

А-82

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н. С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

УДК 539.194

ЛУТАЦКАЯ Валентина Дмитриевна

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ
И ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ
ДИМЕРОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Специальность 02.00.04 — физическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва 1988

Работа выполнена в ордене Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова.

Научный руководитель:
доктор химических наук, вед. науч. сотр. ЛЕВИН А. А.

Официальные оппоненты:
доктор химических наук, ст. науч. сотр. БАГАТУРЬЯНЦ А. А.

кандидат физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. ТОПОЛЬ И. А.

Ведущая организация:

Институт высоких температур АН СССР

Защита состоится «_____» _____ 1988 г. в 10 часов на заседании Специализированного совета К 002.37.02 в ордене Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР по адресу: 117907, ГСП-1, Москва, В-71, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы АН СССР.

Автореферат разослан «_____» _____ 1988 г.

Ученый секретарь Специализированного совета,
кандидат химических наук

Э. Г. ЖУКОВ

С Ин-т общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР,
1988 г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Ряд практических задач материалове-
дения, физико-химии поверхности, гетерогенного катализа и
др., связан с изучением электронной структуры кластеров пе-
реходных металлов, простейшими из которых по составу являют-
ся двухатомные кластеры. Кроме того, двухатомные кластеры
образуют основу многочисленных биядерных комплексов, поэто-
му их строение представляет интерес для химии координаци-
онных соединений. Наконец, анализ спектров димеров переходных
металлов (в свободном состоянии и изолированных в матрицах
инертных газов) показывает, что гомодимерные двухатомные мо-
лекулы переходных металлов обладают рядом характерных
свойств, отличающих их строение от строения двухатомных мо-
лекул переходных элементов. В частности, для димеров пе-
реходных металлов характерным является отсутствие привыч-
ных корреляций между длинами и порядком связей с одной сто-
роны, и между значениями энергии диссоциации и частот ва-
лентных колебаний с другой стороны. По этой причине димеры
переходных металлов представляют принципиальный интерес
для теоретической химии и в настоящее время интенсивно ис-
следуются. В то же время, теоретическое изучение электро-
ного строения димеров имеет несистематический характер и
результаты расчетов, выполненных с использованием различ-
ных теоретических методов и приближений, не позволяют до-
статочно отчетливо выявить закономерности в изменении элек-
тронных характеристик димеров I и II переходных периодов.

Целью работы являются:

I. Систематическое изучение особенностей электроно-
го строения димеров металлов первого и второго переходных
периодов в рамках единого теоретического метода, в частно-
сти для восполнения отсутствующей экспериментальной инфор-
мации о симметрии основного состояния, равновесных рассто-
яниях, потенциалах ионизации (ПИ) ряда двухатомных молекул.

II. Расчеты вертикальных потенциалов ионизации димеров переходных металлов, изучение характера изменений состава и порядка МО, происходящих в процессе ионизации; объяснение особенностей в изменении значений первого ИИ молекулы с первым ИИ образующих ее атомов.

III. Стеносение электронных переходов в спектрах молекул Sc_2 , Ti_2 , V_2 , Cr_2 , MnO_2 , Zr_2 , Nb_2 , Ru_2 , Cu_2 , Ag_2 .

IV. Определение характера изменения кратных связей "металлы - металлы" под влиянием лигандов.

Методика исследований. Проведенные расчеты выполнены дискретным вариационным ХФ (ССП-ДВ-УХ) методом с помощью комплекса программ, разработанных Г.Е.Гуцевым и А.А.Девильям [1] и адаптированных для ЭМ БЭСМ-6.

Для расчета атомных Хартри-Фоковских функций использована программа, разработанная А.Н.Ивановой и В.К.Кризовым. Расчеты энергий электронных переходов и потенциалов ионизации выполнены с применением метода "переходного состояния" Слейтера [2] и "правила сумм" Циглера-Раука-Берендса [3].

Научная новизна.

I. Впервые выполнено систематическое исследование электронного строения тридцати двухатомных молекул M_2 и ионов M_2^+ первого и второго переходных периодов в рамках единого теоретического метода. Изучен характер изменения молекулярных характеристик (длины связи, качественного состава и порядка МО, кратности связи, симметрии основного состояния и др.) при изменении атомного номера вдоль переходных рядов и при переходе от первого ряда ко второму.

II. Рассчитаны вертикальные потенциалы ионизации димеров переходных металлов (для большинства димеров впервые) и установлено изменение состава МО при ионизации димеров.

III. Впервые проведена интерпретация оптических спектров молекул Sc_2 , Ti_2 , V_2 , Cr_2 , Nb_2 ; рассчитаны энергии электронных переходов молекулы Ru_2 . Определена связь между изменением характеристик электронного строения этих молекул в рядах $Sc_2 - Cu_2$ и $Zr_2 - Ag_2$, энергиями электронных пе-

переходов, шириной и интенсивностью полос поглощения в электронных спектрах этих молекул.

IV. На основе выполненных расчетов проведено сопоставление электронного строения ионов M_2^+ с электронным строением модельных бидентрических комплексов $Cr_2(CN)_2 L_2$ ($L = Cl, CH_3$); установлены зависимости между порядком уровней, составом МО и характером лигандного окружения.

V. Полученные результаты хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными, в ряде случаев имели предсказательный характер и были подтверждены последующими экспериментальными исследованиями.

Научно-исследовательская ценность. Выявлены закономерности электронного строения важного класса систем со связями "металлы - металлы" - димеров переходных металлов, а также зависимость между их электронным строением и электронными спектрами. Полученные в диссертации результаты могут быть использованы при исследовании электронного строения малых кластеров металлов, кратных связей в бидентрических комплексах, для объяснения на микроскопическом уровне реакции хемосорбции и гетерогенного катализа, для исследования механизма квазипериодической проводимости в частично окисленных проводящих комплексах и т.п.

Публикации. Основные положения диссертации отражены в II опубликованных работах.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались на I и II Всесоюзных совещаниях по химии кластерных соединений (г.Новосибирск, 1983 г., г.Одесса, 1984 г.), на Всесоюзной конференции "Эмпирические и математические методы в координационной химии" (г.Киев, 1983 г.), на Республиканской конференции по квантовой химии (г.Днепропетровск, 1983 г.), на Всесоюзной конференции по квантовой химии (г.Иваново, 1985 г.).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, приложения и списка цитированной литературы (147 наименований). Объем диссертации

— 168 стр., включая 35 таблиц и 14 рисунков.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Обоснована актуальность теоретических исследований электронного строения димеров переходных металлов, сформулированы цели и задачи работы и приведено краткое содержание работы по главам.

Первая глава (обзорная) содержит описание имеющихся экспериментальных и теоретических данных для димеров металлов первого и второго переходных периодов. В первом параграфе рассмотрены данные оптических спектров, спектров ЭПР, спектров комбинационного рассеяния и результатов масс-спектрометрических измерений. Во втором параграфе главы проанализированы результаты эмпирических расчетов димеров переходных металлов методами ССП МО ДКАО, ССП КВ, МК ССП, ССП-РВ-Х \times ССП-ДВ-Х \times и др. Обоснована необходимость исследования электронной структуры димеров в рамках единого теоретического метода, обсуждаются трудности теоретического описания электронной структуры димеров переходных металлов.

Во второй главе дано краткое описание применимого варианта ССП-ДВ-Х \times метода и проанализировано влияние характера атомного базиса, в частности, числа и диффузности АО на рассчитываемые свойства основного и возбужденных состояний димеров: длин связей, энергий электронных переходов, ПИ и т.п. На основе сопоставления расчетных данных с экспериментальными показано, что для расчета энергий электронных переходов в ПИ необходимо использовать базис с участием диффузных sp - и nd -АО, в котором АО ($n-1$)-й и n -й оболочки представлены в виде двухэкспонентных ССТ [4]. Для расчета длин связей и энергий ν_0 , которые не зависят существенно от размера базиса, целесообразно для ускорения счета использовать базис численных хартри-фишеровских функций.

Приведены результаты расчетов электронного строения димеров переходных металлов. Анализ природы химической связи в димерах подтверждает представления о максимальном использовании атомами своих валентных возможностей, согласно которым между атомами переходных элементов осуществляются

кратные связи с участием валентных ns - и $(n-1)d$ - АО: ns - АО образуют одну $s\sigma$, а $(n-1)d$ - АО - одну $d\sigma$, две $d\pi$ и две $d\delta$ - связи.

Пространственное расположение АО приводит к тому, что различные компоненты кратных связей обладают различной прочностью: основной вклад в связывание вносят $d\sigma$ и $d\pi$ связи, связи $d\delta$ и $s\sigma$ являются менее прочными; при этом прочность $d\delta$ и $s\sigma$ связей сопоставима (судя по расщеплению энергий связывающих и разрыхляющих МО), хотя соответствующие интегралы перекрытия АО отличаются на порядок.

Детальный анализ интегралов перекрытия, разностей энергий связывающих и разрыхляющих МО (рис. 1, 2), состава МО и других характеристик связи показал, что изменение расщеплений МО и равновесных расстояний (табл. 1, 2) является неспецифичным и в общем имеет такой же характер, как изменение этих величин для гомоядерных двухатомных молекул переходных элементов. Рассчитанные равновесные расстояния хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными. Равновесное расстояние для молекулы V_2 было получено до проведения эксперимента и подтверждено последующим экспериментальным исследованием.

В изменении ряда электронных характеристик для димеров переходных металлов обнаружены особенности, обусловленные участием в связи валентных $(n-1)d$ - АО. В частности, при заполнении $(n-1)d$ - АО в атомах переходных элементов увеличивается экранирование заряда остова и повышается энергия ns - АО относительно энергии $(n-1)d$ - АО. Это приводит к изменению степени участия ns и $(n-1)d$ - АО в образовании $1\sigma_g$ и $2\sigma_g$ - МО: для молекул начала периода (Sc_2 , V_2) $1\sigma_g$ - МО состоит главным образом из ns - АО, а $2\sigma_g$ - МО - из $(n-1)d$ - АО, в ряду Sc_2 - Cr_2 и V_2 - Mn_2 вклад ns - АО в $1\sigma_g$ - МО и $(n-1)d$ - АО в $2\sigma_g$ - МО увеличивается и для молекул ряда Cr_2 - Co_2 и Mn_2 $1\sigma_g$ в орбиталь $1\sigma_g$ с преобладающим вкладом входит $(n-1)d$ - АО, а в орбиталь $2\sigma_g$ - ns - АО.

Ряд особенностей в связывании обусловлен изменением диффузности $(n-1)d$ - АО вдоль ряда и при переходе от перво-

го переходного периода ко второму. Уменьшение диффузности $(n-1)d-AO$ вдоль периода приводит к уменьшению вклада $(n-1)d-AO$ в связь и проявляется в уменьшении расщепления энергий МО, состоящих из $(n-1)d-AO$. С уменьшением расщепления энергий МО связано увеличение плотности спектроскопических состояний, поэтому для ряда молекул (CO_2 , Ni_2 , Pd_2) характерным является существование ряда конфигураций в узком интервале энергий. Увеличение диффузности $(n-1)d-AO$ при переходе от первого переходного периода ко второму приводит к повышению стабильности $d\pi$ и db -связей.

Заметным увеличением диффузности $(n-1)d-AO$ при переходе от электронной конфигурации $(n-1)d^{m-2}ns^2$ к электронной конфигурации $(n-1)d^{m-1}ns^1$ и, следовательно, повышением стабильности $d\pi$ и db связей можно объяснить также обнаруженное для ряда молекул явление промотирования ns -электрона в состояние $(n-1)d$ при образовании связи: электронному состоянию атома в молекулах, состоящих из атомов с электронной конфигурацией $(n-1)d^{m-2}ns^2$ в основном состоянии, отвечает электронная конфигурация $(n-1)d^{m-1}ns^1$.

В третьей главе дано изложение разработанной нами методики разделения энергий мультиплетов для возбужденных конфигураций в рамках одноэлектронного приближения. Эта методика основана на применении правила сумм, сущность которого состоит в следующем. Среднее значение гамильтониана в состоянии, описываемом детерминантом D_i , который входит в состав волновой функции конечного состояния правильной симметрии выражается в виде взвешенной суммы энергий мультиплетов H_j :

$$E(D_i) = \sum_j C_{ij} H_j \quad (I)$$

В случае, когда число детерминантов равно числу мультиплетов, система уравнений (I) имеет единственное решение, определяющее набор энергий конечных состояний. Метод сумм позволяет выполнить разделение энергий симметричных и триплетных возбужденных состояний для молекул с заполненными оболочками в основном состоянии, энергии электронных переходов из основного в возбужденные состояния определяются с

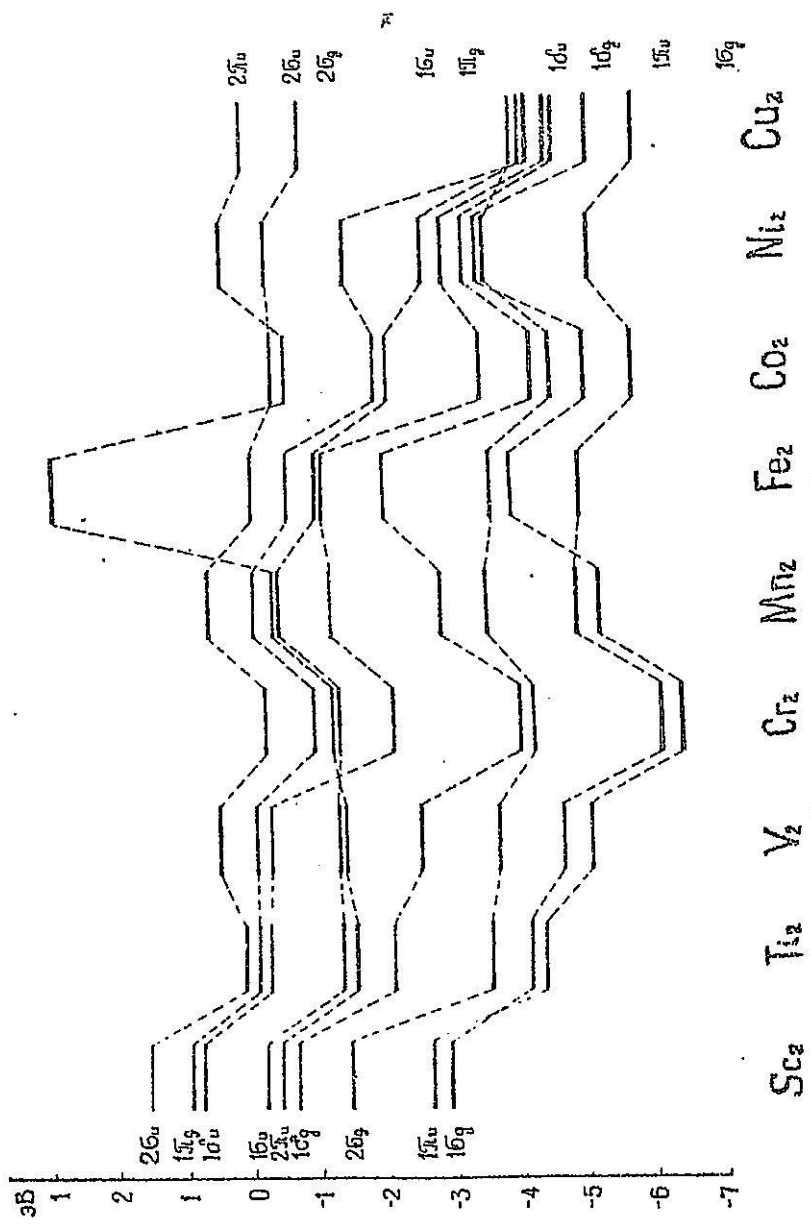


Рис. 1. Энергии α -сим-орбиталей димеров первого переходного периода.

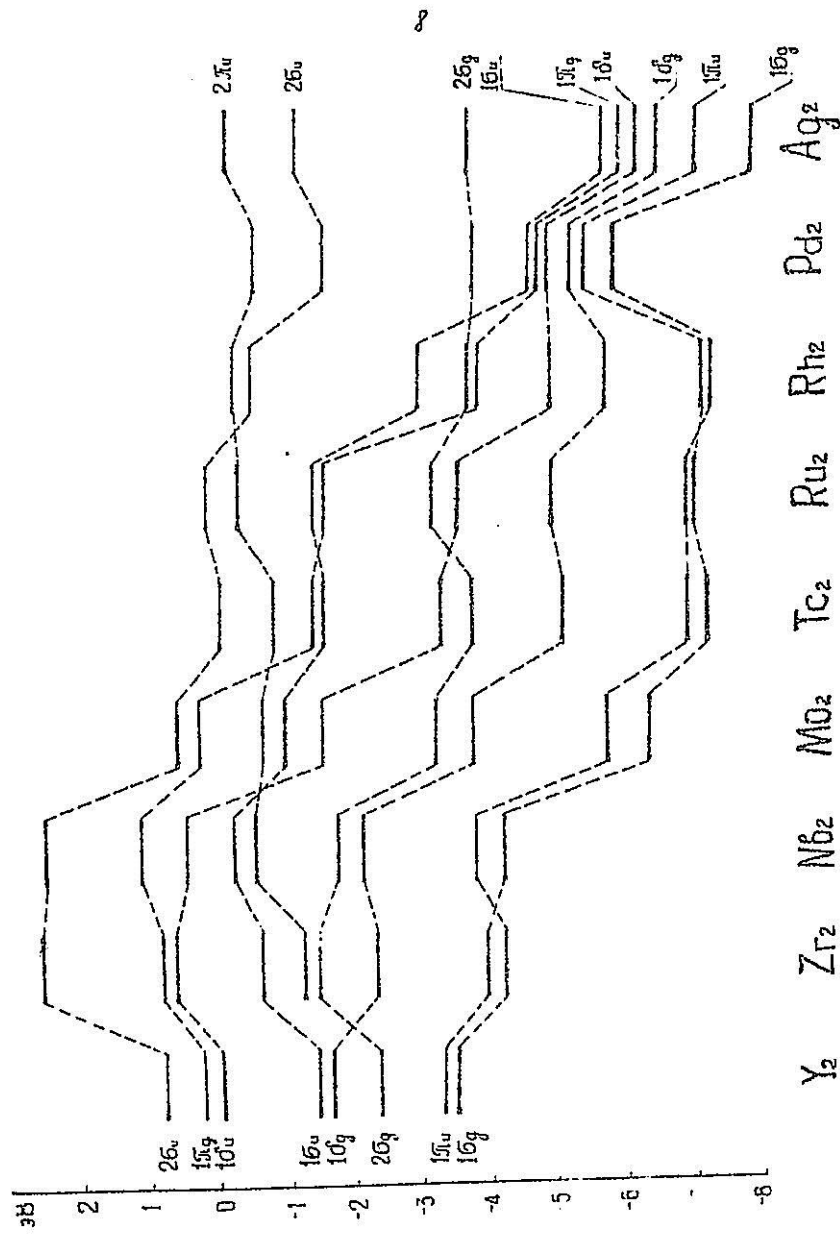


Рис. 2. Энергии α -оксинитридных димеров второго переходного периода.

Таблица I

Электронные конфигурации и равновесные расстояния (R_0 , Å⁰) для димеров I переходного периода.

M_2	Электронная конфигурация (термы, ДВ-А ⁰)	Кратность связи	R_0 (Å ⁰) ДВ-А ⁰	Термы, соответствующие конфигурации основного состояния (термы, ДВ-А ⁰)
Sc_2	$1\sigma_g^2 1\pi_u^4$	3	2,21	$1\Sigma_g^+$
Ti_2	$[Sc_2] 2\sigma_g^2$	4	1,96	$1\Sigma_g^+$
V_2	$[Ti_2] (1\delta_g)^2$	5	1,78	$3\Sigma_g^-$ $3\Sigma_g^+$ $3\Pi_g$
Cr_2	$[Ti_2] 1\delta_g^4$	6	1,69	$1\Sigma_g^+$
Mn_2	$[Cr_2] (1\delta_u)^2$	5	1,69	$3\Sigma_g^-$ $3\Sigma_g^+$ $3\Pi_g$ $3\Pi_u$
Fe_2	$[Mn_2] (1\delta_u)^2 (1\sigma_u)^2 (1\pi_g)^2 (1\delta_g)^2$	3	1,94	$1\Sigma_g^+$ $3\Sigma_g^-$ $3\Sigma_g^+$ $3\Pi_g$ $3\Pi_u$
Co_2	$[Cr_2] 1\delta_u^4 (1\pi_g)^2$	3	1,92	$3\Sigma_g^-$ $3\Sigma_g^+$ $3\Pi_g$
Ni_2	$[Co_2] 1\delta_u^4 (1\pi_g)^2 (1\sigma_u)^2 (1\pi_g)^2$	2	2,15	$3\Pi_u$
Cu_2	$[Cr_2] 1\delta_u^4 1\pi_g^4 1\sigma_u^2$	1	2,23	$1\Sigma_g^+$

Таблица 2

Электронные конфигурации и равновесные расстояния
для димеров II переходного периода

Электронная конфигурация	Кратность связи	$\rho_2(\text{Å})$ ДВ-АА	Возможные термы окисленно-го состояния
$3d^2 4s^2 4p^4$	3	2,70	$3F_2^+$
$[3d^2] (4p^4)^2$		1,96	$3F_0^+$ $3F_2^- 3F_4$
$3d^2 4s^2 4p^2$	4	2,33	$3F_2^+$
$[3d^2] 4p^4$		1,97	$3F_2^+$
$3d^2 4s^2 4p^2$	5	1,95	$1F_2^+$
$[3d^2] (4p^4)^2$		1,92	$3F_2^+$ $3F_2^- 3F_4$
$3d^2 4s^2 4p^4$	3	1,95	$3F_2^+$
$[3d^2] 4p^4 (4p^4)^2$	4	2,08	$3F_2^+$ $3F_2^- 3F_4$
$3d^2 4s^2 4p^4 (4p^4)^2$	3	2,84	$3F_2^+$ $3F_2^- 3F_4$
$[3d^2] 4p^4 4p^4 (4p^4)^2$	I I	2,49	$3F_2^+$
$3d^2 4s^2 4p^4$	I I		

помощью соотношений [3]:

$$\Delta = \epsilon_0^{\beta} (n_{\alpha}^{\alpha} - 1, n_{\beta}^{\beta} = \frac{1}{2}, n_{\gamma}^{\gamma} = \frac{1}{2}) - \epsilon_0^{\alpha} (n_{\alpha}^{\alpha} - 1, n_{\beta}^{\beta} = \frac{1}{2}, n_{\gamma}^{\gamma} = \frac{1}{2}) \quad (2)$$

$$\epsilon_0^{\beta} = 2 \epsilon_0^{\alpha} (n_{\alpha}^{\alpha} - 1, n_{\beta}^{\beta} = \frac{1}{2}, n_{\gamma}^{\gamma} = \frac{1}{2}) \cdot \epsilon_0^{\beta} / (n_{\alpha}^{\alpha} - 1, n_{\beta}^{\beta} = \frac{1}{2}, n_{\gamma}^{\gamma} = \frac{1}{2}) - \Delta \quad (3)$$

где α, β — МО, между которыми осуществляется электронный переход;

α, β — спиновые индексы;
 n — числа заполнения МО.

С помощью метода сумм оказывается также возможным выполнить разделение энергий квантовых и дублетных состояний, возникающих при ионизации молекул с двумя неспаренными электронами в основном состоянии. Применение метода сумм к расчету потенциалов ионизации для молекул с двумя неспаренными электронами в основном состоянии приводит к следующим выражениям для ПИ:

$$\epsilon_0^{\beta} = -\epsilon_0^{\alpha} (n_{\alpha}^{\alpha} = 1, n_{\beta}^{\beta} = 1, n_{\gamma}^{\gamma} = \frac{1}{2}) \quad (4)$$

$$\epsilon_0^{\alpha} = -\frac{1}{2} \epsilon_0^{\alpha} (n_{\alpha}^{\alpha} - 1, n_{\beta}^{\beta} = 1, n_{\gamma}^{\gamma} = \frac{1}{2}) - \frac{1}{2} \Delta \quad (5)$$

$$\epsilon_0^{\gamma} = 2 \epsilon_0^{\alpha} - \epsilon_0^{\beta} - \frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{2} \Delta \quad (6)$$

Здесь α, β — МО неспаренных электронов;

γ — МО, с которой осуществляется ионизация.

Результаты расчетов потенциалов ионизации, выполненных с использованием описанной выше методики показывают, что для молекул BC_2 , Ti_2 , V_2 , CF_2 , Mn_2 , NO_2 , Tc_2 , Ru_2 , Rh_2 , Pd_2 , Hg_2 первый ПИ соответствует удалению n_s — электрона. Этот результат согласуется с данными расчетов малли-концентрации заселенностей АО в ионах M_2^+ , который показывает, что при переходе от нейтральных димеров к ионам M_2^+ происходит значительное уменьшение заселенности n_s — АО (табл.3). Уменьшение заселенности n_s — АО в ионах n_b^+ и n_i^+ позволяет также предположить, что первый ПИ молекул n_b^+ и n_i^+ тоже отвечает удалению электрона с n_s — АО. Для молекулы Fe_2 отсутствие заметного уменьшения заселенности n_s — АО в ионе Fe_2^+ является основанием для предположения о том, что первый ПИ молекулы Fe_2 отвечает ионизации I_0^{β} —

-МО. Для молекул Sc_2 , V_2 , Zr_2 , Cr_2 , Ti_2 , Ru_2 обнаружено несовпадение порядка ПИ и порядка одноэлектронных уровней вследствие различной релаксации МО, состоящих из $(n-1)d$ - и ns -АО. МО, которой соответствует первый ПИ, не является верхней заполненной МО.

Из сравнения рассчитанных ПИ димеров переходных металлов с экспериментальными ПИ следует, что первый ПИ димеров меньше первого ПИ атомов, образующих молекулу (табл.3). Так как первый ПИ отвечает удалению электрона со связывающих ($2\sigma_g$ и $1\delta_g$) МО, то это соотношение между значениями первого ПИ атомов переходных элементов и двухатомных молекул не соответствует представлениям элементарной теории МО, согласно которым потенциал ионизации молекулы меньше атомного, если в процессе ионизации происходит удаление электрона с разрыхляющей МО, и больше атомного, - если со связывающей МО. На основании расчетных данных этому явлению трудно дать однозначное истолкование, однако можно заметить, что понижение первого ПИ M_2 в сравнении с атомом имеет место также для двухатомных молекул щелочных металлов.

Результаты расчетов энергий электронных переходов, выполненных с применением метода сумм для молекул Sc_2 , Ti_2 , V_2 , Cr_2 , Zr_2 , Nb_2 , Mo_2 , Ru_2 позволяют дать согласованное отнесение электронных переходов в спектрах этих молекул, отвечающее данным об их электронном строении. В частности, для молекул ряда $Sc_2 - Cr_2$ и молекул Zr_2 , Nb_2 по мере заполнения связывающих МО в спектрах появляются дополнительные полосы, соответствующие переходам с верхних заполненных МО. Энергии наблюдаемых переходов согласуются с данными по равенности энергий связывающих и разрыхляющих МО.

Практический интерес представляют данные об изменении электронных характеристик кратных связей под влиянием лигандов, полученные в расчете электронного строения катионов M_2^{n+} ($n = 1, 2, 4$) и модельных ядерных комплексов $(M_2)(L)_2$ ($L = s, p, d, f$). Одной из обнаруженных при расчете ионов M_2^{n+} закономерностей является повышение энергии $s\sigma$ -МО относительно энергий МО, состоящих из $(n-1)d$ -АО в ионах по сравнению

Таблица 3

Магнийевые комплексы верхних АО (в е) димеров M_2 и их катионов M_2^+ и M_2^{2+} по потенциалам локализации (в эВ) димеров и атомов.

Димер	Заселенность АО в M_2		Заселенность АО в M_2^+		Первый III димера [2]	Первый III атома [2]
	2,00	1,00	2,07	0,43		
Sc_2	2,00	1,00	2,07	0,43	5,2	6,56
Ti_2	3,00	1,00	3,00	0,50	6,17	6,82
V_2	4,00	1,00	4,00	0,50	6,16	6,74
Cr_2	5,00	1,00	5,00	0,50	6,82	6,76
Mn_2	6,00	1,00	6,00	0,50	6,24	7,43
$Fe_2^{(a)}$	6,08	1,00	5,92	0,85	5,46	7,99
$Co_2^{(a)}$	7,13	0,92	6,90	0,83	7,16	7,87
$Ni_2^{(a)}$	8,01	1,04	7,98	0,62	7,14	7,63
Cu_2	9,93	1,07	9,96	0,54	7,23	7,73
Zn_2	4,54	0,48	4,38	0,13	5,04	6,88
MO_2	5,00	1,00	4,99	0,51	5,66	7,10
Tc_2	6,00	1,00	6,00	0,50	5,88	7,28
Ru_2	7,00	1,00	6,99	0,50	6,02	7,37
Rh_2	8,00	1,00	7,99	0,50	6,08	7,46
Pd_2	8,39	0,50	8,34	0,15	6,40	8,34
Au_2	9,98	1,02	9,98	0,51	7,01	7,58

(а) Анализ заселенностей выполнен в базисе IV. Для этого базиса характерна большая заселенность nd - состояний

с нейтральными димерами (рис.3), свидетельствующее о неучастии n_s -AO в связях "металл-металл" в бидентрихных комплексах с ацидодондантами. Тенденция к повышению энергии $s\sigma$ -MO в ионах M_2^{n+} усиливается при увеличении заряда иона (рис.3).

Анализ данных по электронному строению комплексов $Cr_2(OH)_2L_2(L:CC, CR')$ показал, что акцепторные способности аксиальных лигандов приводят к значительному уменьшению заселенности перекрывания связи "металл-металл".

В ы в о д н ы

1. В рамках спин-поляризованной версии ДВ-ХК метода впервые выполнены систематические расчеты электронного строения димеров металлов первого и второго переходных периодов. Доказано существование кратных связей между атомами переходных металлов, обусловленных преимущественным участием $(n-1)d$ -AO. Основной вклад в связывание вносят $d\kappa$ и $d\sigma$ -связи; связи $d\delta$ и $s\sigma$ являются менее прочными. Показано, что электронному состоянию атома в молекуле отвечает электронная конфигурация $(n-1)d^{n-1}n_s^1$.

2. Для димеров переходных металлов рассчитаны равновесные расстояния, хорошо согласующиеся с имеющимися экспериментальными данными.

3. Выявлены характерные закономерности в изменении электронных характеристик, обусловленные участием в связи валентных $(n-1)d$ -AO. Установлены причины изменения степени участия n_s и $(n-1)d$ -AO в образовании $1\sigma_g$ и $2\sigma_g$ -MO, повышения стабильности $d\kappa$ и $d\delta$ связей в димерах второго периода в сравнении с димерами первого переходного периода.

4. Разработана методика разделения энергий спиновых мультиплетов, возникающих из возбужденных конфигураций для молекул с двумя неспаренными электронами в основном состоянии.

5. Рассчитаны вертикальные ПИ димеров металлов первого и второго переходных периодов. Показано, что первый ПИ всех димеров (за исключением Fe_2) соответствует удалению

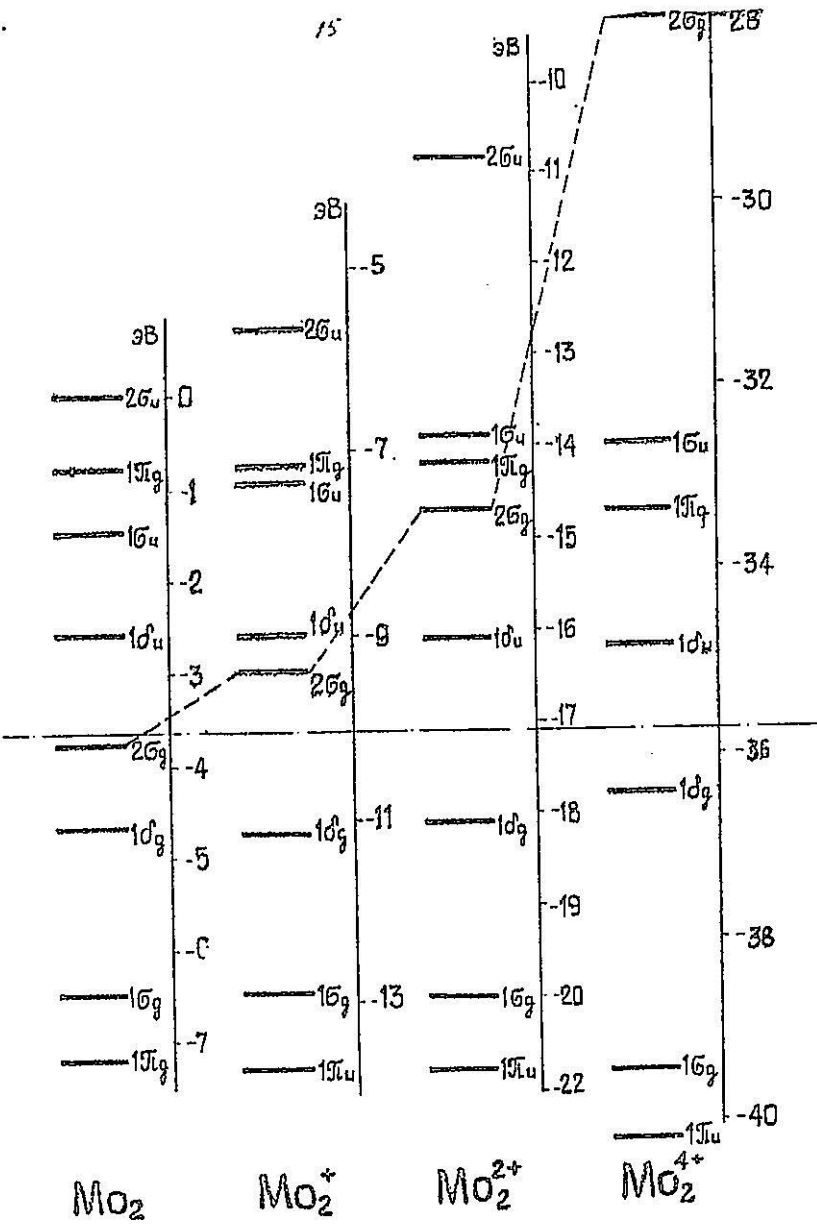


Рис. 3. Энергии уровней молекул πu и πd ($n=1, 2, 4$),

электрона с МО, образованной $\pi_s - AO$.

6. Рассчитаны энергии электронных переходов в оптических спектрах молекул Sc_2 , Ti_2 , V_2 , Cr_2 , Mn_2 , Zr_2 , Nb_2 , Ru_2 , Cu_2 , Mg_2 . Дано согласованное отнесение совокупности спектров этих молекул.

7. Приведены расчеты электронной структуры ионов M_2^{n+} ($n=1, 2, 4$) и модельных бинарных комплексов $Cr_2(OH)_2 L_2$ ($L = C_6H_5$). Показано, что в бинарных комплексах о аццдолигандами $\pi_s - AO$ не принимают участия в связывании. Присутствие лигандов приводит к значительному уменьшению населенности перекирвания связи металл-металл.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Gutsev G.L., Levin A.A. SCF DVM-X α with basis set numerical Hartree-Fock functions and its applications to MoF_6 , WF_6 , UF_6 . Chem. phys., 1980, v.51, N 3, p.459-471.
2. Слетер Дж. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел. - М: Мир, 1978.- С.568.
3. Ziegler J., Rauk A., Baerends E. On the calculation of the multiplet energy by the Hartree-Fock-Slater method Theoret. Chim. Acta, 1977, v.43, N 3, p.261-271.
4. Roetti C., Clementi E. Simple basis sets for molecular wave-functions containing atoms from $z=2$ to $z=54$. J.Chem. Phys. 1974, v.60, N 12, p.4725-4729.
5. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону / Под ред. В.Н.Кондратьева, 1974. - М: Наука. - С.351.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Клыгина А.П., Гудев Г.Л., Фурсова В.Д., Левин А.А. Электронное строение и особенности химической связи в димерах хрома и молибдена. Ж. неорг. химии, 1984, т.29, №11, 16

с.2765-2770.

2. Фурсова В.Д., Клягина А.П., Левин А.А., Гуцев Г.Л. Электронное строение димеров скандия и титана. Докл. АН СССР, 1985, т.280, № 1, с.146-149.
3. Fursova V.D., Klyagina A.P., Levin A.A., Gutsev G.L. Discrete variational $X\alpha$ calculations for Sc_2 and Ti_2 . Chem. Phys. Lett., 1985, v.116, N 4, p.317-322.
4. Фурсова В.Д., Клягина А.П., Левин А.А., Гуцев Г.Л. Электронное строение молекулы $\frac{1}{2}$ по данным ДВ- $X\alpha$ метода. Изв. АН СССР. Сер. химич., 1985, № 9, с.2032-2035.
5. Клягина А.П., Фурсова В.Д., Левин А.А., Гуцев Г.Л. Электронное строение и химическая связь в димере технеция. Докл. АН СССР, 1987, т.292, № 1, с.122-125.
6. Клягина А.П., Фурсова В.Д., Левин А.А., Гуцев Г.Л. Химическая связь в димерах переходных металлов Уи УП группы. Ж.структ. химии, 1987, т.28, № 1, с.39-45.
7. Гуцев Г.Л., Лутацкая В.Д., Клягина А.П., Левин А.А. Расчет потенциалов ионизации димеров переходных металлов дискретным вариационным $X\alpha$ методом. Ж.структ. химии, 1987, т.28, № 6, с.22-26.
8. Клягина А.П., Лутацкая В.Д., Гуцев Г.Л., Левин А.А. Электронное строение и характер химической связи в димерах металлов с кратными связями. Тез. докл. конференции по квантовой химии, Днепропетровск, 1983, с.90-91.
9. Гуцев Г.Л., Лутацкая В.Д., Клягина А.П., Левин А.А. Расчет димеров хрома и молибдена дискретным вариационным $X\alpha$ методом. Тез. докл. конференции по квантовой химии, Днепропетровск, 1983, с.91-92.
10. Клягина А.П., Лутацкая В.Д., Гуцев Г.Л., Левин А.А. Химическая связь в димерах металлов с кратными связями и ионах M_2^{n+} как моделях билдерных комплексов. Тез. докл. конференции "Физические и математические методы в координационной химии"; Кишинев, 1983, с.215-216.

11. Клишча А.В., Фурсова В.Д., Гуцев Г.Л., Левин А.А.
Электронное строение димеров переходных металлов.
Тез. докл. IX Всесоюзного совещания по квантовой химии,
Ипанове, 1985, т. I, с. 169-170.

8 517.7

Бесплатно.

СХЛ
Список № 14
М. Д.

Автореферат.

Сдано в набор 14.07 1988 г.
Подписано к печати 21.07 1988 г. БТ 90668.
Формат 60x84/16. Бумага писчая. РТИ.
Усл.-печ. л. 1,04. Тираж 100 экз.
Заказ № 7639. Бесплатно.
Криворожская городская типография.
324050 г. Кривой Рог, пр. Металлургов, 28.