

УДК 544.723:544.435

С.В. Бондарчук, Б.Ф. Минаев

СИНГЛЕТ-ТРИПЛЕТНОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ ЭТИЛЕНА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ПОВЕРХНОСТЬЮ Cu(100) И МАЛЫМИ КЛАСТЕРАМИ МЕДИ

Черкасский национальный университет имени Богдана Хмельницкого
бульв. Шевченко, 81, Черкассы, 18031, Украина, E-mail: bondchem@cdu.edu.ua

На основе теории функционала плотности исследованы комплексы молекулы этилена с атомом меди, кластером Cu_2 и поверхностью $Cu(100)$. Показано, что этилен проявляет три основных типа связывания: моно- π , моно- σ и ди- σ . С поверхностью меди этилен образует моно- π -связанный комплекс. При этом высота над поверхностью (h_{ads}) и энергия (E_{ads}) адсорбции составляют 2.23 \AA и 0.47 эВ соответственно. С атомом меди в основном состоянии образуется комплекс симметрии $^2A'$, соответствующий синглетному этилену. Для оптимизации геометрии комплекса триплетного этилена разработана расчетная процедура, включающая смешивание граничных орбиталей. Полученный устойчивый комплекс 2B_2 лежит на 0.47 эВ выше комплекса $^2A'$. Данная энергия приписана синглет-триплетному возбуждению этилена при взаимодействии с медью, а сам комплекс 2B_2 может быть получен в условиях термической активации.

Ключевые слова: триплетные π -нуклеофилы, комплексы медь-этилен, модель Дьюара-Чата-Дункансона, DFT, QTAIM

ВВЕДЕНИЕ

Химические реакции обычно принято разделять на два наиболее общих типа – термические («темновые») и фотохимические. Фотохимические реакции рассматриваются как протекающие через возбужденные электронные состояния, в то время как протекание термических процессов предполагает вовлечение только основных состояний. Даже высоколежащие колебательные уровни основного состояния типичных π -нуклеофилов (алкенов, алкинов и алкадиенов) лежат гораздо ниже, чем первый колебательный уровень первого возбужденного (триплетного) состояния [1, 2]. На самом деле, в соответствии с распределением Больцмана, заметное заселение первого триплетного состояния при 298 K возможно лишь в том случае, когда синглет-триплетное расщепление составляет менее 1 эВ [1, 2]. Это означает, что возбужденные состояния, лежащие ниже 1 эВ , могут быть вовлечены в «темновые» реакции, протекающие при комнатной температуре [3].

Недавние расчеты в приближении V3LYP/6-31+G(d,p) для ряда π -нуклеофилов показали, что энергия синглет-триплетного

расщепления (Δ_{T-S}) составляет около 2 эВ для алкадиенов, 3 эВ для алкенов и 4 эВ для алкинов [4, 5]. В то же время, значения Δ_{T-S} для арильных катионов редко превышают 1 эВ и в ряде случаев имеют негативное значение, что подтверждается нашими недавними V3LYP/6-311++G(2d,2p) расчетами 25 различных моно-, ди- и тризамещенных, а также *орто*-, *мета*- и *пара*-производных фенильного катиона [6]. Таким образом, химические реакции с участием этих высокорекреационноспособных интермедиатов трудно отнести к определенному типу, по крайней мере, на основании вышеупомянутого критерия. Данная классификация применима лишь в тех случаях, когда основное синглетное и первое возбужденное триплетное состояния хорошо разделены энергетически.

Ранее мы предположили, что реакции радикального или электрофильного присоединения к связи $C=C$ или $C\equiv C$ могут косвенно включать триплетные состояния соответствующих π -нуклеофилов [4]. Это предположение было сделано на качественном уровне и основывалось на возможности образования триплетных состояний за счет обменного взаимодействия с парамагнитными частицами

[7, 8] – арильными радикалами, катионами или катализатором (ионами Cu^{2+} , Fe^{2+} и т.п.). Такие катализаторы используются, например, в меервейновском присоединении к двойной связи и подобных процессах [9, 10]. Позже было отмечено, что триплетные состояния π -нуклеофилов не вовлечены напрямую в реакцию как элементарный акт механизма, а используются в виртуальном виде, как удобная схема для понимания спиновой перестройки в реакции [5]. Указанные результаты выявили многоконфигурационную природу переходного состояния реакции электрофил-нуклеофильного присоединения со значительным вкладом конфигурации так называемого «двухтриплетного» синглетного состояния [5]. Данная конфигурация соответствует виртуальному взаимодействию двух триплетных реагентов (электрофила и нуклеофила) и полезна для учета деформации волновой функции открытой оболочки [11, 12]. Такое формальное приближение оказалось удобным инструментом для расчетов барьера активации [5].

Несмотря на то, что большое число литературных данных посвящено взаимодействию этилена с поверхностями переходных металлов и других веществ [13–23], удивляет почти полное отсутствие работ, посвященных формированию триплетных состояний π -нуклеофилов (кроме одной работы для этилена [11] и одной – для ацетилен [23]). Заметим, что при учете обменного смешивания между синглетным и триплетным состояниями, которое индуцировано внешним спином, необходимость учета триплетов является достаточно очевидным выводом. Данный общий механизм был впервые предложен Хойтинком и далее развит в работах [8, 22] для парамагнитных частичек (дублетов, триплетов и т.п.). В случае атома или иона переходного металла как внешней парамагнитной частицы вышеупомянутый обменный механизм может быть представлен в рамках известной модели Дьюара-Чата-Дункансона (ДЧД) для «прямого σ -донирования и обратного π^* -донирования» электрона [13, 15, 17, 19, 24, 25]. Такое обменное смешивание должно уменьшить энергию синглет-триплетного расщепления Δ_{T-S} молекулы этилена. Согласно результатам недавних высокоточных расчетов методом CCSD, значение Δ_{T-S} для этилена составляет 65.8 ккал/моль [26–28]. Это хорошо соответствует нашим B3LYP/6-31+G(d, p)

результатам (60.1 ккал/моль), что даже ближе к экспериментальному значению (58 ± 3 ккал/моль) [27]. В то же время, при взаимодействии с частицами меди, значение Δ_{T-S} должно опуститься ниже 1 эВ, что, таким образом, делает первое триплетное состояние этилена доступным для термического заселения. Это означает, что переходный металл может действовать как катализатор, открывающий дополнительный (триплетный) реакционный канал, тем самым понижая энергию активации [4, 5].

Для проверки данного предположения необходимо рассчитать комплекс $\text{C}_2\text{H}_4/\text{Cu}$, в котором результирующая спиновая плотность соответствует упрощенным комбинациям *a* или *b* и *c* на рис. 1. Первые две из них (рис. 1 *a*, *b*) соответствуют дублетным комплексам (π - и σ -типа) в основном состоянии, в то время как третья комбинация (рис. 1 *c*) должна рассматриваться как возбужденный комплекс, при образовании которого электрон с $\pi(b_{3u})$ молекулярной орбитали (МО) этилена переходит на $\pi^*(b_{2g})$ -МО, формируя триплетное состояние в этилене. Чтобы образовать устойчивый комплекс σ -типа, в котором этилен имеет синглетную комбинацию спинов, атом меди должен спин-поляризовать $\pi(b_{3u})$ -МО и связаться с одним из возникших спинов. Таким образом, поляризованная ненулевая спиновая плотность ожидается на атоме углерода, который не связан с медью (рис. 1 *b*). В триплетном комплексе обе комбинации спинов между атомами меди и углерода являются спин-поляризованными. Поэтому в данном случае ожидается формирование двух Cu–C связей ковалентного типа, а остаточный спин должен быть сосредоточен в основном на атомах углерода (рис. 1 *c*).

Расчеты подобных комплексов сталкиваются с известной проблемой *изоэлектронных систем* [29]. Например, такие комплексы, как $\text{C}_2\text{H}_4/\text{Cu}^0$, $\text{C}_2\text{H}_4^+/\text{Cu}^+$, $\text{C}_2\text{H}_4^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ являются неразличимыми в рамках одностерминантной теории функционала плотности (DFT). Поэтому следует анализировать заряды на атомах меди и углерода. В данной работе мы использовали три модели, что соответствуют взаимодействию этилена с объемной медью Cu(100), кластером меди Cu_2 и одним атомом. Мы обозначили их как $\text{C}_2\text{H}_4/\text{Cu}(100)$, $\text{C}_2\text{H}_4/\text{Cu}_2$ и $\text{C}_2\text{H}_4/\text{Cu}$ соответственно. Данное приближение, предусматривающее три разных модели

взаимодействия, было использовано для проверки одноатомной модели как применимой для описания реального взаимодействия молекулы этилена с тонким порошком меди (катализатором).

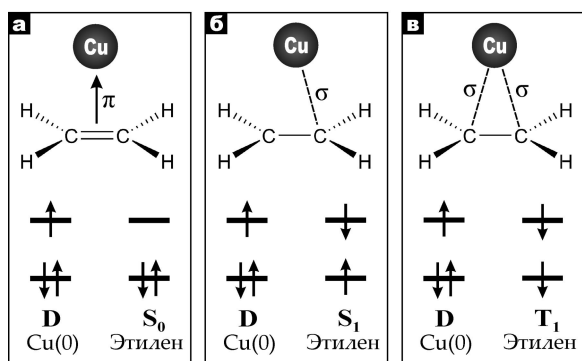


Рис. 1. Три типа взаимодействия этилена с атомом меди: а) моно- π , б) моно- σ , в) ди- σ (вверху); соответствующие им упрощенные модели спиновых комбинаций (внизу)

ДЕТАЛИ РАСЧЕТОВ

Расчеты DFT с периодическими граничными условиями. Моделирование взаимодействия этилена с объемной медью выполнялось при помощи модуля CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) [30], имплементированного в программный комплекс Materials Studio 5.5 [31]. Обменные и корреляционные взаимодействия учитывались с помощью обобщенного градиентного приближения по схеме Пердю-Бюрке-Эрнцехофа (PBE) [32]. Для учета электрон-ядерных взаимодействий использовался ультрамягкий псевдопотенциал в обратном пространстве. Для оптимизации геометрии электронные волновые функции были расширены в базис плоских волн с пределом энергии 300 эВ. Впоследствии, более расширенный базисный набор (400 эВ) был использован для однократной оценки энергии. Для оптимизации геометрии проводилось разбиение зоны Бриллюэна при плотности сетки $5 \times 5 \times 1$ по схеме Монкхорста-Пака. При этом предел сходимости был установлен на уровне 1×10^{-6} эВ/атом.

Для моделирования поверхности был построен кубический гранецентрированный кристалл меди пространственной группы $Fm\bar{3}m$ ($a = 3.615 \text{ \AA}$). Впоследствии была расщеплена поверхность (100) и выбран четырехслойный фрагмент, который был объединен в 2×2 периодическую основу

суперячейки. Для устранения нефизических взаимодействий между соседними слоями была добавлена вакуумная прослойка толщиной 15 \AA . При этом конечные размеры суперячейки составили: $a = b = 5.112 \text{ \AA}$ и $c = 22.377 \text{ \AA}$. Ядерные позиции в двух более глубоких слоях были фиксированы, в то время как остальные два слоя были оптимизированы.

Для учета эффектов дальних электронных корреляций использовалась схема Ткаченко-Шеффлера при однократной оценке энергии [33]. Данная схема предусматривает точный неэмпирический метод получения коэффициентов C_6 на основании электронной плотности основного состояния и характеристических значений для свободных атомов, используя значения поляризуемости и объема [33]. Таким образом, коэффициенты C_6 определяются следующим образом:

$$C_{6AA}^{\text{eff}} = \frac{\eta_A^{\text{eff}}}{n_A^{\text{free}}} \left(\frac{\kappa_A^{\text{free}}}{\kappa_A^{\text{eff}}} \right)^2 \left(\frac{V_A^{\text{eff}}}{V_A^{\text{free}}} \right)^2 C_{6AA}^{\text{free}}, \quad (1)$$

где η – эффективная частота, V – атомный объем, κ – коэффициент пропорциональности между объемом и поляризуемостью для свободного атома (индексы “free”) и атома в молекуле (индексы “eff”). Данная расчетная схема в применении с функционалом PBE является значительно более строгим приближением, чем сугубо эмпирический подход C_6R^{-6} [33].

Энергия адсорбции (E_{ads}) определялась по формуле:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{C}_2\text{H}_4/\text{Cu}(100)} - (E_{\text{Cu}(100)} + E_{\text{C}_2\text{H}_4}), \quad (2)$$

где $E_{\text{C}_2\text{H}_4/\text{Cu}(100)}$, $E_{\text{Cu}(100)}$ и $E_{\text{C}_2\text{H}_4}$ соответствуют полным энергиям (PBE-TS), полученным соответственно при однократной (400 эВ) оценке энергии адсорбционного комплекса, чистой поверхности и изолированной молекулы этилена.

Молекулярные расчеты DFT. Данная часть исследования включала расчеты комплексов $\text{C}_2\text{H}_4/\text{Cu}_2$ и $\text{C}_2\text{H}_4/\text{Cu}$. Все оптимизации геометрии и расчеты колебательных спектров были выполнены с использованием программного пакета Gaussian09 [34]. Мы использовали обменно-корреляционный функционал группы из Миннесоты (M06) [35].

Он является универсальным функционалом для нековалентных взаимодействий, в частности для термохимии переходных металлов и металло-органических соединений. Для расчетов использовали базисный набор Попла с трехкратно расщепленными валентными орбиталями (6-311 G) и добавлением поляризационных (d,p) и диффузных (+) функций для атомов углерода и водорода [36]. Для атомов меди использовали псевдопотенциал LANL2DZ [37]. Для характеристики полученных геометрий как глобальных минимумов или седловых точек первого порядка был проведен частотный анализ колебаний.

Для описания свойств конденсированной фазы была использована симуляция полярной среды методом поляризованного континуума (PCM) [38]. Для этой цели был выбран этанол, так как он является растворителем в реакции π -нуклеофилов с тозилатами арилдиазония, которая представляет текущий синтетический интерес нашей исследовательской группы. Для определения полостей использовались радиусы универсального силового поля (UFF) [38]. Значения индекса перекрытия и минимального радиуса сфер задавались как 0.8 и 0.5 Å соответственно. Расчеты систем с закрытыми оболочками проводились в рамках ограниченного по спине формализма Кона-Шема, в то время как системы с открытыми оболочками рассчитывались в рамках неограниченного по спине формализма.

Природа химической связи в исследуемых комплексах анализировалась в рамках квантовой теории атомов в молекулах (QTAIM) [39]. Эти расчеты проводились с использованием программы AIMQV методом интегрирования атомных бассейнов Proaim в рамках пакета AIMStudio [40]. Часть топологических параметров была получена при помощи недавно разработанного программного пакета Multiwfn [41]. Для описания природы связи использовались типичные топологические параметры: электронная плотность (ρ) и ее лапласиан ($\nabla^2\rho$). При выражении в рамках градиентного разложения Абрамова, вышеупомянутые значения дают три важных параметра, а именно, плотность потенциальной (v) и кинетической (g и h_e) энергии [42]. В случае критической точки связи (КТС) типа (3,-1)

данные плотности энергии рассчитываются следующим образом [42]:

$$h_e(\mathbf{r}) = -K(\mathbf{r}) = -\frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}\rho(\mathbf{r})^{5/3} + \frac{1}{12}\nabla^2\rho(\mathbf{r}), \quad (3)$$

$$g(\mathbf{r}) = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}\rho(\mathbf{r})^{5/3} + \frac{1}{6}\nabla^2\rho(\mathbf{r}), \quad (4)$$

$$v(\mathbf{r}) = -\frac{3}{5}(3\pi^2)^{2/3}\rho(\mathbf{r})^{5/3} - \frac{1}{12}\nabla^2\rho(\mathbf{r}). \quad (5)$$

Недавно Лу и Чен предложили полезное молекулярное свойство, называемое лапласовский порядок связи ($L_{A,B}$) [43]. Для атомов A и B он может быть представлен как:

$$L_{A,B} = -10 \times \int_{\nabla^2\rho < 0} w_A(\mathbf{r})w_B(\mathbf{r})\nabla^2\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (6)$$

где w – весовая функция, предложенная Бекке, представляющая «размытое» атомное пространство [43].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Этилен – это идеальное модельное соединение для настоящего исследования. Во-первых, этилен имеет одно из наибольших значений Δ_T -s среди его всевозможных производных [5]. Это служит своеобразной гарантией того, что если триплетное ($^3\pi\pi^*$) состояние этилена достижимо при заданных условиях, то для большинства алкенов и их производных – оно также достижимо. Во-вторых, этилен – наименьшая и наиболее простая молекула среди всех его производных. Это послужило причиной, почему адсорбция этилена на различных поверхностях меди интенсивно изучалась как экспериментально, так и теоретически. В частности известны работы, посвященные взаимодействию этилена с поверхностями Cu(100) [13, 20–21], Cu(110) [13, 19, 23], Cu(111) [13, 16] и Cu(210) [14]. Во всех работах было найдено, что при адсорбции происходит удлинение связи C=C и частичная регибридизация sp^2 в sp^3 . Степень же регибридизации, в свою очередь, зависит от сайта адсорбции [13].

Существует шесть возможных ориентаций молекулы этилена на поверхности Cu(100): поверхностно-мостиковая (*a*), поверхностно-межузловая (*b*), мостиковая (*c*), поперечно-мостиковая (*d*), диагонально-межузловая (*e*) и поперечно-межузловая (*e*) (рис. 2). Хотя

экспериментально подтверждены только два сайта адсорбции – поперечно-мостиковый и диагонально-межузловой [21]. Энергия адсорбции (E_{ads}), длина связи C=C ($l_{\text{C-C}}$) и высота адсорбции (h_{ads}) при этом составляют 0.35 эВ, 1.44 Å и 1.3/1.5 Å соответственно [21, 22]. Недавно Ханке с соавт. [13] установили, что среди ряда функционалов, включающих дисперсионные поправки, PBE-vdWDF дает лучшее совпадение по энергиям, но заметно недооценивает $l_{\text{C-C}}$ и переоценивает h_{ads} . В то же время полулокальный функционал (PBE) проявляет себя наоборот. К тому же, все исследованные функционалы указывают на поверхностный сайт адсорбции как наиболее выгодный. Учитывая это, мы оптимизировали геометрию с использованием чистого PBE функционала, а оценку энергии проводили с добавлением дисперсионной поправки (PBE-TS). Отметим, что поверхностная ориентация молекулы этилена удобна для нас потому, что она соответствует одноатомной модели, о которой речь пойдет ниже.

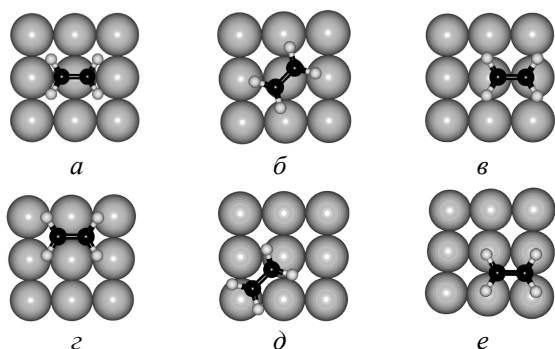


Рис. 2. Шесть возможных адсорбционных сайтов этилена на поверхности Cu(100)

Наши структурные результаты представлены на рис. 3. Как видно из рисунка, адсорбция этилена приводит к значительному возмущению поверхности меди. Атом меди, координированный с этиленом, выступает вне плоскости поверхности на угол 10.6° . В то же время, молекула этилена также претерпевает значительные изменения: связь C=C удлиняется до 1.374 Å, а атомы водорода отклоняются от плоскости молекулы на 8.3° (рис. 3). В результате этого происходит частичная гибридизация атомов углерода из sp^2 в sp^3 и симметрия этиленового фрагмента становится C_{2v} вместо D_{2h} . Тогда возникает вопрос: почему происходят эти изменения и какова природа

химической связи в комплексе? Для ответа необходимо рассмотреть три ключевых фактора, которые определяют природу связи и геометрию комплекса:

1) ширину запрещенной зоны (или щель между однократно занятой (ОЗМО) и нижней вакантной (НВМО) молекулярными орбиталями);

2) природу граничных молекулярных орбиталей (МО);

3) наличие неспаренного спина на атоме меди, участвующем в комплексообразовании.

Рассмотрим вначале параметры КТС между этиленовым фрагментом и поверхностью меди. Топологический анализ суперячейки (рис. 3) указывает на наличие лишь одной такой КТС. В соответствии с критериями Кремера-Крака, данная связь относится к координационному типу, поскольку $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) = 0.2698$, а $h_e(\mathbf{r}) = -0.0010$. Это заключение полностью согласуется с моделью комплексообразования ДЧД [13, 15, 17, 24, 25]. При формировании комплекса $C_2H_4/Cu(100)$ в основном состоянии происходит лишь прямое σ -донирование с b_{3u} -МО этилена на $4s$ -МО меди. При этом связь C=C частично разрыхляется, о чем свидетельствуют значения $l_{\text{C-C}} = 1.374 \text{ \AA}$ и $L_{\text{C-C}} = 1.3437$. Подобные структурные и топологические особенности характеризуют комплекс $C_2H_4/Cu(100)$ как моно- π -связанный, схематически изображенный на рис. 1 а. Отметим, что рассчитанная нами E_{ads} составляет 0.47 эВ; это значение хорошо согласуется с более ранними результатами Ханке и соавт. [13].

Обратное же π^* -донирование требует значительно большей энергии из-за относительно высокого уровня b_{2g} -МО этилена. Но следует подчеркнуть, что энергетика данного процесса в целом зависит от ширины запрещенной зоны (или ОЗМО-НВМО щели) через сдвиг $3d$ уровня меди по отношению к b_{2g} -МО этилена. Таким образом, можно прийти к выводу, что образование триплетного этилена требует значительно меньшей энергии, когда процесс протекает на поверхности меди, которая характеризуется отсутствием запрещенной зоны.

Действительно, как видно из графика зонной структуры и плотности состояний (рис. 3), данный комплекс характеризуется отсутствием запрещенной зоны, причем

d -электроны в некоторой степени присутствуют в зоне проводимости (рис. 3). Таким образом, простая термическая активация может способствовать эффективному заселению зоны проводимости, что приведет к образованию

триплетного этилена за счет вибронного взаимодействия между колебательно-возбужденным основным состоянием и первым электронно-возбужденным состоянием $^3(\pi\pi^*)$ этилена [3].

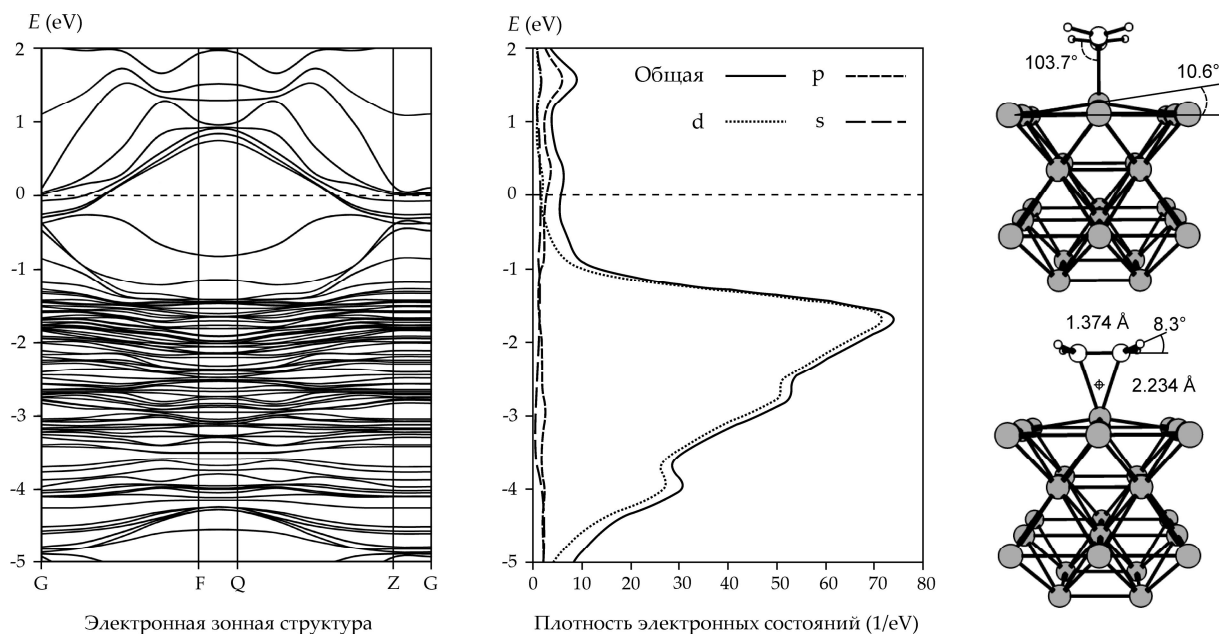


Рис. 3. Электронная зонная структура (слева), парциальная плотность состояний (центр), а также содержание суперячейки и некоторые структурные параметры модели $C_2H_4/Cu(100)$ (справа). Перекрестие указывает на КТС между этиленовым и медным фрагментами

Синглет-триплетное возбуждение, происходящее за счет механизма обменного смешивания, возможно только при наличии неспаренного спина [7, 8]. С одной стороны, для макроскопических объектов понятие спина теряет смысл, но с другой стороны, электронный газ в зоне проводимости в некоторой мере может играть роль «неспаренного спина». Мы предполагаем, что π -электронная система возмущает и спин-поляризует электронный газ в области адсорбции; в результате этого, некоторая доля явного спина появляется на взаимодействующем атоме меди, что делает возможным механизм обменного смешивания [7, 8, 18, 19]. Хотя объемная медь является наиболее реалистичной моделью для данного исследования, прямые расчеты комплекса триплетного этилена с поверхностью Cu(100) – это чрезвычайно трудное задание, поскольку оптимизация геометрии в периодическом потенциале относится к основному электронному состоянию системы. Поэтому, для моделирования триплет-возбужденных ком-

плексов, мы использовали кластерное и одноатомное приближение, поскольку в данных системах имеются дискретные уровни энергии.

Расчеты комплексов триплетного этилена с кластерами меди сопряжены с двумя методологическими проблемами, зависящими от спиновой мультиплетности комплекса. Поскольку атом меди дублетный ($3d^{10}4s^1$), то в случае нечетных кластеров, как основное, так и первое возбужденное состояние комплекса будут дублетными. Следовательно, идентификация триплетного состояния этиленового фрагмента затруднена. С другой стороны, в случае четных кластеров, можно задавать как синглетную, так и триплетную мультиплетность системы, но многоконфигурационная природа таких комплексов также является причиной сложности анализа спинового состояния этиленового фрагмента. Рассмотрим, например, комплекс C_2H_4/Cu_2 , оптимизированная геометрия которого изображена на рис. 4.

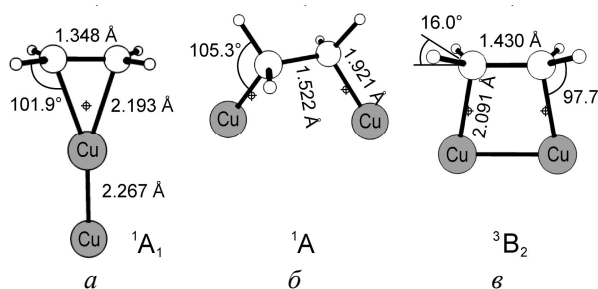


Рис. 4. Оптимизированная структура и некоторые геометрические параметры синглетного моно- π (*a*), синглетного ди- σ (*б*) и триплетного ди- σ (*в*) комплекса C_2H_4/Cu_2

Как видно из рис. 4, в случае комплекса (*a*) двойная связь $C=C$ остается практически неразорванной, что соответствует классическому комплексу ДЧД, показанному на рис. 1 *a*. Другой тип синглетного комплекса изображен на рис. 4 *б*. Как следует из длины связи $C-C$ (1.522 Å), она является одинарной. Это говорит о том, что в образовании комплекса участвует возбужденный синглетный этилен с разорванной двойной связью и кластер Cu_2 , причем по мере образования связи $Cu-C$ происходит разрыв связи $Cu-Cu$. Поскольку одновременное существование связей обоих типов становится невозможным, это проявляется в особенностях геометрии данного комплекса, который фактически напоминает производное этана. Например, угол $\angle HCCu = 105.3^\circ$, что близко к тетраэдрическому (109.5°).

Наконец, триплетный комплекс (*в*) характеризуется длиной связи $C=C$, которая приближается к чисто триплетной (1.453 Å) [26]. Отметим, что, из-за наличия цикла в данном комплексе и равноценности связей $Cu-C$ (симметрия C_{2v}) суперпозиция конфигураций в стабилизации данной структуры является основополагающей. Связь $Cu-Cu$ при этом сохраняется, что свидетельствует о преобладании вклада конфигурации, соответствующей триплетному этиленовому фрагменту, и о симметричной делокализации неспаренных спинов (рис. 4 *в*). Атомы водорода отклоняются от молекулярной плоскости двойной связи на 16° , что также свидетельствует о частичной гибридизации атомов углерода. Количественно этот эффект будет описан ниже. Из-за многоконфигурационной природы

триплетного комплекса C_2H_4/Cu_2 трудно судить об энергии Δ_{T-S} , поскольку значительную роль играют примеси синглетных конфигураций. И даже в пренебрежении последним обстоятельством, данная энергия составляет 36.4 ккал/моль, что почти в два раза ниже, чем у изолированного этилена [4, 5, 26–28]. Для более точной оценки данной энергии следует проанализировать еще более простой комплекс, включающий лишь один атом меди.

Рассмотрим теперь одноатомный комплекс C_2H_4/Cu . Данная система, как и все, содержащие нечетное количество атомов меди, в основном состоянии является дублетным. Следовательно, и возбужденное состояние комплекса, в состав которого входит триплетный этилен, также будет дублетным. Это обстоятельство является методологической проблемой для расчетов подобных возбужденных комплексов. Оптимизация геометрии основного дублетного состояния комплекса C_2H_4/Cu дает моно- σ -связанную структуру (симметрия C_s), изображенную на рис. 5 *a*. Схематически данный комплекс соответствует второму типу взаимодействия (рис. 1 *б*). Впервые он был получен экспериментально Озиным и соавт. в 1977 г. в замороженной аргоновой матрице, и ему была приписана точечная группа C_{2v} [44]. И лишь в 2010 г. Лялин и Такетсугу при помощи DFT расчетов показали, что аналогичный комплекс золота C_2H_4/Au имеет симметрию C_s [45]. Наши расчеты, как упоминалось ранее, также подтверждают группу C_s для комплекса C_2H_4/Cu , что, очевидно, проявляется благодаря групповой аналогии меди и золота.

Так как $^2A'$ комплекс C_2H_4/Cu соответствует синглетному этилену, для расчетов комплекса триплетного этилена нами была разработана процедура, которая включает следующие этапы:

1) оптимизацию геометрии квартетного комплекса C_2H_4/Cu (4B), изображенного на рис. 5 *в*;

2) использование оптимизированной геометрии 4B состояния для стартового расчета дублетного комплекса;

3) смешивание ОЗМО и НВМО при оптимизации геометрии.

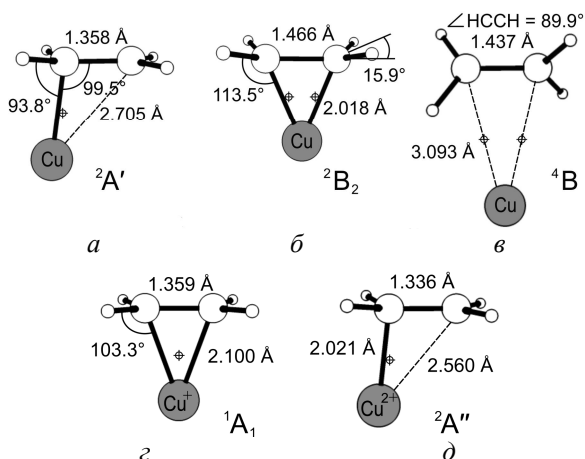


Рис. 5. Оптимизированная геометрия и некоторые структурные параметры комплексов C_2H_4/Cu^0 (а–в), C_2H_4/Cu^+ (г) и C_2H_4/Cu^{2+} (д)

Такая методика дает возможность соответствующим МО перекрываться при сближении атома меди и этилена в ходе оптимизации. В результате был получен устойчивый комплекс (2B_2), геометрия которого изображена на рис. 5 б. В отличие от комплекса ${}^2A'$, данная структура является ди- σ -связанной. Связь С=C удлинняется до 1.466 Å, что близко к триплетному состоянию (1.453 Å) [26]. Важно, что спиновая плотность локализуется преимущественно на атомах углерода, а не

меди. Это полностью согласуется со схематическим представлением образования комплекса (рис. 1 в). Типы связывания, точечные группы, электронные состояния и спиновые плотности исследуемых комплексов приведены в таблице. Из значения суммарной спиновой плотности на углеродах (0.862) можно прийти к выводу, что комплекс 2B_2 включает триплетный этилен. Энергия синглет-триплетного расщепления Δ_{T-S} между состояниями 2B_2 и ${}^2A'$ составляет 10.8 ккал/моль (0.47 эВ). Таким образом, можно заключить, что 2B_2 состояние комплекса может быть достигнуто при термической активации [3]. Этот переход может быть легко индуцирован электронно-колебательным взаимодействием [28], которое к тому же вызывает и ядерную деформацию из C_S группы симметрии в C_{2v} структуру. При этом нет необходимости учитывать слабое спин-орбитальное взаимодействие (как в работах [28, 46–49]), так как переход, по существу, является дублет-дублетным, и формально разрешен по спину. Очевидно, что движущей силой этого перехода является обменное взаимодействие и его изменение при колебаниях атомов [8].

Таблица. Типы связывания, электронные состояния, $\rho\sigma$ параметры и топологические QTAIM характеристики исследуемых комплексов этилена с медью

Комплекс	Тип связывания	Точечная группа	Состояние	$\rho\sigma$	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$h_e(r)$	$\rho^S(Cu)$	$\rho^S(C)$
C_2H_4/Cu	моно- σ	C_S	${}^2A'$	0.2965	0.0615	0.1875	-0.0068	0.6057	0.5004 ^[a]
C_2H_4/Cu	ди- σ	C_{2v}	2B_2	0.7986	0.0830	0.3251	-0.0125	0.1842	0.4310
C_2H_4/Cu	ди- π	C_2	4B	0.3052	0.0119	0.0246	-0.0009	1.1112	0.9207
C_2H_4/Cu^+	моно- π	C_{2v}	1A_1	0.1429	0.0718	0.3331	-0.0049	–	–
C_2H_4/Cu^{2+}	моно- σ	C_S	${}^2A''$	0.1820	0.0767	0.3007	-0.0113	0.7187	0.0919 ^[a]
C_2H_4/Cu_2	моно- π	C_{2v}	1A_1	0.0684	0.0597	0.2737	-0.0016	–	–
C_2H_4/Cu_2	ди- σ	C_2	1A	0.9767	0.1092	0.2812	-0.0311	–	–
C_2H_4/Cu_2	ди- σ	C_{2v}	3B_2	0.7123	0.0708	0.2042	-0.0105	0.5175	0.5249

^[a] Атом углерода, связанный с медью

Чтобы проанализировать, какие изменения происходят с молекулярными орбиталями в ходе оптимизации геометрии комплекса 2B_2 , мы построили график зависимости энергии граничных МО от межатомного расстояния Cu–C при использовании процедуры смешивания ОЗМО и НВМО (рис. 6 а) и без нее

(рис. 6 б). Главным отличием этих подходов является то, что в случае отсутствия смешивания имеются две точки пересечения ОЗМО и НВМО в области 2.1 и 3.2 Å (рис. 6 б). Последняя находится вблизи области образования квартетного комплекса 4B (рис. 5 в) и отвечает за переход геометрии из точечной

группы C_2 в C_{2v} . Область между данной точкой и равновесной геометрией важна, так как именно в ней происходит взаимодействие $3d$ -АО меди и $\pi^*(b_{2g})$ -МО этилена.

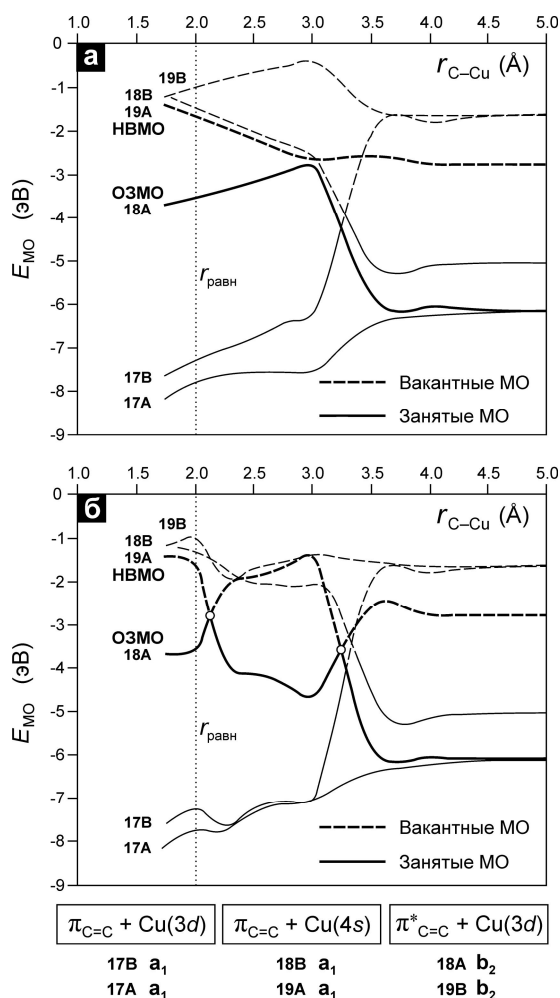


Рис. 6. Энергии граничных МО комплекса C_2H_4/Cu (2B_2) как функция межатомного расстояния $Cu-C$; (а) смешивание ОЗМО и HBМО, (б) отсутствие смешивания

Как было упомянуто ранее, режим связывания зависит от наличия неспаренного спина на атоме меди, участвующем в комплексообразовании. Так, дублетный комплекс C_2H_4/Cu ($^2A'$) является моно- σ -связанным (рис. 5 а). При отщеплении электрона от атома меди образуется ион Cu^+ ($3d^{10}4s^0$), который дает с этиленом моно- π -связанный синглетный комплекс C_2H_4/Cu^+ (1A_1) (рис. 5 з), как и в случае комплекса C_2H_4/Cu_2 (1A_1) (рис. 4 а). Повторное отщепление электрона порождает дублетный ион Cu^{2+} ($3d^94s^0$) и тип связывания в комплексе

C_2H_4/Cu^{2+} снова становится моно- σ , как и в случае атома меди (рис. 5 д).

Для количественной оценки степени регибридизации sp^2 в sp^3 был предложен так называемый $\pi\sigma$ параметр [50]. Для его получения используют рассчитанные значения частоты валентного колебания двойной связи $\nu(C=C)$ и деформационного колебания $\delta(CH_2)$:

$$\pi\sigma = \left(\frac{1623 - \nu(C=C)}{1623} + \frac{1342 - \delta(CH_2)}{1342} \right) / 0.366 \quad (7)$$

Данный параметр откалиброван так, что он равняется 0 для изолированного этилена и 1 для дибромэтана [50]. Рассчитанные значения $\pi\sigma$ параметра для исследуемых комплексов представлены в таблице. Как и ожидается, в случае моно- π -связанных комплексов $\pi\sigma$ параметр наиболее близок к изолированному этилену. Также моно- σ -связанный комплекс C_2H_4/Cu^{2+} ($^2A''$) имеет низкий $\pi\sigma$ параметр (таблица), что свидетельствует о довольно слабой связи $Cu-C$. В то же время, ди- σ -связанные комплексы характеризуются высокими значениями $\pi\sigma$ параметра от 0.71 до 0.98 (таблица). Последнее значение соответствует комплексу C_2H_4/Cu_2 (1A), который фактически является производным этана, о чем свидетельствуют и структурные параметры данного комплекса (рис. 4 б).

Проведенные расчеты позволяют обобщить модель адсорбции молекулы этилена с поверхностью меди и подтверждают упрощенную гипотезу [19], изображенную на рис. 7. Здесь представлена обобщенная координата процесса адсорбции, обусловленная главным образом расстоянием от центра молекулы до поверхности; она включает также деформации этилена и ближайшей части поверхности. Очевидно, что адсорбат взаимодействует только с малой ее частью, которую можно представить в виде погруженного кластера. На рис. 7 предположено, что кластер включает в себя четное число атомов и имеет синглетное основное состояние. Даже в этом случае применима модель спин-катализа при адсорбции [19, 22]. (Она тем более применима, если кластер парамагнитный). Дело в том, что основное (синглетное) состояние системы $^1(A, X)$ не дает устойчивой адсорбции без «подключения» спиновой перестройки. Корреляционная диаграмма на рис. 1 показывает, что только двухтриплетное возбужден-

ное состояние $^1(^3A, ^3X)$ «подготовлено» для адсорбции: и этилен и поверхностный центр имеют распаренные спины, чтобы образовать две прочные ковалентные связи. Виртуальное возбужденное состояние $^1(^3A, ^3X)$ круто идет вниз; оно давало бы большой экзотермический эффект, если бы было реальным. На самом деле происходит избегание пересечения двух синглетных кривых (рис. 1), и основное состояние системы, проходя через небольшой барьер, дает неглубокий минимум. Это и объясняет малую теплоту адсорбции, несмотря на образование кажущихся прочных связей. Роль катализатора (меди) в том, чтобы «подставить» свои неспаренные спины и «вовлечь» триплет-возбужденный адсорбат (этилен) в процесс адсорбции для основного состояния системы. Заметим, что кластеры $3d$ металлов, даже если они диамагнитны, имеют малую энергию для распаривания спинов, что и обуславливает их каталитическую активность [22].

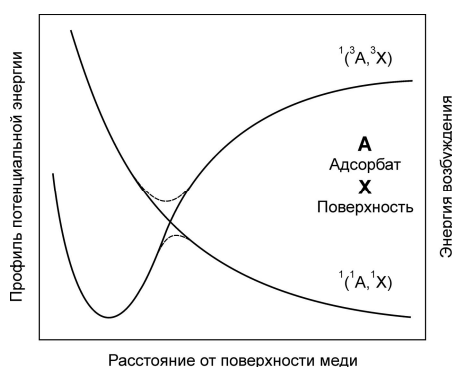


Рис. 7. Формирование барьера активации при взаимодействии этилена с поверхностью меди

ВЫВОДЫ

На основе проведенных расчетов можно заключить, что в комплексах с медью этилен проявляет три основных типа связывания:

моно- π , моно- σ и ди- σ . Тот или иной тип зависит от трех ключевых факторов:

- 1) ширины запрещенной зоны (или ОЗМО-НВМО щели);
- 2) природы граничных МО (мультиплетности этилена внутри комплекса);
- 3) наличия неспаренного спина на атоме меди, участвующего в комплексобразовании.

Системы с замкнутыми оболочками (комплексы 1A_1) всегда проявляют моно- π тип связывания и характеризуются наличием одной координационной связи, что следует из топологического QТАИМ анализа. Дублетные комплексы, у которых на взаимодействующем атоме меди локализуется целый спин ($^2A'$ и $^2A''$), дают моно- σ -связанные комплексы. Наконец, ди- σ тип связывания характеризует комплексы, содержащие триплетный этилен (2B_2 и 3B_2).

Рассчитанные значения энергии синглет-триплетного расщепления (Δ_{T-S}) для одноатомной модели составляет 10.8 ккал/моль (0.47 эВ). Это свидетельствует о том, что триплетное состояние этилена (комплекс 2B_2) может быть доступно при термической активации, несмотря на формальный запрет по спину для орбитальной части волновой функции и вибронную деформацию. Рассчитанная энергия адсорбции (E_{ads}) этилена на поверхности Cu(100) также составляет 0.47 эВ. Источник формирования барьера активации при адсорбции хорошо описывается рис. 7. В случае взаимодействия замкнутых оболочек адсорбента и адсорбата $^1(^1A, ^1X)$ соответствующая кривая является антисвязывающей (рис. 7). Наоборот, синглетное состояние, образованное из двух триплетных состояний (включающее триплет адсорбата) $^1(^3A, ^3X)$, дает чисто связывающую комбинацию. Таким образом, непересечение этих двух кривых и является причиной формирования активационного барьера.

Синглет-триплетне розщеплення етилену при взаємодії з поверхнею Cu(100) і малими кластерами міді

С.В. Бондарчук, Б.Ф. Мінаєв

Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького
бульв. Шевченка, 81, Черкаси, 18031, Україна, bondchem@cdu.edu.ua

На основі теорії функціоналу густини досліджено комплекси етилену з атомом Купруму, кластером Cu_2 та поверхнею Cu(100). Показано, що етилен виявляє три основних типи зв'язування: моно- π , моно- σ та ди- σ . З поверхнею міді етилен утворює моно- π -зв'язаний комплекс. При цьому висота над поверхнею (h_{ads}) і енергія (E_{ads}) адсорбції складають 2.23 Å і 0.47 eV відповідно. З атомом Купруму у основному стані утворюється комплекс симетрії $^2A'$, що відповідає синглетному етилену. Для оптимізації геометрії комплексу триплетного етилену розроблена розрахункова процедура, що включає змішування граничних орбіталей. Отриманий стійкий комплекс 2B_2 лежить на 0.47 eV вище комплексу $^2A'$. Дана енергія приписана синглет-триплетному збудженню етилену при взаємодії з міддю, а сам комплекс 2B_2 може бути отриманий в умовах термічної активації.

Ключові слова: триплетні π -нуклеофіли, комплекси мідь-етилен, модель Дьюара-Чата-Дункансона, DFT, QTAIM

The singlet-triplet splitting of ethylene interacting with the Cu(100) surface and with small copper clusters

S.V. Bondarchuk, B.F. Minaev

Bogdan Khmelnsky Cherkasy National University
81 Shevchenko Blvd., Cherkasy, 18031, Ukraine, bondchem@cdu.edu.ua

The ethylene complexes with the copper atom, copper cluster Cu_2 , and the Cu(100) surface have been studied using density functional theory. It has been found that ethylene possesses three main type of bonding, namely, mono- π , mono- σ and di- σ . Ethylene does form the mono- π -bonded complex with the copper surface. Thus, the adsorption height (h_{ads}) and energy (E_{ads}) equal to 2.234 Å and 0.47 eV, respectively. When reacting with the copper atom, ethylene forms the $^2A'$ complex corresponding to the singlet state ethylene. For the triplet state ethylene complex geometry optimization, a computational procedure has been developed, which includes the frontier orbitals mixing. The obtained stable 2B_2 complex is lying higher than the $^2A'$ state complex by 0.47 eV. The energy difference has been ascribed to the singlet-triplet excitation of ethylene interacting with the copper species, while the 2B_2 complex can be achievable upon the thermal activation.

Keywords: the triplet π -nucleophiles, the copper-ethylene complexes, the Dewar-Chatt-Duncanson model, DFT, QTAIM

ЛИТЕРАТУРА

1. *Klessinger M., Michl J.* Excited states and photochemistry of organic molecules. – New York: VCH Publishers, Inc., 1995. – 537 p.
2. *Barltrop J.A., Coyle J.D.* Excited states in organic chemistry. – London: Wiley, 1975. – 376 p.
3. *Калниньш К.К., Панарин Е.Ф.* Возбужденные состояния в химии полимеров. – СПб: ИПЦ СПГУТД, 2007. – 476 с.
4. *Bondarchuk S.V., Minaev B.F.* About possibility of the triplet mechanism of the Meerwein reaction // *J. Mol. Struct.: THEOCHEM.* – 2010. – V. 952, N 1–3. – P. 1–7.
5. *Bondarchuk S.V., Minaev B.F.* The singlet-triplet energy splitting of π -nucleophiles as a measure of their reaction rate with electrophilic partners // *Chem. Phys. Lett.* – 2014. – V. 607. – P. 75–80.
6. *Bondarchuk S.V., Minaev B.F.* State-dependent global and local electrophilicity of the aryl cations // *J. Phys. Chem. A.* – 2014. – V. 118, N 17. – P. 3201–3210.
7. *Hoijtink G.J.* The influence of paramagnetic molecules on singlet-triplet transitions // *Mol. Phys.* – 1960. – V. 3, N 1. – P. 67–70.
8. *Minaev B.F.* The removal of spin forbidden character in the reactions of triplet molecular oxygen // *J. Struct. Chem.* – 1982. – V. 23, N 2. – P. 170–175.
9. *Bonin H., Sauthier M., Felpin F.-X.* Transition metal-mediated direct C–H arylation of heteroarenes involving aryl radicals // *Adv. Synth. Catal.* – 2014. – V. 356, N 4. – P. 645–671.
10. *Hari D.P., König B.* The photocatalyzed Meerwein arylation: Classic reaction of aryl diazonium salts in a new light // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2013. – V. 52, N 18. – P. 2–12.
11. *Minaev B.F., Agren H.* Spin uncoupling in ethylene activation by Pd and Pt. // *Int. J. Quantum Chem.* – 1999. – V. 72, N 6. – P. 581–596.
12. *Bondarchuk S.V., Minaev B.F.* Electronic descriptors for analytical use of the benzidine-based compounds and the mechanism of oxidative coupling of anilines // *J. Phys. Org. Chem.* – 2014. – V. 27, N 8. – P. 640–651.
13. *Hanke F., Dyer M.S., Björk J., Persson M.* Structure and stability of weakly chemisorbed ethene adsorbed on low-index Cu surfaces: Performance of density functionals with van der Waals Interactions // *J. Phys.: Condens. Matt.* – 2012. – V. 42, N 42. – P. 4217–4225.
14. *Yamazaki D., Okada M., Franco Jr.F.C., Kasai T.* Ethylene adsorption on regularly stepped copper surface: C₂H₄ on Cu(210) // *Surf. Sci.* – 2011. – V. 605, N 9–10. – P. 934–940.
15. *Lyalin A., Taketsugu T.* Adsorption of ethylene on neutral, anionic, and cationic gold clusters // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – V. 114, N 6. – P. 2484–2493.
16. *Watson G.W., Wells R.P.K., Willock D.J., Hutchings G.J.* π Adsorption of ethene on to the {111} surface of copper: A periodic ab initio study of the effect of k-point sampling on the energy, atomic and electronic structure // *Surf. Sci.* – 2000. – V. 459, N 1–2. – P. 93–103.
17. *Fahmi A., van Santen R. A.* Density functional study of ethylene adsorption on palladium clusters // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V. 100, N 14. – P. 5676–5680.
18. *Öström H., Nordlund D., Ogasawara H., Weiss K., Triguero L., Pettersson L.G.M., Nilsson A.* Geometric structure and chemical bonding of acetylene adsorbed on Cu(110) // *Surf. Sci.* – 2004. – V. 565, N 2–3. – P. 206–222.
19. *Triguero L., Pettersson L.G.M., Minaev B., Ågren H.* Spin uncoupling in surface chemisorption of unsaturated hydrocarbons // *J. Chem. Phys.* – 1998. – V. 108, N 3. – P. 1193–1205.
20. *Nyberg C., Tengstål C.G., Andersson S.* Vibrational excitations and structure of C₂H₂ adsorbed on Cu(100) // *Chem. Phys. Lett.* – 1982. – V. 87. – P. 87–91.
21. *Arvanitis D., Baberschke K., Wenzel L., Dobler U.* Experimental study of the chemisorbed state of C₂H₂, C₂H₄, and C₂H₆ on noble-metal surfaces // *Phys. Rev. Lett.* – 1986. – V. 57, N 25. – P. 3175–3178.
22. *Minaev B.F., Ågren H.* Spin-catalysis phenomena // *Int. J. Quant. Chem.* – 1996. – V. 98, N 8. – P. 2152–2157.
23. *Bernardo C.G.P.M., Gomes J.A.N.F.* The adsorption of ethylene on the (100) surfaces of platinum, palladium and nickel: A DFT study // *J. Mol. Struct. THEOCHEM* – 2001. – V. 542, N 1–3. – P. 263–271.
24. *Chatt J., Duncanson L. A.* Olefin co-ordination compounds. Part III. Infra-red spectra and structure: attempted preparation of acetylene complexes // *J. Chem. Soc.* – 1953. – V. 3. – P. 2939–2942.

25. Dewar M. J. S. A review of π complex theory // *Bull. Soc. Chim. Fr.* – 1951. – V. 18. – P. C71–C79.
26. Wang X., Turner II W.E., Agarwal J., Schaefer III H.F. Twisted triplet ethylene: Anharmonic frequencies and spectroscopic parameters for C_2H_4 , C_2D_4 , and $^{13}C_2H_4$ // *J. Phys. Chem. A* – 2014. – V. 118, N 35. – P. 7560–7567.
27. Nguyen M.T., Matus M.H., William A., Lester J., Dixon D.A. Heats of formation of triplet ethylene, ethylidene, and acetylene // *J. Phys. Chem. A*. – 2008. – V. 112, N 10. – P. 2082–2087.
28. Gemein B., Peyerimhoff S.D. Radiationless transitions between the first excited triplet state and the singlet ground state in ethylene: A theoretical study // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V. 100, N 50. – P. 19257–19267.
29. Bondarchuk S.V.; Minaev B.F. Theoretical Study of Relationships between Structural, Optical, Energetic, and Magnetic Properties and Reactivity Parameters of Benzidine and Its Oxidized Forms // *J. Phys. Chem. A* – 2014. – V. 118, N 38. – P. 8872–8882.
30. Clark S.J., Segall M.D., Pickard C.J., Hasnip P.J., Probert M.J., Refson K., Payne M.C. First principles methods using CASTEP // *Z. Kristallogr.* – 2005. – V. 220, N 5. – P. 567–570.
31. *Materials Studio 5.5*; Accelrys, Inc.: San Diego, CA, 2008.
32. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V. 77, N 18. – P. 3865–3868.
33. Tkatchenko A., Scheffler M. Accurate molecular Van Der Waals interactions from ground-state electron density and free-atom reference data // *Phys. Rev. Lett.* – 2009. – V. 102, N 7. – P. 3005–3008.
34. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 09, Revision A.02; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.
35. Zhao Y.; Truhlar D.G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals // *Theor. Chem. Acc.* – 2008. – V. 120, N 1–3. – P. 215–241.
36. Krishnan R., Binkley J. S., Seeger R., Pople J. A. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions // *J. Chem. Phys.* – 1980. – V. 72, N 1. – P. 650–654.
37. Hay P.J., Wadt W.R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations – potentials for the transition-metal atoms Sc to Hg // *J. Chem. Phys.* – 1985. – V. 82, N 1. – P. 270–283.
38. Miertuš S., Scrocco E., Tomasi J. Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of ab initio molecular potentials for the prevision of solvent effects // *Chem. Phys.* – 1981. – V. 55, N 1. – P. 117–129.
39. Bader R.F.W. Atoms in molecules. A quantum theory; Clarendon Press: Oxford, 1990. – 438 p.
40. Keith T. A. AIMAll, Version 10.07.25; TK Gristmill Software: Overland Park KS, USA, Available at www.aim.tkgristmill.com, 2010.
41. Lu T., Chen F. Multiwfn: A Multifunctional wavefunction analyzer // *J. Comp. Chem.* – 2012. – V. 33, N 5. – P. 580–592.
42. Abramov Yu.A. On the possibility of kinetic energy density evaluation from the experimental electron-density distribution // *Acta Crystallogr. A*. – 1997. – V. 53, N 3. – P. 264–272.
43. Lu T., Chen F. Bond order analysis based on the Laplacian of electron density in fuzzy overlap space // *J. Phys. Chem. A*. – 2013. – V. 117, N 14. – P. 3100–3108.
44. Ozin G.A., Huber H., McIntosh D. Cryochemical Studies of Zerovalent Copper-Ethylene Complexes, $[C_2H_4]_nCu$ and $[C_2H_4]_mCu_2$ [where $n = 1–3$; $m = 4$ or 6], and their Use in Forming Copper Clusters. Localized Bonding Models for Ethylene Chemisorption onto Bulk Copper // *Inorg. Chem.* – 1977. – V. 16, N 12. – P. 3070–3078.
45. Lyalin A., Taketsugu T. Adsorption of Ethylene on Neutral, Anionic, and Cationic Gold Clusters // *J. Phys. Chem. C*. – 2010. – V. 114, N 6. – P. 2484–2493.
46. Bondarchuk S.V., Minaev B.F., Fesak A.Yu. Theoretical study of the triplet state aryl cations recombination: A possible route to unusually stable doubly charged biphenyl cations // *Int. J. Quantum Chem.* – 2013. – V. 113, N 24. – P. 2580–2588.
47. Minaev B.F., Ågren H. Spin uncoupling in chemical reactions // *Adv. Quant. Chem.* – 2001. – V. 40. – P. 191–211.
48. Luo Y., Jonsson D., Norman P. et al. Some recent developments of high-order response theory // *Int. J. Quant. Chem.* – 1998. – V. 70, N 1. – P. 219–239.

49. Daniel C., Guillaumont D., Ribbing C. et al. Spin-orbit coupling effects on metal-hydrogen bond homolysis of $M(H)(CO)_3(H-DAB)$ ($M = Mn, Re$; H-DAB = 1,4-diaza-1,3-butadiene) // J. Phys. Chem. A. – 1999. – V. 103, N 29. – P. 5766–5772.
50. Stuve E.M., Madix R.J. Use of the π Parameter for characterization of rehybridization upon adsorption on metal surfaces // J. Phys. Chem. – 1985. – V. 89, N 15. – P. 3183–3185.

Поступила 16.10.2014, принята 26.11.2014