

УДК 541.6:541.49

**ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ФОТОЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ
СВОБОДНЫХ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ****Л.Н. Мазалов¹, А.Д. Федоренко¹, В.И. Овчаренко², Е.В. Третьяков², Е.Ю. Фурсова²,
Н.А. Крючкова¹, А.В. Калинин³, Е.В. Трушин³**¹*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск*
E-mail: lm@niic.nsc.ru²*Институт "Международный томографический центр" СО РАН, Новосибирск*³*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 19 марта 2013 г.*

Зарегистрированы рентгеновские фотоэлектронные спектры N1s и O1s стабильных нитроксильных радикалов — замещенного пиперидин-1-оксида, 2-имидазолин-1-оксида и 2-имидазолин-3-оксид-1-оксида, а также диамагнитных производных с фрагментом {ONCNO}. Показано, что структура рентгеновских фотоэлектронных спектров нитроксидов N1s и O1s обусловлена процессами переноса заряда между различными фрагментами молекулы для экранирования рентгеновской дырки и спин-спиновым взаимодействием неспаренных электронов, находящихся на ВЗМО и 1s-уровне.

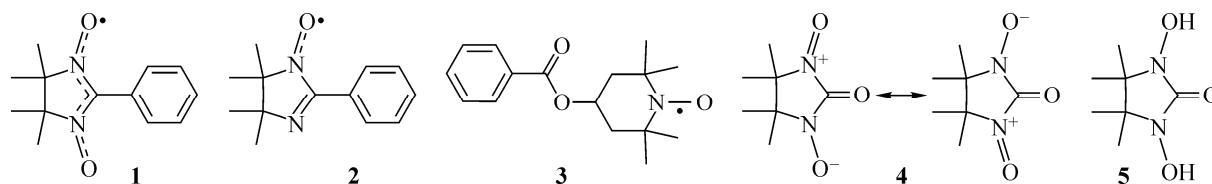
Ключевые слова: свободные нитроксильные радикалы, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, эффективные заряды, спиновая плотность, модель переноса заряда.

Стабильные органические парамагнетики активно используются в качестве лигандов при разработке способов получения синтетических магнитоактивных материалов [1]. Значимую роль выполняли и продолжают выполнять стабильные нитроксильные радикалы (НР) [2, 3]. К настоящему времени накоплен существенный объем информации, связанной с целенаправленной разработкой синтеза НР, а также присущих им магнитно-структурных корреляций и электронным строением. К одной из важнейших характеристик нитроксидов относится распределение спиновой плотности, прямым способом установления которой служит метод дифракции поляризованных нейтронов. Так, изучение с использованием данного метода монокристалла **1** показало, что спиновая плотность в пределах молекулы НР локализуется в основном на *p*-орбиталях атомов NO-групп, причем в пределах группы NO спиновая плотность поровну распределена между атомами O (0,27) и N (0,27). При этом атом углерода, входящий в состав нитронилнитроксильного фрагмента, обладает отрицательной спиновой заселенностью, равной –0,121, что собственно и создает возможность делокализации спиновой плотности по фенильному циклу [4]. Для количественного выявления последней, в силу малых величин спиновой плотности на атомах, вместо низкочувствительного метода дифракции поляризованных нейтронов используют резонансные спектральные методы ЯМР и ЭПР [5, 6].

Недавно нами было обращено внимание на возможность привлечения методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) для получения информации о характере локализации неспаренной электронной плотности на атомах радикала [7]. Однако объяснить наблю-

даемую структуру рентгеновских фотоэлектронных линий $O1s$ и $N1s$ на основе привлечения стандартных квантово-химических расчетов величин расщепления внутренних уровней не удалось.

В настоящей работе исследованы рентгеновские фотоэлектронные спектры стабильных нитроксильных радикалов различного типа: замещенного 2-имидазолин-3-оксид-1-оксила (**1**), 2-имидазолин-1-оксила (**2**) и пиперидин-1-оксила (**3**), а также диамагнитных соединений (**4**, **5**), содержащих, как и **1**, фрагмент $\{ONCNO\}$. Показано, что использованная в работе модель переноса заряда позволяет описывать особенности структуры линий РФЭ спектров соединений **1—5**.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4,4,5,5-Тетраметил-2-фенил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил (**1**) [8], 4,4,5,5-тетраметил-1,2-диоксоимидазолидин-1-иум-3-олат (**4**) и 1,3-дигидрокси-4,4,5,5-тетраметилимидазолидин-2-он (**5**) [9] получали по известным методикам. 4,4,5,5-Тетраметил-2-фенил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-1-оксил (**2**) [10] синтезировали по методу, описанному в работе [11]. Синтезированные нитроксилы, а также 1-оксил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил бензоат (**3**) фирмы Aldrich очищали непосредственно перед проведением РЭС путем многократной кристаллизации.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры получены на спектрометре ESCA-SPECS в центре коллективного пользования ИК СО РАН. Для экспериментов по РФЭС соединения **1**, **3—5** наносили на двухсторонний проводящий скотч; маслообразный нитроксил **2** наносили на пористый $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с поверхностью $151 \text{ м}^2/\text{г}$, производства SASOL (США). Для возбуждения спектров использовали K_α -линию Al (1486,3 эВ); энергия пропускания анализатора электронов 20 эВ. Эксперименты по РФЭ спектрам проводили при комнатной температуре, вакуум в рабочей камере спектрометра $\sim 10^{-9}$ Торр. Калибровку спектров проводили по $C1s$ -линии углерода $\epsilon(C1s) \approx 285,0$ эВ; точность измерения энергии $\Delta\epsilon \sim 0,15$ эВ.

Расчеты проводили с помощью комплекса программ Jaguar 7.5 [12], метод DFT, использовали функционал B3LYP [13], базис 6-31G*+ [14], для учета внутренней дырки применяли комплекс программ ADF2008 [15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обсуждение результатов работы целесообразно начать с анализа РФЭ спектров диамагнитных соединений **4** и **5** (рис. 1, 2; табл. 1). Из спектров видно, что атомы азота в **4** и **5** эквивалентны; на это указывает наличие одной спектральной линии в РФЭ спектрах $N1s$. В РФЭ спектрах $O1s$ **4** и **5** наблюдаются две линии вследствие присутствия в молекулах двух типов атомов кислорода, тогда как в $C1s$ -спектрах — три линии, причем соотношение их интенсивностей соответствует структуре молекул и равно 4:2:1. В случае спектров $O1s$ соотношение интенсивностей линий отличается от соотношения чисел эквивалентных атомов кислорода. Причиной этого может служить как различное значение сечений фотоионизации электронных уровней неэквивалентных атомов [16], так и реализация многоэлектронных возбуждений, приводящих к проявлению в изучаемых спектрах дополнительных сателлитных линий.

В РФЭ спектрах **4** и **5** энергетическое положение полос определяется энергией связи соответствующих основных уровней атомов в молекуле и зависит от величины полной электронной плотности, локализованной на рассматриваемых атомах, которую в методе РФЭС принято характеризовать величиной эффективного заряда (q) [17, 18]. Проведенные квантово-химические

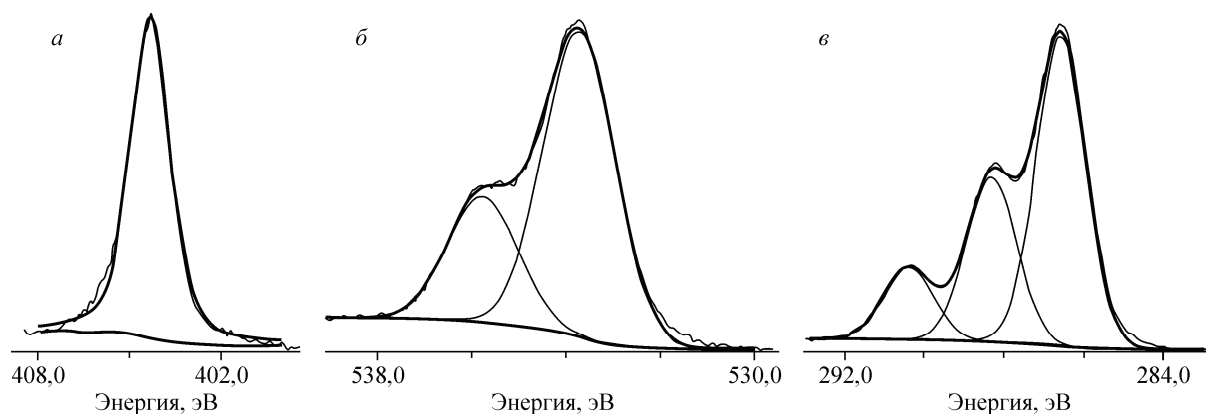


Рис. 1. РФЭ спектры 4: N1s (а), O1s (б) и C1s (в)

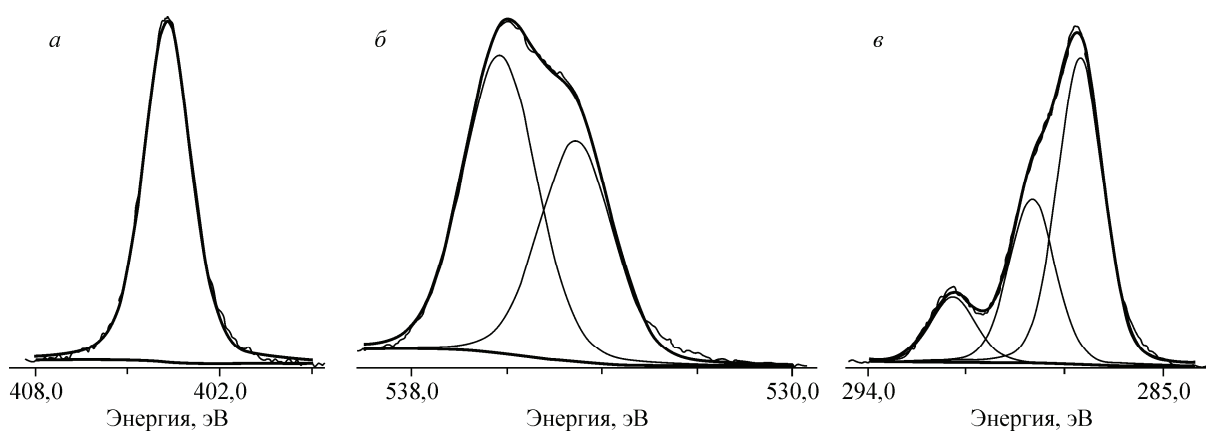


Рис. 2. РФЭ спектры 5: N1s (а), O1s (б) и C1s (в)

расчеты соединений **4** и **5** дают различные зарядовые состояния атомов O и C в молекулах и различные энергии внутренних уровней атомов O (ϵ_{O1s}) и C (ϵ_{C1s}) (см. табл. 1, табл. 3), что согласуется с данными РФЭС.

РФЭ спектры нитроксидов **1** и **3** показаны на рис. 3, 4. Разложение линий данных спектров на составляющие, полуширины которых равны полуширинам спектральных компонент РФЭ линий N1s **4** или **5**, выявило их сложное строение, обусловленное спин-спиновым взаимодействием неспаренного электрона на 1s-уровне и неспаренного электрона на ВЗМО. Аналогичное разложение было осуществлено и для O1s-спектров радикалов **1** и **3** с использованием в данном случае экспериментальных значений ширины линий O1s для диамагнитных соединений **4** или **5**. Полученные таким образом значения величин $\Delta\epsilon_{N1s}$ и $\Delta\epsilon_{O1s}$ приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 1

Экспериментальные и рассчитанные значения энергии связи 1s-уровней в **4** и **5**

Соединение	O		N		C		Соединение	O		N		C	
	ϵ_{1s} , эВ		ϵ_{1s} , эВ		ϵ_{1s} , эВ			ϵ_{1s} , эВ		ϵ_{1s} , эВ		ϵ_{1s} , эВ	
	эксп.	теор.	эксп.	теор.	эксп.	теор.		эксп.	теор.	эксп.	теор.	эксп.	теор.
4	535,9	522,5	404,3	394,7	290,4	281,1	5	536,2	522,7	403,7	392,0	291,4	280,8
	533,7	522,5		394,7	288,3	280,0		534,6	522,7		392,0	289,0	279,4
		520,5			286,6	278,0			520,4			287,5	277,3

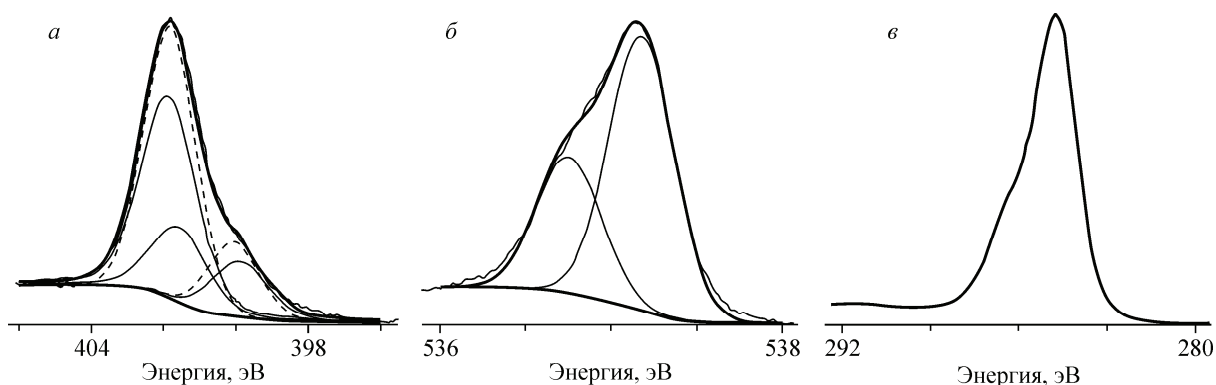


Рис. 3. РФЭ спектры **1**: N1s (а), O1s (б) и C1s (в).

Для N1s-спектра пунктирной линией обозначено первоначальное разложение, сплошной — разложение с учетом спин-спинового взаимодействия и сателлитной структуры

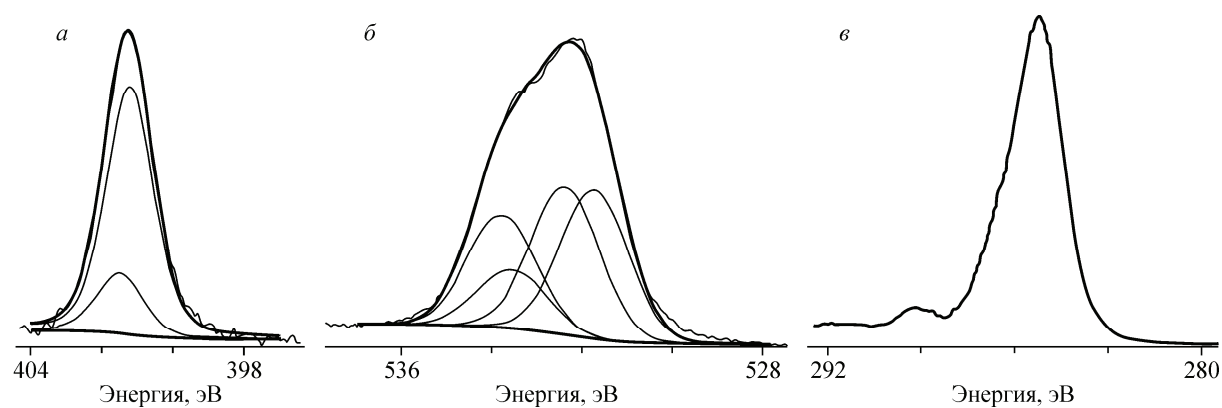


Рис. 4. РФЭ спектры **3**: N1s (а), O1s (б) и C1s (в)

Известно, что величины соответствующего синглет-триплетного расщепления $\Delta\epsilon_{N1s}$ и $\Delta\epsilon_{O1s}$, обусловленного спин-спиновым взаимодействием неспаренных электронов, определяются величиной неспаренной электронной плотности, локализованной на атоме азота или кислорода, и интеграла обменного взаимодействия между неспаренными электронами [7, 19]: $\Delta\epsilon_{1s} = \rho \cdot \kappa_{1s-VZMO}$, где ρ — спиновая плотность на атоме; $\kappa_{1s-VZMO}$ — обменный интеграл. В связи с этим неограниченным методом DFT нами были рассчитаны значения энергий 1s-уровней атомов азота и кислорода, а также соответствующие значения величин $\Delta\epsilon_{1s}$ для спектров N1s и O1s (см. табл. 2). Для нитроксила **3** теоретические значения величины расщепления 1s-уровней $\sim 0,2$ — $0,4$ эВ были сопоставимы по величине с экспериментальными значениями, для нитроксила же **1** они оказались значительно меньше.

Т а б л и ц а 2

Рассчитанные значения энергий 1s-уровней, экспериментальные и рассчитанные значения расщеплений линий кислорода и азота соединений **1** и **3**

Соединение	Атом N				Атом O			
	ϵ_{1sa} , эВ	ϵ_{1sb} , эВ	$\Delta\epsilon_{1s}$, эВ		ϵ_{1sa} , эВ	ϵ_{1sb} , эВ	$\Delta\epsilon_{1s}$, эВ	
			теор.	эксп.			теор.	эксп.
1	393,59	393,40	0,19	1,80	521,21	520,97	0,24	1,7
3	392,46	392,17	0,29	0,28	521,05	520,67	0,38	—

Релаксация системы при наличии 1s-дырки

Приближение $(Z+1)^{N-1}$. Проведенное выше рассмотрение структуры рентгеноэлектронных спектров основывалось на результатах теоретических расчетов электронной структуры молекул в основном состоянии, т.е. без учета влияния 1s-дырки, появляющейся в системе в результате рентгеновского фотоэффекта. Используемый подход основывается на приближении "замороженных орбиталей", согласно которому появление дырки в системе не влияет на состояние электронов системы [20]. Соответствующее приближение обычно дает приемлемые результаты в случае удаления электронов с верхних занятых МО.

Однако удаление 1s-электрона оказывает значительно большее влияние на состояние электронов системы, что требует применения специальных расчетных методов. В данной работе был использован метод $(Z+1)^{(N-1)}$, в котором 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+ (табл. 3 и 4). По дан-

Т а б л и ц а 3

Эффективные заряды на атомах диамагнитных молекул 4 и 5 в модели $(Z+1)^{N-1}$

Заряд	Молекула 4				Молекула 5			
	Основное состояние	Дырочные состояния на атомах в приближении $(Z+1)$			Основное состояние	Дырочные состояния на атомах в приближении $(Z+1)$		
		O1	O2	N1		O1	O2	N1
$qO1$	-0,35	<u>-0,11*</u>	-0,26	-0,20	-0,58	<u>-0,14*</u>	-0,51	-0,34
$qO2$	-0,60	-0,47	<u>-0,21*</u>	-0,39	-0,71	-0,66	<u>-0,26*</u>	-0,60
$qO3$	-0,35	-0,10	-0,23	-0,12	-0,58	-0,52	-0,51	-0,51
$qN1$	-0,05	0,05	0,02	<u>0,22*</u>	-0,22	-0,10	-0,15	<u>-0,18*</u>
$qN2$	-0,05	0,18	0,11	0,13	-0,22	-0,13	-0,15	-0,16
$qC1$	0,69	0,71	0,81	0,88	0,80	0,73	0,85	0,86
$qC2$	0,09	0,10; 0,10	0,08; 0,29	0,09; 0,28	0,13	0,12	0,13	0,29; 0,21
$qC3$	-0,69	-0,69	-0,70	-0,69	-0,69	-0,70	-0,70	-0,69

* Рентгеновская дырка.

Т а б л и ц а 4

Значения эффективного заряда и спиновой плотности парамагнитных молекул 1 и 3 в основном состоянии и в приближении $(Z+1)^{N-1}$

Соединение	Параметр	Основное состояние			Приближение $(Z+1)$, дырка на N1					Приближение $(Z+1)$, дырка на O1				
		N	O	C1	N1	N2	O1	O2	C1	N1	N2	O1	O2	C1
1	q	0,03	-0,48	0,36	-0,06	0,04	-0,31	-0,31	-0,07	0,04	0,10	-0,14	-0,28	-0,46
	ρ	0,28	0,33	-0,18	0,12	0,15	0,45	0,29	0,59	0,21	0,20	0,02	0,55	0,03
	$\Delta\varepsilon_{1s}$	0,35	0,27	—	0,16	—	—	—	—	—	—	0,03	—	—
3	q	-0,01	-0,43	—	-0,08	—	0,05	—	—	0,33	—	-0,12	—	—
	ρ	0,45	0,52	—	0,22	—	0,75	—	—	0,76	—	0,12	—	—
	$\Delta\varepsilon_{1s}$	0,75	0,41	—	0,39	—	—	—	—	—	—	0,08	—	—

ным расчетов в диамагнитных молекулах **4** и **5** наличие локализованной дырки на одном из атомов кислорода уменьшает отрицательный эффективный заряд на соответствующем атоме кислорода, а также на других атомах кислорода и азота, входящих в состав цепочки {ONCNO} (см. табл. 3).

В случае парамагнитных соединений **1** и **3** появление дырки на одном из атомов фрагмента $>N-O\cdot$ приводит к уменьшению спиновой плотности на этом атоме и увеличению ее на другом атоме фрагмента. С использованием величин неспаренной электронной плотности на атомах, полученных в приближении $(Z+1)^{N-1}$, и значений обменного интеграла [21] была проведена оценка $\Delta\varepsilon_{1s}$. Она показала, что величина синглет-триплетного расщепления $1s$ -уровня атома, на котором локализована рентгеновская дырка, уменьшается по сравнению с величинами $\Delta\varepsilon_{1s}$, полученными без учета дырки (см. табл. 4).

Приближение локализованной внутренней дырки в молекуле

Модель $(Z+1)^{N-1}$ предсказывает возможность перераспределения валентной электронной и спиновой плотностей в молекулах и радикалах при появлении глубокой остоной дырки, локализованной на одном из атомов системы. Однако эта модель мало пригодна для получения данных об энергиях глубоких остоных $1s$ -уровней атомов в молекулах. В этой связи в настоящей работе были выполнены теоретические расчеты электронной структуры и энергетического спектра рассмотренных молекул в основном и дырочных состояниях методами DFT, используя методы расчета глубоких дырочных состояний, включенных в пакет программ ADF-2008. В табл. 5 приведены значения одноэлектронной энергии $1s$ -уровней атомов кислорода, азота и углерода для молекул **4** и **5**, находящихся в основном состоянии, а также полная энергия $1s$ -дырочных состояний молекул при локализации рентгеновской дырки на различных атомах системы. Также в табл. 5 для молекулы **4** даны величины эффективного заряда на атомах при локализации дырки на $1s$ -уровнях различных атомов кислорода, азота и углерода. Соответствующие данные для парамагнитной молекулы **1** показаны в табл. 6.

Т а б л и ц а 5

Одноэлектронная энергия $1s$ -уровней атомов и эффективный заряд на атомах молекул **4** и **5** в основном и дырочном состояниях

Атомы молекулы	Молекула 4						Молекула 5		
	Основное состояние		Дырочное состояние				Основное состояние		Дырочное состояние
	Одно-электронная энергия $1s$ -уровней атомов	Эффективный заряд	Полная энергия $1s$ -дырочных состояний	Эффективный заряд на атомах			Одно-электронная энергия $1s$ -уровней атомов	Эффективный заряд	Полная энергия $1s$ -дырочных состояний
				Атом с локализованной $1s$ -дыркой					
			O1	O2	N1				
O1	-512,27	-0,35	537,61	-0,11*	-0,26	-0,20	-512,42	-0,44	539,11
O2	-510,51	-0,60	536,90	-0,47	-0,213*	-0,39	-510,71	-0,61	537,12
O3	-512,27	-0,35	537,61	-0,10	-0,23	-0,12	-512,42	-0,44	539,11
N1	-385,51	-0,05	408,00	0,05	0,02	0,22*	-383,42	-0,006	406,60
N2	-385,51	-0,05	408,00	0,18	0,11	0,13	-383,42	-0,004	406,60
C1	-273,26	0,69	295,44	0,71	0,81	0,88	-273,03	0,61	293,78
C2	-272,44	0,09	294,21	0,10;	0,08;	0,09;	-271,87	0,02	292,22
C3	-270,41	-0,69	291,41	-0,69	-0,70	-0,69	-269,89	0,60	290,93

* Рентгеновская дырка.

Т а б л и ц а 6

Эффективный заряд и одноэлектронная 1s-энергия на атомах молекулы 1 в основном состоянии и энергия связи при учете дырочного состояния

Атомы в молекуле	Основное состояние		Дырочное состояние
	Одноэлектронная энергия 1s-уровней атомов	Эффективный заряд (Малликен)	Полная энергия дырочных состояний (атом с локализованной 1s-дыркой)
O1	534,99	-0,49	536,52;
O2	533,29	-0,49	536,48
N1	403,84	0,18	407,12;
N2	402,04	0,18	407,03
C1	—	0,20	—
C2	—	-0,03	—
C3	—	-0,61	—

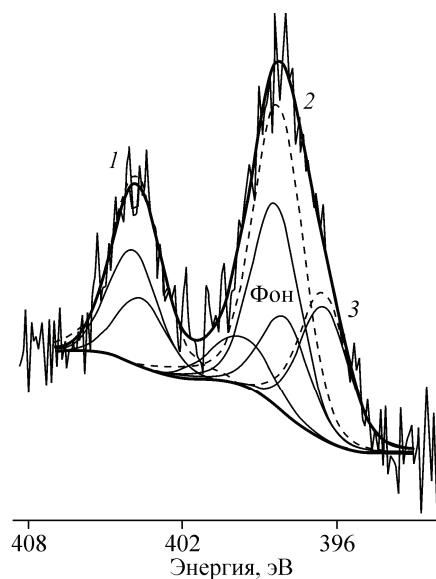
Одноэлектронные энергии уровней молекулы ϵ_i в основном состоянии в приближении "замороженных" орбиталей (см. табл. 5) связаны с потенциалами ионизации I_i соответствующих уровней соотношением Купманса: $I_i = -\epsilon_i$. Поэтому рассчитанные полные энергии различных 1s-дырочных состояний молекулы (см. табл. 5) могут быть непосредственно сопоставлены с экспериментальными значениями, полученными методом рентгеноэлектронной спектроскопии (см. табл. 5). Согласно данным представлениям в O1s-спектрах соединений **4** и **5** должны наблюдаться две линии, соответствующие двум видам неэквивалентных атомов кислорода, присутствующих в рассматриваемых молекулах, в N1s-спектрах — одна линия, тогда как в C1s-спектрах — три линии, что подтверждает РФЭС.

Модель переноса заряда

Однако рассмотренные подходы к интерпретации рентгеноэлектронных 1s-спектров кислорода и азота, основанные на структурно-зарядовой модели с учетом спин-спинового расщепления внутренних 1s-уровней атомов, не позволили достигнуть удовлетворительного согласия как в оценке интенсивностей отдельных рентгеноэлектронных линий, так и их относительного энергетического положения. Так, в случае молекулы **4** при рассмотрении O1s-спектров в приближении Купманса не удалось объяснить относительные интенсивности соответствующих линий, хотя энергетический зазор (~2 эВ) между максимумами спектральных пиков соответствовал экспериментальным данным. Отказ от приближения Купманса, т.е. учет релаксации орбиталей под влиянием внутренней рентгеновской дырки, давал слишком малое энергетическое расстояние (0,7 эВ) между соответствующими максимумами (см. табл. 5). В случае молекулы **5** (см. рис. 2) относительные интенсивности линий неэквивалентных атомов кислорода, а также расчетное энергетическое расстояние между ними (~2 эВ) находились в согласии с экспериментальными спектрами. Учет релаксации орбиталей так же, как и в случае **4**, приводил к уменьшению относительного энергетического положения соответствующих линий при сохранении порядка их расположения.

В РФЭС N1s нитроксила **3** (см. рис. 4) экспериментальная величина синглет-триплетного расщепления, равная 0,28 эВ, была близка к рассчитанному значению. Однако в РФЭС спектрах радикала **1** (см. рис. 3) наблюдаемые величины синглет-триплетного расщепления намного превышали теоретические оценки (~0,3 эВ). Можно было полагать, что особенность РФЭС спектра **1** является следствием его химического превращения — дезоксигенирования в условиях эксперимента с образованием нитроксила **2**, в котором атомы азота неэквивалентны. Однако экспериментальной проверки данная гипотеза не выдержала: в N1s-спектре наблюдались две полосы с энергетическим расстоянием 5,5 эВ (см. рис. 5, штриховая линия). Таким образом,

Рис. 5. РФЭ $N1s$ -спектр **2** и его первоначальное разложение (штриховая линия) на пики с максимумами при 404,0, 398,4 и 396,7 эВ (пик при 399,8 эВ обусловлен фоном) и разложение с учетом спин-спинового взаимодействия и сателлитной структуры (сплошная линия)



наблюдаемая на рис. 4 сателлитная структура не может быть объяснена дезоксигенированием нитроксила **1** в условиях РФЭ эксперимента (см. рис. 5).

Сопоставление теоретических и экспериментальных данных показывает, что в рамках традиционных подходов не удается согласовать результаты экспериментальных и теоретических исследований. Мы предположили, что причиной этого могут служить сателлитные переходы в спектрах N и O, аналогичные таковым, выявленным при изучении димера $(NO)_2$ [22, 23]. В РФЭС адсорбированного на поверхности благородных металлов $(NO)_2$ в спектрах $N1s$ и $O1s$ наблюдаются две интенсивные линии, одна из которых обусловлена сателлитными переходами. Так, линия с меньшей энергией связи в спектрах азота и кислорода была отнесена к основной линии, характерной для радикала NO, линия с большей энергией обусловлена высоковозбужденными состояниями, возникающими в системе под влиянием дырки. Соответствующие сателлитные структуры характерны и для ряда других радикалов, содержащих фрагменты NH_2 , NO и NO_2 [24]. Наличие двух интенсивных линий в рентгеноэлектронных спектрах $O1s$ и $N1s$, находящихся друг от друга на расстоянии порядка 2—3 эВ, было связано с проявлением сателлитной структуры, обусловленной процессами экранирования глубокой остовой дырки ($1s$ -дырка), возникающей при удалении остового электрона в процессе рентгеновского фотоэффекта. При этом в рентгеноэлектронных спектрах проявляется два типа конечных экранированных состояний. Одно из них обусловлено процессами перераспределения электронной плотности между атомами, входящими непосредственно в состав радикала (например, NO). Соответствующему состоянию отвечает основная линия в рентгеноэлектронном спектре. Другое состояние связано с переносом электронной плотности между сопряженными фрагментами, приводящим к экранированию остовой дырки на одном из этих фрагментов.

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 энергий занятых и свободных молекулярных орбиталей в рассматриваемой системе. Проведенные нами расчеты энергетического спектра рассматриваемых молекул показывают, что в случае **4** энергетическое расстояние между ВЗМО и НСМО составляет порядка 1,2 эВ. При этом вклады атомов кислорода в ВЗМО в 2 раза больше, чем атомов азота. Для НСМО вклады атомов кислорода также превышают вклады атомов азота. Таким образом, локализация электронной плотности на атомах кислорода в НСМО и ВЗМО выше, чем для атомов азота, что может обуславливать и большую интенсивность сателлитных переходов в $O1s$ -спектрах молекулы **4** по сравнению со спектрами азота. В то же время вклады в соответствующие МО атомов углерода незначительны, что проявляется в отсутствии заметных сателлитов в спектрах углерода. В случае **5** энергетическая разность между НСМО и ВЗМО значительно больше (4,4 эВ) и вклад атомных орбиталей кислорода и азота в НСМО меньше, чем в случае молекулы **4**. Значительная разность энергий НСМО – ВЗМО обуславливает малую интенсивность сателлитов в спектрах $O1s$ и $N1s$ молекулы **5**. Для нитроксила **1** разность энергий между ВЗМО(α, β) и НСМО(α, β) составляет 2 эВ, что с учетом значительного вклада атомов кислорода и азота в НСМО(β) (в НСМО(α) вклады атомных орбиталей азота и кислорода не превышают нескольких процентов) может приводить к появлению в спектрах $O1s$ и $N1s$ сателлита, связанного с переносом заряда.

Были проведены разложения РФЭ спектров N1s нитроксилов **1** и **2** с учетом спин-спинового взаимодействия и сателлитной структуры. Как видно из разложения спектра N1s нитроксила **1**, величина экспериментального синглет-триплетного расщепления составляет 0,30 эВ (см. рис. 3, сплошная линия). Из расчетов для нитроксила **2** спиновая плотность на атоме азота NO-группы больше, чем на втором атоме азота, также и из экспериментальных данных видно, что синглет-триплетное расщепление для атома азота NO-группы составляет 0,37 эВ, для второго атома азота — 0,28 эВ (см. рис. 5, сплошная линия).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в рентгеновских фотоэлектронных спектрах O1s и N1s наблюдаемая структура обусловлена не только спин-спиновым взаимодействием неспаренного электрона на ВЗМО и неспаренного электрона на 1s-уровне, но и процессами переноса заряда между различными фрагментами молекулы для экранирования рентгеновской дырки, что необходимо учитывать при интерпретации РФЭ спектров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 12-03-00558-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hicks R.G. Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd – Electron Compounds. – Chichester: John Wiley and Sons, 2010.
2. Володарский Л.Б., Григорьев И.А., Диканов С.А., Резников В.А., Щукин Г.И. Имидазолиновые нитроксильные радикалы. – Новосибирск: Наука, 1988.
3. Volodarsky L.B., Reznikov V.A., Ovcharenko V.I. Synthetic chemistry of stable nitroxides. – CRC Press, Boca Raton, FL, 1994.
4. Zheludev A., Barone V., Bonnet M., Delley B., Grand A., Ressouche E., Rey P., Subra R., Schweizer J. // J. Amer. Chem. Soc. – 1994. – **116**. – P. 2019.
5. Davis M.S., Morokuma K., Kreilick R.W. // J. Amer. Chem. Soc. – 1972. – **94**. – P. 5588.
6. Neely J.W., Hatch G.F., Kreilick R.W. // J. Amer. Chem. Soc. – 1974. – **96**. – P. 652.
7. Мазалов Л.Н., Федоренко А.Д., Овчаренко В.И., Третьяков Е.В., Фурсова Е.Ю., Крючкова Н.А. // Журн. структур. химии. – 2011. – **53**, Прилож. – С. S106.
8. Ullman E.F., Osiecki J.H., Boocock D.G.B., Darcy R. // J. Amer. Chem. Soc. – 1972. – **94**. – P. 7049.
9. Tretyakov E., Fokin S., Romanenko G., Ikorskii V., Ovcharenko V. // Polyhedron. – 2007. – **26**. – P. 1917.
10. Ullman E.F., Call L., Osiecki J.H. // J. Org. Chem. – 1970. – **36**. – P. 3623.
11. Tretyakov E., Tolstikov S., Mareev A., Medvedeva A., Romanenko G., Stass D., Bogomyakov A., Ovcharenko V. // Eur. J. Org. Chem. – 2009. – P. 2548.
12. Jaguar 7.5, Shrodinger Inc. – Portland OR, 2008.
13. Becke A. // J. Chem. Phys. – 1993. – **98**. – P. 5648.
Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. – 1988. – **37**. – P. 785.
14. Binkley J.St., Pople J.A., Hehre W.J. // Amer. Chem. Soc. – 1980. – **102**. – P. 939.
15. Amsterdam Density Functional (ADF) program. Release 2005.01. – Vrije Universteit: Amsterdam, The Netherlands, 2008.
16. Нефедов В.И., Вовна В.И. Электронная структура органических и элементоорганических соединений. – М.: Наука, 1989.
17. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная и фотоэлектронная спектроскопия. – М.: Знание, 1983.
18. Зигбан К., Нордлинг К., Фальман А., Нордберг Р., Хамрин К., Хедман Я. и др. Электронная спектроскопия. – М.: Мир, 1971.
19. Davis D.W., Shirley D.A. // J. Chem. Phys. – 1972. – **56**. – P. 669.
20. Davis D.W., Hollander J.M., Shirley D.A., Thomas T.D. // J. Chem. Phys. – 1970. – **52**. – P. 3295.
21. Schwartz M.E. // Theoret. Chem. Acta. (Berl.). – 1970. – **19**. – P. 396.
22. Nelin C.J., Bagus P.S., Behm J., Brundle C.R. // Chem. Phys. Lett. – 1984. – **58**. – P. 105.
23. Bagus P.S., Nelin B.C.J., Hermann K. // Aust. J. Phys. – 1986. – **39**. – P. 731.
24. Domke W., Cederbaum L.S., Schirmer J., von Niessen W. // Phys. Rev. Lett. – 1979. – **42**. – P. 1237.