Bearden J. X-Ray Wavelengths // *Rev. Mod. Phys.* – 1967. – V. 39, N 1. – P. 78-124.
144. Мазалов Л.Н. Рентгеноспектральное исследование электронной структуры молекул. Дисс. на соиск. д. ф.-м. наук. Новосибирск, 1972. – Т.1. – 309с.
145. Jaguar 7.5, Shrodinger Inc. – Portland OR. – 2008.
146. Takahata Y., Okamoto A.K., Chong P. DFT calculation of core-electron binding energies of pyrimidine and purine bases // *International Journal of Quantum Chemistry.* – 2006. – V. 106, N 13. – P. 2581-2586.
147. Perdew J.P., Wang Y. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation // *Phys. Rev. B.* – 1986. – V. 33, N 12. – P. 8800.
148. Perdew J.P., Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy // *Phys. Rev. B.* – 1992. – V. 45, N 23. – P. 13244.
149. Takahata Y., Chong D.P. DFT calculation of core-electron binding energies // *Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* – 2003. – V. 133, N 1-3. – P. 69-76.
150. ADF Program System, Release 2013c, Scientific Computing and Modeling, NV. Amsterdam. – 2000.
151. Chong D.P. Density-functional calculation of core-electron binding energies of C, N, O, and F // *J. Chem. Phys.* – 1995. – V. 103, N 5. – P. 1842-1845.

152. Takahata Y., Marques A. dos S., Pereir L. G. Excitation and ionization energies of substituted anilines calculated with density functional theory // *Orbital - Elec. J. Chem.* – 2010. – V. 2, N 1. – P. 27-40.
153. Cavigliasso G., Chong D.P. Accurate density-functional calculation of core-electron binding energies by a total-energy difference approach // *J. Chem. Phys.* – 1999. – V. 111, N 21. – P. 9485-9492.
154. B. Brena, Y. Luo, M. Nyberg, S. Carniato, K. Nilson, Y. Alfredsson, J. Ahlund, N. Martensson, H. Siegbahn and C. Puglia. Equivalent core-hole time-dependent density functional theory calculations of carbon 1s shake-up states of phthalocyanine // *Phys. Rev. B.* – 2004. – V. 70, N 19. – P. 195214-(1-6).
155. B. Brena, Y. Luo, S. Carniato. Functional and basis set dependence of K-edge shake-up spectra of molecules // *J. Chem. Phys.* – 2005. – V. 122, N 18. – P. 184316.
156. Хельмер Б.Ю., Шуваев А.Т., Шелепин О.Е., Мазалов Л.Н. Рентгеновские и фотоэлектронные спектры кислородорганических соединений. – Изд. Ростовского университета. – 1982. – 144с.
157. Крауклис И.В., Чижов Ю.В. Фотоэлектронная спектроскопия молекулярных систем и квантово-химические расчеты в рамках теории функционала плотности: π -комплексы железа L-Fe(CO)₃ // *Оптика и спектроскопия.* – 2004. – Т. 96, №1. – С. 55-64.
158. Крауклис И.В., Чижов Ю.В. Фотоэлектронная спектроскопия и расчеты методом функционала плотности железокربонильных комплексов винилнафталинов // *Оптика и спектроскопия.* – 2005. – Т. 98, №3. – С. 383-389.
159. Крауклис И.В., Маслов В.Г., Чижов Ю.В. Стационарная и нестационарная теория функционала плотности в применении к задачам прикладной нанофотоники. – СПб.: СПбГУ, 2007. – 200с.
160. Becke A. Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.* – 1993. – 98. – P. 5648-5652.
161. Мазалов Л.Н. Рентгеновские спектры. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2003. – 328с.
162. Мазалов Л.Н., Федоренко А.Д., Овчаренко В.И. Третьяков Е.В., Фурсова Е.Ю., Крючкова Н.А., Калинин А.В., Трушин Е.В. Интерпретация рентгеновских фотоэлектронных спектров свободных нитроксильных радикалов // *Журн. структур. химии.* – 2013. – Т. 54, № 5. – С. 860-868.
163. Федоренко А.Д., Мазалов Л.Н., Калинин А.В., Третьяков Е.В., Овчаренко В.И., Фурсова Е.Ю. Исследование электронного строения свободных нитроксильных радикалов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // VIII национальная конференция

«Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии». РСНЭ – НБИК 2011: Тез. докл. Москва, 2011. С. 414.

164. Fedorenko A.D., Kryuchkova N.A., Trushin E.V., Kalinkin A.V., Tret'yakov E.V., Lavrukhina S.A., Mazalov L.N., Ovcharenko V.I., Zil'berberg I.L. X-ray photoelectron spectra of free nitroxyl radicals and their electronic structure // VI International Conference "High-Spin Molecules and Molecular Magnets": Book of abstracts. Rostov on Don, 2012. P. 96.

165. R. Kakavandi, S.-A. Savu, A. Caneschi, T. Chasser, M.B. Casu. At the interface between organic radicals and TiO₂(110) single crystals: electronic structure and paramagnetic character // Chem. Commun. – 2013. – V. 49. – P. 10103-10105.

166. Мазалов Л.Н., Федоренко А.Д., Овчаренко В.И., Третьяков Е.В., Фурсова Е.Ю., Крючкова Н.А. Рентгеноэлектронные спектры свободных нитроксильных радикалов и их электронное строение // Журн. структур. химии. – 2011. Приложение. – С. S106-S112.

167. Федоренко А.Д. Рентгеноэлектронные спектры свободных нитроксильных радикалов и их электронное строение. // Конкурс-конференция молодых ученых, посвященная 90-летию со дня рождения Иосифа Гершевича Юделевича: Тез. докл. Новосибирск, 2010. С. 44.

168. Федоренко А.Д. Рентгеновские фотоэлектронные спектры свободных нитроксильных радикалов // Конкурс-конференция молодых ученых, посвященная 110-летию со дня рождения академика Анатолия Васильевича Николаева: Тез. докл. Новосибирск, 2012. С. 73.

169. Мазалов Л.Н., Федоренко А.Д., Крючкова Н.А. Рентгеноэлектронное и рентгеноспектральное изучение электронного строения и распределения электронной плотности в свободных и координированных радикалах. // Сборник докладов XXI Всероссийской конференции «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь: Тез. докл. Новосибирск, 2013. С. 25.

170. Федоренко А.Д., Мазалов Л.Н., Григорьев Г.И., Полиенко Ю.П., Третьяков Е.В., Калинин А.В. Изучение электронного строения свободных нитроксильных радикалов и комплексов Cu(II) с нитроксильными лигандами методами рентгеновский фотоэлектронной и рентгеновской эмиссионной спектроскопии // XXVI Международная Чугаевская конференция по координационной химии: Тез. докл. Казань, 2014. С. 173.

171. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. – Мир: Москва, 2001. – 532с.

172. Мазалов Л.Н., Федоренко А.Д., Крючкова Н.А., Диков Ю.П., Полиенко Ю.Ф., Григорьев И.А. Рентгеноспектральное и рентгеноэлектронное изучение электронного строения парамагнитных и диамагнитных производных 3-имидазолина // Журн. структур. химии. – 2014. – Т. 55, № 6. – С. 1100-1113.

173. Федоренко А.Д., Мазалов Л.Н., Лаврухина С.А. Рентгеновские эмиссионные ОК_α спектры стабильных нитроксильных радикалов. // Двадцатая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых, ВНКСФ-20: Тез. докл. Ижевск, 2014. С. 336.
174. Zykov B.G., Martin V.V., Grigoryev I.A. Electronic structure of nitroxyl radicals determined by means of photoelectron spectroscopy // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. – 1991. – V. 56, N2. – P. 73-84.
175. Зыков Б.Г., Григорьев И.А., Мартин В.В. Фотоэлектронные спектры и электронная структура производных имидазолина // *Изв. АН СССР, Сер. хим.* – 1990. – Т. 8. – С. 1769-1777.
176. Grigor'ev I.A., Dikanov S.A. Imidazoline Nitroxides: Synthesis, Properties and Applications: in 2 vols. – Boca Raton: CRC Press, 1988.
177. Трубина С.В., Мазалов Л.Н., Парыгина Г.К., Оглезнева И.М., Крючкова Н.А., Федоренко А.Д. Исследование электронного строения комплексов Ni(II) и Cu(II) со стабильными нитроксильными радикалами методами высокоэнергетической спектроскопии. // Сборник докладов XIX Всероссийской научной школы-семинара «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь»: Тез. докл. Ижевск, 2007. С. 153.
178. Федоренко А.Д., Крючкова Н.А., Мазалов Л.Н. DFT Исследование электронного строения комплекса Cu(hfa)₂ и комплексов Cu(II) с 2-имидазолиновыми нитроксильными радикалами. // Сборник докладов XIX Всероссийской научной школы-семинара «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь»: Тез. докл. Ижевск, 2007. С. 155.
179. Федоренко А.Д., Мазалов Л.Н., Крючкова Н.А., Фурсова Е.Ю., Овчаренко В.И., Третьяков Е.В. Исследование электронного строения стабильных нитроксильных радикалов и комплексов Cu(II) с координированными нитроксильными лигандами. Тезисы докладов XX Всероссийской конференции «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь»: Тез. докл. Новосибирск, 2010. С. 225.
180. Kryuchkova N.A., Fursova E.Yu., Fedorenko A.D., Semushkina G.I., Mazalov L.N., Ovcharenko V.I. XES, XPS, and quantum chemical study of the electronic structure of 3d transition metal complexes with nitroxyl radicals. // VI International Conference “High-Spin Molecules and Molecular Magnets”: Book of abstracts. Rostov on Don, 2012. P. 51.
181. Мазалов Л.Н., Федоренко А.Д., Крючкова Н.А. Рентгеноэлектронное и рентгеноспектральное изучение электронного строения и распределения электронной плотности в свободных и координированных радикалах. // Сборник докладов XXI Всероссийской конференции «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь»: Тез. докл. Новосибирск, 2013. С. 25.

182. Рентгеноэлектронное и рентгеноспектральное изучение электронного строения и распределения электронной плотности в свободных и координированных радикалах. // Сборник докладов XXI Всероссийской конференции «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь: Тез. докл. Новосибирск, 2013. С. 25.
183. Федоренко А.Д., Калинин А.В., Фурсова Е.Ю., Третьяков Е.В., Крючкова Н.А., Мазалов Л.Н., Овчаренко В.И. Изучение электронного строения парамагнитных кластеров марганца методами рентгеноэлектронной и рентгеновской спектроскопии. // VII Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2012»: Тез. докл. Новосибирск, 2012. С. 241.
184. Fedorenko A.D., Mazalov L.N., Kalinkin A.V., Kryuchkova N.A., Fursova E.Yu., Tretyakov E.V., Ovcharenko V.I. X-ray emission and X-ray photoelectron spectra of mononuclear and multinuclear manganese complexes. // International Workshop on Transition Metal Clusters, IWTMC–IV: Book of abstracts. Novosibirsk, 2014. P. 104.
185. Мазалов Л.Н., Крючкова Н.А., Федоренко А.Д., Калинин А.В., Третьяков Е.В. Рентгеноэлектронное изучение зарядового и спинового состояния атомов в тетраядерном комплексе меди(II) с нитроксильным радикалом (L) состава $\text{Cu}_4(\text{OH})_2(\text{OAc})_4(\text{DMF})_2(\text{L})_2$ // Изв. АН. Сер. хим. – 2014. – Т. 4. – С. 826-833.
186. E.V.Tretyakov, S.E.Tolstikov, E.V.Gorelik, M.V.Fedin, G.V.Romanenko, A.S.Bogomyakov, V.I.Ovcharenko. Copper(II) complexes with pyrazolyl-substituted nitronyl and imino nitroxides // Polyhedron. – 2008. – V. 27, N 2. – P. 739-749.
187. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник – М.: Химия. – 1984. – 254с.
188. S. Hufner. Photoelectron Spectroscopy. – Principles and Applications. Sprineer-Verlag, – 1995. – 503P.
189. Larsson S. Theory of satellite excitations in inner shell X-ray photoelectron spectra of nickel and copper compounds // Chem. Phys. Lett. – 1975. – V. 32, N 3. - P. 401-406.
190. Просандеев С.А., Тетерин Ю.А., Ведринский Р.В., Кулаков В.М. Интерпретация сложной структуры спектров РЭС M2p-электронов 3d-переходных элементов. – М.:Препринт Института атомной энергии ИАЭ-3206, 1979. – 31с.
191. Мурахтанов В.В., Осадчий М.С., Фомин Э.С., Мордвинцев Ю.Н., Мазалов Л.Н. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. -1991. - Т. 4, №6. - С. 1088-1092.
192. G. van der Laan, C.Westra, C. Haas and G.A.Sawatsky. Satellite structure in photoelectron and Auger spectra of copper dihalides // Phys. Rev. B. – 1981. – V. 23, N 9. – P. 4369-4380.

193. Шабанова И.Н., Ломова Н.В., Меньшиков А.З. Исследование электронной структуры инварных сплавов $\text{Co}_x(\text{FeMn})_{1-x}$ методом рентгеноэлектронной спектроскопии // Журн. структур. химии. – 2002. – Т. 43, №1. – С. 85-89.
194. Galakhov V.R., Uhlenbrock S., Bartkowski S., Postnikov A.V., Neumann M., Finkelstein L.D., Kurmaev E.Z., Samokhvalov A.A., Leonyuk L.I. X-ray photoelectron 3s spectra of transition metal oxides // Mater. Sc. – 1999. – V. 4. – P. 1-17.
195. Demchenko D.O., Ymy Y. Liu, E.Z. Kurmaev, L.D. Finkelstein et al. Electronic structure of the transition-metal dicyanamides $\text{M}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) // Phys. Rev. B. – 2004. – V. 69. – P. 205105.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность:
научному руководителю д.ф.-м.н., профессору Мазалову Л.Н. за помощь в работе над диссертацией; д.х.н. Третьякову Е.В. (МТЦ СО РАН), д.х.н. Фурсовой Е.Ю. (МТЦ СО РАН), чл.-к. РАН Овчаренко В.И. (МТЦ СО РАН), к.х.н. Полиенко Ю.Ф. (НИОХ СО РАН), д.х.н., проф. Григорьеву И.А. (НИОХ СО РАН), к.х.н. Востриковой К.Э. (ИНХ СО РАН) за предоставленные образцы; к.х.н. Калинин А.В. (ИК СО РАН), д.г.-м.н. Дикову Ю.П. (ИГЕМ РАН), к.х.н. Оглезневой И.М. (ИНХ СО РАН) за помощь в получении РФЭС-спектров; к.ф.-м.н. Крючковой Н.А. за сотрудничество при проведении теоретических расчетов; а также коллегам по работе Лаврухиной С.А., к.ф.-м.н. Семушкиной Г.И., Кортаеву Е.В. за помощь в проведении экспериментальной работы.