

УДК 544.118; 544.171.6

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ РЕНТГЕНОВСКИХ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ СПЕКТРОВ ДИМЕРНОГО КАРБОНИЛА МАРГАНЦА $Mn_2(CO)_{10}$ © 2010 В.Г. Власенко*, **А.Т. Шуваев**, И.А. Зарубин*Научно-исследовательский институт физики, Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону**Статья поступила 28 апреля 2009 г.*

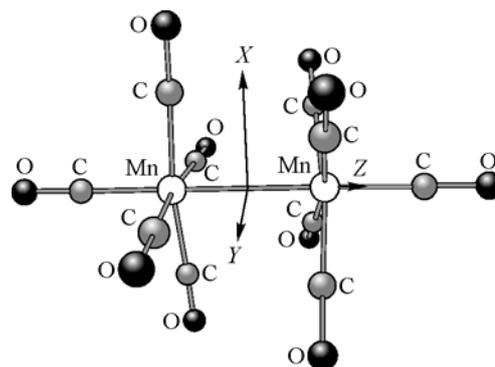
На основе квантово-химических расчетов методом функционала плотности проведен анализ электронного строения биядерного декакарбонила марганца $Mn_2(CO)_{10}$. Полученные результаты расчетов использованы для интерпретации рентгеновских флуоресцентных SK_{α} -, OK_{α} -, MnL_{α} - и MnK_{β_5} -спектров $Mn_2(CO)_{10}$. Построенные на основе этих расчетов теоретические флуоресцентные спектры находятся в хорошем согласии с экспериментом.

Ключевые слова: рентгеновская флуоресцентная спектроскопия, теория функционала плотности, декакарбонил марганца.

ВВЕДЕНИЕ

Интерпретация результатов исследования различных свойств соединений на основе квантово-химических расчетов является хорошо апробированным и признанным методом. Ограничиваясь исследованиями электронного строения комплексных соединений металлов различными спектроскопическими методами (рентгеновская и ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия, оптическое поглощение, рентгеновская флуоресцентная спектроскопия, рентгеновская спектроскопия поглощения и т.д.), можно отметить, что современные квантово-химические методы позволяют дать не только достоверную качественную интерпретацию полученных экспериментальных результатов, но и получать количественные характеристики электронного строения (энергию молекулярных орбиталей (МО), заселенность уровней, спиновые состояния и др.), которые находятся в хорошем соответствии с экспериментом. В качестве примера такого хорошего соответствия расчетных и экспериментальных результатов можно привести полученные в [1] теоретические значения первых ионизационных потенциалов для двух десятков металлоорганических комплексов. Расчеты, проводимые методами теории функционала плотности (ТФП) и Хартри—Фока, показали, что в рамках использования стандартных функционалов B3LYP, B3PW91, B3P86 и при выборе достаточно широких базисных наборов (LanL2DZ, 6-311G**, TZVP) можно получить значения первых ионизационных потенциалов, отличающиеся от экспериментальных результатов не более чем на 0,2 эВ. Успешные расчеты структуры оптических спектров поглощения комплексов рения методом ТФП выполнены в [2, 3]. Расчеты рентгеновских спектров поглощения и флуоресценции для бис- β -дикетоната меди(II) методом ТФП (функционал B3LYP, базис LACVP) выполнены в [4], а для различных малых молекул, образующих комплексы с металлическими поверхностями, — в [5] (функционалы PW86, PW91, базис TZVP). В этих и других подобных работах успешно продемонстрировано, что полученные характеристики МО можно использовать для расчета рентгеновских энергий перехо-

* E-mail: vlasenko@ip.rsu.ru

Рис. 1. Атомная структура молекулы $Mn_2(CO)_{10}$ [15—18]

дов (в приближении теоремы Купманса) и построения теоретических рентгеновских эмиссионных и абсорбционных спектров. Причем во многих случаях не только особенности тонкой структуры, но и форма экспериментальных рентгеновских спектров хорошо воспроизводятся при построении теоретических спектров. На основе анализа результатов таких расчетов можно сделать вывод об особой важности выбора метода расчета и его параметров (подбор функционала и базисных функций), причем установленных рекомендаций для такого выбора в общем случае не существует.

В настоящей работе проведена интерпретация рентгеновских флуоресцентных SK_{α} -, OK_{α} -, MnL_{α} - и MnK_{β_5} -спектров декакарбонила марганца $Mn_2(CO)_{10}$ на основании квантово-химических расчетов с использованием метода ТФП. Рассчитанные теоретические рентгеновские флуоресцентные спектры сопоставлены с экспериментом, и описаны особенности электронного строения исследованного комплекса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Рентгеноспектральные исследования. Рентгеновские флуоресцентные MnK_{β_5} -спектры получены на длинноволновом рентгеновском спектрографе ДРС-2М [6] с кварцевым кристалл-анализатором с плоскостью отражения $(13\bar{4}0)$, которая находится под углом 14° к поверхности кристалла (1010) . В качестве источника рентгеновского излучения использовали рентгеновскую трубку БХВ-7Cu ($V = 50$ kV, $I = 60$ mA). Спектры регистрировали на фотопленку РТ-3. Время экспозиции MnK_{β_5} -спектров составляло 5—8 ч. В качестве линий-реперов взяты $FeK_{\alpha_{1,2}}$ -спектры металлического железа, а также MnK_{β_1} - и MnK_{β_5} -спектры металлического марганца. L_{α} -спектры марганца, OK_{α} - и SK_{α} -спектры для комплекса $Mn_2(CO)_{10}$ получены на рентгеновском спектрометре "Стеарат" с использованием кристалл-анализаторов RbAP и стеарата свинца.

2. Методы расчета электронного строения. Квантово-химические расчеты электронного строения $Mn_2(CO)_{10}$ проводили методом ТФП с использованием программного комплекса Gaussian-03 [7]. Использовали гибридный корреляционный функционал Ли—Янга—Парра [8] B3LYP с градиентными поправками Бекке [9], стандартный расширенный валентно-расщепленный базис TZVP [10, 11] для атомов C, O и эффективные остоновые псевдопотенциалы (effective-core potential) LANL2DZ [12, 13] и SDD [14] для Mn. Использование такой схемы расчета было успешно применено в [1] для получения значений потенциалов ионизации в большом количестве карбониллов 3d-металлов.

Координаты атомов молекулы $Mn_2(CO)_{10}$, необходимые для квантово-химических расчетов, взяты из рентгеноструктурных исследований [15—18]. Молекула $Mn_2(CO)_{10}$ (рис. 1) имеет близкую к D_{4d} симметрию, в которой экваториальные лиганды CO каждого атома металла повернуты относительно друг друга примерно на 45° . Расстояние Mn—Mn равно 2,895 Å. Расстояния Mn—C_{ax} в аксиальных группах CO 1,815 Å короче среднего расстояния Mn—C_{eq} экваториальных групп CO, которое равно 1,856 Å. Экваториальные группы CO имеют наклон около 5° по отношению к связи Mn—Mn в направлении друг к другу.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Электронная структура $Mn_2(CO)_{10}$ в основном состоянии. Рассмотрим детали электронного строения $Mn_2(CO)_{10}$ на основе проведенных квантово-химических расчетов методом ТФП. Теоретическое рассмотрение электронного строения димерных карбонильных комплек-

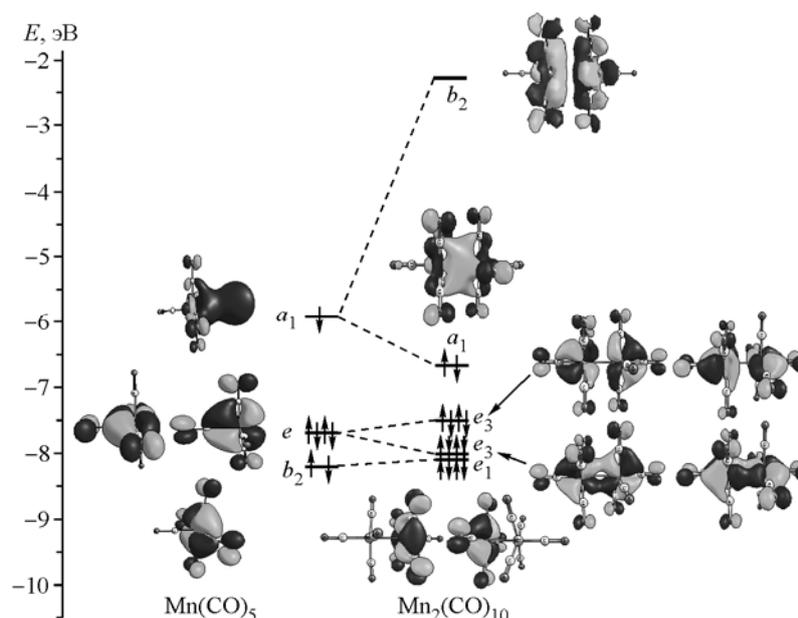


Рис. 2. Энергетическая корреляционная диаграмма и пространственное распределение электронной плотности для ВЗМО и НСМО фрагмента $\text{Mn}(\text{CO})_5$ и димерной молекулы $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$

сов $\text{M}_2(\text{CO})_{10}$ на основе квантово-химических расчетов различного уровня приведено в многочисленных работах, например, для $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ [19—24].

Электронное строение димерных карбонильных комплексов $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ можно рассмотреть исходя из взаимодействия двух фрагментов $\text{Mn}(\text{CO})_5$ с образованием МО биядерного комплекса. Энергетическая корреляционная диаграмма МО фрагмента $\text{Mn}(\text{CO})_5$, обладающего симметрией C_{4v} , имеет верхние заполненные МО с преимущественными вкладами d -АО металла (рис. 2). Верхняя занятая МО (ВЗМО) a_1 -типа представляет собой гибридную связующую орбиталь $3d_{z^2} + 4p_z$. Нижележащие МО e -типа (d_{xz} , d_{yz} -ВЗМО-1) и b_2 -типа (d_{xy} -ВЗМО-2) образуют тесную группу t_{2g} -подобных орбиталей и представляют собой комбинации между $\text{Mn } d\pi$ -АО и $2\pi^*$ -орбиталями лигандов CO , включенных в обратную дотацию электронов при взаимодействии атома металла с лигандами.

Образование системы МО для $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (симметрия D_{4d}) при взаимодействии двух фрагментов $\text{Mn}(\text{CO})_5$ показано на рис. 2, количественные характеристики МО (энергии и вклады АО атомов в МО) в виде анализа заселенностей Mn , CO_{eq} (CO_{eq} — экваториальные лиганды) и CO_{ax} (аксиальные лиганды) приведены в таблице. Всю совокупность представленных в таблице МО можно разбить на 4 группы.

1. Это семь наивысших заполненных орбиталей $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$: дважды вырожденные $8e_2$, $11e_1$, $11e_3$ и $17a_1$, которые лежат значительно выше (на 3—5 эВ) других заполненных орбиталей и имеют преимущественный (>55 %) вклад АО Mn . Всю эту серию МО формально можно отнести к орбиталям, образованным в результате $\sigma(d_{z^2} + p_z)$, $\pi(d_{xz} + d_{yz})$ и $\delta(d_{xy}, d_{x^2 - y^2})$ связывания Mn—Mn в молекуле $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$. ВЗМО $17a_1$ характеризует σ -связь Mn—Mn , которая осуществляется как $4p_z - 4p_z$, так и $d_{x^2 - y^2}$ -взаимодействиями. Соответствующая разрыхляющая орбиталь $17b_2$ является нижней свободной МО (НСМО), энергетическая щель $\Delta(\sigma - \sigma^*)$ составляет 4,38 эВ. Нижележащая серия $8e_2$, $11e_1$ и $11e_3$ образована на базе t_{2g} -подобных орбиталей фрагментов $\text{Mn}(\text{CO})_5$ и отображает сильное связывание $3d(\text{Mn}) - 2\pi(\text{CO})_{\text{eq}}$. МО $11e_1$ и $11e_3$ являются связующей и разрыхляющей орбиталями соответственно, образованными при π -взаимодействии фрагментов $\text{Mn}(\text{CO})_5$. Расщепление между результирующими $11e_1$ и $11e_3$ МО со-

Симметрия, энергия ε (эВ) и орбитальные заселенности C_i^2 (%) АО
в МО $Mn_2(CO)_{10}$ (симметрия D_{4d}), полученные методом ТФП ВЗЛУР/TZVP

МО	ε (эВ)	Mn, C_i^2 (%) АО	CO _{ax} , C_i^2 (%) $p(s)$ АО	CO _{eq} , C_i^2 (%) $p(s)$ АО	МО	ε (эВ)	Mn, C_i^2 (%) АО	CO _{ax} , C_i^2 (%) $p(s)$ АО	CO _{eq} , C_i^2 (%) $p(s)$ АО
Свободные МО									
14e ₃	0,18	5,2(2,7d _π + + 2,5p _{xy})	15,2	79,6(1,8s)	18a ₁	-0,92	39,8(13,1d _{z²} + + 0,2p _z)	32,9(29,9s)	27,1(3,8s)
11e ₂	-0,31	20,5d _δ	0	79,5(72,2s)	13e ₁	-1,11	24,5(20,8d _π + + 3,7p _{xy})	22,8	52,7(9,9s)
18b ₂	-0,37	32,0(18,4d _{z²} + + 1,6p _z)	35,6(32,2s)	32,5(7,1s)	12e ₁	-1,40	4,0(3,3d _π + + 0,7p _{xy})	1,1	94,9(12,6s)
14e ₁	-0,53	0,2p _{xy}	47,0	52,9(7,0s)	9e ₂	-1,53	17,0d _δ	0	83(13s)
13e ₃	-0,82	15,7(14,5d _π + + 1,2p _{xy})	59,9	24,4(6,6s)	12e ₃	-1,63	6,1(1,3d + + 4,8p _{xy})	1,5	92,4(13,8s)
10e ₂	-0,84	8,8d _δ	0	91,2(0,7s)	17b ₂	-2,29	29,4(19,2d _{z²} + + 9,7p _z)	8,3(3,9s)	62,3(16,9s)
Занятые МО									
17a ₁	-6,67	55,6(27,6d _{z²} + + 26,3p _z)	5,1(1,8s)	37,7	7e ₁	-14,04	4,3(2,2d _π + + 2,1p _{xy})	1,7	93,9
11e ₃	-7,51	72,3(71,4d _π + + 0,9p _{xy})	11,9	15,8(2,2s)	5e ₂	-14,04	3,3d _δ	0	96,7
11e ₁	-8,03	65,1(61,7d _π + + 3,3p _{xy})	10,7	24,3(2,4s)	14b ₂	-14,28	27,4(1d _{z²} + + 26s)	15,5	57,2(9,3s)
8e ₂	-8,12	65,8d _δ	0	34,2	14a ₁	-14,52	23,2(0,6d _{z²} + + 22,6s)	5,3	72,8(12,2s)
10e ₃	-11,73	12,7(0,3d _π + + 12,3p _{xy})	4,8	82,5(34,3s)	13b ₂	-15,90	2,2(1,3d _{z²} + + 0,9p _z)	76,1(54,3s)	21,7(14,4s)
10e ₁	-12,13	10,1(0,7d _π + + 9,4p _{xy})	6,5	83,4(24,8s)	13a ₁	-15,97	2,6(1,2d _{z²} + + 1,3p _z)	84,7(61,6s)	12,6(8s)
16b ₂	-12,53	19,2(11,1d _{z²} + + 6,6p _z)	53,3(18,7s)	27,6(2,9s)	4e ₂	-16,00	2d _δ	0	98(68s)
16a ₁	-12,60	20,9(15,5d _{z²} + + 4,8p _z)	59,5(21,3s)	19,6(4,7s)	6e ₃	-16,01	1,4p _{xy}	0	98,4(67,5s)
9e ₃	-12,91	0,3(0,3p _{xy})	37,0	62,6	6e ₁	-16,24	2,2p _{xy}	0	97,7(70,8s)
7e ₂	-12,94	20,4d _δ	0	79,6(25,2s)	12b ₂	-17,04	17,1(0,4p _z + + 16,2s)	17,4	65,5(65,3s)
1a ₂	-12,94	0	0	100	12a ₁	-17,53	21,7(21,4s)	8,8	69,4(60,6s)
9e ₁	-12,99	0,1d	55,3	44,6	11b ₂	-31,67	0,3(0,1p _z)	99,5(86,3s)	0
15b ₂	-13,10	9,6(5d _{z²} + + 2,6p _z)	12,5(3,6s)	77,9(4,8s)	11a ₁	-31,67	0,2(0,1p _z)	99,7(86,5s)	0
1b ₁	-13,19	0	0	100	5e ₃	-31,96	0,1p _{xy}	0	99,9(86,3s)
6e ₂	-13,22	6d _δ	0	94(5,4s)	10b ₂	-31,97	1,1(0,1p _z)	0	98,7(85,6s)
8e ₃	-13,28	1,3d _π	38,5	60,2	3e ₂	-31,98	0	0	100(86,5s)
8e ₁	-13,61	5,6(0,7d _π + + 4,9p _{xy})	29,9	64,5(4,6s)	5e ₁	-32,03	0	0	100(86,4s)
7e ₃	-13,80	4,1(0,6d _π + + 3,5p _{xy})	13,7	82,3(5,2s)	10a ₁	-32,06	0	0	100(85,7s)
15a ₁	-13,97	6,5(2,3p _z)	20,8	72,7					

ставляет только 0,5 эВ из-за малого d_{π} — d_{π} -перекрывтия. Последняя из этой серии МО $8e_2$ характеризует δ -связь Mn—Mn. Отсутствие расщепления для δ -связи при взаимодействии двух фраг-

ментов $\text{Mn}(\text{CO})_5$ в этом случае не происходит, в отличие от $\sigma-\sigma^*$ и $\pi-\pi^*$ -орбиталей, что обусловлено геометрической конфигурацией молекулы, когда фрагменты $\text{Mn}(\text{CO})_5$ повернуты на 45° вокруг связи $\text{Mn}-\text{Mn}$. В связи с этим d_δ -орбитали d_{xy} (Mn_1) и $d_{x^2-y^2}$ (Mn_2) имеют нулевое перекрытие.

2. Ниже на 3—5 эВ (в интервале от -11,73 до -14,52 эВ) этой группы "металлических" МО лежит большая группа орбиталей, некоторые из которых образованы смешиванием (d_{z^2}), (d_{xz} , d_{yz}) и (d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$) АО марганца с орбиталями CO_{ax} и CO_{eq} ($16b_2$, $16a_1$, $15b_2$; $10e_3$, $10e_1$; $7e_2$, $6e_2$), другие являются практически чистыми π -орбиталями CO_{eq} ($1a_2$, $1b_1$).

3. Следующая группа орбиталей в интервале (от -15,90 до -17,53 эВ) имеет большие вклады АО $\text{C}(2s)$ -лигандов CO_{ax} и CO_{eq} . Примешивание d -орбиталей металла очень незначительно.

4. В интервале (от -31,67 до -32,06 эВ) лежит группа практически чистых АО $\text{O}(2s)$ -лигандов CO_{ax} и CO_{eq} .

2. Анализ рентгеновских флуоресцентных спектров $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$. Полученные расчеты электронного строения методом ТФП использованы для интерпретации результатов рентгено-спектрального исследования электронного строения $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$. Ранее подобные рентгено-спектральные исследования для $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ описаны в [25—28], однако в них полученные рентгеновские флуоресцентные спектры интерпретировали либо на основе сравнения с рентгеновскими флуоресцентными спектрами родственных моноядерных карбонилы металлов, например $\text{Cr}(\text{CO})_6$, либо сопоставляли с теоретическими расчетами, выполненными с более грубыми приближениями.

Известно [29], что тонкая структура рентгеновских флуоресцентных спектров формируется в результате разрешенных правилами отбора электронных переходов с верхних заполненных уровней или валентной полосы на внутреннюю вакансию и передает энергетическую структуру МО комплекса. Интенсивности компонентов рентгеновских флуоресцентных спектров пропорциональны C_i^2 квадратам коэффициентов соответствующих АО. На рис. 3 приведены рентгеновские флуоресцентные MnK_{β_5} -, MnL_{α} -, OK_{α} - и CK_{α} -спектры и фотоэлектронный спектр (ФЭС) [30] для комплекса $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$. Все спектры приведены к единой шкале энергий связи электронов. Необходимые для такого приведения экспериментальные энергии связи соответствующих внутренних уровней различных атомов, входящих в молекулу, получены из [31]: $E_{\text{C}1s} = 287,50$ эВ, $E_{\text{O}1s} = 533,60$ эВ, $E_{\text{Mn}2p_{3/2}} = 641,60$ эВ. Точность такого приведения рентгеновских флуоресцентных спектров определяется экспериментальными погрешностями определения положений линий рентгеноэлектронным и рентгеноспектральным методами и соответствует ≈ 1 эВ.

На рис. 3 приведены теоретические рентгеновские флуоресцентные спектры, построенные на основе расчетов методом ТФП (B3LYP/TZVP). Энергии рентгеновских переходов E_{ij} вычисляли как разность между энергиями валентных (ϵ_i) и внутренних уровней (ϵ_j) $E_{ij} = \epsilon_i - \epsilon_j$ в приближении теоремы Купманса. При построении теоретических спектров интенсивности рентгеновских переходов принимали равными $I_i \sim \sum_i |C_i|^2$, C_i — коэффициенты разложения $\text{MO}(i)$

по АО. Предполагалось, что рентгеновские линии имели лоренцеву форму полушириной 0,7—1,0 эВ в зависимости от получаемого спектра. Теоретический спектр представлял собой сумму рассчитанных рентгеновских электронных переходов с занятых МО комплекса на внутренние $1s$ - или $2p$ -уровни.

Теоретические рентгеновские спектры, полученные на основе расчетов ТФП, в основном хорошо передают энергетическую структуру и интенсивности отдельных компонент экспериментальных флуоресцентных спектров комплекса $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (см. рис. 3). Исключение составляет CK_{α} -спектр, что обусловлено сложностью его экспериментального получения и отсутствием структурных особенностей.

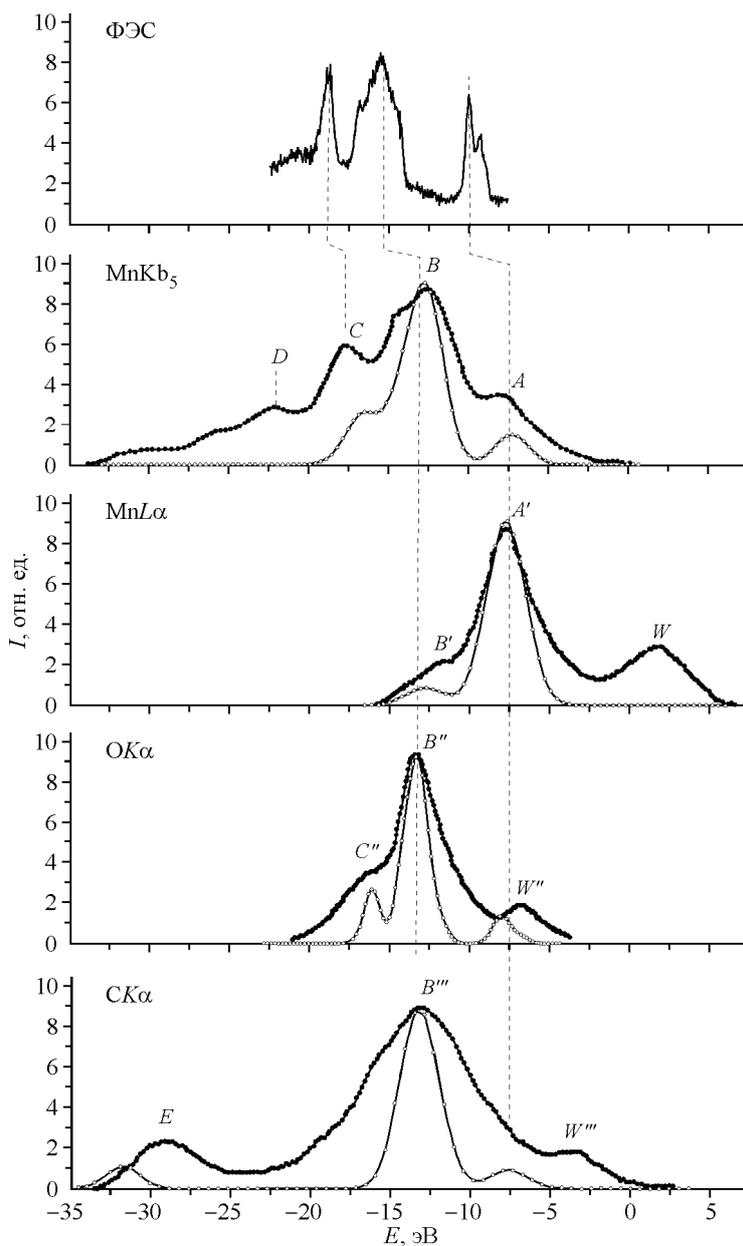


Рис. 3. Рентгеновские флуоресцентные спектры: CK_{α} , OK_{α} , MnL_{α} , MnK_{β_5} и ФЭС [30] для $Mn_2(CO)_{10}$. Точками показаны экспериментальные спектры, пустыми кружками — расчет методом ТФП (B3LYP/TZVP)

Тонкая структура рентгеновского флуоресцентного MnK_{β_5} -спектра (электронный переход $4p \rightarrow 1s$) определяется распределением $4p$ -электронной плотности в валентной полосе молекулы, а форма и энергетические характеристики компонент спектра отвечают проявлению уровней лигандов с учетом возмущающего взаимодействия с АО металла [29]. Рентгеновский флуоресцентный спектр MnL_{α} (электронный переход $3d \rightarrow 2p_{3/2}$) отражает характер распределения $3d$ -электронов по валентной полосе. Рентгеновские флуоресцентные CK_{α} - и OK_{α} -спектры дают информацию о распределении $2p$ -электронной плотности углерода и кислорода лигандов CO в валентной полосе комплекса $Mn_2(CO)_{10}$. Совокупное рассмотрение этих спектров дает возможность качественной интерпретации электронного строения исследуемого соединения. Из рис. 3 видно, что верхние МО имеют преимущественный вклад d -электронной плотности

марганца, на что указывает основной максимум MnL_{α} -спектра, находящийся при малых энергиях связи. Этому основному максимуму соответствуют два узких максимума в ФЭС, разрешение которого много выше, чем MnL_{α} -спектра. Длинноволновая структура рентгеновских флуоресцентных спектров MnL_{α} и MnK_{β_5} определяется в основном МО лигандов, на что указывает положение максимумов $СК_{\alpha}$ - и $ОК_{\alpha}$ -спектров. Более детальную информацию о формировании тонкой структуры рентгеновских флуоресцентных спектров можно установить на основе приведенных выше квантово-химических расчетов.

Рентгеновский флуоресцентный спектр MnK_{β_5} имеет ряд явных максимумов (A, B, C, D). В силу правил отбора для комплекса $Mn_2(CO)_{10}$, обладающего D_{4d} -симметрией, MnK_{β_5} -спектр формируется в результате переходов электронов с МО a_1 и b_2 (p_z), e_1 и e_2 (p_{xy}) на Mn ($1s$). Из таблицы видно, что максимум A спектра MnK_{β_5} обязан своим происхождением гибридизации p — d -электронных состояний атомов марганца, которая характерна для комплексов металлов с симметрией ниже октаэдрической или имеющих прямые связи металл—металл. На большой вклад d -электронов в формирование валентной полосы в этой области также указывает наличие максимума A' спектра MnL_{α} . Присутствие небольшого примешивания валентных орбиталей лигандов СО к "металлическим" орбиталям проявляется в появлении в спектрах $СК_{\alpha}$ и $ОК_{\alpha}$ незначительных по интенсивности максимумов, которые накладываются на область спутанных линий W'' , W''' . Тем не менее наличие этих максимумов характеризует важный с точки зрения координационной химической связи процесс обратного донирования электронной плотности с атома металла на вакантную разрыхляющую $2\pi^*$ -орбиталь лигандов СО.

Максимумы B — B''' всех рентгеновских флуоресцентных спектров соответствуют электронным переходам с большой группы МО с преимущественными вкладами орбиталей лигандов СО (генетически связанных с 5σ - и 1π -орбиталями свободной молекулы СО) и характеризуют σ - и π -взаимодействие атомов металла и групп СО. Принципиально важным является сопоставление рассчитанных и экспериментальных флуоресцентных спектров MnK_{β_5} и $ОК_{\alpha}$. Их одинаковая структура подтверждает выводы [29], что энергетические характеристики компонент спектра MnK_{β_5} определяются уровнями лигандов, слабозмущенных взаимодействиями с АО металла. Компонент B' MnL_{α} -спектра отражает электронный переход, в основном, с МО $7e_2$, образованной за счет δ -связи Mn — Mn (d_{xy}).

Природа максимумов C (MnK_{β_5} -спектр) и C' ($ОК_{\alpha}$ -спектр) также не является однозначной. С одной стороны, они определяются МО ($13b_2$, $13a_1$, $12b_2$, $12a_1$), генетически связанными с 4σ -связью лигандов СО, с другой стороны, являются проявлением гибридизации АО групп СО ($C(2s)+O(2p)$).

Электронные переходы с более глубоких уровней D (MnK_{β_5} -спектр) и E ($СК_{\alpha}$ -спектр) осуществляются с МО, состоящих практически из чистых $O(2s)$ и $C(2s)$ АО, с небольшой примесью $2p$ соответствующих АО.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен квантово-химический расчет методом функционала плотности электронного строения биядерного декакарбонила марганца $Mn_2(CO)_{10}$ в основном состоянии. Полученные результаты расчета использованы для интерпретации экспериментальных рентгеновских флуоресцентных $СК_{\alpha}$ -, $ОК_{\alpha}$ -, MnL_{α} - и MnK_{β_5} -спектров. Теоретические рентгеновские спектры, полученные на основе расчетов ТФП, в основном, хорошо передают энергетическую структуру и интенсивности отдельных компонент экспериментальных флуоресцентных спектров комплекса $Mn_2(CO)_{10}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gengeliczki Z., Pongor C.I., Sztaray B. // Organometallics. – 2006. – **25**. – P. 2553.
2. Machura B., Kruszynski R., Kusz J. // Polyhedron. – 2007. – **26**. – P. 1590.
3. Michalik S., Machura B., Kruszynski R., Kusz J. // J. Coord. Chem. – 2008. – **61**, N 7. – P. 1066.

4. Мазалов Л.Н., Трубина С.В., Фомин Э.С. и др. // Журн. структур. химии. – 2004. – **45**, № 5. – С. 844.
5. Triguero L., Pettersson L.G.M., Agren H. // J. Phys. Chem. A. – 1998. – **102**. – P. 10599.
6. Блохин М.А. Методы рентгеноспектральных исследований. – М.: Физматгиз, 1956.
7. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. // Gaussian 03, Revision A.1, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA. 2003.
8. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. – 1988. – **B37**. – P. 785.
9. Becke A.D. // J. Chem. Phys. – 1993. – **98**. – P. 5648.
10. Schaefer A., Horn H., Ahlrichs R. // Ibid. – 1992. – **97**. – P. 2571.
11. Schaefer A., Huber C., Ahlrichs R. // Ibid. – 1994. – **100**. – P. 5829.
12. Hay P.J., Wadt W.R. // Ibid. – 1985. – **82**. – P. 270.
13. Wadt W.R., Hay P.J. // Ibid. – P. 284.
14. Fuentealba P., Preuss H., Szentpaly L.V. // Chem. Phys. Lett. – 1982. – **89**. – P. 418.
15. Martin M., Rees B., Mitschler A. // Acta Crystallogr., Sect. B.: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. – 1982. – **38**. – P. 6.
16. Churchill M.R., Amoh K.N., Wasserman H.J. // Inorg. Chem. – 1981. – **20**. – P. 1609.
17. Bianchi R., Gervasio G., Marabello D. // Ibid. – 2000. – **39**. – P. 2360.
18. Farrugia L.J., Mallinson P.R., Stewart B. // Acta Crystallogr., Sect. B.: Struct. Sci. – 2003. – **59**. – P. 234.
19. Brown D.A., Chambers W.J., Fitzpatrick N.J., Rawlinson R.M. // J. Chem. Soc. A. – 1971. – P. 720.
20. Elian M., Hoffmann R. // Inorg. Chem. – 1975. – **14**. – P. 1058.
21. Heijser W., Baerends E.J., Ros P. // Discuss. Faraday Soc. (Symp.) – 1980. – **14**. – P. 211.
22. Nakatsuji H., Hada M., Kawashima A. // Inorg. Chem. – 1992. – **31**. – P. 1740.
23. Mirquez A., Sanz J.F., Geliz C.M., Dargelos A. // J. Organomet. Chem. – 1992. – **434**. – P. 235.
24. Rosa A., Ricciardi G., Baerends E.J., Stufkens D.J. // Inorg. Chem. – 1995. – **34**. – P. 3425.
25. Зарубин И.А., Шуваев А.Т., Тяжкороб В.В., Данюшин В.М. // Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1976. – **40**, № 2. – С. 340.
26. Шуваев А.Т., Зарубин И.А., Уваров В.Н. и др. // Координац. химия. – 1977. – **3**, № 5. – С. 690.
27. Зарубин И.А., Шуваев А.Т., Уваров В.Н., Колобова Н.Е. // Изв. СО АН СССР. – 1975. – **4**, № 9. – С. 37.
28. Зарубин И.А. Рентгеноспектральное исследование электронного строения комплексных соединений марганца и железа: Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. – Ростов н/Д.: РГУ, 1983.
29. Нефедов В.И., Курмаев Э.З., Порай-Кошиц М.А. и др. // Журн. структур. химии. – 1972. – **13**, № 4. – С. 637.
30. Hu Y.F., Bancroft G.M., Tan K.H. // Inorg. Chem. – 2000. – **39**, N 6. – P. 1255.
31. van der Vondel D.F., Wuyts L.F., van der Kelen G.P., Bevenage L. // J. Electron Spectr. Relat. Phenom. – 1977. – **10**, N 4. – P. 389.