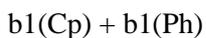


**Расчет энергии кона – шема и дефект купманса Абдухакимов А.А., Максумова О.С., Умарова М.Б., Зиядуллаев О.Э. Ташкентский химико-технологический институт**

Молекулярная фотоэлектронная спектроскопия и квантово-химические расчеты в приближении теории функционала плотности (ТФП) продолжают оставаться в фокусе научных исследований сложных органических и металлоорганических комплексов. Экспериментальное определение вертикальных потенциалов ионизации (ПИ) не всегда возможно из-за низкой летучести большинства таких соединений. В этих случаях расчетные методы оценки ПИ с точностью, близкой к экспериментальной, становятся особенно востребованными. Даже для органических соединений оценка вертикальных ПИ в рамках теоремы Купманса в приближении Хартри – Фока не всегда удовлетворительна, а для металлоорганических комплексов с атомами переходных металлов до сих пор не существует надежного и простого способа определения вертикальных ПИ. Методы ТФП хорошо воспроизводят не только геометрию основного состояния, но и многие фундаментальные свойства молекул, такие как теплоты образования, энергии диссоциации связей, потенциалы ионизации. Привлекательность теории функционала электронной плотности по сравнению с традиционными квантово-химическими методами заключается ещё и в том, что она непосредственно учитывает энергию корреляции и обладает низкой размерностью. Согласно современным теоретическим воззрениям, в рамках ТФП существует аналог теоремы Купманса, что позволяет рассматривать орбитальные энергии Кона – Шема как приближительные вертикальные ПИ, систематического сравнения экспериментальных ПИ и энергий Кона – Шема для сложных молекулярных систем с атомами переходных металлов не проводилось.

ПИ и валентные МО фенил ФЦ в симметрии C<sub>1</sub> согласно расчетам методом ТФП

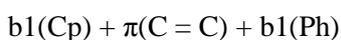


Замена фенильной группы на стирильную приводит к увеличению количества  $\pi$ -полос в фотоэлектронном спектре до 7. Ионизация этих семи  $\pi$ -МО формирует центральную зону ФЭ спектра в области 7,5–11,0 эВ. Величина энергетического расщепления «активных» МО в стирилферроцене прекрасно описывается разностью расчетных энергий МО, которая равна 2,72 эВ и совпадает с экспериментальным значением. Ионизация 5 неактивных, практически не участвующих в  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействии молекулярных орбиталей формирует интенсивную центральную ФЭ полосу IV. Энергии этих пяти МО, как и в случае других сопряженных ферроценов, оказались расположенными в достаточно узком энергетическом диапазоне 6,7–7,3 эВ, соответствующем энергиям МО 1e<sub>1g</sub> и 1e<sub>1u</sub> – МО свободного ферроцена.

12

Рис. HeI-фотоэлектронный спектр стирилферроцена

В табл. представлены ПИ, значения максимумов гауссовских компонент – ПИ\*, энергии МО, величины дефекта Купманса, характер МО и вклады в МО 3d Fe АО и 2pC АО стирильного фрагмента. Энергии МО всех последующих семи  $\pi$ -МО отличаются от экспериментальных ПИ на постоянную величину  $2,1 \pm 0,1$  эВ независимо от вклада АО Fe. Эти значения DK согласуются с



Данные табл. свидетельствуют о том, что для МО с большими или доминирующими вкладами 3d АО Fe (70–90 %) характерны усреднённые значения дефекта Купманса –  $1,63 \pm 0,10$  эВ для МО-типа и  $1,01 \pm 0,08$  эВ для МО-типа, в то время как для МО р-типа с небольшими (от 0 до 30 %) вкладами 3d АО Fe дефект Купманса практически Fe в МО сопряженных ферроценов. Полученная зависимость хорошо аппроксимируется линейной функцией  $DK = 2,44 - 0,018 \cdot N(3d Fe)$ ,  $R = 0,999$ .

Характеризуя полученные результаты, можно утверждать, что установленные закономерности поведения ДК позволяют достаточно просто оценивать вертикальные ПИ в изучаемом классе соединений с экспериментальной точностью. Действительно, для расчета вертикальных ПИ в соответствии с уравнением  $PI_i = -\epsilon_i + DK$

необходимо провести расчет одноэлектронных энергий МО методом B3LYP/6-31G(d), определить относительный вклад 3d АО Fe в каждую валентную МО КШ и выбрать соответствующее значение дефекта Купманса для каждой МО в соответствии с линейным уравнением  $DK = 2,44 - 0,018 \cdot N(3dFe)$ . В работе было показано, что энергии МО, рассчитываемые в рамках ограниченного метода ТФП в приближении B3LYP/6-31G(d)), могут описывать экспериментальные потенциалы ионизации производных ферроцена с точностью до энергетической поправки ДК, зависящей от вклада 3d-АО железа в МО, что позволяет более обоснованно интерпретировать ФЭ спектры комплексов переходных металлов.