

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.6:541.49

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА РФЭС ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ
ДИАМАГНИТНОЙ МОЛЕКУЛЫ *n*-НИТРОАНИЛИНА И НИТРОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА
4,4,5,5-ТЕТРАМЕТИЛ-2-ФЕНИЛ-4,5-ДИГИДРО-1*H*-ИМИДАЗОЛ-3-ОКСИД-1-ОКСИЛА****А. Д. Федоренко¹, Л. Н. Мазалов¹, А. В. Калинин²**¹*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

E-mail: fedorenko@niic.nsc.ru

²*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия**Статья поступила 25 января 2016 г.*

На примере *n*-нитроанилина и нитроксильного радикала проведена интерпретация РФЭ спектров методом TD-DFT в приближении $(Z+1)^{N-1}$. Учет сателлитных переходов при интерпретации РФЭ спектров приводит к хорошему согласию с экспериментом. Форма рентгеновских фотоэлектронных спектров радикалов в основном зависит от релаксационных процессов, обусловленных эффектом экранирования рентгеновской дырки и приводящих к образованию сателлитных линий. Строение сателлитных структур в РФЭ спектрах зависит от спинового состояния системы и межмолекулярного взаимодействия.

DOI: 10.15372/JSC20160821

Ключевые слова: *n*-нитроанилин, нитроксильный радикал, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), сателлитная структура, TD—DFT.

В последние годы большое внимание привлечено к поиску магнитных материалов на основе молекулярных магнетиков. При создании новых молекулярных магнетиков в его состав, как правило, включаются органические парамагнитные молекулы или отдельные фрагменты с высокой плотностью ориентированных спинов, а также возможностью передачи неспаренной электронной плотности на другие парамагнитные центры синтезируемых веществ и материалов. Наиболее значимую роль в этом случае могут играть стабильные нитроксильные радикалы. Для понимания природы магнитных взаимодействий в молекулярных магнитных материалах важными являются сведения об их электронном строении. В настоящей работе рассматривается возможность применения метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) для изучения характера локализации электронной плотности на отдельных атомах, входящих в состав изучаемых соединений [1, 2]. Однако в случае органических молекул или радикалов, включающих в свой состав атомы второго периода (кислород, азот, углерод) в РФЭ O1s, N1s, C1s спектрах остовных уровней, как показано в ранних многочисленных работах [3—6], проявляются сателлиты, обусловленные процессами переноса заряда между отдельными фрагментами возбужденной системы. При этом в РФЭ спектрах проявляется два типа конечных экранированных состояний. Одно из них обусловлено процессами перераспределения электронной плотности между атомами, входящими непосредственно в состав функциональной группы (например, NO₂). Соответствующему состоянию отвечает основная линия в РФЭ спектре. Другое состояние связано с переносом электронной плотности между сопряженными фрагментами, приводящим к экранированию остовой дырки на одном из этих фрагментов. Таким образом, перенос электронной плотности осуществляется между занятыми и свободны-

ми МО системы с различной степенью локализации на взаимодействующих фрагментах. Для такого переноса характерно близкое энергетическое расположение занятых и свободных МО в рассматриваемой системе.

В этой связи при изучении особенностей электронного строения нитроксильных радикалов методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии необходимо учитывать возможность проявления сателлитных переходов в соответствующих РФЭ спектрах.

В случае нитроксильных радикалов различного строения основное влияние на структуру РФЭ $O1s$ и $N1s$ спектров атомов кислорода и азота оказывают процессы экранирования дырки, приводящие к появлению сателлитных линий в РФЭ спектрах, в то время как наличие обменных взаимодействий между неспаренным электроном, находящимся на глубоком $1s$ -уровне и неспаренным электроном на ВЗМО, не оказывает существенного влияния на структуру РФЭ спектров [2]. В этой связи выделение в РФЭ спектрах сателлитных структур является важной задачей при интерпретации РФЭ спектров нитроксильных радикалов и химических соединений с их участием.

В настоящей работе проведено сравнительное экспериментальное и теоретическое моделирование РФЭ $O1s$, $N1s$, $C1s$ спектров нитроксильного радикала 4,4,5,5-тетраметил-2-фенил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила (NitPh) и *n*-нитроанилина (PNA) (схема 1). Молекула PNA была выбрана в качестве модельной системы, РФЭ спектры которой были широко изучены ранее в большом цикле экспериментальных и теоретических работ [3–6].

Экспериментальные измерения и методы квантово-химических вычислений. РФЭ $C1s$, $O1s$ и $N1s$ спектры были получены на спектрометре ESCA-Specs с использованием немонахроматического излучения $MgK\alpha$ (1253,6 эВ) [2]. Рабочий вакуум прибора 10^{-9} Торр. Исследуемые вещества в виде порошков наносились на двусторонний проводящий скотч. Для калибровки РФЭ спектров использовали $C1s$ -линию атома углерода с энергией связи 285,0 эВ.

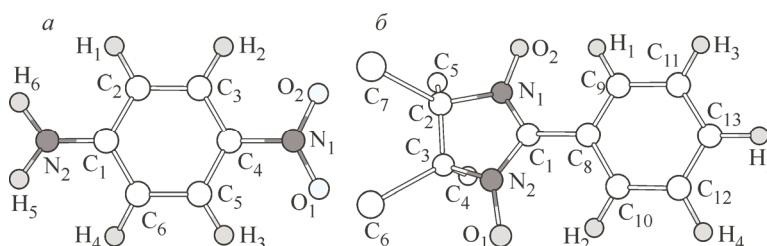


Схема 1. Структура PNA (а) и 4,4,5,5-тетраметил-2-фенил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила (б) (атомы водорода CH_3 -групп не показаны)

Число и интенсивность линий в РФЭ $C1s$ спектрах PNA и нитроксила NitPh соответствуют числу неэквивалентных групп атомов углерода, тогда как в РФЭ $O1s$ - и $N1s$ -спектрах PNA и нитроксила NitPh наблюдаются дополнительные высокоэнергетические компоненты S , которые можно отнести к сателлитным структурам (рис. 1 и 2).

Для интерпретации сателлитных структур в экспериментальных РФЭ спектрах PNA и нитроксила NitPh в работе проводились квантово-химические расчеты методом TD—DFT в приближении $(Z+1)^{N-1}$ [7, 8], реализованном в программном пакете ADF2013 [9] с использованием функционала SAOP [10] и базиса TZ2P [11].

РФЭ спектры PNA. В РФЭ $N1s$ спектре PNA (см. рис. 1, б) можно выделить три интенсивные линии: компонента A соответствует атому азота NH_2 -группы, компонента B атому азота NO_2 -группы, а компонента S относится к сателлитным структурам атома азота NO_2 -группы. В РФЭ $O1s$ -спектре линия A соответствует двум эквивалентным атомам кислорода NO_2 -группы, линия S относится к сателлитным структурам атомов кислорода NO_2 -группы.

В приближении $(Z+1)^{N-1}$ при замене атома азота на ион O^+ или атома кислорода на ион F^+ группы NO_2 происходит перестройка МО PNA, энергетическое расстояние между ВЗМО и НСМО значительно уменьшается по сравнению с соответствующим расстоянием для основ-

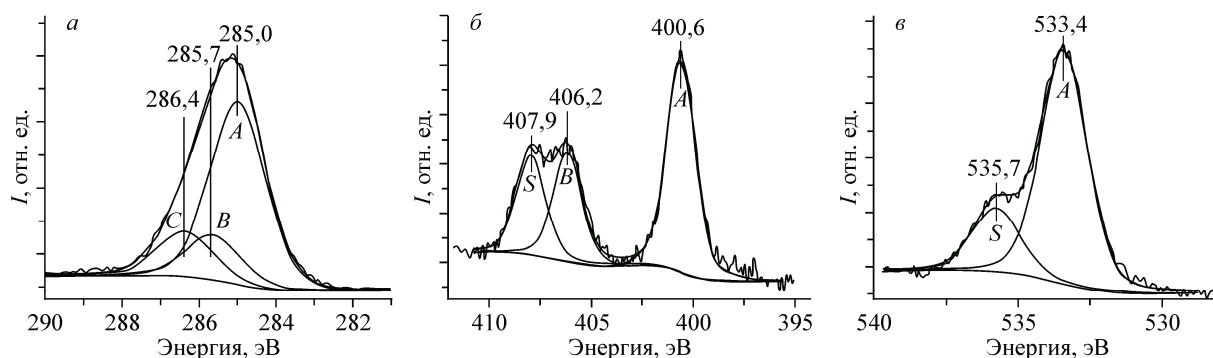


Рис. 1. РФЭ C1s (а), N1s (б), O1s (в) спектры PNA

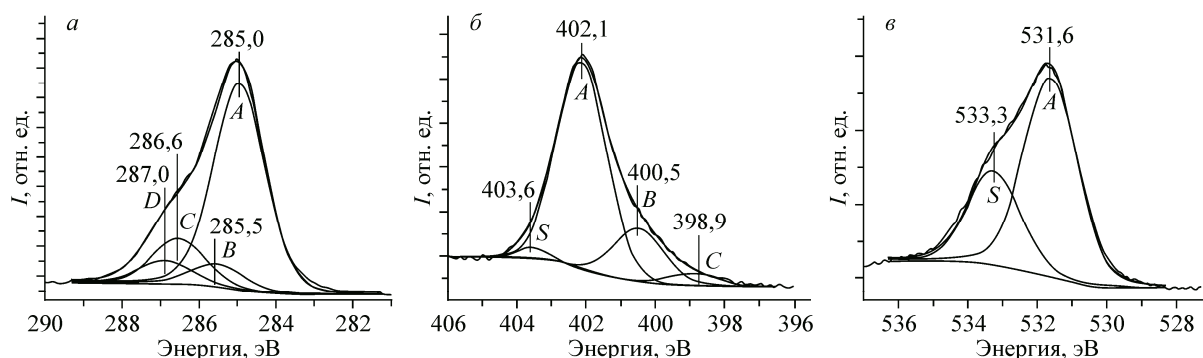


Рис. 2. РФЭ C1s (а), N1s (б), O1s (в) спектры нитроксила NitPh

ного состояния молекулы (рис. 3). Как показывают теоретические расчеты, образование сателлитной структуры в экспериментальных РФЭ N1s- и O1s-спектрах (см. рис. 2, б, в) обусловлено переходом электрона ВЗМО → НСМО, что согласуется с результатами, полученными в работе [4].

В приближении $(Z+1)^{N-1}$ при замене атома азота группы NH₂ на ион O⁺ энергетическое расстояние между ВЗМО и НСМО увеличивается (см. рис. 3). Сателлитной структуры для данного атома азота не будет наблюдаться.

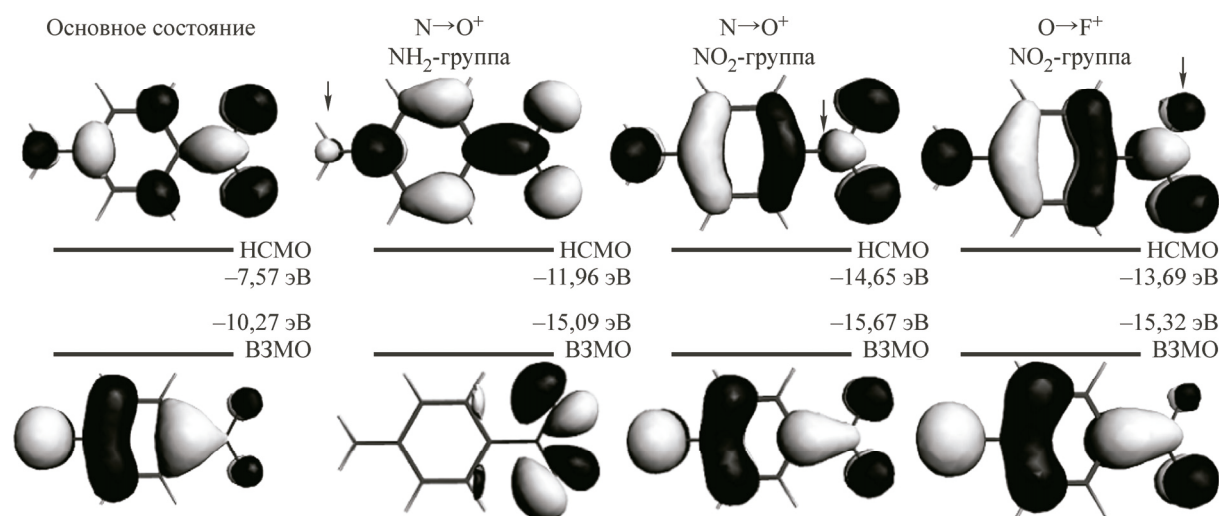


Рис. 3. Структура ВЗМО (снизу) и НСМО (сверху) PNA в основном состоянии и приближении Z+1 (стрелкой указан атом, который заменили)

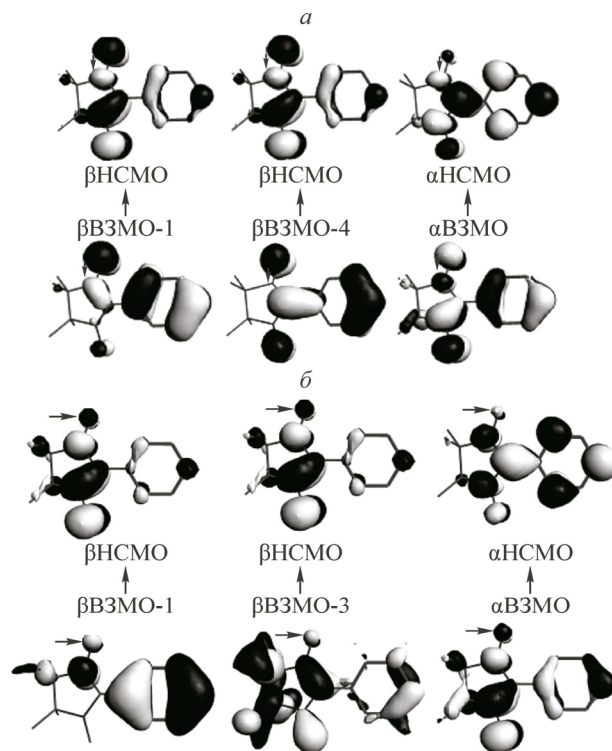


Рис. 4. Структура начальной и конечной МО спутникового перехода РФЭ N1s (а) и O1s (б) спектров нитроксила NitPh (стрелкой указан атом, который заменили)

РФЭ спектры нитроксила NitPh. Для радикала NitPh предполагалось, что наличие дополнительных спектральных компонентов в РФЭ N1s- и O1s-спектрах связано с мультиплетным расщеплением, однако согласно теоретическим расчетам оно не превышает 0,08 и 0,29 эВ для атомов кислорода и азота соответственно, и к эквивалентным атомам кислорода и азота NO-групп относится линия А в РФЭ N1s- и O1s-спектрах [2]. В этой связи рассматриваемые высокоэнергетические спектральные особенности S РФЭ N1s- и O1s-спектров соединений NitPh отнесены к спутникам. При экранировании 1s-дырки может происходить переход электрона с занятых валентных МО на свободные МО с большим вкладом АО атома с дыркой на 1s-уровне. Необходимо отметить, что две низкоэнергетические особенности в РФЭ N1s-спектре могут являться следствием химического взаимодействия молекулы нитроксила с проводящим скотчем с образованием связей N—H (максимум В) и N—Sub (максимум С), что было показано в работе [12].

Как показывают квантово-химические расчеты, для образования спутника необходимо наличие близких по энергии занятых и свободных МО, при этом свободные МО должны содержать вклады 2p-АО атомов группы NO. Так, для радикала NitPh, в спектрах которого наблюдаются спутничные структуры, при замене атома азота или кислорода NO-групп на ионы O⁺ или F⁺ соответственно, происходит перенос электронной плотности на атом, спектр которого изучается, а также перестройка верхних занятых МО и уменьшение расстояния между ВЗМО и HCMO. Квантово-химические расчеты спутничных структур показывают, что высокоэнергетическая спутничная структура РФЭ N1s- и O1s-спектров нитроксила NitPh соответствует нескольким спектральным переходам, в которых βHCMO и αHCMO содержат вклады 2p-АО атома азота или кислорода с 1s-дыркой. Три наиболее интенсивных спектральных перехода представлены на рис. 4.

На характер экранирования внутренней дырки может влиять межмолекулярное взаимодействие радикала с окружением, что приводит к изменению интенсивности и положения спутничной структуры РФЭ N1s- и O1s-спектров. Для учета данного эффекта была рассчитана система из трех молекул NitPh (геометрические параметры взяты из статьи [13]), которая может

иметь мультиплетность, равную 4 или 2. Согласно квантово-химическим расчетам, для системы с мультиплетностью 4 не должны наблюдаться интенсивные сателлитные переходы. Для системы с мультиплетностью 2 возможен сателлитный переход, который удовлетворяет требованию наличия вкладов $2p$ -АО атома азота в конечной возбужденной МО (α НСМО).

Таким образом, проведенное исследование показывает, что при интерпретации РФЭ спектров необходимо учитывать влияние остовной $1s$ -дырки. С помощью метода TD-DFT в приближении $(Z+1)^{N-1}$ возможно оценить вероятность образования и энергетическое положение сателлитных структур в РФЭ спектрах при появлении глубокой остовной дырки, локализованной на одном из атомов системы.

Авторы выражают благодарность Е.В. Третьякову, И.А. Григорьеву, Ю.Ф. Полиенко (НИОХ СО РАН) за предоставленные образцы. Квантово-химические расчеты выполнены на вычислительном кластере HP DL380G7+SL390s.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 14-02-31828 мол_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Davis D.W., Martin R.L., Banna M.S., Shirley D.A. // J. Chem. Phys. – 1973. – **59**. – P. 4235 – 4245.
2. Мазалов Л.Н., Крючкова Н.А., Федоренко Ф.Д., Калинин А.В., Третьяков Е.В. // Изв. АН. Сер. хим. – 2014. – **4**. – С. 826 – 833.
3. Pignataro S., Di Marino R., Distefano G. // J. Elec. Spec. Rel. Phen. – 1974. – **4**, N 1. – P. 90 – 92.
4. Freund H.J., Slaughter A.R., Ballina S.M., Banna M.S., Bigelow R.W., Dick B., Lex J., Deger H.M. // J. Chem. Phys. – 1984. – **81**, N 6. – P. 2535 – 2555.
5. Banna M.S. // Chem. Phys. – 1980. – **45**, N 3. – P. 383 – 385.
6. Agren H., Roos B.O., Bagus P.S., Gelius U., Malmquist P.A., Svensson S., Maripuu R., Siegbahn K. // J. Chem. Phys. – 1982. – **77**. – P. 3893 – 3901.
7. Brena B., Luo Y., Nyberg M., Carniato S., Nilson K., Alfredsson Y., Ahlund J., Martensson N., Siegbahn H., Puglia C. // Phys. Rev. B. – 2004. – **70**, N 19. – P. 195214 (1 – 6).
8. Brena B., Luo Y., Carniato S. // J. Chem. Phys. – 2005. – **122**, N 18. – P. 184316.
9. ADF program package, version 2013.01c, Vrije Universities, Theoretical chemistry, HV Amsterdam, Netherlands, 2013.
10. Schipper P.R.T., Gritsenko O.V., van Gisbergen S.J.A., Baerends E.J. // J. Chem. Phys. – 2000. – **112**, N 3. – P. 1344 – 1352.
11. van Lenthe E., Baerends E.J. // J. Comput. Chem. – 2002. – **24**, N 9. – P. 1142 – 1156.
12. Kakavandi R., Savu S.-A., Caneschi A., Chasser T., Casu M.B. // Chem. Commun. – 2013. – **49**. – P. 10103 – 10105.
13. Zheludev A., Barone V., Bonnet M., Delley B., Grand A., Ressouche E., Rey P., Subra R., Schweizer J. // J. Am. Chem. Soc. – 1994. – **116**, N 5. – P. 2019 – 2027.