

12,03

Сравнительное рентгеноабсорбционное исследование спектра свободных электронных состояний в комплексах тетрафенилпорфиринов кобальта и никеля

© Г.И. Свирский¹, А.В. Генералов^{1,2}, А.Ю. Ключин^{1,3,4}, К.А. Симонов^{1,2,5}, С.А. Красников^{1,6},
Н.А. Виноградов^{1,2}, А.Л. Тригуб⁷, Я.В. Зубавичус⁷, А.Б. Преображенский^{1,2}, А.С. Виноградов^{1,¶}

¹ Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

² MAX IV Laboratory, University of Lund, PO Box 118,
Lund, Sweden

³ Research Group Catalysis for Energy, Helmholtz Zentrum Berlin,
Berlin, Germany

⁴ Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Dept. Inorganic Chemistry,
Berlin, Germany

⁵ Department of Physics and Astronomy, Uppsala University, Box 516,
Uppsala, Sweden

⁶ School of Physical Sciences, Dublin City University, Glasnevin,
Dublin 9, Republic of Ireland

⁷ Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“,
Москва, Россия

¶ E-mail: asvinograd@gmail.com

(Поступила в Редакцию 3 июля 2017 г.)

Методами рентгеновской абсорбционной спектроскопии изучены энергетические распределения и свойства нижних свободных электронных состояний в комплексах тетрафенилпорфиринов кобальта CoTPP и никеля NiTPP. Квазимолекулярный анализ экспериментальных спектров поглощения, измеренных в области $2p$ - и $1s$ -порогов ионизации комплексообразующих атомов металлов, а также $1s$ -порогов атомов лиганда (азота и углерода), выполнен на основе сравнения соответствующих спектров между собой и со спектрами простейшего порфирина никеля NiP. Установлено, что при общем подобии спектров азота и углерода для CoTPP и NiTPP тонкая структура $2p$ - и $1s$ -спектров поглощения атомов кобальта и никеля отличается радикальным образом друг от друга. Наблюдаемые отличия спектров кобальта и никеля связываются с особенностями энергетического распределения свободных электронных состояний с $3d$ -характером. Наличие в CoTPP частично заполненной валентной $3db_{2g}$ -МО обуславливает появление в спектрах кобальта низкоэнергетической полосы, отсутствующей в спектрах никеля NiTPP, и приводит к дублетной структуре переходов на b_{1g} - и e_g -МО вследствие обменного взаимодействия между $3d$ -электронами в частично заполненных $3db_{2g}$ - и $3db_{1g}$ - (или $3de_g$ -МО. Спектр свободных состояний CoTPP отличается от спектра NiTPP также за счет меньшего энергетического расстояния между $3db_{1g}$ -МО и e_g -МО и различного положения несвязывающих МО с $C2p$ -характером порфиринового лиганда.

Работа выполнена частично в рамках двухсторонней программы „Российско-Германская лаборатория БЭССИ“ при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 15-02-06369).

DOI: 10.21883/FTT.2018.03.45564.217

1. Введение

Порфирины атомов переходных металлов вызывают большой научный и технологический интерес ввиду их ключевой роли в ряде биохимических процессов [1,2] и возможностей использования в таких современных технологиях как молекулярная электроника [3], нелинейная оптика [4], катализ [5], диагностика и терапия раковых заболеваний [6], химические сенсоры [7], светособирающие комплексы [8] и устройства хранения информации [9]. В связи с этим атомная и электронная структура молекулярных комплексов металлопорфиринов является предметом большого количе-

ства экспериментальных и теоретических исследований. Однако вследствие многообразия порфиринов и сложности их электронного строения эти исследования до настоящего времени охватывают в основном лишь узкий круг наиболее простых систем. К числу наиболее популярных объектов исследования относятся молекулярные комплексы тетрафенилпорфиринов переходных $3d$ -металлов ($3d$ -MTPP).

Детали атомной и электронной структуры молекул $3d$ -MTPP исследовались с помощью методов сканирующей туннельной и электронной микроскопии, оптического поглощения в ИК, видимом и УФ диапазонах, а также фотоэлектронной спектроскопии. Большинство из

этих работ были посвящены изучению морфологии и ориентации тонких пленок этих металлопорфиринов на различных монокристаллических поверхностях [10–14], влияния на электронную структуру молекул МТРР их взаимодействия с различными металлическими подложками [10,15–17] или синтезу молекул $3d$ -МТРР из молекул свободного тетрафенилпорфирина H_2TPP с помощью поверхностных реакций замещения центральных атомов водорода атомом металла подложки [18–20]. В то же время лишь в небольшом количестве работ исследовались энергетическое распределение и свойства свободных (занятых) электронных состояний $3d$ -МТРР, которые определяют все физико-химические свойства этих молекулярных комплексов.

Одним из наиболее информативных экспериментальных методов получения информации о свойствах свободных электронных состояний в различных полиатомных системах является в настоящее время метод рентгеновской абсорбционной спектроскопии, основанный на анализе ближней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (БТС РСР или NEXAFS — Near Edge X-ray Absorption Fine Structure) [21]. В работах [22–26] NEXAFS спектроскопия была использована для изучения свободных электронных состояний в некоторых $3d$ -МТРР. Однако в них, как правило, рассматривались только либо $1s$ -спектры поглощения атомов порфиринового лиганда (азота и углерода), либо $1s$ - или $2p$ -спектры поглощения центрального атома металла в $3d$ -МТРР. Наиболее полные рентгеноабсорбционные исследования были выполнены, по-видимому, для ряда порфиринов никеля в работах [27–29], продемонстрировавших возможности рентгеновской абсорбционной спектроскопии для характеристики атомного строения и электронных свойств подобных систем, а также особенностей химического связывания атомов в них.

Следует заметить, что рентгеновские спектры атомов металла и лиганда исследованных порфиринов никеля позволяют достаточно просто установить однозначную связь абсорбционных полос с электронными переходами на свободные молекулярные орбитали (МО) молекулярных комплексов, поскольку все их валентные МО полностью заполнены и соответственно полный спин S молекул равен нулю. В случае порфиринов других $3d$ -атомов (Co, Fe и др.), имеющих среди валентных МО частично заполненные орбитали, молекулы обладают парамагнитными свойствами, поскольку их полный спин отличен от нуля. В этом случае спектры атомов металлов будут существенно усложняться вследствие обменного $3d$ – $3d$ -электронного взаимодействия между внутренним электроном, перешедшим на свободную МО, и электронами в частично заполненной валентной МО. Ранее это было продемонстрировано на примере NEXAFS спектров фталоцианинов $3d$ -атомов [30]. Как следствие, эти обменные эффекты заметно затрудняют полную идентификацию спектров и получение информации о свободных электронных состояниях изучаемой полиатомной системы.

Основной целью данной работы являлось получение для молекулярных комплексов тетрафенилпорфиринов кобальта и никеля, CoTPP и NiTPP, детальной информации о свойствах низших свободных электронных состояний на основе сравнительного анализа полного набора рентгеновских спектров поглощения атомов металла ($Co2p$ -, $Co1s$ -, $Ni2p$ - и $Ni1s$ -) и порфиринового лиганда ($N1s$ - и $C1s$ -) с учетом влияния различия спинового состояния молекул CoTPP ($S = 1/2$) и NiTPP ($S = 0$) на тонкую структуру $2p$ - и $1s$ -спектров атомов кобальта. При анализе предполагается использование результатов проведенного ранее рентгеноабсорбционного исследования простейшего порфирина никеля NiP [29].

2. Экспериментальная часть

Измерения $Ni2p$ -, $Co2p$ -, $N1s$ - и $C1s$ -спектров поглощения NiTPP и CoTPP были выполнены с использованием оборудования Российско-Германского канала вывода и монохроматизации синхротронного излучения (СИ) электронного накопителя БЭССИИ (BESSY II, Berlin, Germany) [31]. Порошки исследованных порфиринов были приобретены в Sigma Aldrich [32]. Образцы для измерений были приготовлены *in situ* путем термического испарения порошков порфиринов из танталового тигля ячейки Кнудсена и осаждения на чистую поверхность медной пластинки (NiTPP) или грань (111) кристалла иридия (CoTPP). Приготовленные образцы представляли собой поликристаллические слои с толщинами около 30 nm (NiTPP) и 5 nm (CoTPP). Температура тигля при напылении была около 600 K. Скорость напыления контролировалась кварцевыми микровесами и составляла около 0.6 и 0.1 nm/min для слоев NiTPP и CoTPP соответственно. Давление паров порфиринов в препаративной камере при напылении не превышало $5 \cdot 10^{-8}$ mbar.

Рентгеновские $Ni2p$ -, $Co2p$ -, $N1s$ - и $C1s$ -спектры были получены методом полного электронного выхода внешнего рентгеновского фотоэффекта в режиме измерения тока утечки с образца при варьировании энергии фотонов, падающих на образец. Известно, что значение полного электронного выхода вблизи порогов ионизации пропорционально сечению поглощения [33,34]. Энергетическое разрешение монохроматора в области $Ni2p_{3/2}$ - (~ 850 eV), $Co2p_{3/2}$ - (~ 780 eV), $N1s$ - (~ 400 eV) и $C1s$ - (~ 280 eV) краев поглощения составляло 550, 480, 180 и 100 meV соответственно. Все спектры нормировались на падающий поток фотонов, который регистрировался путем измерения фототока с золотой сетки, установленной на выходе канала вывода СИ. Энергия фотонов калибровалась с помощью положений первых узких пиков в $Ti2p$ - (459.0 eV) и $F1s$ - (683.9 eV) спектрах поглощения твердофазного K_2TiF_6 [35]. Измерения проводились при комнатной температуре и давлении остаточных газов в экспериментальной камере не выше $2 \cdot 10^{-10}$ mbar. В процессе измерений заметных эффектов зарядки и разложения образцов, облучаемых интенсивным пучком

монокроматизированного СИ мягкого рентгеновского диапазона, не наблюдалось.

Рентгеновские $M1s$ -спектры поглощения NiTPP и CoTPP были измерены методом пропускания, используя оборудование станции „Структурное материаловедение“ канала вывода и монокроматизации 1.3b накопительного кольца „Сибирь-2“ Курчатова специализированного источника СИ (КИСИ-Курчатов) [36]. В качестве детекторов падающего и проходящего рентгеновского излучения использовались ионизационные камеры, заполненные смесью газов (N_2 , Ar, Xe). Образцы для измерений представляли собой однородные порошки порфиринов, засыпанные в кюветы толщинами ~ 0.5 mm, оба торца которых были ограничены каптоновой пленкой. Энергетическое разрешение монохроматора в области $Ni1s$ - (~ 8350 eV) и $Co1s$ - (~ 7700 eV) краев поглощения составляло 900 и 800 meV соответственно [36].

3. Результаты и обсуждение

Исследованные тетрафенилпорфирины атомов $3d$ -металла $C_{44}H_{28}N_4M$ ($M = Ni, Co$) представляют собой молекулярные комплексы, состоящие из плоской молекулы порфина металла MP , к которой в мезо-позициях к мостиковым атомам углерода C_b присоединены четыре фенильных группы C_6H_5 (рис. 1) [37]. В свою очередь порфин металла образован центральным комплексообразующим атомом металла M , который окружен четырьмя пиррольными кольцами NC_4 , соединенными между собой атомами C_α через мостиковые атомы углерода C_b . Плоские фенильные группы в молекуле MTPP, замещающие в MP атомы водорода у атомов C_b , ориентированы перпендикулярно относительно плоскости порфиринового макроцикла вследствие межэлектронного отталкивания между атомами водорода макроцикла и фенильных групп [38]. В конденсированном состоянии комплексы представляют собой молекулярные кристаллы, в которых молекулы сцеплены друг с другом за счет π - π взаимодействия делокализованных π -орбиталей порфиринового макроцикла, определяемого главным образом силами Ван-дер-Ваальса [39]. В кристаллах угол поворота фенильных групп отличается от 90° и точечная симметрия MTPP в зависимости от угла поворота характеризуется группами S_4 или D_{2d} [37–39]. Тем не менее, центральная часть комплекса, включающая атом металла и порфиновый макроцикл, сохраняет плоскую конфигурацию, соответствующую группе D_{4h} точечной симметрии.

Переходя к рассмотрению экспериментальных спектров поглощения изучаемых комплексов, заметим, что CoTPP и NiTPP имеют близкие параметры атомного строения, а их электронные конфигурации отличаются всего одним $3d$ -электроном, отсутствующим в конфигурации атома кобальта ($[Ar]3d^74s^2$) по сравнению с атомом никеля ($[Ar]3d^84s^2$). Последнее указывает на важность изучения спектра $M3d$ -электронных состояний в этих полиатомных системах. Наиболее эффективным

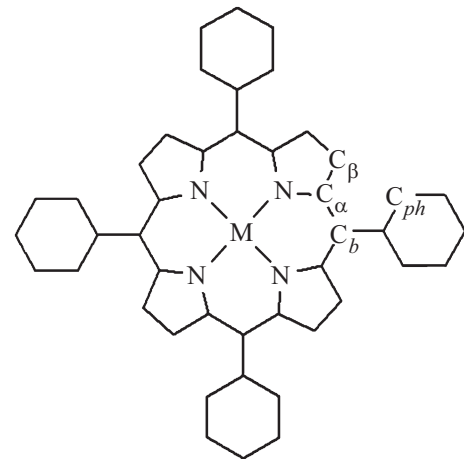


Рис. 1. Схематическое изображение комплекса тетрафенилпорфина металла MTPP ($M = Ni, Co$).

способом получения этой информации для свободных $3d$ -состояний является рентгеновская абсорбционная спектроскопия в области $2p$ -краев поглощения атомов $3d$ -металлов. Тонкая структура этих спектров формируется в основном дипольно-разрешенными переходами $2p_{3/2}$ - и $2p_{1/2}$ -электронов в незанятые состояния, образованные с участием $3d$ -состояний атомов металла, поскольку разрешенные переходы $2p$ -электронов в $4s$ -состояния примерно в 20 раз менее интенсивны по сравнению с $2p \rightarrow 3d$ -переходами [40].

Поэтому обсуждение полученных экспериментальных результатов начнем со сравнительного анализа $M2p$ -спектров поглощения комплексов NiTPP и CoTPP (рис. 2, левая панель). Обозначения абсорбционных полос ближней тонкой структуры в этих (и других) спектрах комплексов выполнены с учетом результатов их последующей идентификации. Оба спектра состоят из двух групп абсорбционных полос, отражающих дипольно-разрешенные переходы $M2p_{3/2}$ - и $2p_{1/2}$ -электронов в свободные электронные состояния, образованные с участием $3d$ -состояний атомов никеля (кобальта). Заметим, что $2p$ -спектры поглощения никеля в NiTPP практически совпадают со спектрами порфина NiP [29]. В дальнейшем мы будем рассматривать только низкоэнергетические $2p_{3/2}$ -компоненты, которые имеют более четкую и разрешенную тонкую структуру. В $2p_{1/2}$ -спектре последняя разрешена существенно хуже вследствие значительно большей естественной ширины $M2p_{1/2}$ -уровня, что обусловлено дополнительными Оже-процессами распада рентгеновского (дырочного) $2p_{1/2}$ -состояния атома металла ($2p_{1/2}^{-1} \rightarrow 2p_{3/2}^{-1}3d^{-1}$) [41].

При сравнении $M2p_{3/2}$ -спектров поглощения NiTPP и CoTPP хорошо видно, что их тонкая структура сильно отличается друг от друга. Спектр никеля характеризуется интенсивным низкоэнергетическим пиком A и малоинтенсивными полосами B – D при больших энергиях фотонов. В случае же $Co2p_{3/2}$ -спектра в низкоэнергети-

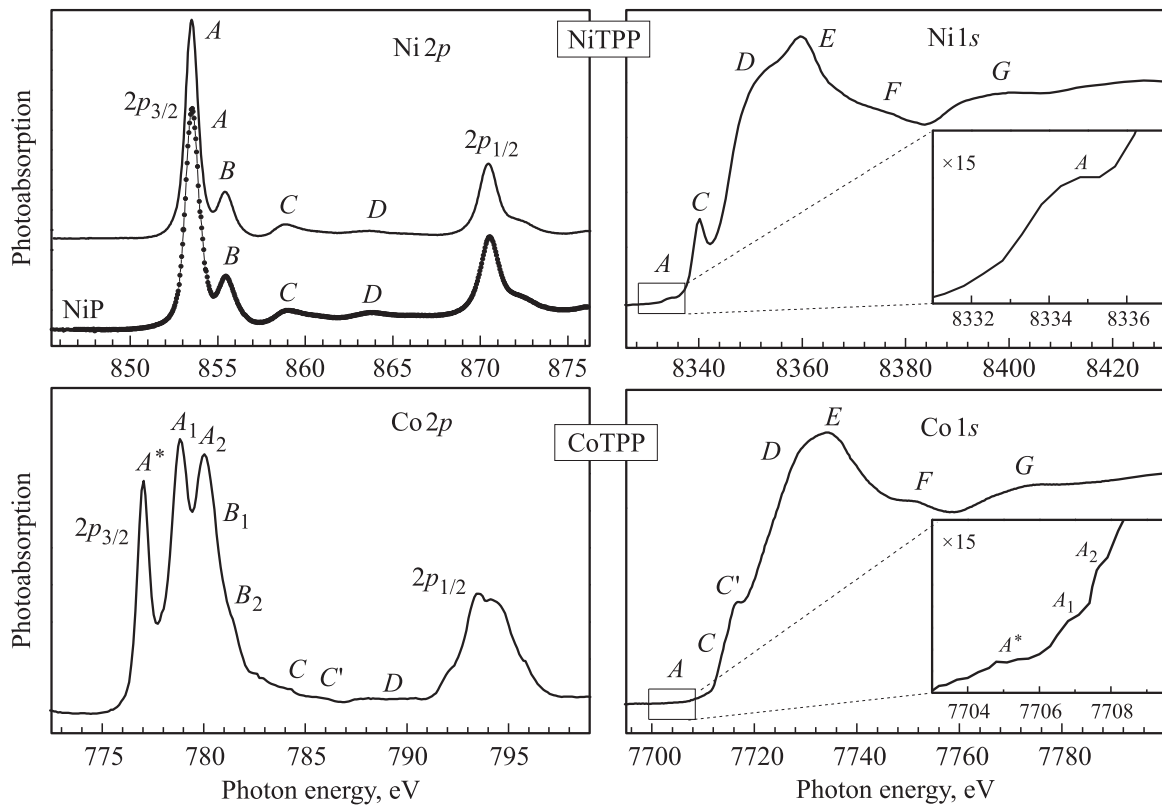


Рис. 2. М2р- и М1s-спектры поглощения тетрафенилпорфиринов никеля и кобальта NiTPP и CoTPP. Низкоэнергетическая область М1s-спектров в увеличенном масштабе изображена на вставках. Для сравнения приведен Ni2р-спектр порфирина NiP [29].

ческой области наблюдаются три интенсивных близко расположенных резонанса A^* , A_1 и A_2 . Далее, с высокоэнергетической стороны пика A_2 видны два плеча B_1 и B_2 , после которых следуют полосы поглощения $C-C'$ и D . Поскольку сравниваемые спектры доминируются переходами остовных $M2p_{3/2}$ -электронов в свободные электронные состояния с вкладами $M3d$ -состояний, то очевидно, что различия $2p_{3/2}$ -спектров никеля и кобальта, наблюдаемые в их низкоэнергетической области, обусловлены особенностями энергетического распределения в NiTPP и CoTPP свободных электронных состояний с $M3d$ -вкладами.

Это соображение согласуется с результатами рассмотрения для изучаемых комплексов 1s-спектров поглощения атомов никеля и кобальта (рис. 2, правая панель), тонкая структура которых главным образом формируется дипольно-разрешенными переходами М1s-электронов в свободные электронные состояния, имеющие вклады дискретных 4р- и континуумных ϵp -состояний атомов металла. Действительно, хорошо видно, что Ni1s- и Co1s-спектры комплексов демонстрируют подобное спектральное поведение, а небольшие различия между ними в основном сводятся к меньшей контрастности абсорбционных структур в Co1s-спектре, двойной полосе C (C и C') и различиям в структуре слабых квадрупольных $M1s \rightarrow 3d$ переходов в низкоэнергетической области спектров (вставки на рисунках). Инте-

ресно заметить, что переход от Ni1s- к Co1s-спектру сопровождается, как и в случае М2р-спектров, усложнением низкоэнергетической структуры и появлением трех абсорбционных полос A^* , A_1 и A_2 вместо одной A , обусловленных квадрупольными $1s \rightarrow 3d$ -переходами.

Сравним теперь 1s-спектры поглощения атомов лиганда (азота и углерода) в комплексах NiTPP и CoTPP (рис. 3). Предварительно заметим, что измеренные спектры по числу абсорбционных полос и их энергетическим положениям хорошо согласуются с N1s- и C1s-спектрами тетрафенилпорфиринов ZnTPP и CoTPP, полученными в работе [26]. На рисунке для сравнения приведены также соответствующие спектры порфирина NiP [29]. На левой панели хорошо видно, что тонкая структура N1s-спектров поглощения практически совпадает для комплексов никеля: при переходе от простейшего порфирина NiP к более сложному NiTPP основная полоса поглощения B сохраняет свою форму и энергетическое положение в спектре (398.73 eV), следующая полоса C^* выравнивает свою интенсивность относительно C , и для всех полос C^*-D наблюдаются незначительные (в пределах 0.15 eV) энергетические сдвиги. В случае CoTPP спектральные характеристики тонкой структуры N1s-спектра также изменяются достаточно слабо при сохранении общего спектрального хода поглощения. Так, резонанс B демонстрирует высокоэнергетический сдвиг ~ 0.25 eV, полоса C^* становится более интенсив-

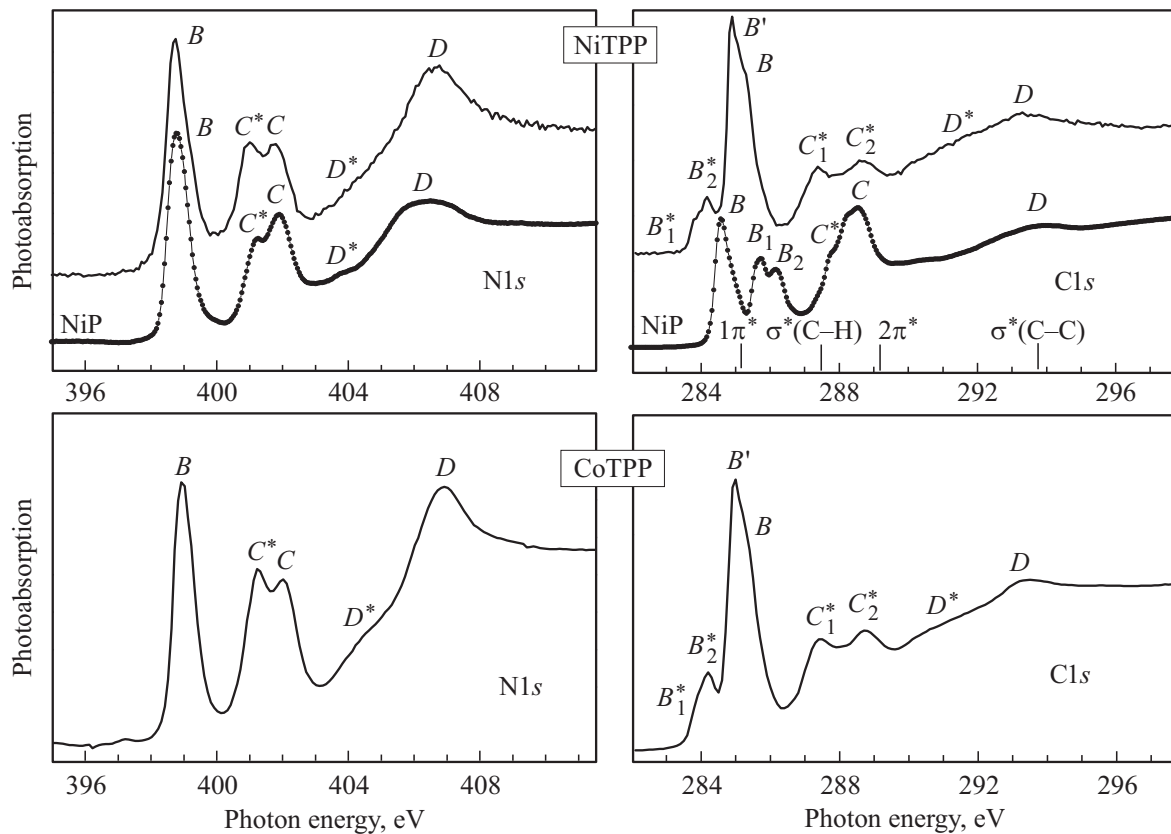


Рис. 3. N1s- и C1s-спектры поглощения тетрафенилпорфиринов никеля и кобальта NiTPP и CoTPP. Для сравнения приведены N1s- и C1s-спектры порфирина NiP [29]. Вертикальными отрезками показаны основные переходы в C1s-спектре поглощения молекулы бифенила [42].

ной нежели *C* и смещается на 0.3 eV в сторону больших энергий, для остальных полос поглощения *C–D* также характерны небольшие высокоэнергетические сдвиги.

При сравнении C1s-спектров поглощения (рис. 3, правая панель) видно, что тонкая структура спектра радикальным образом перестраивается при переходе от NiP к NiTPP. В результате в спектре последнего сохраняются, по всей видимости, лишь полосы *B* и *D* спектра NiP. Полосы *B*₁, *B*₂, *C*^{*} и *C* спектра NiP заплывают (или совсем исчезают), и появляется целый ряд новых абсорбционных полос *B*₁^{*}, *B*₂^{*}, *B*['], *C*₁^{*} и *C*₂^{*}. Наблюдаемые изменения в тонкой структуре C1s-спектра NiTPP, с одной стороны, отражают изменения в спектре свободных состояний порфина никеля, обусловленные его химическим связыванием с четырьмя фенильными группами C₆H₅, а с другой — появление в спектре C1s-возбуждений фенильных групп. Непосредственное сравнение спектра NiTPP с C1s-спектром молекулы бифенила (C₆H₅)₂ [42], основные полосы поглощения которой показаны вертикальными черточками на шкале энергий (рис. 3), указывает на связь абсорбционных резонансов *B*['], *C*₁^{*}, *C*₂^{*} и *D* со свободными 1π^{*}-, σ^{*}(C–H)-, 2π^{*}- и σ^{*}(C–C)-состояниями фенильной группы. Средние межатомные расстояния в пиррольном и фенильном (бензольном) циклах примерно одинаковы (~ 0.139 nm),

поэтому σ^{*}(C–C)-состояния в C1s-спектрах поглощения имеют близкие энергетические положения. Низкоэнергетическая полоса *B*₁^{*}–*B*₂^{*}, наблюдаемая только в C1s-спектре, связана, по всей видимости, с электронными переходами на несвязывающую МО порфинового лиганда с C2p-характером. Эта идентификация полосы *B*₁^{*}–*B*₂^{*} согласуется с результатами расчета C1s-спектра ZnTPP и CoTPP методом функционала плотности (DFT) [26].

Переходя к рассмотрению C1s-спектра поглощения CoTPP, замечаем, что тонкая структура этого спектра по спектральному поведению и энергетическим положениям абсорбционных полос совпадает со структурой спектра NiTPP.

Выполненное непосредственное сравнение всех рентгеновских спектров поглощения комплексов кобальта и никеля указывает на определяющую роль порфина металла в формировании тонкой структуры спектров поглощения атомов Ni, Co и N, тогда как структура C1s-спектров NiTPP и CoTPP определяется главным образом рентгеновскими возбуждениями атомов углерода фенильных групп, а возбуждения порфинового макроцикла наблюдаются явно лишь в низкоэнергетической части спектров. С этим предположением также вполне согласуется обнаруженное слабое влияние на

спектры атомов лиганда замены комплексобразующего атома металла.

С учетом этих наблюдений представляется логичным выполнить идентификацию полос поглощения в разных спектрах изучаемых комплексов в рамках квазимолекулярного подхода [35], согласно которому нижние электронные состояния полиатомной системы могут быть приближенно описаны свободными молекулярными орбиталями (МО) квазимолекулы, образуемой поглощающим атомом и атомами его ближайшего окружения. Результаты этой идентификации используем затем для характеристики нижних незанятых электронных состояний в CoTPP и NiTPP.

Химическое связывание центрального комплексобразующего атома металла с атомами азота порфиринового лиганда в NiP, NiTPP и CoTPP имеет донорно-акцепторный характер и осуществляется за счет смещения неподеленной $2p$ -электронной пары каждого из атомов азота на свободные $3d$ -состояния атома металла [38,43]. В результате образуются четыре sp^2d -гибридизированные σ -связи, обеспечивающие плоскую квадратную (D_{4h}) координацию атома металла атомами азота в исследованных комплексах. Как было показано ранее [29], атом металла и ближайшие к нему атомы азота и углерода C_α в порфирине NiP можно рассматривать как квазимолекулу $MN_4(C_\alpha)_8$, которая имеет точечную симметрию комплекса (D_{4h}) и определяет основные абсорбционные резонансы в спектрах поглощения NiP. Вследствие совпадения спектров атомов никеля и азота для NiP и NiTPP логично использовать эту квазимолекулу и для интерпретации спектров атомов металла и азота в комплексах MTPP. В рамках этого подхода абсорбционные полосы во всех спектрах атомов Ni, Co, N и C_α в NiTPP и CoTPP могут быть приближенно описаны с помощью переходов основных $1s$ - и $2p$ -электронов этих атомов на свободные МО квазимолекулы $MN_4(C_\alpha)_8$, которые образуются за счет ковалентного смешивания между валентными $M3d$, $4s$, $4p$ -, $N2p$ - и $C_\alpha 2p$ -атомными орбиталями (АО). Для полного описания структуры $C1s$ -спектров NiTPP и CoTPP необходимо учесть также рентгеновские $1s$ -возбуждения остальных атомов углерода — восьми пиррольных C_β , четырех мостиковых C_b и двадцати четырех фенильных C_{ph} . Последние будут давать доминирующий вклад в тонкую структуру $C1s$ -спектра поглощения изучаемых комплексов.

Обсудим сначала природу $2p$ -возбуждений атомов никеля и кобальта, которые отражают распределение незанятых $3d$ -электронных состояний в NiTPP и CoTPP (рис. 2, левая панель). В кристаллическом поле с симметрией плоского квадрата (D_{4h}), образуемого четырьмя атомами азота, пять изначально вырожденных $M3d$ -АО расщепляются на двукратно вырожденную $e_g(3d_{xz,yz})$ - и невырожденные $a_{1g}(3d_{z^2})$ -, $b_{2g}(3d_{xy})$ - и $b_{1g}(3d_{x^2-y^2})$ -компоненты [44]. Таким образом, двухвалентные атомы никеля Ni(II) и кобальта Co(II) в NiTPP и CoTPP имеют электронные конфигурации Ni^{2+} и Co^{2+}

ионов, $(e_g)^4(a_{1g})^2(b_{2g})^2(b_{1g})^0$ и $(e_g)^4(a_{1g})^2(b_{2g})^1(b_{1g})^0$ соответственно. Как следствие, атом никеля в NiTPP имеет полностью заполненные три АО и характеризуется суммарным спином, равным нулю ($S = 0$), в то время как в CoTPP имеется один неспаренный электрон на $3db_{2g}$ -орбитали, и комплекс является парамагнетиком ($S = 1/2$).

Эти $3d$ -АО никеля и кобальта, в свою очередь, смешиваются с $N2p$ -АО, формируя МО σ -типа — a_{1g} и b_{1g} — и π -типа — b_{2g} и e_g . Если учесть, что $M4p$ -АО также принимают участие в связывании, то это приводит к образованию σe_u -, πa_{2u} - и πe_u -МО. Стоит отметить также еще две МО π -типа, a_{2g} и b_{2u} , которые образуются из $N2p$ -АО и являются несвязывающими [43].

Таким образом, в комплексе NiTPP имеется только одна полностью свободная $3db_{1g}$ -МО, а в CoTPP кроме нее присутствует еще частично заполненная $3db_{2g}$ -МО. В результате в $2p_{3/2}$ -спектре поглощения никеля наблюдается всего один дипольно-разрешенный $2p_{3/2} \rightarrow 3db_{1g}$ переход, который отвечает за основной резонанс A в спектре. В рамках данного подхода в $Co2p_{3/2}$ -спектре ожидаются два абсорбционных резонанса A^* и A , которые связаны с переходами $2p_{3/2}$ -электронов в частично заполненное $3db_{2g}$ - и незаполненное $3db_{1g}$ -состояния иона кобальта. Однако в конечном состоянии второго перехода ($3db_{2g}^1 3db_{1g}^1$) между $3d$ -электронами в частично заполненных $3db_{2g}$ - и $3db_{1g}$ -МО возникает дополнительное (обменное) взаимодействие, которое расщепляет конечное состояние на два — синглетное ($S = 0$) и триплетное ($S = 1$), приводя к появлению в спектре двух резонансов A_1 и A_2 вместо одного A . Согласно правилу Хунда [43], наименьшей энергией обладает терм с наибольшим спином: обменное взаимодействие между электронами с параллельными спинами уменьшает энергию состояния. Таким образом, пик A_1 соответствует переходу в триплетное возбужденное состояние с суммарным спином, равным единице ($b_{2g}^1 \uparrow b_{1g}^1 \uparrow$, $S = 1$), а пик A_2 — переходу в синглетное возбужденное состояние ($b_{2g}^1 \uparrow b_{1g}^1 \downarrow$, $S = 0$). Следует подчеркнуть, что аналогичное усложнение тонкой структуры наблюдается и в $M1s$ -спектрах при переходе от NiTPP к CoTPP (рис. 2, вставки на правой панели) в низкоэнергетической области, которая отражает квадрупольные $M1s \rightarrow 3d$ переходы. В свете вышеизложенного понятно, что изменение структуры квадрупольных переходов в CoTPP есть результат обменного $3d-3d$ электронного взаимодействия в конечном состоянии абсорбционного $Co1s \rightarrow 3db_{1g}$ перехода.

Обменное $3d-3d$ -электронное взаимодействие приводит к расщеплению не только рентгеновских возбуждений, связанных с переходами $1s$ - и $2p_{3/2}$ -электронов кобальта на $3db_{1g}$ -МО, но и усложняет абсорбционный переход B . Видно (рис. 2, левая панель), что одиночный резонанс B в $2p_{3/2}$ -спектре NiTPP превращается в абсорбционные структуры (плечи) B_1 и B_2 с высокоэнергетической стороны резонанса A_2 в спектре

поглощения CoTPP. В спектре NiTPP полоса *B* отражает переходы $Ni2p_{3/2}$ -электронов на e_g -МО π -типа с вкладами $Ni3d_{xz,yz}$ - π -состояний и $2p\pi$ -состояний атомов порфиринового макроцикла. Это непосредственно следует из совпадения спектров никеля и азота для NiTPP и NiP и результатов анализа спектров последнего [29]. Учитывая $3d$ -характер незанятого e_g -состояния, естественно полагать, что $Co2p_{3/2} \rightarrow 3de_g$ переход в CoTPP также будет дублетным вследствие формирования триплетного ($b_{2g}^1 \uparrow e_g^1 \uparrow, S = 1$) B_1 и синглетного ($b_{2g}^1 \uparrow e_g^1 \downarrow, S = 0$) B_2 конечных состояний за счет обменного $3d-3d$ электронного взаимодействия. Квадрупольные $Co1s \rightarrow 3de_g$ переходы в $Co1s$ -спектре незаметны вследствие очень малой интенсивности.

Заметим также, что мультиплетный характер конечных состояний для рентгеновских абсорбционных переходов, обусловленный обменным $3d-3d$ электронным взаимодействием, наблюдался ранее в $2p_{3/2}$ -спектрах атомов металла в подобных фталоцианиновых комплексах CoPc и FePc, которые обладают парамагнитными свойствами [30]. Известно, что мультиплетность рентгеновских возбуждений может быть обусловлена также обменным $2p-2p$ электронным взаимодействием, как это имеет место в случае $O1s$ -спектра поглощения парамагнитной молекулы кислорода O_2 [45,46].

Дальнейшее обсуждение тонкой структуры измеренных спектров продолжим, рассматривая в рамках квази-молекулярного подхода одновременно все спектры для NiTPP (рис. 4) и CoTPP (рис. 5). Для этого спектры представлены на энергетических шкалах, которые совмещены друг с другом по положению уровня Ферми с использованием энергий связи для остовных электронов. При таком совмещении спектров их тонкую структуру можно рассматривать как результат дипольно-разрешенных переходов остовных электронов на общую систему незанятых электронных состояний, которые могут быть аппроксимированы свободными МО квази-молекулы, образуемой поглощающим атомом и атомами его ближайшего окружения [35].

$Ni2p_{3/2}$ -, $N1s$ - и $C1s$ -спектры NiTPP (рис. 4) представлены на своих энергетических шкалах, которые совмещены, используя разности энергий связи остовных уровней $\Delta E(Ni2p_{3/2}-N1s) = 456.5 \text{ eV}$ и $\Delta E(N1s-C1s) = 113.8 \text{ eV}$, измеренных методом фотоэлектронной спектроскопии. Заметим, что полученные величины всего в пределах $0.1-0.3 \text{ eV}$ отличаются от данных работ для NiTPP [11,48] и для NiP [29]. Во всех XPS измерениях для NiTPP фотоэлектронный $C1s$ -спектр представляет одиночную асимметричную с низкоэнергетической стороны линию, которая малоприспособна для разложения на компоненты, связанные с атомами углерода в разных химических состояниях — C_α , C_β , C_b и C_{ph} (рис. 1) — и имеющие энергии связи в пределах ширины ($\sim 1 \text{ eV}$) экспериментальной линии. Таким образом, понятно, что использование $C1s$ -спектра при рассмотрении спектров атомов никеля

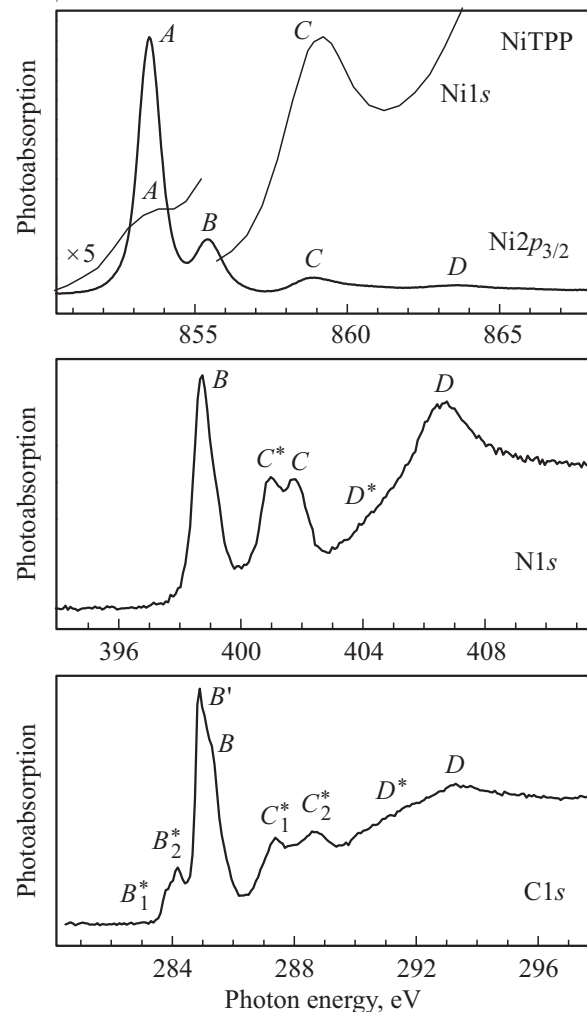


Рис. 4. Энергетически совмещенные $Ni2p_{3/2}$ -, $N1s$ -, $N1s$ - и $C1s$ -спектры поглощения тетрафенилпорфирина никеля NiTPP. Энергетические шкалы совмещены с учетом разницы между энергиями связи остовных уровней $\Delta E(Ni2p_{3/2}-N1s) = 456.5 \text{ eV}$ и $\Delta E(N1s-C1s) = 113.8 \text{ eV}$. $N1s$ -спектр приведен к шкале $Ni2p_{3/2}$ -спектра, используя энергию характеристической $K\alpha_1(1s \rightarrow 2p_{3/2})$ -перехода в металлическом никеле 7478.15 eV [47]).

и азота NiTPP малоэффективно, поскольку его энергетическое совмещение выполнено по положению линии, которое, по всей видимости, отражает энергетическое положение фенильных атомов углерода, доминирующих в молекулярном комплексе. Энергетическое совмещение $Ni1s$ -спектра поглощения с $Ni2p_{3/2}$ -спектром выполнено, используя энергию рентгеновской характеристической $K\alpha_1(1s \rightarrow 2p_{3/2})$ -линии для металлического никеля (7478.15 eV [47]), поскольку ее химсдвиг для подобных комплексов близок к нулю [49].

Рассмотрим все спектры NiTPP в рамках квази-молекулярного подхода, считая, что основные резонансы в них могут быть аппроксимированы свободными МО квази-молекулы $NiN_4(C_\alpha)_8$. Из рис. 4 отчетливо видно, что низкоэнергетическая полоса *A* в $Ni2p_{3/2}$ -спектре погло-

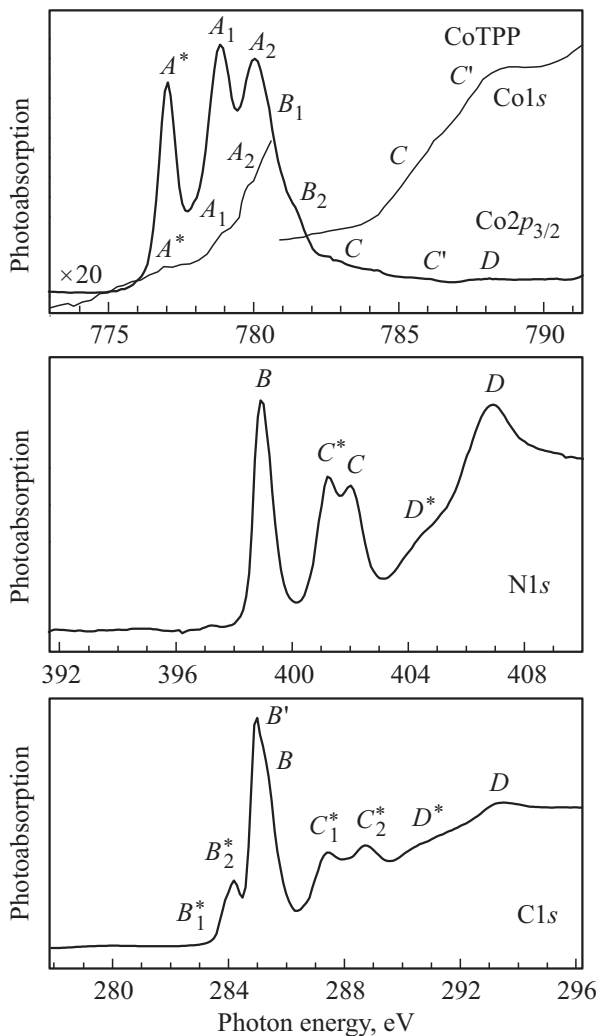


Рис. 5. Энергетически совмещенные $\text{Co}2p_{3/2}$ -, $\text{Co}1s$ -, $\text{N}1s$ - и $\text{C}1s$ -спектры поглощения тетрафенилпорфирина кобальта CoTPP. Энергетические шкалы совмещены с учетом разницы между энергиями связи остовных уровней $\Delta E(\text{Co}2p_{3/2}-\text{N}1s) = 381.3 \text{ eV}$ и $\Delta E(\text{N}1s-\text{C}1s) = 113.8 \text{ eV}$. $\text{Co}1s$ -спектр приведен к шкале $\text{Co}2p_{3/2}$ -спектра, используя энергию характеристической $K\alpha_1(1s \rightarrow 2p_{3/2})$ -перехода в металлическом кобальте (6930.32 eV [47]).

шения имеет аналог в форме малоинтенсивной полосы только в $\text{Ni}1s$ -спектре, тогда как в $\text{N}1s$ - и $\text{C}1s$ -спектрах соответствующие абсорбционные полосы отсутствуют. В работах [27,28], где исследовались $\text{Ni}2p_{3/2}$ -NEXAFS спектры поглощения ряда порфиринов никеля, также отмечался подобный результат, который объяснялся тем, что b_{1g} -МО является несвязывающей орбиталью, построенной в основном из атомных $\text{Ni}3d_{x^2-y^2}$ -состояний с очень малой примесью $\text{N}2p$ -состояний, в результате чего соответствующий переход $\text{N}1s \rightarrow 3db_{1g}$ не наблюдается в спектре поглощения азота. Однако согласно DFT-расчетам электронной структуры NiTPP и других порфиринов никеля [37,50], низшая свободная b_{1g} -МО (lowest unoccupied MO, LUMO) помимо вклада

$\text{Ni}3d_{x^2-y^2}$ -состояний содержит также существенный вклад ($\sim 30\%$) $2p$ -состояний атомов азота, и, следовательно, этот вклад должен проявляться в $\text{N}1s$ -спектре поглощения в виде достаточно интенсивного низкоэнергетического пика. Его отсутствие удается понять, если учесть донорно-акцепторный механизм формирования химической σ -связи между атомом никеля и атомами азота. Согласно этому механизму каждая неподеленная $2p$ -электронная пара четырех атомов азота смещается в область свободного $\text{Ni}3d_{x^2-y^2}$ -состояния и формирует двухэлектронную ковалентную связь между атомом никеля и атомом азота, которая заметно отличается от обычной двуцентровой ковалентной связи [38]. Таким образом, наряду со свободными $\text{Ni}3d$ -состояниями в образовании LUMO участвуют также занятые $2p$ -состояния атомов азота, которые представляют собой неподеленные электронные пары. В этом случае переходы $\text{N}1s$ -электронов в LUMO попросту невозможны, поскольку $\text{N}2p$ -состояния в ней заняты. Это объяснение не противоречит проявлению b_{1g} -МО в $\text{Ni}1s$ -спектре NiTPP в форме квадрупольного перехода малой интенсивности. Заметим, что аналогичные соображения были использованы нами ранее при рассмотрении NEXAFS-спектров простейшего порфирина никеля NiP [29].

Абсорбционный резонанс B , отчетливо наблюдаемый в $\text{Ni}2p_{3/2}$ - и $\text{N}1s$ -спектрах NiTPP, в точности соответствует полосе B в спектрах NiP (рис. 2 и 3). Как и в случае соответствующих спектров NiP [29], этот пик логично связать с переходами остовных электронов на e_g -МО π -симметрии, в образовании которой участвуют $\text{Ni}3d_{xz,yz}$ -, $\text{N}2p$ - и $\text{C}_\alpha 2p$ -АО атомов, входящих в состав квазимолекулы $\text{MN}_4(\text{C}_\alpha)_8$. Переходы $\text{C}_\alpha 1s$ -электронов на e_g -МО, по-видимому, ответственны за слабое плечо B в спектре поглощения углерода. Значительная интенсивность полосы в $\text{Ni}2p_{3/2}$ -спектре поглощения NiTPP означает, что в этом комплексе, как и в NiP, сохраняется заметная делокализация $3d$ -электронной плотности. В работах [27–29] подобная делокализация в порфиринах и фталоцианине никеля была связана с сильным π -связыванием между атомами никеля и лиганда. Это связывание осуществляется за счет ковалентного $\text{Ni}3d_{xz,yz}-\text{N},\text{C}2p$ смешивания и сопровождается зарядовым переносом $\text{Ni}3d$ -электронной плотности на атомы лиганда (эффект обратного донирования [44]).

Между резонансами A и B , однозначно идентифицируемыми в $\text{Ni}2p_{3/2}$ - и $\text{N}1s$ -спектрах NiTPP, располагаются абсорбционные структуры B_1^* , B_2^* и B' , которые наблюдаются только в $\text{C}1s$ -спектре NiTPP (рис. 4). Как следует из сравнения этого спектра с $\text{C}1s$ -спектром NiP и молекулы бифенила (рис. 3), эти структуры обусловлены рентгеновскими возбуждениями атомов углерода порфиринового лиганда (B_1^* , B_2^*) и фенильной группы (B'). Как было отмечено выше, плечо B с высокоэнергетической стороны полосы B' связано, по-видимому, с $1s$ -переходами в C_α -атомах в порфириновом лиганде. Таким образом, низкоэнергетические полосы B_1^* и B_2^* в $\text{C}1s$ -спектре поглощения порфиринового лиганда

в NiTPP (рис. 3) отражают изменения в химическом состоянии атомов углерода порфинового макроцикла и структуре его МО в результате присоединения к NiP четырех фенильных групп. Это приводит к появлению в NiTPP свободных электронных состояний в энергетическом интервале между $\sigma b_{1g}(A)$ - и $\pi e_g(B)$ -состояниями, образуемыми центральной областью (NiP) в NiTPP.

Далее, возбужденное состояние, ответственное за абсорбционную полосу C^* , явно наблюдается, по-видимому, только в $N1s$ -спектре и отсутствует в спектрах никеля и углерода. Это позволяет предполагать, что эта полоса связана с переходами $N1s$ -электронов на несвязывающую свободную МО π -типа (b_{2u} или a_{2g}) порфинового макроцикла. В работах [22,24] полоса C^* из-за недостаточного разрешения наблюдалась в $N1s$ -спектрах ZnTPP и CoTPP вместе с полосой C в виде одной полосы, которая на основании CNDO/S2-расчетов была связана с электронными переходами на две близко расположенные πb_{2u} - и πe_g -МО, локализованные на пиррольных кольцах порфинового макроцикла. Отсутствие этой абсорбционной полосы в $C1s$ -спектре обусловлено, по-видимому, ее слабостью на фоне доминирующих абсорбционных структур фенильных групп.

Полосы поглощения C_1^* и C_2^* в $C1s$ -спектре NiTPP, как было ранее показано (рис. 3), связаны с возбуждением $1s$ -электронов атомов углерода фенильных групп в свободные электронные $\sigma^*(C-N)$ - и $2\pi^*$ -состояния последних.

Наконец, рассмотрим происхождение полосы C , которая отчетливо наблюдается в $Ni1s$ -, $Ni2p_{3/2}$ - и $N1s$ -спектрах поглощения (рис. 4). В $1s$ -спектрах поглощения $3d$ -атомов в плоских комплексах подобная полоса обычно связывается с переходами остоновых электронов на a_{2u} -МО π -типа с вкладом $4p_z$ -состояний атома металла [51], которая в нашем случае образована $4p_z$ -АО атома металла и $2p$ -состояниями атомов N и C. Такое строение этой МО объясняет ее проявление в $1s$ -спектрах поглощения атомов никеля и азота, поскольку на нее разрешены дипольные переходы $Ni1s$ - и $N1s$ -электронов. В $C1s$ -спектре подобные переходы не видны вследствие доминирования $C1s$ -возбуждений фенильных групп. Однако такая идентификация полосы C не объясняет ее заметную интенсивность в $Ni2p_{3/2}$ -спектре поглощения: переходы $Ni2p_{3/2} \rightarrow 4p_z$ дипольно запрещены. Поэтому логично считать, что в спектре свободных электронных состояний NiTPP вблизи a_{2u} -МО располагается МО, переходы на которую дипольно разрешены для $Ni2p_{3/2}$ -электронов. Вполне вероятно, что таковой является разрыхляющая a_{1g} -МО σ -типа, которая образована из $Ni4s$ -, $3d_{z^2}$ - и $N2p$ -состояний и поэтому дипольно доступна для абсорбционных переходов $1s$ -электронов атомов никеля и азота. Заметим, что мы не можем полностью исключить, что переходы $N1s$ - и $Ni2p_{3/2}$ -электронов ответственны также за появление плеча D^* в соответствующих спектрах.

Рассмотрим теперь спектры CoTPP (рис. 5). $Co2p_{3/2}$ -, $N1s$ - и $C1s$ -спектры CoTPP представлены на сво-

их энергетических шкалах, которые совмещены, используя разности энергий связи остоновых уровней $\Delta E(Co2p_{3/2} - N1s) = 381.3 \text{ eV}$ и $\Delta E(N1s - C1s) = 113.8 \text{ eV}$, измеренных методом фотоэлектронной спектроскопии. Заметим, что полученные величины всего в пределах точности эксперимента (0.1–0.3 eV) совпадают с данными работ для CoTPP [11,48]. Как и в случае NiTPP, использование $C1s$ -спектра CoTPP при рассмотрении всего набора спектров ограничено, поскольку его структура отражает главным образом рентгеновские возбуждения фенильных атомов углерода, доминирующих в молекулярном комплексе. Энергетическое совмещение $Co1s$ -спектра поглощения с $Co2p_{3/2}$ -спектром выполнено, используя энергию рентгеновской характеристической $K\alpha_1(1s \rightarrow 2p_{3/2})$ -линии для металлического кобальта (6930.32 eV [47]).

При сравнении энергетически совмещенных $Co2p_{3/2}$ -, $Co1s$ - и $N1s$ -спектров поглощения CoTPP (рис. 5) видно, что низшее свободное состояние комплекса задает полосу поглощения A^* . Выше было показано, что она связана с переходами $2p_{3/2}$ - и $1s$ -электронов атома кобальта на частично заполненную $3db_{2g}$ -МО π -типа. Затем следует свободная слабо разрыхляющая $3db_{1g}$ -МО σ -типа, электронные переходы на которую отображаются в спектрах кобальта в виде триплетного и синглетного компонентов (A_1 и A_2) вследствие обменного $3d-3d$ взаимодействия электронов на частично заполненных $3db_{2g}$ - и $3db_{1g}$ -МО. Несмотря на гибридный ($Co3d_{x^2-y^2} + N2p$)-характер b_{1g} -МО в $N1s$ -спектре не наблюдаются абсорбционные полосы, соответствующие полосам A_1 и A_2 . Как и в случае NiTPP и NiP, этот факт является следствием невозможности $N1s \rightarrow b_{1g}$ -МО переходов, поскольку вклад в эту МО дают неподеленные пары $N2p$ -электронов [29].

Следующее свободное состояние наблюдается как одиночная полоса B в $N1s$ -спектре и двойная B_1 и B_2 в $2p_{3/2}$ -спектре кобальта. Представляется логичным приписать эти полосы, как и в случае спектров NiTPP и NiP, переходам остоновых электронов атомов азота и кобальта на e_g -МО π -типа с гибридным ($Co3d_{xz,yz} + N2p$)-характером, рассматривая дублетную структуру перехода как результат обменного $3d-3d$ электронного взаимодействия в конечном состоянии. Необходимо заметить, что взаимное энергетическое расстояние между полосами $A_1(A_2)$ и $B_1(B_2)$ в $2p_{3/2}$ -спектре кобальта CoTPP ($\sim 1.4 \text{ eV}$) заметно меньше расстояния между соответствующими полосами A и B в $2p_{3/2}$ -спектре никеля NiTPP (1.9 eV). Это значительное уменьшение, очевидно, отражает изменения в спектре свободных электронных состояний комплексов MTPP, происходящие при замене атома никеля атомом кобальта.

В пользу заметной перестройки спектра свободных электронных состояний в CoTPP по сравнению с NiTPP говорит также тот факт, что низкоэнергетическая полоса $B_1^*-B_2^*$, располагающаяся в $C1s$ -спектре NiTPP между полосами A и B в $N1s$ -спектре (рис. 4), заметно сдвинута

в спектре CoTPP (рис. 5) в сторону полосы $A_1(A_2)$. В результате свободное состояние комплекса CoTPP, ответственное за эту полосу, энергетически оказывается ниже $3db_{1g}$ -МО, с электронными переходами на которую связаны абсорбционные полосы A_1 и A_2 в $2p_{3/2}$ -спектре поглощения кобальта.

Заканчивая рассмотрение спектров поглощения CoTPP, заметим, что четкая полоса C , имеющая близкие энергетические положения в совмещенных спектрах никеля и азота NiTPP (рис. 4), в спектрах кобальта CoTPP состоит из двух слабо выраженных структур C и C' . При сравнении спектров кобальта с $N1s$ -спектром можно отметить определенную корреляцию энергетического положения структуры $C-C'$ в спектрах кобальта со структурами C и D^* в спектре азота. Это позволяет предполагать, что она, как и в случае NiTPP, связана с электронными переходами на МО, имеющими значительные вклады $Co4p$ -, $Co4s$ - и $N2p$ -состояний.

4. Заключение

Методами рентгеновской абсорбционной спектроскопии изучены энергетические распределения и свойства нижних свободных электронных состояний в комплексах тетрафенилпорфиринов кобальта CoTPP и никеля NiTPP.

Анализ экспериментальных NEXAFS спектров, измененных в области $2p$ - и $1s$ -порогов ионизации комплексообразующих атомов металлов, а также $1s$ -порогов атомов лиганда (азота и углерода), выполнен на основе сравнения соответствующих спектров между собой и со спектрами простейшего порфирина никеля NiP. Установлено, что при общем подобии структуры спектров азота и углерода для CoTPP и NiTPP тонкая структура $2p$ - и $1s$ -спектров поглощения атомов кобальта и никеля отличается радикальным образом друг от друга. Наблюдаемые отличия спектров кобальта и никеля связываются с особенностями энергетического распределения свободных электронных состояний с $3d$ -характером. Наличие в CoTPP частично заполненной валентной $3db_{2g}$ -МО обуславливает появление в спектрах кобальта низкоэнергетической полосы, отсутствующей в спектрах никеля NiTPP. Первые дипольно разрешенные переходы $2p_{3/2}$ -электронов никеля в NiTPP на b_{1g} - и e_g -МО в соответствующем спектре CoTPP обнаруживают дублетную структуру вследствие парамагнетизма последнего, поскольку в конечных состояниях этих переходов, $(3db_{2g}^1 3db_{1g}^1)$ и $(3db_{2g}^1 3de_g^1)$, между $3d$ -электронами в частично заполненных $3db_{2g}$ - и $3db_{1g}$ - или $3de_g$ -МО возникает дополнительное (обменное) взаимодействие, которое расщепляет конечные состояния на два — синглетное ($S = 0$) и триплетное ($S = 1$), приводя к появлению в спектрах поглощения CoTPP для каждого из этих переходов двух абсорбционных резонансов вместо одного в спектрах NiTPP. Аналогичный эффект наблюдается и для квадрупольного

перехода $1s \rightarrow 3db_{1g}$ -МО в $1s$ -спектрах атомов металла при переходе от NiTPP к CoTPP.

Тонкая структура всех спектров поглощения NiTPP и CoTPP, энергетически совмещенных с учетом разности энергий связи остовных электронов атомов металла и лиганда, рассмотрена в рамках квазимолекулярного $MN_4(C_\alpha)_8$ подхода. Установлено, что спектр свободных состояний CoTPP отличается от спектра NiTPP за счет наличия нижней частично заполненной $3db_{2g}$ -МО и меньшего энергетического расстояния между $3db_{1g}$ -МО и e_g -МО. Отсутствие в $N1s$ -спектрах обоих комплексов переходов на $3db_{1g}$ -МО, имеющую гибридизированный $Ni(Co)3d-N2p$ характер, связывается с донорно-акцепторным характером химической связи между атомами металла и азота. В этом случае в образовании химической связи участвуют неподеленные пары $2p$ -электронов пары атомов азота, что приводит к невозможности переходов $N1s$ -электронов на $3db_{1g}$ -МО, поскольку $N2p$ -состояния в ней заняты. Спектр свободных электронных состояний CoTPP отличается от спектра NiTPP также другим положением несвязывающих МО с $C2p$ -характером порфиринового лиганда: в CoTPP эти МО энергетически находятся ниже $3db_{1g}$ -МО, тогда как в NiTPP они располагаются выше $3db_{1g}$ -МО.

Авторы выражают благодарность М.М. Бржезинской (БЭССИ), Е.М. Загребинной и А.В. Захаровой (СПбГУ) за помощь при проведении измерений.

Список литературы

- [1] The Porphyrin Handbook / Ed. K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard. V. 1–10. Academic, San Diego, CA (2000).
- [2] J.P. Collman, R. Boulatov, C.J. Sunderland, L. Fu. Chem. Rev. **104**, 561 (2004).
- [3] H.L. Anderson. Chem. Commun. 2323 (1999).
- [4] O. Senge, M. Fazekas, E.G.A. Notaras, W.J. Blau, M. Zawadzka, O.B. Locos, E.M. Ni Mhuircheartaigh. Adv. Mater. **19**, 2737 (2007).
- [5] P. Bhyrappa, J.K. Young, J.S. Moore, K.S. Suslick. J. Am. Chem. Soc. **118**, 5708 (1996).
- [6] M. Ethirajan, Y. Chen, P. Joshi, R.K. Pandey. Chem. Soc. Rev. **40**, 340 (2011).
- [7] D. Filippini, A. Alimelli, C. Di Natale, R. Paolesse, A. D'Amico, I. Lundström. Angew. Chem. Int. Ed. **45**, 3800 (2006).
- [8] A. Yella, H.-S. Lee, H.N. Tsao, C. Yi, A.K. Chandiran, Md.K. Nazeeruddin, E.W.-G. Diau, C.-Y. Yeh, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel. Science **334**, 629 (2011).
- [9] Z. Liu, A.A. Yasseri, J.S. Lindsey, D.F. Bocian. Science **302**, 1543 (2003).
- [10] W. Auwärter, K. Seufert, F. Klappenberger, J. Reichert, A. Weber-Bargioni, A. Verdini, D. Cvetko, M. Dell'Angela, L. Floreano, A. Cossaro, G. Bavdek, A. Morgante, A.P. Seitsonen, J.V. Barth. Phys. Rev. B **81**, 245403 (2010).
- [11] L. Scudero, D.E. Barlow, K.W. Hipps. J. Phys. Chem. B **104**, 11899 (2000).
- [12] L. Scudero, K.W. Hipps, D.E. Barlow. J. Phys. Chem. B **107**, 2903 (2003).

- [13] L.G. Teugels, L.G. Avila-Bront, S.J. Sibener. *J. Phys. Chem. C* **115**, 2826 (2011).
- [14] S. Fatayer, R.G.A. Veiga, M.J. Prieto, E. Perim, R. Landers, R.H. Miwa, A. de Siervo. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 18344 (2015).
- [15] T. Lukasczyk, K. Flechtner, L.R. Merte, N. Jux, F. Maier, J.M. Gottfried, H.-P. Steinrück. *J. Phys. Chem. C* **111**, 3090 (2011).
- [16] A. Weber-Bargioni, W. Auwärter, F. Klappenberger, J. Reichert, S. Lefrancois, T. Strunskus, C. Wölf, A. Schiffrin, Y. Pennec, J.V. Barth. *Chem. Phys. Chem.* **9**, 89 (2008).
- [17] Y. Bai, M. Sekita, M. Schmid, T. Bischof, H.-P. Steinrück, J.M. Gottfried. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 4336 (2010).
- [18] J.M. Gottfried, K. Flechtner, A. Kretschmann, T. Lukasczyk, H.-P. Steinrück. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 5644 (2006).
- [19] M. Chen, X. Feng, L. Zhang, H. Ju, Q. Xu, J. Zhu, J.M. Gottfried, K. Ibrahim, H. Qian, J. Wang. *J. Phys. Chem. C* **114**, 9908 (2010).
- [20] K. Diller, F. Klappenberger, M. Marschall, K. Hermann, A. Nefedov, Ch. Wöll, J.V. Barth. *J. Chem. Phys.* **136**, 014705 (2012).
- [21] J. Stöhr. *NEXAFS Spectroscopy*. Springer Ser. Surf. Sci. Springer-Verlag, Berlin. (1992). V. 25. 403 p.
- [22] S. Narioka, H. Ishii, Y. Ouchi, T. Yokayama, T. Ohta, K. Seki. *J. Phys. Chem.* **99**, 1332 (1995).
- [23] L.X. Chen, W.J.H. Jäger, G. Jennings, D.J. Gosztola, A. Munkholm, J.P. Hessler. *Science* **292**, 262 (2001).
- [24] T. Okajima, Y. Yamamoto, Y. Ouchi, K. Seki. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **114–116**, 849 (2001).
- [25] M.P. de Jong, R. Friedlein, S.L. Sorensen, G. Öhrwall, W. Osikowicz, C. Tengsted, S.K.M. Jönsson, M. Fahlman, W.R. Salaneck. *Phys. Rev. B* **72**, 035448 (2005).
- [26] N. Schmidt, R. Fink, W. Hieringer. *J. Chem. Phys.* **133**, 054703 (2010).
- [27] S.A. Krasnikov, A.B. Preobrajenski, N.N. Sergeeva, M.M. Brzhezinskaya, M.A. Nesterov, A.A. Cafolla, M.O. Senge, A.S. Vinogradov. *Chem. Phys.* **332**, 318 (2007).
- [28] S.A. Krasnikov, N.N. Sergeeva, M.M. Brzhezinskaya, A.B. Preobrajenski, Y.N. Sergeeva, N.A. Vinogradov, A.A. Cafolla, M.O. Senge, A.S. Vinogradov. *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 235207 (2008).
- [29] Г.И. Свирский, Н.Н. Сергеева, С.А. Красников, Н.А. Виноградов, Ю.Н. Сергеева, А.А. Cafolla, А.Б. Преображенский, А.С. Виноградов. *ФТТ* **59**, 2, 357 (2017).
- [30] К.А. Симонов, А.С. Виноградов, М.М. Brzhezinskaya, А.В. Преображенский, А.В. Generalov, А.Ю. Ключин. *Appl. Surf. Sci.* **267**, 132 (2013).
- [31] S.I. Fedoseenko, I.E. Iossifov, S.A. Gorovikov, J.-S. Schmid, R. Follath, S.L. Molodtsov, V.K. Adamchuk, G. Kaindl. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **470**, 84 (2001).
- [32] <http://www.sigmaaldrich.com>
- [33] А.П. Лукирский, И.А. Брыгов. *ФТТ* **6**, 43 (1964).
- [34] W. Gudat, C. Kunz. *Phys. Rev. Lett.* **29**, 169 (1972).
- [35] A.S. Vinogradov, S.I. Fedoseenko, S.A. Krasnikov, A.B. Preobrajenski, V.N. Sivkov, D.V. Vyalikh, S.L. Molodtsov, V.K. Adamchuk, C. Laubschat, G. Kaindl. *Phys. Rev. B* **71**, 045127 (2005).
- [36] A.A. Chernyshov, A.A. Veligzhanin, Y.V. Zubavichus. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **603**, 95 (2009).
- [37] M.-S. Liao, S. Scheiner. *J. Chem. Phys.* **117**, 205 (2002).
- [38] C. Berrios, G.I. Cárdenas-Jirón, J.F. Marco, C. Gutiérrez, M.S. Ureta-Zañartu. *J. Phys. Chem. A* **111**, 2706 (2007).
- [39] W.R. Scheidt, Y.J. Lee. *Struct. Bonding* **64**, 1 (1987).
- [40] H. Ebert, J. Stöhr, S.S.P. Parkin, M. Samant, A. Nilsson. *Phys. Rev. B* **53**, 16067 (1996).
- [41] J.G. Chen. *Surf. Sci. Rep.* **30**, 1(1997).
- [42] J. Wang, G. Cooper, D. Tulumello, A.P. Hitchcock. *J. Phys. Chem. A* **109**, 10886 (2005).
- [43] G.L. Miessler, P.J. Fischer, D.A. Tarr. *Inorganic chemistry*. Fifth edition. Upper Saddle River, New Jersey, Pearson (2014).
- [44] И.Б. Берсукер. *Электронное строение и свойства координационных соединений. Введение в теорию*. 3-е изд., перераб. Химия, Л. (1986). 288 с.
- [45] А.С. Виноградов, Т.М. Зимкина, В.Н. Акимов, Б. Шларбаум. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **38**, 3, 508 (1974).
- [46] G.R. Wight, C.E. Brion. *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* **4**, 313 (1974).
- [47] J.A. Bearden. *Rev. Mod. Phys.* **39**, 78 (1967).
- [48] D.H. Karweik, N. Winograd. *Inorg. Chem.* **15**, 10, 2336 (1976).
- [49] T. Konishi, J. Kawai, M. Fujiwara, T. Kurisaki, H. Wakita, Y. Gohshi. *X-Ray Spectrometry* **28**, 470 (1999).
- [50] A. Rosa, G. Ricciardi, E.J. Baerends, S.J.A. van Gisbergen. *J. Phys. Chem. A* **105**, 3311 (2001).
- [51] T.A. Smith, J.E. Penner-Hahn, M.A. Berding, S. Doniach, K.O. Hodgson. *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 5945 (1985).