

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ  
ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 539.194

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ СУЛЬФЕНИЛХЛОРИДА  
АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА ХРОМА(III) И ЕГО  $\gamma$ -ЗАМЕЩЕННЫХ ГРУППАМИ  
ВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНА ПО ДАННЫМ МЕТОДОВ РФЭС И ТФП

© 2022 г. В. А. Яшин<sup>a</sup>, И. С. Осьмушко<sup>a, b, \*</sup>, В. И. Вовна<sup>a</sup>, В. В. Короченцев<sup>a, b</sup>,  
Н. П. Шапкин<sup>a</sup>, М. В. Тутов<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup>Дальневосточный федеральный университет, п. Аякс, 10, о. Русский, Владивосток, 690922 Россия

<sup>b</sup>Институт химии ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

\*e-mail: [osmushko.is@dyfu.ru](mailto:osmushko.is@dyfu.ru)

Поступила в редакцию 17.02.2022 г.

После доработки 21.03.2022 г.

Принята к публикации 30.03.2022 г.

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и теории функционала плотности исследовано электронное строение сульфенилхлорида ацетилацетоната хрома(III) и его замещенных с одной, двумя и тремя группами винилтриметилсилана. Экспериментальные данные соответствуют расчетным значениям эффективных зарядов при включении в базис поляризационных функций. Учет плотности состояний и сечений ионизации позволил интерпретировать полосы валентной области рентгеновских фотоэлектронных спектров. Расчетные одноэлектронные состояния в валентной области модельных соединений коррелируют с положениями максимумов полос спектра для всех соединений. Установлена возможность определения количества заместителей в  $\gamma$ -положениях по потере атомов хлора. Результаты представляют интерес в исследовании строения дендримеров и полимеров, построенных на базе силоксановых соединений и комплексов металлов.

**Ключевые слова:** комплексы металлов, валентная область, интерпретация фотоэлектронных спектров

**DOI:** 10.31857/S0044457X22090203

## ВВЕДЕНИЕ

Исследуемые в данной работе соединения являются удобными блоками для модификации кремнийорганических полимеров. Интерес, проявленный к исследованию кремнийорганических соединений, связан с их свойствами и разнообразием функциональных групп, присоединенных к атому кремния. Мономерные и полимерные кремнийорганические соединения играют важную роль в промышленности (металлургической, химической и т.д.), медицине и других областях. В последнее время большой интерес в науке вызывает получение и исследование соединений с заданной пространственной структурой, в том числе дендримеров на их основе. Преимущество дендримеров заключается в том, что их можно получать с точно заданными молекулярной массой и размерами. Имеющаяся возможность получения многофункциональных дендримеров с определенным количеством реакционноспособных (функциональных) концевых групп позволяет контролировать поверхностные свойства и морфологию получаемых материалов на их основе, поэтому они являются исключительно важны-

ми соединениями для получения различных пленок и мембран. Материалы на основе дендримеров также находят широкое применение в электрохимии, оптике, катализе и других наукоемких отраслях [1–6].

Ранее представлены результаты исследования по поливинилсилоксану и дендронам на основе октавинилсилескквиоксана, а также октавинил- и октафенилсилескквиоксанам [7–9]. Для исследования процесса присоединения комплекса хрома к поливинилсилоксану нами были взяты соединения сульфенилхлорида ацетилацетоната хрома(III) с винилтриметилсиланом, полученные на кафедре общей и элементоорганической химии ДВФУ [10]. Имеется ряд других работ по смежным проблемам [11–13].

В настоящей работе представлены результаты исследования экспериментальным методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и квантово-химического моделирования методом теории функционала плотности (ТФП) с функционалом V3LYP для сульфенилхлорида ацетилацетоната хрома ( $\text{Cr}(\text{acacSCl})_3$ ) (II) и его комплексов с одной ( $\text{Cr}(\text{acacSCl})_2(\text{acacSViClSiMe}_3)$ )

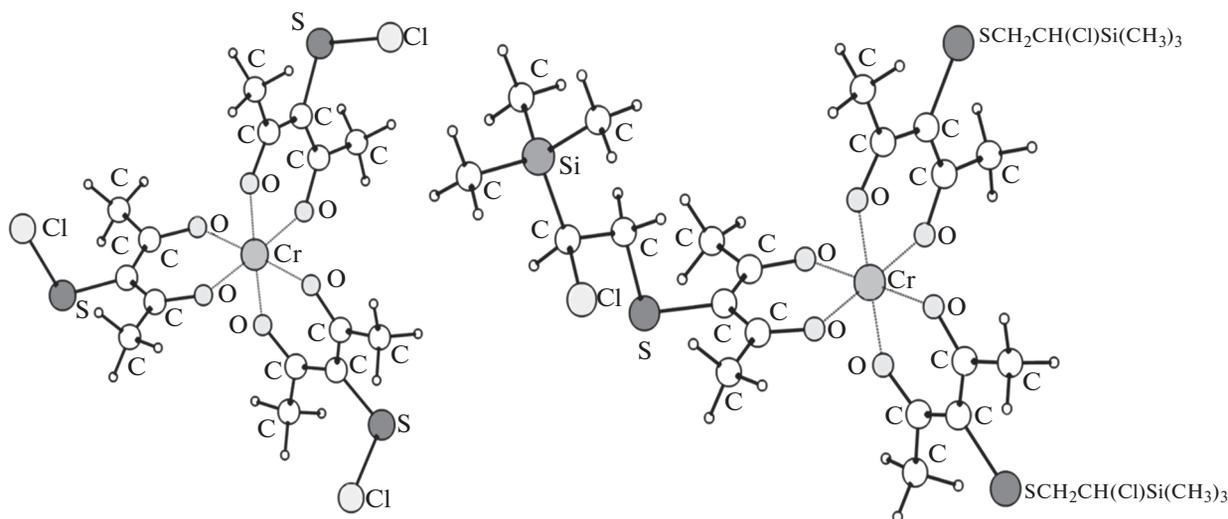


Рис. 1. Оптимизированная структура соединений  $\text{Cr}(\text{acacSCL})_3$  и  $\text{Cr}(\text{acacSViClSiMe}_3)_3$ .

(III), двумя ( $\text{Cr}(\text{acacSCL})(\text{acacSViClSiMe}_3)_2$ ) (IV) и тремя ( $\text{Cr}(\text{acacSViClSiMe}_3)_3$ ) (V) группами винилтриметилсилана (рис. 1). Для анализа приведены также расчетные данные по ацетилацетонату хрома (I).

Комплексы переходных металлов исследовали в работах [14–16] ввиду возможности получения большого количества соединений и варьирования свойств конечных материалов, а также методами фотоэлектронной спектроскопии и квантово-химического моделирования в работах [17, 18].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгеновские фотоэлектронные спектры сняты на сверхвысоковакуумном фотоэлектронном спектрометре фирмы Omicron (Германия) с полусферическим анализатором (радиус кривизны 125 мм) и источником излучения с энергией 1253.6 эВ (линия  $\text{MgK}\alpha$ ).

Для получения РФЭ-спектров образцы наносили из раствора на алюминиевую подложку, частично окисленную на поверхности, затем высушивали на воздухе.

Участки спектров характеристических уровней атомов  $\text{O}1s$ ,  $\text{C}1s$ ,  $\text{Si}2p$ ,  $\text{Cr}2p$ ,  $\text{S}2p$ , и  $\text{Cl}2p$  записывали при энергии пропускания анализатора 20 эВ. Аппаратная функция спектрометра в режиме записи линий характеристических уровней атомов, определенная по контуру линии  $\text{Ag}3d_{5/2}$ , имела ширину на полувысоте 1.2 эВ. Обзорный спектр, включающий все характеристические линии, записывали при энергии пропускания анализатора 50 эВ.

Обработку спектров проводили по стандартным процедурам с использованием программы

CASAXPS [19]. Анализ химических состояний атомов выполняли с разложением линий на компоненты с контурами, составленными комбинацией типов Гаусса и Лоренца. Количественный анализ проводили по площадям компонент разложения с учетом сечений фотоионизации [19] и зависимости длины свободного пробега электронов в образце от их скорости [20]. Величины процентных содержаний округляли до целых значений. Для расчета использовали характеристические линии элементов:  $\text{Cr}2p$ ,  $\text{O}1s$ ,  $\text{C}1s$ ,  $\text{S}2p$ ,  $\text{Cl}2p$ ,  $\text{Si}2p$ . Воспроизводимость значений  $E_{\text{св}}$  по результатам трех измерений не хуже 0.1 эВ.

Расчеты проводили с помощью программного комплекса Firefly 7.1G [21]. Оптимизацию геометрии осуществляли в приближении ТФП с использованием функционала B3LYP и базисного набора def2-SVP. Для соединений  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{acacSCL})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{acacSViClSiMe}_3)_3$  модели строили с сохранением точечной группы симметрии  $\text{C}_3$ . Моделирование электронной структуры проводили с использованием базисного набора def2-TZVP без симметрии ( $\text{C}_1$ ) для всех соединений. Поскольку в представленных соединениях присутствуют три неспаренных электрона на  $d$ -уровнях хрома, было применено неограниченное приближение для расчета открытых оболочек. Таким образом матрицы волновых функций представлены  $\alpha$ - и  $\beta$ -наборами.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлена относительная концентрация атомов кислорода, углерода, хрома, хлора, серы и кремния, рассчитанная по экспериментальным данным и брутто-формуле. Оценивая данные с учетом ошибки в определении концен-

**Таблица 1.** Концентрация элементов для исследуемых соединений по экспериментальным  $K(\sigma, \lambda)$  и теоретическим  $K(\text{бр})$  (брутто-формула) данным, %

Атом	II		III		IV		V	
	$K(\sigma, \lambda)$	$K(\text{бр})$						
O	18	21	15	18	14	15	13	13
C (C–C)	52	32	48	41	47	48	48	52
C (C–O)	16	21	16	18	18	15	17	13
Cr	2	4	2	3	2	3	2	2
Cl	3	11	7	9	6	8	7	7
S	8	11	9	9	8	8	7	7
Si	–	–	4	3	5	5	7	7

**Таблица 2.** Геометрия молекул по данным метода ТФП (def2-SVP)

Связь	I	II	III	IV	V
Длина связи, Å					
Cr–O	1.97	1.96	1.97/1.94*	1.97/1.95*	1.96
O–C $\beta$	1.27	1.26	1.26/1.27*	1.28/1.30*	1.30
S–Cl	–	2.16	2.17	2.38	–
C–Cl	–	–	1.84	1.93	1.94
S–C(Vi)	–	–	1.85	1.93	1.93
C $\gamma$ –R	1.09	1.74	1.74/1.78*	1.76/1.84*	1.84
Si–C(Vi)	–	–	1.93	1.95	1.95
Si–C(Me)	–	–	1.89	1.91	1.91
Углы, град					
C $\beta$ –C $\gamma$ –C $\beta$	124	122	122	122	122
O–Cr–O	90	88	87/88*	87/88*	88
C $\gamma$ –S–X	–	105	105/103	105/102	102
C(Vi)–C(Vi)–Si	–	–	115	115	115
C(Vi)–Si–C(Me)	–	–	108	108	108

\* Значение для лиганда с –SCl/заместителем –SViClSiMe<sub>3</sub>. Примечание. R = H, S; X = Cl, C, Vi – винил.

траций элементов по данным метода РФЭС, можно отметить, что в соединении сульфенилхлорида ацетилацетоната хрома заметна увеличенная концентрация атомов алифатического углерода, что говорит о наличии примесей. Также для соединений Cr(acacSCL)<sub>3</sub>, Cr(acacSCL)<sub>2</sub>(acacSViClSiMe<sub>3</sub>), Cr(acacSCL)(acacSViClSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> наблюдаются заниженные концентрации для атома хлора. Учитывая тип  $\gamma$ -заместителя и воспроизводимость этого эффекта, такой результат можно отнести к частичному выходу атомов хлора из групп –S–Cl.

Геометрические параметры оптимизированных моделей соединений представлены в табл. 2. Учтено неэквивалентное положение атомов, что отмечено в таблице для длин связей Cr–O, C–O и C $\gamma$ –R (R = H, S). Отметим, что геометрические

параметры близки для всех соединений. Различия в соответствующих длинах связей и углов не приводят к заметным расхождениям в параметрах электронной структуры.

Параметры характеристических линий в РФЭС-спектрах исследуемых соединений приведены в табл. 3. Для 2*p*-линии хрома можно отметить заметный сдвиг (~3 эВ), сопутствующий сильному окислению и соответствующий данным [19, 22, 23]. Различные состояния атомов углерода (C–O, C–C) проявляются в уширении линии C1s до 2.6–2.7 эВ (рис. 2).

Значение  $E_{\text{св}}$  (101.2 эВ) для электронов Si2*p*, определенное по положению максимума линии спин-орбитального дублета, хорошо согласуется с литературными данными для органических соединений кремния [19, 22, 23].

**Таблица 3.** Энергия связи и полуширина линий остовных уровней (РФЭС)

Состояние	II		III		IV		V	
	$E_{св}$ , эВ	полуширина, эВ						
O1s	532.0	1.9	532.0	1.7	532.0	1.7	532.0	1.7
C1s (C)	284.9	1.7	285.0	1.7	285.0	1.8	285.0	1.8
C1s (O)	287.1	1.8	287.1	1.6	287.1	1.6	287.1	1.6
Cr2p3/2	577.4	2.5	577.3	2.3	577.4	2.4	577.4	2.5
Cl2p3/2	199.9	2.0	200.4	1.7	200.4	1.5	200.3	1.5
S2p3/2	163.4	1.2	163.6	1.5	163.6	1.4	163.6	1.4
Si2p	–	–	101.2	1.8	101.2	1.7	101.2	1.8

**Таблица 4.** Эффективные заряды, а.е.

		I	II	III	IV	V
Cr		0.83	0.85	0.85	0.85	0.87
O		–0.34	–0.29	–0.29/–0.32*	–0.29/–0.32*	–0.31
S		–	0.1	0.09/0.01*	0.08/0.01*	0
Cl		–	–0.2	–0.21/–0.15*	–0.21/–0.16*	–0.16
Si		–	–	0.46	0.46	0.46
$C_{(хел)}$	1Me	–0.21	–0.21	–0.22/–0.20*	–0.21/–0.20*	–0.20
	1 $\beta$	0.24	0.24	0.24/0.24*	0.24/0.23*	0.23
	$\gamma$	–0.35	–0.30	–0.30/–0.33*	–0.30/–0.33*	–0.33
	2 $\beta$	0.24	0.25	0.24/0.23*	0.25/0.23*	0.23
	2Me	–0.21	–0.21	–0.21/–0.23*	–0.21/–0.23*	–0.23
$C_{(vi)}$	CH <sub>2</sub>	–	–	–0.19	–0.19	–0.19
	CHCl	–	–	–0.11	–0.11	–0.10
$C_{(Si)}$		–	–	–0.39; –0.36	–0.39; –0.36	–0.39; –0.36

\* Для лиганда с группой –SCl/–SViClSiMe<sub>3</sub>.

Для линий Cl2p, S2p, Cr2p заметное спин-орбитальное расщепление позволяет различать состояния дублета. Для атомов Si и S, несмотря на уширение линии 2p-электронов вследствие спин-орбитального расщепления энергии конечных состояний <sup>2</sup>P<sub>3/2</sub> и <sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>, ширина линий дублета сопоставима с шириной линий O и C. Разложение на две компоненты приводит к расщеплению в 0.8 эВ (сульфенилхлорид) и 1.2 эВ (соединения с винилтриметилсиланом) для S2p, близкому к теоретическому отношению площадей. Химические сдвиги остовных уровней соответствуют расчетным значениям эффективных зарядов (табл. 4).

Моделирование соединений позволило установить корреляцию расчетных валентных уровней с максимумами спектров в области от –3 до –30 эВ. На рис. 3 приведены спектры валентной области исследуемых соединений. Диаграммы расчетных значений электронных уровней ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) приведены под спектрами в том же масштабе со

сдвинутой шкалой таким образом, чтобы наиболее ясно интерпретировать экспериментальные максимумы.

Большие абсолютные значения орбитальной энергии электронов свободных соединений по сравнению с положением максимумов в спектрах обусловлены двумя противоположными эффектами. Во-первых, при фотоионизации релаксация в конденсированных средах приводит к сильной переоценке (5–6 эВ) абсолютных значений расчетной энергии молекулярных орбиталей (МО) свободных молекул по сравнению с работой выхода. Во-вторых, дефект Купманса характеризует заниженные абсолютные значения энергии расчетных МО на величину ~2 эВ [18, 24–26].

В табл. 5 представлены данные по некоторым молекулярным орбиталям. Указанный характер МО относится к  $\alpha$ -спин-орбиталям. Характер  $\beta$ -спин-орбиталей отличается отсутствием орбита-

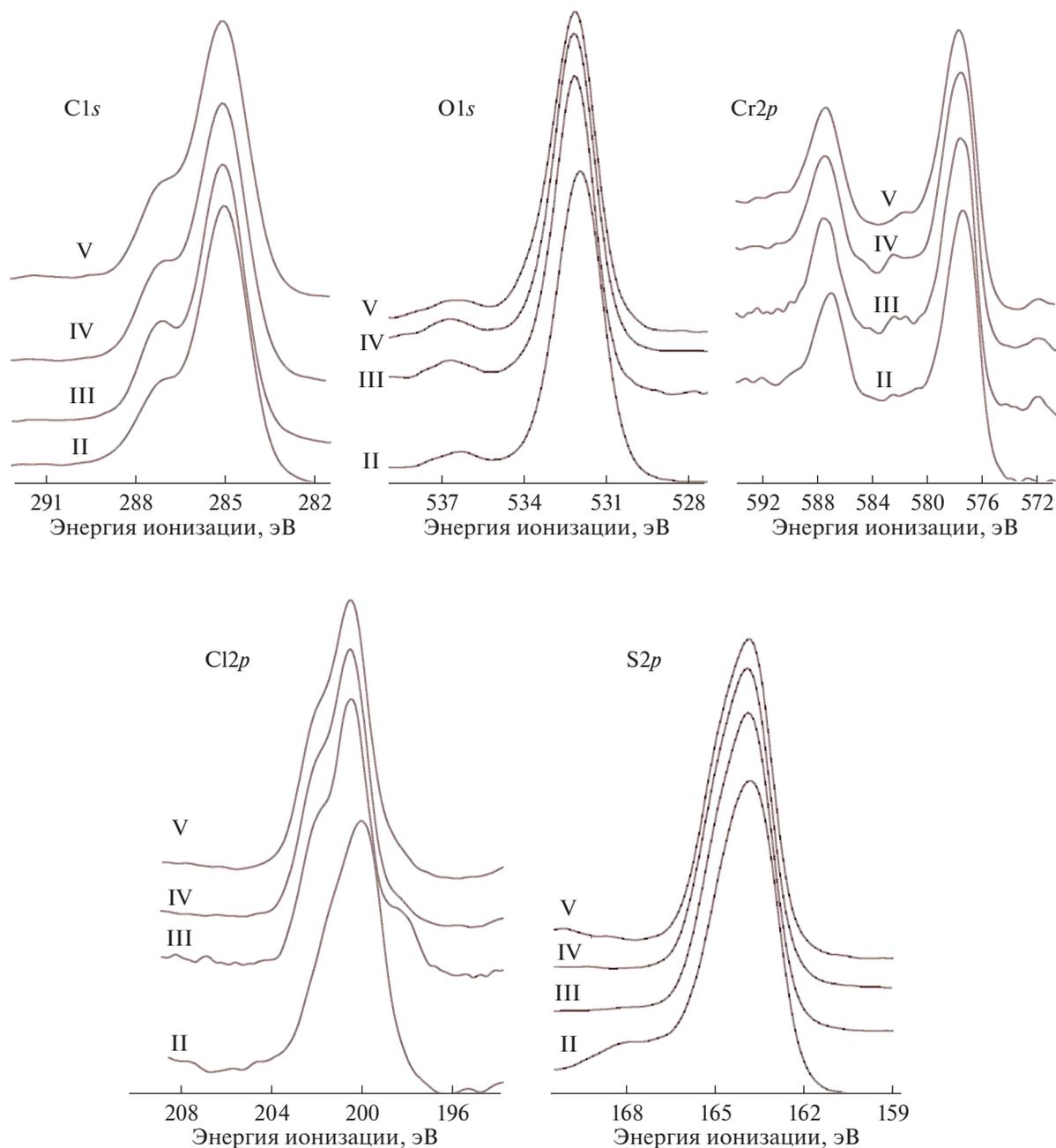


Рис. 2. РФЭ-спектры остовных уровней Cr2p, O1s, Cl1s, Cl2p, S2p для соединений II–V.

лей, имеющих характер  $d$ -АО, и незначительным вкладом  $d$ -электронной плотности в лигандные орбитали.

Начало полосы в области меньших энергий связи для сульфенилхлорида ацетилацетоната хрома (соединение II) связано с удалением электрона с антисвязывающей комбинации орбиталей  $3p$ -уровней серы и хлора (рис. 4а, 4б) и комбинации  $\pi_3$ -орбиталей ацетилацетоната с  $3d$ -уровнем хрома (рис. 4в) (соединения II–V). Для комплексов с винилтриметилсиланом (III–V)  $3p$ -

уровень атома хлора перестает давать вклад в верхние МО (рис. 4в, 4г).

Пик, находящийся в интервале 4–8 эВ, обусловлен ионизацией с МО  $3d$ -уровней хрома (рис. 5) и его комбинаций с  $n_+$ ,  $n_-$ ,  $\pi_2$ -уровнями ацетилацетоната. Сюда же попадают МО, состоящие из  $3p$ -уровней хлора и серы, а также  $3p$ -уровней кремния (соединения III, IV, V). В интервале энергий ионизации 8–12 эВ находятся МО, представляющие собой комбинацию  $2p$ -уровней кислорода и  $2p$ -уровней углерода как хелатного со-

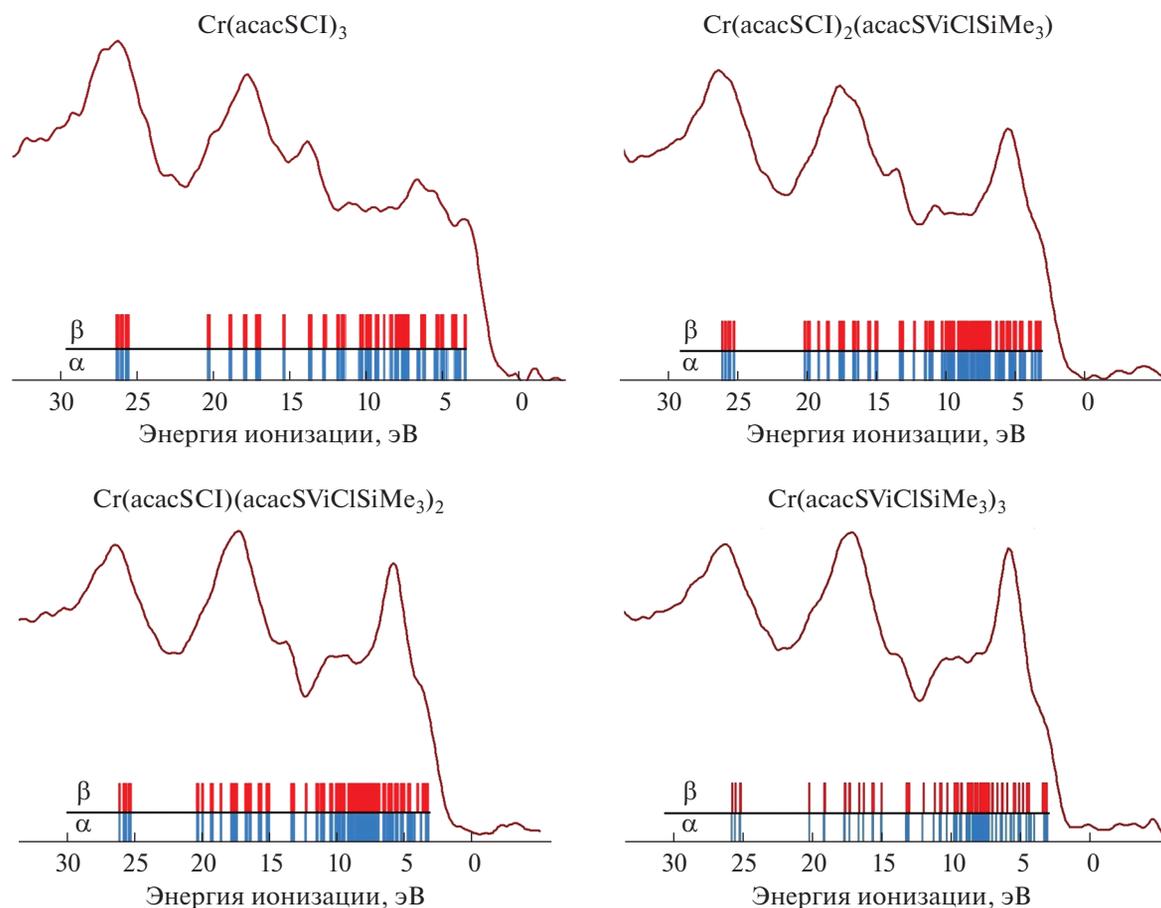
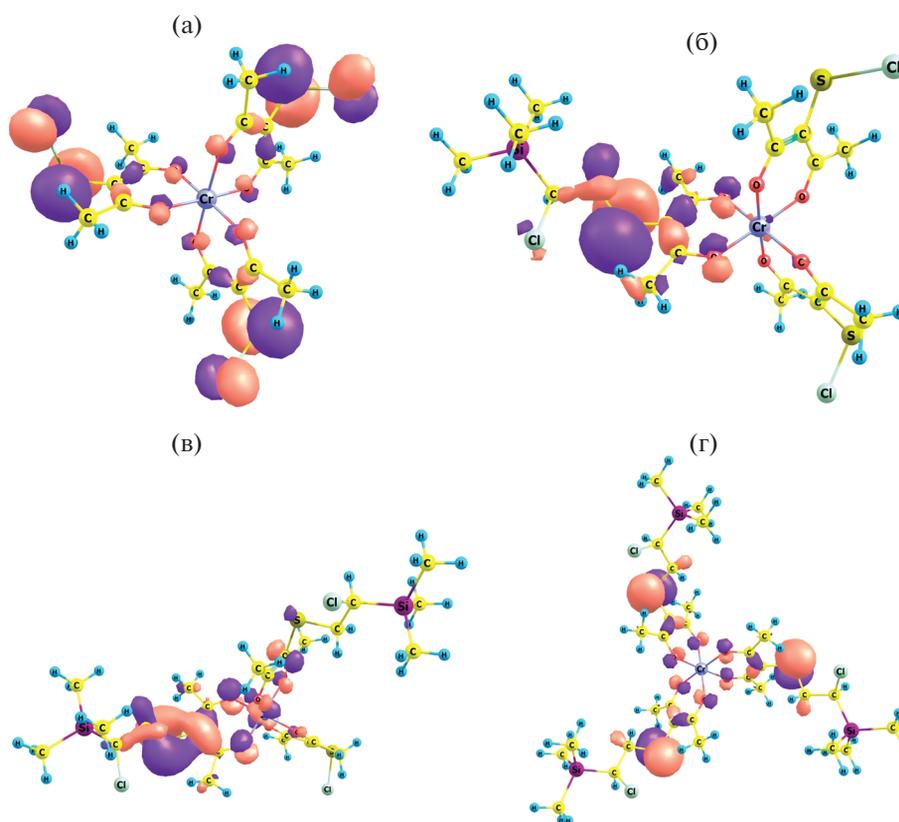


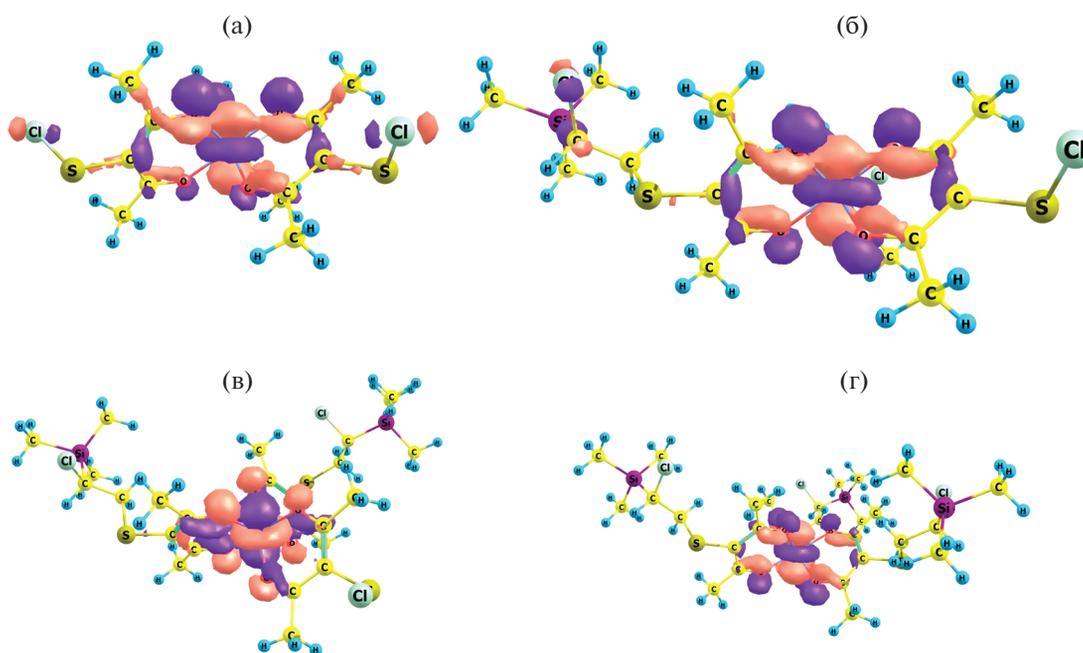
Рис. 3. Спектры валентной области исследуемых соединений.

Таблица 5. Энергия некоторых верхних уровней валентной области, вклады  $d$ -уровней хрома, %

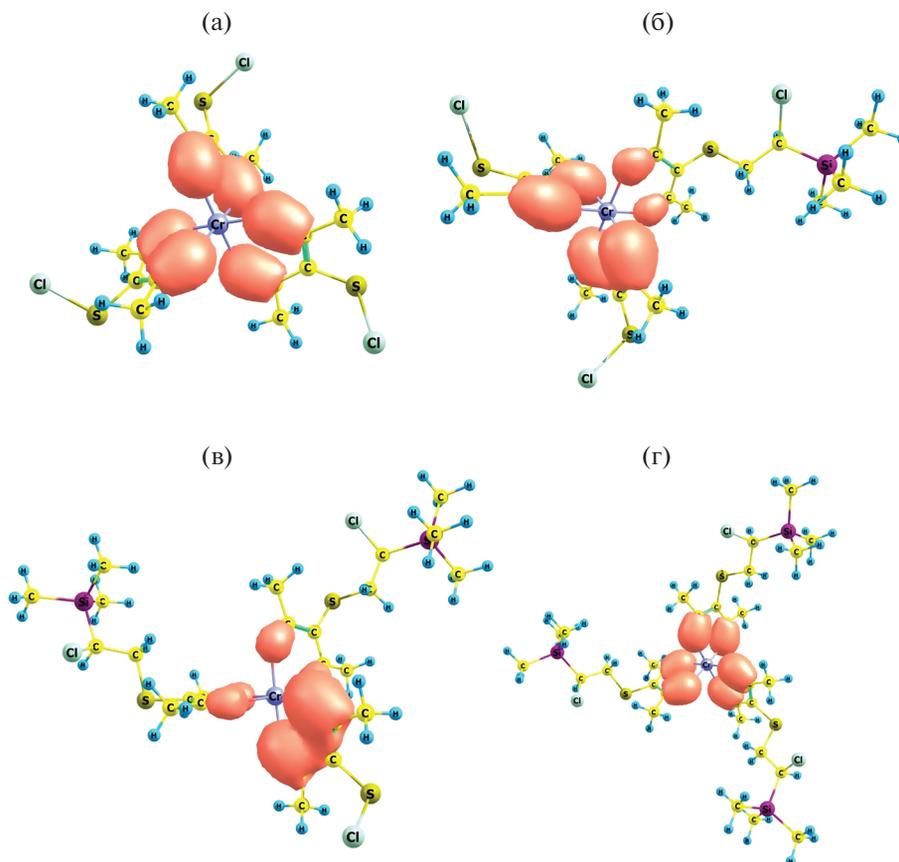
II			III			IV			V		
МО (симм.)	$-\epsilon$ , эВ	Cr	МО	$-\epsilon$ , эВ	Cr	МО	$-\epsilon$ , эВ	Cr	МО	$-\epsilon$ , эВ	Cr
$\pi_3(e)$	6.96	23		6.56	11		6.32	10	$\pi_3(e)$	6.09	16
$\pi_3(a)$	7.24	2	$\pi_3$	6.87	21	$\pi_3$	6.44	8	$\pi_3(a)$	6.34	1
$d(a)$	7.66	61		7.07	7		6.80	11	$d(a)$	7.02	67
$n_-(a)$	7.99	2		7.58	61		7.30	66	$d(e)$	7.27	42
$d(e)$	8.00	31	$d$	7.88	31	$d$	7.49	33	$n_-(a)$	7.43	2
$n_-(e)$	8.55	18		7.92	29		7.60	28	$n_-(e)$	8.01	13
$n_+(a)$	9.50	12		7.93	6		7.66	9	$n_+(a)$	8.67	12
$n_+(e)$	9.56	18	$n_-$	8.46	15	$n_-$	8.23	13	$n_+(e)$	8.73	16
$\pi_2(e)$	10.19	2		8.48	15		8.26	14	$\pi_2(e)$	9.43	2
$\pi_2(a)$	10.32	1		9.11	12		8.90	13	$\pi_2(a)$	9.77	4
			$n_+$	9.43	13	$n_+$	8.94	15			
				9.49	19		9.26	13			
				10.17	2		9.95	3			
			$\pi_2$	10.29	1	$\pi_2$	10.08	2			
				10.32	2		10.17	2			



**Рис. 4.** ВЗМО для  $\text{Cr}(\text{acacSCl})_3$  (а),  $\text{Cr}(\text{acacSCl})_2(\text{acacSViClSiMe}_3)$  (б),  $\text{Cr}(\text{acacSCl})(\text{acacSViClSiMe}_3)_2$  (в) и  $\text{Cr}(\text{acacSViClSiMe}_3)_3$  (г).



**Рис. 5.** Уровни  $3d$ -хрома для  $\text{Cr}(\text{acacSCl})_3$  (а),  $\text{Cr}(\text{acacSCl})_2(\text{acacSViClSiMe}_3)$  (б),  $\text{Cr}(\text{acacSCl})(\text{acacSViClSiMe}_3)_2$  (в) и  $\text{Cr}(\text{acacSViClSiMe}_3)_3$  (г).



**Рис. 6.** Уровни  $2s$ -кислорода для  $\text{Cr}(\text{acacSCL})_3$  (а),  $\text{Cr}(\text{acacSCL})_2(\text{acacSViClSiMe}_3)$  (б),  $\text{Cr}(\text{acacSCL})(\text{acacSViClSiMe}_3)_2$  (в) и  $\text{Cr}(\text{acacSViClSiMe}_3)_3$  (г).

единения (II, III, IV, V), так и винилтриметилсилана (III, IV, V).

Следующий пик в интервале энергий 12–15 эВ соответствует комбинации  $3s$ -уровней серы и  $3s$ -уровней хлора. В промежутке энергий 15–22 эВ находятся уровни  $2s$ -углерода и  $3s$ -хлора, сюда же входят  $3s$ -уровни кремния. Последний пик в интервале 22–30 эВ преимущественно вызван ионизацией с  $2s$ -уровней кислорода (рис. 6).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлены соответствия в результатах теоретических расчетов электронной структуры отдельных молекул с экспериментальными данными, полученными для поверхности образцов в конденсированном состоянии. Теоретические эффективные заряды соответствуют сдвигам линий в РФЭ-спектре. Установленная природа уровней в валентной области позволяет прояснить механизм взаимодействия исследуемых соединений с силиконовыми соединениями.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке гранта № 075-15-2021-607 (в форме субсидии, направленной на государственную поддержку научных исследований, проводимых под руководством ведущих ученых российских высших учебных заведений, научных фондов и государственных исследовательских центров Российской Федерации) и гранта Министерства науки и образования РФ № 0657-2020-0003.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sanchez C., Julian B., Belleville P., Popall M. // *J. Mater. Chem.* 2005. V. 15. P. 3559.
2. Pielichowski K., Njuguna J., Janowski B., Pielichowski J. // *Adv. Polym. Sci.* 2006. V. 201. P. 225.
3. Neumann D., Fisher M., Tran L., Matison J.G. // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. V. 124. P. 13998.

4. *Hartmann-Thompson C.* (Ed.). Applications of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes. Advances in Silicon Science. 2011. V. 3.
5. *Lücke S., Stoppek-Langner K.* // Appl. Surf. Sci. 1999. V. 144–145. P. 713.
6. *Laine R.M., Sulaiman S., Brick C.* // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. P. 3708.
7. *Вовна В.И., Осьмушко И.С., Короченцев В.В. и др.* // Журн. структур. химии. 2010. Т. 51. № 5. С. 904.
8. *Осьмушко И.С., Вовна В.И., Короченцев В.В. и др.* // Журн. структур. химии. 2011. Т. 52. № 7. С. 148.
9. *Осьмушко И.С., Вовна В.И., Яшин В.А. и др.* // Журн. структур. химии. 2013. Т. 54. № 3. С. 463.
10. *Svistunova I.V., Shapkin N.P., Tretyakova G.O., Saigak D.V.* // Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem. 2015. V. 190. P. 1632.
11. *Shapkin N.P., Leont'ev L.B., Leont'ev A.L. et al.* // Russ. J. Appl. Chem. 2012. V. 85. № 10. С. 1509.
12. *Shapkin N.P., Balanov M.I., Razov V.I. et al.* // J. Mol. Struct. 2018. V. 1155. P. 424. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.11.119>
13. *Shapkin N.P., Leont'ev L.B., Makarov V.N. et al.* // Russ. J. Appl. Chem. 2014. V. 87. № 12. С. 1810.
14. *Gusarov V.S., Cheplakova A.M., Samsonenko D.G. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1374. <https://doi.org/10.1134/S0036023621090035>
15. *Sergienko V.S., Koksharova T.V., Churakov A.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1492. <https://doi.org/10.1134/S0036023621100156>
16. *Isaeva V.A., Gamov G.A., Sharnin V.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1696. <https://doi.org/10.1134/S0036023621110097>
17. *Ivanova T.M., Kiskin M.A., Sidorov A.A. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. P. 702. <https://doi.org/10.1134/S1070328421100031>
18. *Osmushko I.S., Vovna V.I., Tikhonov S.A. et al.* // Int. J. Quantum Chem. 2016. V. 116. P. 325.
19. CasaXPS Version 2.3.12 – Casa Software Ltd, 1999–2006.
20. *Карлссон Т.А.* Фотоэлектронная и Оже-спектроскопия. Л.: Машиностроение, 1981. 431 с.
21. *Granovsky A.A.* Firefly. version 8.2.0: <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>
22. *Нефедов В.И.* Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. М.: Химия, 1984. 256 с.
23. *Naumkin A.V., Kraut-Vass A., Gaarenstroom S.W. et al.* NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database 20, 2012. Version 4.1. <https://srdata.nist.gov/xps/>
24. *Чижов Ю.В.* Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Уфа, 2009. 337 с. [http://www.issp.ac.ru/ebooks/diss-er/Chizhov\\_Yu\\_V.pdf](http://www.issp.ac.ru/ebooks/diss-er/Chizhov_Yu_V.pdf)
25. *Вовна В.И., Короченцев В.В., Доценко А.А.* // Коорд. химия. 2011. Т. 37. № 12. С. 38.
26. *Вовна В.И.* Электронная структура органических соединений. М.: Мир, 1991. 247 с.