

Л. В. ИОГАНСЕН

**ЭЛЕКТРОННЫЕ УРОВНИ МОЛЕКУЛЫ ФЕРРОЦЕНА В МОДЕЛИ
КОЛЛЕКТИВНЫХ ДВИЖЕНИЙ**

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 9 XII 1970)

Модель коллективных π -электронных движений ⁽¹⁾ определяет сразу все нижние π -электронные уровни возбуждения любой простой циклической молекулы. В теории нет ни одного подгоночного параметра, т. е. все уровни строго определены. Поэтому представляет интерес рассчитать их и сравнить с измеренными экспериментально для молекулы ферроцена. При этом оказывается, что рассчитанные уровни в области 3—6 эв неплохо совпадают с экспериментальными без каких-либо выпадов (см. ниже). Сверх того, расчет предсказывает один до сих пор не известный низкий уровень 1,8 эв, который должен давать очень слабое оптическое поглощение в окрестности 600 м μ . Было бы интересно попытаться обнаружить этот уровень по поглощению в толстых слоях (ожидаемое $\epsilon \leq 1$ л/моль·см). Заметим, что для бензола предсказано два низких электронных уровня: 1,04 и 1,68 эв ($\epsilon \sim 10^{-4}$), которые очень слабо проявляются по поглощению в многометровых слоях жидкости ^(2, 3). В то же время при столкновении с медленными электронами у бензола недавно неожиданно обнаружены наиболее мощные пики возбуждения именно в области от 1 до 1,8 эв ^(4, 5). Мы думаем, что и у ферроцена предсказанный низкий уровень должен сильно проявиться при неоптических методах возбуждения.

Коллективные электронные уровни E_M получаются из уравнения ⁽¹⁾:

$$P_v \frac{\sin \kappa a_0}{\kappa a_0} + \cos \kappa a_0 = \cos \left(2\pi \frac{M}{n} \right), \quad M = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \quad (1)$$

где

$$P_v = v^2 \frac{m a_0 \delta}{\hbar^2}, \quad \kappa a_0 = \left[E_M / \frac{\hbar^2}{2n m a_0^2} \right]^{1/2}, \quad (2)$$

$v = 5$ — число узлов в циклопентадиенильном кольце, m — масса электрона, $a_0 \simeq 1,2$ Å равно здесь радиусу циклопентадиенильного кольца, $\delta \simeq 0,5$ (эв·Å) — величина π -электронного барьера, одинаковая для всех циклических молекул. Число π -электронов в каждом кольце полагаем $n = 6$, т. е. считаем, что железо выступает в виде иона Fe^{2+} . Последнее предположение не является установленным экспериментальным фактом, однако оно правдоподобно, так как секстет π -электронов представляет наиболее устойчивую комбинацию, а эксперимент свидетельствует о сходстве свойств ферроцена и бензола ⁽⁶⁾. Учитывая, что для $n = 6$ уровень $M = 1$ запрещен принципом Паули ⁽¹⁾, получим из (1) и (2) следующую совокупность уровней в каждом из колец, отсчитанную от нижнего уровня в эв: первая зона $E_{M=0} = 0$; $E_{M=2} = 1,8$; $E_{M=3} = 3,1$; вторая зона $E_{M=2} = 6,0$; $E_{M=4} = 8,3$. Комбинации этих уровней в двух кольцах дают систему нижних возбуждений молекулы ферроцена (в эв), которая приведена ниже в сравнении с экспериментальными значениями, взятыми из работы ⁽⁶⁾:

Расчет	1,8	3,1	3,6	4,9	6,0	6,2
Эксперимент		2,83	3,82	4,78	5,40	6,13

Лучшее совпадение всех цифр можно получить, если немного изменить величину P , по сравнению с формулой (2). Однако мы не считаем подгонку величин задачей расчета. Проверкой справедливости модели должно послужить обнаружение предсказанного нижнего уровня, который по расчету равен 1,8 эв, а судя по приведенной выше интерпретации экспериментальных данных фактически равен 1,9 эв.

Наконец, заметим, что если предположить, что в каждом циклопентаденильном кольце участвует в возбуждении не 6, а 5л-электронов, то для молекулы получается следующий набор уровней: 0; 0,6; 1,2; 1,84; 2,44; 3,68, 6,3 эв, т. е. возникают три низких уровня, но вышележащие не совпадают с наблюдаемыми.

Всесоюзный заочный институт
текстильной и легкой промышленности
Москва

Поступило
2 XII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. В. Иогансен, ДАН, 189, № 2, 281 (1969). ² Л. В. Иогансен, Ф. А. Уваров, ДАН, 189, № 3, 516 (1969). ³ Л. В. Иогансен, Ф. А. Уваров, Журн. прикл. спектроскоп., 13, № 5, 927 (1970). ⁴ R. N. Compton, R. H. Huebner et al., J. Chem. Phys., 48, № 2, 901 (1968). ⁵ J. P. Doering, J. Chem. Phys., 51, № 7, 2866 (1969). ⁶ К. И. Грандберг, С. П. Губин, Э. Г. Первалова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 549.