

УДК 539.194

**ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА *трис*-ДИБЕНЗОИЛМЕТАНАТОВ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ Sc, Y, La ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИССЛЕДОВАНИЙ
МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
И ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ**

**В.В. Короченцев¹, В.И. Вовна¹, И.В. Калиновская², А.А. Комиссаров¹, А.А. Доценко¹,
А.В. Шурыгин¹, А.Г. Мирочник², В.И. Сергиенко²**

¹Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

E-mail: korochentsev.vv@dvfu.ru

²Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

Статья поступила 31 января 2014 г.

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и квантовой химии исследованы *трис*-дibenзоилметанаты редкоземельных элементов (Sc, Y и La). Получена новая информация об электронном строении комплексов — рассчитаны геометрическая структура и электронное строение соединений, установлена природа химической связи данных соединений, проведена идентификация полос в рентгеноэлектронных спектрах валентной и подвалентной областей. Исследования *трис*-дibenзоилметанатов Sc, Y, La и монохелатных комплексов Li(Dbм) и F₂B(Dbм) методами РФЭС и DFT позволили установить закономерности изменений электронного строения в зависимости от комплексообразователя, а также влияние замещения в лигандах CH₃-групп на C₆H₅.

Ключевые слова: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, теория функционала плотности, *трис*-дibenзоилметанаты металлов, редкоземельные элементы Sc, Y, La, электронное строение.

ВВЕДЕНИЕ

Наличие интенсивной люминесценции, уникальных фотохимических свойств в комплексах РЗЭ позволяет использовать их в качестве активных добавок оптически прозрачных полимерных материалов (светотрансформирующие материалы, концентраторы солнечной энергии, оптические сенсоры, фильтры специального назначения и т.д.). Фундаментальной проблемой химии и фотохимии комплексов лантаноидов островного и полимерного строения является выявление неизвестного на сегодня механизма влияния природы химической связи на их флуоресцентные и фотохимические свойства.

К числу комплексных соединений редкоземельных металлов, представляющих интерес как светотрансформирующие материала, относится обширный класс *трис*-β-дикетонатов M(OC(R1)CHC(R2)O)₃ и их аддуктов с непердельными лигандами [1—5]. Исследования взаимосвязи спектрально-люминесцентных свойств комплексов с их электронной структурой и орбитальной природой химических связей позволяют планировать синтез новых соединений с необходимыми оптическими свойствами. Первые результаты исследований валентных и остовных электронов ряда β-дикетонатных комплексов европия, в том числе аддуктов, методом РФЭС были опубликованы в [6, 7]. Исследованные нами ранее УФЭ спектры паров ацетилацетонатов редкоземельных металлов M(Асac)₃ (M = Sc, Y, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu),

полученных разложением в ионизационной кювете аддуктов $\text{Ln}(\text{Acac})_3 2\text{L}$ ($\text{L} = \text{H}_2\text{O}$, Me_2SO , $\text{OP}(\text{NMe}_2)_3$), опубликованы в [8], а спектры *tris*-дипивалоилметанатов $\text{Ln}(\text{Dpm})_3$ для этих же комплексообразователей — в работе [9]. Электронная структура и УФЭ спектры $\text{M}(\text{Acac})_3$ и азотосодержащих аналогов $\text{M}(\text{Acim})_3$ ($\text{M} = \text{Sc}$, Lu) обсуждаются в [10]. Результаты исследований методом УФЭС электронной структуры аддуктов *tris*- β -дикетонатов лантаноидов $\text{LnL}_3 \cdot \text{L}'$, где $\text{Ln} = \text{Eu}$, Tb , Lu ; $\text{L} = \text{Acac}$, Hfac , Dpm ; $\text{L}' = \text{Phen}$, OPPh_3 , $\text{OP}(\text{NMe}_3)_3$, опубликованы нами в [11—13]. С целью определения вклада АО редкоземельных металлов в верхние лигандные МО в работе [14] исследованы УФЭ спектры с источниками излучения HeI и HeII комплексов $\text{M}(\text{Dpm})_3$ ($\text{M} = \text{Y}$, Gd , Yb). Сопоставление электронной структуры *tris*- β -дикетонатов РЗЭ с аналогичными комплексами *p*- и *d*-металлов выполнено в обзоре [15].

В настоящей работе методами РФЭС и DFT исследована электронная структура *tris*-добензоилметанатов $\text{M}(\text{Dbm})_3$ трех РЗЭ Sc, Y, La, не содержащих 4*f*-электронов, что упрощает интерпретацию спектров валентной области. Обладая мощной π -сопряженной системой, молекула добензоилметана способствует эффективному переносу энергии электронного возбуждения на резонансные уровни редкоземельного иона. Для получения дополнительной информации о строении верхних заполненных уровней *tris*-добензоилметанатов были изучены экспериментальные и теоретические данные для более простых моно- β -дикетонатов комплексов с закрытыми оболочками. Как показано нами в [16], в β -дикетонатах дифторида бора отрицательный заряд лиганда в 4—5 раз ниже в сравнении с комплексами лития, что определило выбор этих монохелатных комплексов для сравнения с $\text{M}(\text{Dpm})_3$. Результаты выполненных расчетов методом DFT комплексов $\text{Li}(\text{Acac})$, $\text{Li}(\text{Dbm})$, $\text{F}_2\text{B}(\text{Acac})$ и $\text{F}_2\text{B}(\text{Dbm})$ сопоставлены с экспериментальными данными методов УФЭС и РФЭС, что позволило установить влияние ионности связей комплексообразователь — лиганд на энергии и последовательность уровней, на взаимодействие π -орбиталей C_6H_5 -групп и хелатного цикла. Комплексы лития были исследованы методом газовой фотоэлектронной спектроскопии в [17], а $\text{F}_2\text{B}(\text{Dbm})$ — методами УФЭС паров и РФЭС молекулярных кристаллов в [18].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Эксперимент методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) выполнен на сверхвысоковакуумном фотоэлектронном спектрометре фирмы Omicron (Германия) с полусферическим электростатическим анализатором (радиус кривизны 125 мм). В качестве источника излучения использовали X-Ray пушку с магниевым анодом (линия MgK_α — 1253,6 эВ).

Участки спектров характеристических уровней атомов $\text{O}1s$, $\text{C}1s$, $\text{Sc}2p$, $\text{Y}3d$, $\text{La}4d$ и валентной зоны записывали при энергии пропускания анализатора 20 эВ. Аппаратная функция спектрометра в режиме записи участков спектра, определенная по контуру линии $\text{Ag}3d_{5/2}$, имела ширину на полувысоте 1,2 эВ. Обзорный спектр, включающий все характеристические линии, записан при энергии пропускания анализатора 50 эВ.

Образцы в виде порошка аддуктов $\text{M}(\text{Dbm})_3 n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1—2$) наносились на клейкую углеродную пленку с последующей дегазацией и удалением воды в камере подготовки образца.

Давление в камере при проведении эксперимента не превышало 9×10^{-9} мбар. В процессе накопления спектров характеристики линий не менялись. Сохранение положения, ширины и формы линий говорит о постоянстве состава образца, его поверхности и стационарности наведенного эффективного заряда. Обработку спектров проводили по стандартным процедурам с использованием программы CASA XPS [19]. Калибровку шкалы энергии связи электронов выполняли по методике внутреннего стандарта, в качестве которого был выбран уровень $\text{C}1s$ (285,0 эВ). Анализ химических состояний атомов проводили с разложением линий на компоненты с контурами, составленными комбинацией гауссова и лорентцева типов.

Квантово-химические расчеты выполнены методом теории функционала плотности с использованием пакета программ Firefly 7.1G [20]. Использован гибридный обменно-корреляционный функционал B3LYP. В качестве базисного набора использовали базис def2-SVP [21] (поляризационный валентно-расщепленный) с добавлением поляризационных функций и эф-

эффективного остоного потенциала (ЕСР) для атомов La — 46 электронов и Y — 28 электронов, для остальных атомов, входящих в рассматриваемые соединения, эффективный остоный потенциал не применяли. В качестве обоснования выбранного нами функционала и базисного набора служат проведенные ранее тестовые расчеты [22] и успешное применение для интерпретации электронных спектров комплексных соединений в [16, 18, 23—25].

Для проверки соответствия оптимизированных структур точкам локального минимума на поверхности потенциальной энергии проводили расчет гессiana.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В связи с тем, что в кристаллической фазе комплекс $F_2B(Dbм)$ имеет плоскую структуру, выполнены расчеты как для структуры с тремя копланарными циклами, так и для предсказанной процедурой оптимизации структуры с двугранными углами 17° между хелатным циклом и фенильными группами. Согласно расчетным результатам, в соединениях $F_2B(Dbм)$ и $Li(Dbм)$ фенильные циклы повернуты относительно хелатного в одну сторону (группа симметрии C_s), двугранные углы равны соответственно 17 и 14° .

В комплексе $Sc(Dbм)_3$ ось C_3 составляет угол 39° с плоскостями трех хелатных циклов, а фенильные циклы повернуты в противоположные стороны относительно хелатного на 9° каждый (группа симметрии D_3). В комплексах $Y(Dbм)_3$ и $La(Dbм)_3$ ось симметрии C_3 лежит в плоскостях трех хелатных циклов, а двугранные углы между хелатным и фенильными циклами равны 18° , симметрия данных комплексов близка к D_{3h} . Ниже для трех *трис*-хелатных комплексов мы используем обозначения по симметрии D_3 . В табл. 1 приведены длины связей и углы между атомами дибензоилметанатов, полученные в результате оптимизации геометрии.

На корреляционной диаграмме (рис. 1) приведены энергии МО комплексов $Li(Asac)$, $Li(Dbм)$, $F_2B(Asac)$, $F_2B(Dbм)$ и невырожденные орбитали $Sc(Dbм)_3$. Многократное превышение эффективных зарядов лигандов в комплексах лития в сравнении с комплексами дифторида бора привело к противоположному сдвигу *n*-орбиталей при замещении групп CH_3 на C_6H_5 . Стабилизация *n*-уровней в $Li(Dbм)$ свидетельствует о понижении отрицательного заряда на атомах кислорода вследствие перераспределения электронной плотности по трем циклам. По расчетным результатам понижение электронной плотности на группе O_2C_2CH в $Li(Dbм)$ составляет 0,23 ат. ед. Но в аналогичных комплексах дифторида бора, как нами показано в [16, 18, 23], фенильные группы выступают донорами, что ведет к дестабилизации *n*-МО (см. рис. 1). В комплексе $Li(Dbм)$ взаимодействие ВЗМО $\pi_3(b_1)$ хелатного цикла с симметричной комбинацией двух $\pi(Ph)$, имеющих высокую электронную плотность на атомах углерода в первом положе-

Т а б л и ц а 1

Рассчитанные геометрические параметры
моно- и трис-хелатных соединений (расстояния в Å, углы в град.)

Параметр	Li(Dbм)	F ₂ B(Dbм)	Sc(Dbм) ₃	Y(Dbм) ₃	La(Dbм) ₃
M—O	1,76	1,52	2,1	2,26	2,43
O—C _β	1,27	1,32	1,28	1,26	1,28
C _β —C _γ	1,42	1,40	1,41	1,41	1,41
C _β —C(Ph)	1,51	1,47	1,50	1,50	1,50
O—O	2,81	2,43	2,68	2,71	2,76
O—M—O	106	108	80	74	69
M—O—C _β	124	126	136	138	140
C _β —C _γ —C _β	125	120	124	123	124
O—C _β —C _γ	124	120	123	123	124
Ph—O ₂ C ₃ H	14	17	9	18	18

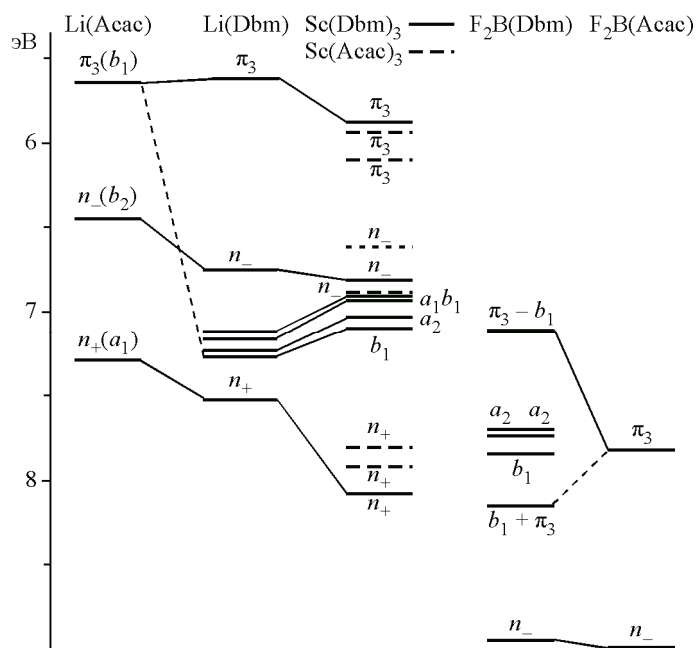
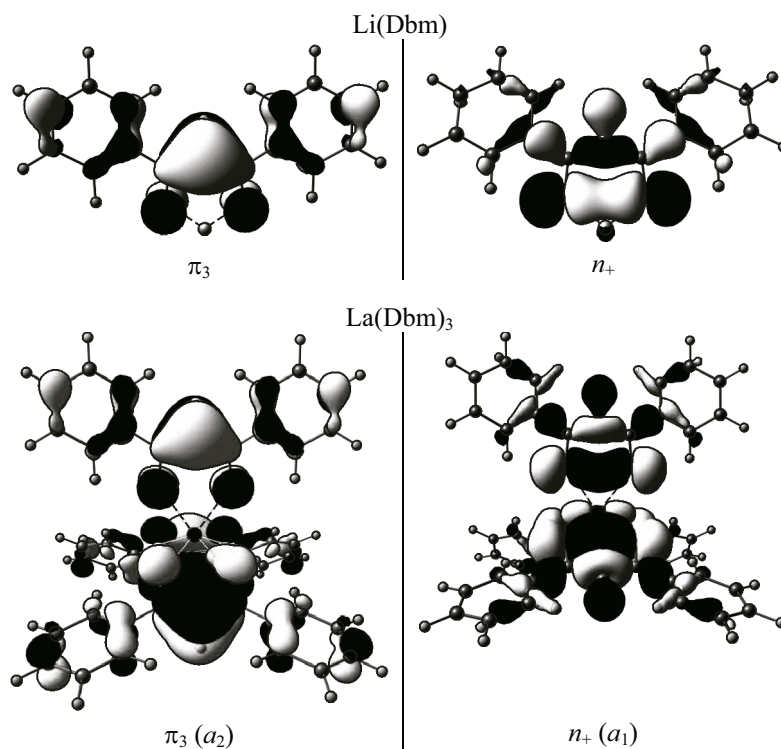


Рис. 1. Корреляционная диаграмма моно- и трис-β-дикетонатов металлов

нии (табл. 2), приводит к "отталкиванию" уровней. Можем наблюдать заметный вклад электронной плотности фенильных колец в ВЗМО π_3 и n_+ (см. табл. 2 и 3). Суммарное расщепление энергии четырех верхних $\pi(\text{Ph})$ составляет 0,16 эВ. В комплексе $\text{F}_2\text{B}(\text{Dbm})$ близкие энергии

Т а б л и ц а 2

Молекулярные орбитали $\text{Li}(\text{Ddm})$ и $\text{La}(\text{Ddm})_3$



Т а б л и ц а 3

Энергии и локализация МО (%) Li(Dbm) и F₂B(Dbm)

МО	эВ	Li(Dbm)		МО	эВ	F ₂ B(Dbm)	
		LiO ₂ C ₃ H	2(C ₆ H ₅)			F ₂ BO ₂ C ₃ H	2(C ₆ H ₅)
$\pi_3(b_1) - \pi(\text{Ph})$	-5,66	81	19	$\pi_3(b_1) - \pi(\text{Ph})$	-7,10	56	44
$n_-(b_2)$	-6,66	63	37	$\pi(\text{Ph})$	-7,67	2	98
$\pi(\text{Ph})$	-6,80	5	95	$\pi(\text{Ph})$	-7,68	0	100
$\pi(\text{Ph})$	-6,82	29	71	$\pi(\text{Ph})$	-7,86	30	70
$\pi(\text{Ph})$	-6,88	5	95	$\pi(\text{Ph}) + \pi_3(b_1)$	-8,15	48	52
$\pi(\text{Ph}) + \pi_3(b_1)$	-6,96	21	79	$n_-(b_2)$	-8,84	84	16
$n_+(a_1)$	-7,51	86	14				

уровней π_3 хелатного кольца и $\pi(\text{Ph})$ обусловили их сопоставимые вклады в антисвязывающую (ВЗМО) и связывающую комбинации, расщепление энергии $\pi(\text{Ph})$ увеличилось до 0,5 эВ (см. табл. 3). Для невырожденных орбиталей Sc(Dbm)₃ (см. рис. 1) при общей стабилизации орбиталей, локализованных на хелатном кольце, в сравнении с Li(Dbm), замещение CH₃ на C₆H₅ ведет к понижению энергии n -уровней, но менее значительному.

Расчетные энергии, последовательность верхних МО и локализация электронной плотности на атомах дибензоилметанатов Sc, Y и La приведены в табл. 4. Во всех комплексах две верхние МО $\pi_3(a_2)$, $\pi_3(e)$ преимущественно локализованы на хелатных циклах и имеют вклады фенильных групп по расчетным результатам в малликеновском приближении 20—21 % (см. табл. 2). Энергии верхней занятой орбитали $\pi_3(a_2)$ в трех комплексах совпадают с точностью 0,01 эВ, расщепление между a_2 и e π_3 -орбиталями наибольшее у Y(Dbm)₃ (0,16 эВ). Увеличение расщепления Sc(Dbm)₃ → Y(Dbm)₃ связано с уменьшением вклада металла в π_3 -орби-

Т а б л и ц а 4

Энергии (эВ), заряды (ат. ед.) и локализация электронной плотности (%) на атомах соединений M(Dbm)₃ (M = Y, La, Sc)

МО	Y(Dbm) ₃				La(Dbm) ₃				Sc(Dbm) ₃			
	$-\epsilon_i$	Y	O ₂ C ₃ H	2Ph	$-\epsilon_i$	La	O ₂ C ₃ H	2Ph	$-\epsilon_i$	Sc	O ₂ C ₃ H	2Ph
$\pi_3(a_2)$	5,85	0	80	20	5,86	0	79	21	5,86	0	79	21
$\pi_3(e)$	6,01	1,5	70	28	5,95	1,5	73	25	5,97	2	69	29
$n_-(a_2)$	6,77	2	58	40	6,74	2	64	32	6,8	1	75	24
$\pi_{\text{Ph}}(e) + n_-$	6,87	1	31	68	6,85	1	39	60	6,89	0	7	93
$\pi_{\text{Ph}}(a_1)$	6,92	0	4	96	6,93	0	4	96	6,91	0	3	97
$\pi_{\text{Ph}}(e)$	6,94	0	2	98	6,93	0	3	97	6,91	0	8	92
$\pi_{\text{Ph}} + n_-(a_2)$	6,97	1	31	68	6,96	1	22	77	6,92	0	13	87
$\pi_{\text{Ph}}(a_1)$	6,99	0	5	95	7	0	7	93	7,03	0	10	90
$\pi_{\text{Ph}}(e) + n_-$	7,02	1	24	75	7,01	1	31	68	7	0	8	92
$\pi_{\text{Ph}}(e) + n_-$	7,06	1	40	59	7,04	1	22	77	7,09	3	70	27
$\pi_{\text{Ph}}(a_2)$	7,08	0	20	80	7,08	0	21	79	7,09	0	21	79
$\pi_{\text{Ph}}(e)$	7,17	2	30	68	7,12	1	28	71	7,22	2	34	64
$n_+(e)$	7,9	4	81	15	7,79	5	79	16	8,01	6	79	15
$n_+(a_1)$	8,17	8	78	14	8,02	8	78	14	8,08	5	82	13
q , ат. ед.		1,13	-0,44	-0,06		1,33	-0,5	0,05		1,00	-0,38	0,04

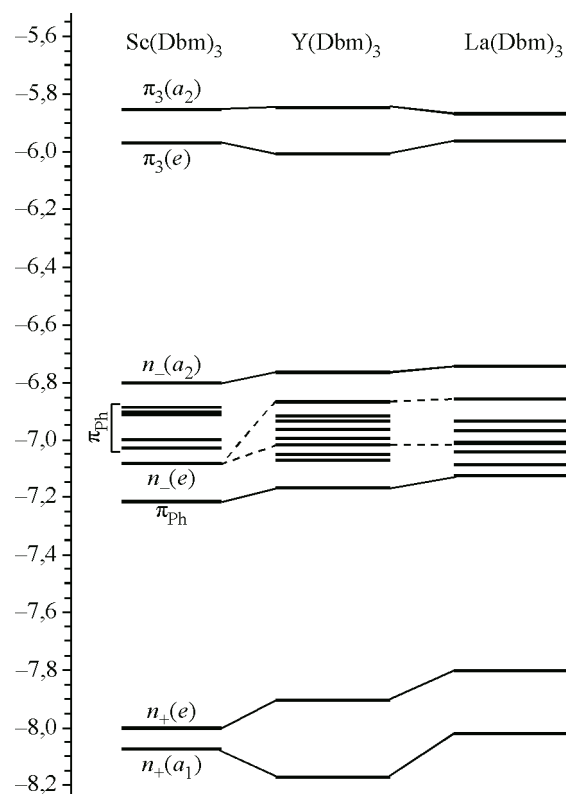
Рис. 2. Последовательность МО $M(\text{Dbm})_3$ ($M = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$)

тали и с ростом межлигандного взаимодействия вследствие изменения геометрии с D_3 на D_{3h} , увеличение расстояния $M-O$ от 2,26 до 2,43 Å в $\text{La}(\text{Dbm})_3$ снижает величину $a_2 - e$ -расщепления до 0,9 эВ (см. табл. 4). Ниже $n_-(a_2)$ МО лежат девять орбиталей, локализованные преимущественно на Ph кольцах.

Совпадение симметрии и близость энергий приводит к смешиванию $n_-(e)$ орбиталей с фенильными π -орбиталями в дибензоилметанатах Y и La (см. табл. 4, рис. 2). Для двух n_+ МО, имеющих наибольшие среди лигандных уровней вклады АО металла (см. табл. 4), наблюдается немонотонность в величине $a - e$ -расщепления, аналогичная уровням π_3 (см. рис. 2). На отмеченный выше фактор изменений в ряду межлигандного взаимодействия накладывается изменение величины стабилизации $n_+(e)$ и $n_+(a_1)$ при замещении комплексообразователей. Вклады вакантных nd - и $(n + 1)s$ -АО в $n_+(a_1)$ максимальные для комплексов Y и La, а стабилизация $n_+(e)$ орбиталями металла nd и $(n + 1)p$ наибольшая для Sc.

Как показано на спектрах валентных зон, ниже двух n_+ МО находится группа близких по энергии орбиталей π_2 хелатных циклов и шести групп C_6H_5 , коррелирующих с МО бензола $2e_{2g}(\sigma)$ и $1a_{2u}(\pi_1)$ [27]. Распределение валентных уровней лигандов p - и s -типа трех комплексов приведено под спектрами валентных зон (рис. 3).

Рассмотренные выше закономерности в электронной структуре модельных комплексов $M(\text{dbm})_3$ хорошо согласуются с распределением интенсивности в спектрах валентных электро-



Т а б л и ц а 5

Энергии и локализация нижних валентных МО s -типа и np^6 РЗЭ

МО	Тип МО	$-\epsilon_i$ (эВ)	Состав МО (%)			МО	Тип МО	$-\epsilon_i$ (эВ)	Состав МО (%)		
			M	O ₂ C ₃ H	2Ph				M	O ₂ C ₃ H	2Ph
Y(Dbм) ₃						La(Dbм) ₃					
63	Ph(e), C2s	-23,08	0,2	4,2	95,7	68	2Cβ + Cγ(a ₁), C2s	-20,92	0,3	50,6	49,1
62	Ph(a ₁), C2s	-23,08	0,1	4,3	95,6	66	La 5p(e)	-22,11	78,8	12,6	8,6
61	Y4p + O2s(a ₂) а/св.	-26,66	27,4	71,6	1,0	65	La5p(a ₂)	-22,13	85,8	9,1	5,1
60	Y4p + O2s(e) а/св.	-26,92	39,0	58,9	2,1	64	Ph(e), C2s	-23,06	0,0	3,4	96,5
58	O2s(e)	-27,19	1,0	98,3	0,8	62	Ph(a ₁), C2s	-23,08	0,1	4,2	95,7
56	O2s(a ₁)	-27,65	1,3	96,7	2,0	61	Ph(a ₂), C2s	-23,08	2,1	3,7	94,2
55	Y4p + O2s(a ₂) св.	-28,54	70,4	29,7	-0,2	60	Ph(e), C2s	-23,11	2,7	5,0	92,3
54	Y4p + O2s(e) св.	-28,68	59,6	40,0	0,4	58	O2s(e)	-27,16	0,7	98,4	0,8
						56	O2s(a ₂)	-27,27	2,9	96,6	0,5
						55	O2s(a ₁)	-27,53	1,1	96,7	2,2
						54	O2s(e)	-27,68	3,3	94,8	2,0

нов. Наблюдаемые в спектрах максимумы и перегибы вызваны распределением плотности состояний и сечениями ионизации электронных уровней.

Плотность электронных состояний молекулярного кристалла определяется относительными энергиями МО мономера, сечение ионизации σ_i по литературным данным растет от 0,10 ($C2p$), 1,0 ($O2p$), 2,6 ($C2s$), 6,75 ($O2s$), 28,5 $La(5p)$, 31,8 ($Sc3p$) и 39,5 $Y(4p)$ [19]. На спектры нанесены энергии рассчитанных МО, сдвинутые в область меньших энергий связи ($E_{св}$) до совпадения энергии ВЗМО с порогом первой полосы (с учетом аппаратной функции).

Как следует из приведенных под каждым спектром энергий МО, замещение металла незначительно влияет на энергетическую и плотность состояний лигандных уровней, заметные изменения в структуре полос вызваны изменениями энергий подвалентных np^6 -уровней. В спектре $Sc(Dbm)_3$ полоса 8 при 32,7 эВ обусловлена ионизацией $Sc3p$ -уровня, в спектре $Y(Dbm)_3$ аналогичная полоса при 26,3 эВ перекрылась с полосой $O2s$ -электронов. Ширина полосы на полу-

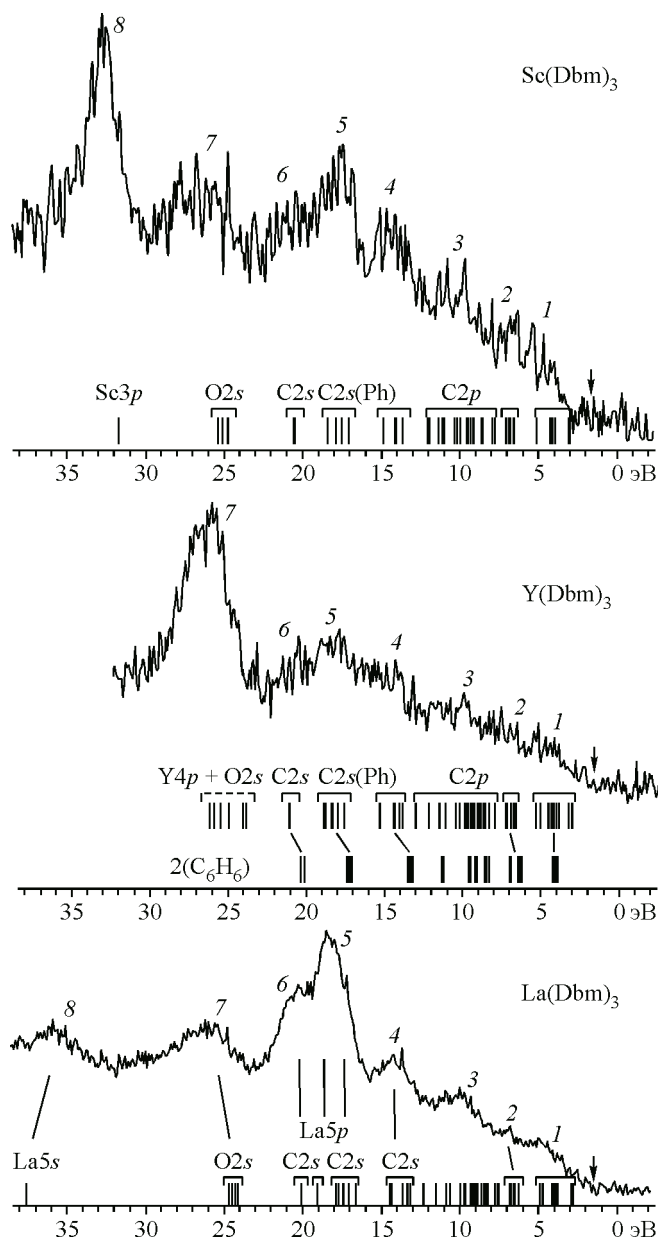


Рис. 3. Валентная область $M(Dbm)_3$ $M = Sc, Y, La$

высоте 3,0 эВ обусловлена наложением спин-орбитального расщепления и структурой молекулярных уровней вследствие $Y4p-O2s$ -гибридизации (табл. 5). Две нижние валентные МО каждого лиганда, имеющие вклад $O2s$ по расчетным результатам до 70 %, в комплексе формируют групповые МО $a_1 + a_2 + 2e$, две из которых образуют связывающие (53—55) и антисвязывающие (59—61) комбинации с $Y4p$ (см. табл. 5). Две полосы спин-орбитального дублета $La5p$ (18,3 и 20,7 эВ) перекрылись с двумя группами лигандных $C2s$ -уровней. В отличие от комплекса иттрия не наблюдается заметного смешивания $La5p$ и $O2s$.

В спектрах лигандных электронов более высокое сечение ионизации $C2s$ позволяет идентифицировать МО с преобладающими вкладами $2s$ -АО.

Для корреляции уровней комплексов с орбиталями фенильных групп ниже энергий $Y(Dbм)_3$ приведены рассчитанные энергии МО бензола. Качественный спектр $La(Dbм)_3$ можно использовать для идентификации полос от потолка валентной зоны до 16 эВ. Первая низкоинтенсивная полоса обусловлена ионизацией лигандных уровней от ВЗМО по n_+ , представленных на

Т а б л и ц а 6

Энергии связи (эВ) основных уровней $M(Dbм)_3$

Соединение	Sc(Dbм) ₃	Y(Dbм) ₃	La(Dbм) ₃
M	402,4*	158,3**	103,2***
C1s	C(Ph)	285,0	285,0
	C—O	286,8	287,0
O1s	O—C	531,6	531,4
	H ₂ O	533,7	533,7

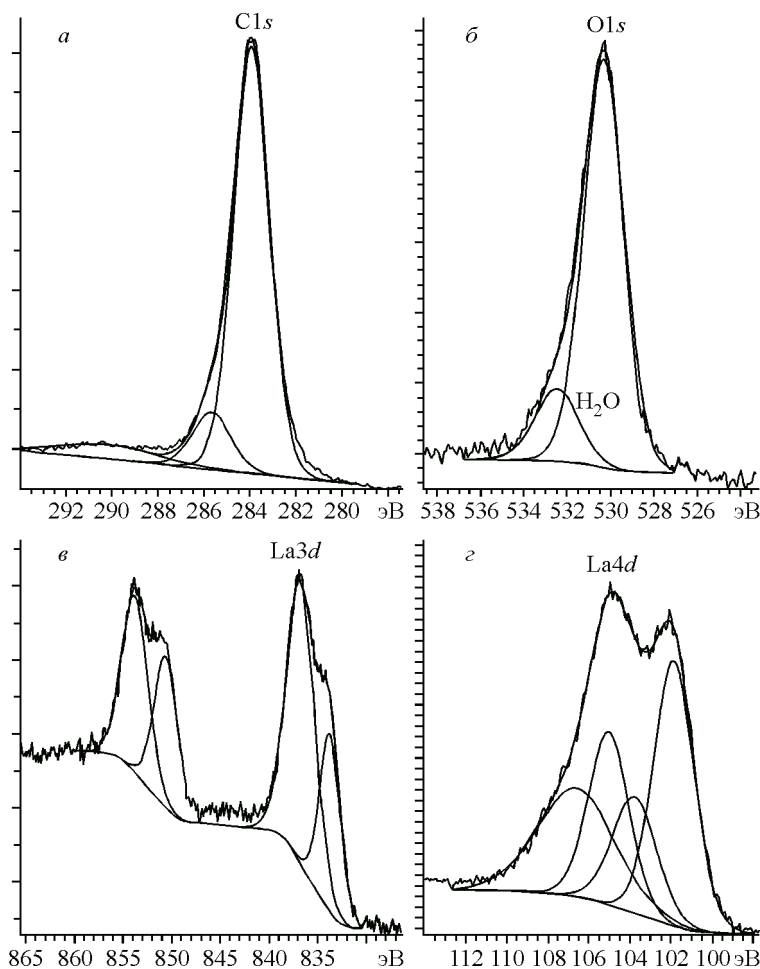
* Уровень $2p_{3/2}$.** Уровень $3d_{5/2}$.*** Уровень $4d_{5/2}$, положение максимума.Рис. 4. РФЭ спектры $La(Dbм)_3$

рис. 2, а вторая соответствует группе близких по энергии МО шести C_6H_5 , коррелирующих с МО бензола $2e_{2g}(\sigma)$, $1a_{2u}(\pi_1)$ и π_2 -МО хелатных циклов. Участок спектра от 7 до 12 эВ соответствует σ -орбиталиям p -типа фенильных и хелатных циклов. Более интенсивная полоса 4 в спектрах трех комплексов отнесена группе уровней, коррелирующих с МО бензола $1e_{2g}(2s)$. В спектрах двух комплексов более легких металлов полосы 5 и 6 соответствуют группам уровней $C2s$ -типа, соответствующих двум нижним МО бензольных циклов $1a_{1g}(2s)$ и $1e_{1u}(2s)$. Широкая полоса 7 в области 23—28 эВ соответствует $O2s$ электронам карбонильных групп и H_2O (20—30 %).

В табл. 6 приведены $E_{св}$ основных уровней комплексов из РФЭ спектров. Во всех соединениях наблюдается незначительная примесь воды (20—30 %). На рис. 4 показано, что вклад H_2O в линию $O1s$ около 20 %. Наличие воды объясняется неполным ее удалением в камере подготовки пробы. Линия углерода представлена двумя состояниями углерода: состояния $C—C$ в фенильных циклах и состояния $C—O$.

Для глубоких $La3d$ -уровней (см. рис. 4, в) сложный состав полос обусловлен shake-down эффектом, в результате которого сдвиг спутников в область меньших энергий составляет для $La 3d_{3/2}$ — 3,16, для $La 3d_{5/2}$ — 3,03 эВ. Для уровней $La4d$ shake-up эффект приводит к сдвигу спутников в область больших энергий. Величина сдвига составила 2,40 и 2,18 эВ для $La 4d_{3/2}$ и $La 4d_{5/2}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены электронное строение дибензоиметанатов редкоземельных элементов Sc, Y, La, геометрия комплексов в свободном состоянии, локализация электронной плотности. Установлены закономерности изменения электронного строения в зависимости от комплексообразователя, а также влияние замещения в лигандах групп CH_3 на C_6H_5 , проведена идентификация полос в рентгеноэлектронных спектрах валентной и подвалентной областей. Для $nd La(Dbm)_3$ установлены значения сдвигов спутников: для $La3d$ в результате shake-down эффекта в область меньших энергий, для $La4d$ в область больших энергий (shake-up эффект).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Binnemans K.* Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. – Elsevier, 2005. – **35**. – P. 107 – 272.
2. *Mirochnik A.G., Bukvetskii B.V., Zhikhareva P.A., Karasev V.E.* // Russ. J. Coord. Chem. – 2001. – **27**, N 6. – P. 443 – 448.
3. *Bunzli Jean-Claude G., Eliseeva S.* // Chem. Sci. – 2013. – **4**. – P. 1939 – 1949.
4. *Мирочник А.Г., Петроченкова Н.В., Карасев В.Е.* // Высокомолекул. соед. Сер. А. – 2000. – **42**, № 10. – С. 1763 – 1766.
5. *Kuz'mina N.P., Eliseeva S.V.* // Russ. J. Coordinat. Chem. – 2006. – **51**. – P. 73 – 88.
6. *Вовна В.И., Горчаков В.В., Мамаев А.Ю., Карасев В.Е., Кандинский М.М., Мирочник А.Г.* // Координац. химия. – 1984. – **10**, № 10. – С. 1362 – 1367.
7. *Вовна В.И., Карасев В.Е., Мирочник А.Г., Зиатдинов А.М.* // Журн. неорган. химии. – 1987. – **32**, № 10. – С. 2403 – 2408.
8. *Вовна В.И., Горчаков В.В., Чередниченко А.И., Дзюбенко Н.Г., Кузьмина Н.П., Мартыненко Л.И.* // Координац. химия. – 1991. – **17**, № 4. – С. 571 – 576.
9. *Чередниченко А.И., Вовна В.И., Горчаков В.В., Кузьмина Н.П.* // Координац. химия. – 1990. – **16**, № 9. – С. 1283 – 1287.
10. *Чередниченко А.И., Вовна В.И., Юдин Д.В., Андриенко И.В., Мартыненко Л.И., Горчаков В.В.* // Журн. структур. химии. – 1990. – **31**, № 4. – С. 51 – 55.
11. *Вовна В.И., Горчаков В.В., Карасев В.Е., Чередниченко А.И.* // Журн. структур. химии. – 1989. – **30**, № 3. – С. 147 – 149.
12. *Вовна В.И., Чередниченко А.И., Мартыненко Л.И.* β -Дикетонаты металлов // Сб. научн. трудов: в 2-х ч. – Владивосток: Изд-во ДВГУ, 1990. – Т. 1. – С. 143 – 155.
13. *Вовна В.И.* Электронная структура комплексов переходных металлов со фтор- и кислородсодержащими лигандами по фотоэлектронным данным. Дисс. ... д-ра хим. наук. – Владивосток: ДВГУ, 1989.
14. *Novak Igor, Kovač Branka* // J. Organomet. Chem. – 2007. – **692**. – P. 2299 – 2305.

15. *Вовна В.И.* // Координац. химия. – 1995. – **21**, № 6. – С. 435 – 450.
16. *Вовна V.I., Tikhonov S.A., Lvov I.B.* // Russ. J. Phys. Chem. A. – 2011. – **85**, N 11. – P. 1942 – 1948.
17. *Устинов А.Ю., Акопян М.Е., Вовна В.И.* // Координац. химия. – 1991. – **17**, № 10. – С. 1323 – 1325.
18. *Вовна V.I., Tikhonov S.A., Kazachek M.V. et. al.* // J. Electron. Spectroscop. Relat. Phen. – 2013. – **189**. – P. 116 – 121.
19. CasaXPS Version 2.3.12 – Casa Software Ltd, 1999—2006.
20. *Granovsky A.A.* Firefly version 7.1.G, [www http:// classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html)
21. Basis Set Exchange. Version 1.2.2: [https:// bse.pnl.gov/bse/portal](https://bse.pnl.gov/bse/portal)
22. *Вовна V.I., Korochentsev V.V., Dotsenko A.A.* // Russ. J. Coord. Chem. – 2012. – **38**. – P. 36 – 43.
23. *Вовна V.I., Tikhonov S.A., Lvov I.B.* // Russ. J. Phys. Chem. A. – 2013. – **87**. – P. 688 – 693.
24. *Вовна V.I., Kazachek M.V., L'vov I.B.* // Opt. Spectroscop. – 2012. – **112**, N 4. – P. 497 – 505.
25. *Вовна V.I., Korochentsev V.V., Komissarov A.A., L'vov I.B.* // Russ. J. Phys. Chem. B. – 2013. – **7**, N 3. – P. 220 – 224.
26. *Нефедов В.И., Вовна В.И.* Электронная структура органических и элементоорганических соединений. – М.: Наука, 1989.
27. *Вовна В.И.* Электронная структура органических соединений по данным фотоэлектронной спектроскопии. – М.: Наука, 1991.