

УДК 539.194

УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫЕ, РЕНТГЕНОВСКИЕ ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА β -ДИКЕТОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Eu(III) И Lu(III)**А.В. Шурыгин, В.В. Короченцев, И.С. Осьмушко, А.И. Чередниченко, В.А. Яшин, В.И. Вовна***Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия*
E-mail: vovna.vi@dvfu.ru*Статья поступила 12 января 2014 г.*

Методами ультрафиолетовой, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и квантовой химии (DFT) исследованы *трис*- β -дикетонаты редкоземельных металлов — европия и лютеция. Получена новая информация об электронном строении комплексов: рассчитаны геометрическая структура и электронное строение соединений, установлена природа химической связи данных соединений. Квантово-химические исследования позволили установить закономерности изменений электронного строения в зависимости от комплексообразователя, а также влияние замещения в лигандах CH_3 -групп на $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ и CF_3 . Идентифицированы полосы ультрафиолетовых (в газовой фазе) и рентгеноэлектронных (в конденсированном состоянии) спектров *трис*-добензоилметанатов Eu и Lu.

DOI: 10.15372/JSC20150322

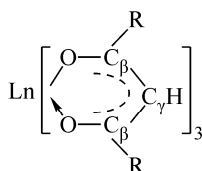
Ключевые слова: фотоэлектронная спектроскопия, теория функционала плотности, хелаты редкоземельных элементов, La, Eu, Lu, электронное строение.

Хелатные комплексы трехвалентных ионов лантаноидов с β -дикетонатными лигандами находят все более широкое применение в различных областях науки и техники как светотрансформирующие материалы, люминофоры, в оптоэлектронике, в источниках света и др. [1–7]. Квантовый выход люминесценции в видимой и ближней ИК области в значительной степени зависит от лигандов и может изменяться на 2–3 порядка в зависимости от эффективности безызлучательных переходов с лигандов на металл. Процессы переноса энергии возбуждения зависят, во-первых, от интервала энергии между нижним триплетным состоянием лигандов и возбужденным состоянием *f*-электронов; во-вторых, от локализации возбуждения на функциональных группах лигандов. Исследования взаимосвязи спектрально-люминесцентных свойств комплексов с их электронной структурой и орбитальной природой химических связей позволяют планировать синтез новых соединений с необходимыми оптическими свойствами.

Наиболее информативными методами при изучении электронной структуры химических соединений являются УФЭ спектроскопия паров, рентгеноэлектронная спектроскопия конденсированной фазы и рентгеновская эмиссионная спектроскопия в сочетании с квантово-химическими расчетами [8–11]. Работы по УФЭ спектроскопии паров *трис*- β -дикетонатных комплексов лантаноидов немногочисленны. Изучение УФЭ спектров паров *трис*-ацетилацетонатов $\text{Ln}(\text{Acac})_3$ и других координационно-ненасыщенных комплексов с дикетонатными лигандами ограничивается возможностью перевода их в газовую фазу без заметной деструкции. Недавно опубликовано краткое сообщение [12] об исследовании с источником излучения He(I) спектров трех комплексов $\text{Ln}(\text{Acac})_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tm}$) и фторсодержащего $\text{Nd}(\text{Tfac})_3$, но только

в спектре комплекса тулия отсутствуют интенсивные полосы продуктов деструкции. С целью определения вклада АО редкоземельных металлов в МО лигандов в работе [13] исследованы УФЭ спектры с источниками излучения He(I) и He(II) комплексов $M(\text{Dpm})_3$ ($M = \text{Y, Gd, Yb}$), в [14] опубликованы ФЭ спектры с излучением He(I) и абсорбционные спектры в вакуумном УФ паров двенадцати комплексов $\text{Ln}(\text{Fot})_3$ (в лиганде $\text{R} = \text{C}_3\text{F}_7$, $\text{R}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$). РФЭ спектры *трис*-добензоилметанатов $M(\text{Dbm})_3$ ($M = \text{Sc, Y, La}$) с выполненным квантово-химическим моделированием, используя теорию DFT, недавно опубликованы в [15]. Ранее мы получили УФЭ спектры с излучением He(I) $\text{Ln}(\text{Acac})_3$ [16] и *трис*-дипивалоилметанатов $\text{Ln}(\text{Dpm})_3$ [17, 18], где Ln — элементы второй половины ряда. Первые РФЭ спектры валентных и остовных уровней $\text{Eu}(\text{Acac})_3$ и ряда замещенных опубликованы в [19, 20]. Отсутствие доступных программ квантово-химических расчетов не позволило в первых работах теоретически исследовать закономерности в электронной структуре *трис*- β -дикетонатов металлов и обосновать идентификацию полос.

В настоящей работе методами УФЭС, РФЭС и квантово-химического моделирования (в рамках DFT) исследована электронная структура $\text{Ln}(\text{OC}_\beta(\text{R})\text{C}_\gamma\text{HC}_\beta(\text{R})\text{O})_3$. Спектры относительно легколетучих комплексов с заместителями $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, CF_3 исследованы в парах с излучением He(I), а комплексы $\text{Ln}(\text{Dbm})_3$ — в конденсированной фазе с излучением $\text{MgK}\alpha$. Вместе с $\text{Eu}(\text{Dbm})_3$ и $\text{Lu}(\text{Dbm})_3$ рассматриваются опубликованные в [15] спектр и структура $\text{La}(\text{Dbm})_3$.



МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Эксперимент проводили в лаборатории электронного строения и квантово-химического моделирования кафедры теоретической и экспериментальной физики Школы естественных наук Дальневосточного федерального университета. Рентгеновские фотоэлектронные спектры получены на сверхвысоковакуумном фотоэлектронном спектрометре фирмы Omicron (Германия) с полусферическим электростатическим анализатором (радиус кривизны 125 мм). В качестве источника излучения использовали X-гау источник с магниевым анодом (линия $\text{MgK}\alpha$ 1253,6 эВ). УФЭ спектры паров комплексов получены на электронном спектрометре ЭС-3201 [16—18] с прямой системой ввода образца с монохроматическим источником излучения He(I) (21,2 эВ). В ампуле-испарителе температуру образцов варьировали от 50 до 150 °С (с целью избежать деструкцию соединений и выпаривания воды). Рабочее давление в камере энергоанализатора спектрометра составляло 10^{-6} мбар, пара образцов в ионизационной кювете достигало значений 10^{-1} — 10^{-2} мбар. Калибровку энергетической шкалы спектрометра проводили по линиям внутреннего стандарта (линии $^2P_{3/2}$ и $^2P_{1/2}$ криптона с энергией 14,00 и 14,67 эВ), разрешающая способность прибора $\pm 0,08$ эВ, погрешность измерения $\leq 0,08$ эВ, воспроизводимость положения центра полосы $\pm 0,03$ эВ [16].

Обработку спектров проводили с использованием программы CASA XPS [21]. Калибровка шкалы энергии связи электронов выполнена 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 лоренцева типов.

Квантово-химические расчеты выполнены методом теории функционала плотности с использованием пакета программ FireFly 8.1.0 [22], частично основанный на исходном коде GAMESS (US) [23]. Использовали гибридный обменно-корреляционный функционал B3LYP5.

Для атомов Eu и Lu был выбран базисный набор с добавлением эффективного квазирелятивистского остоного потенциала, разработанный группой Stuttgart/Cologne [24]. Остовный потенциал для Eu включает 52 электрона в остов (ЕСР52МWB), а для Lu — 60/28 электронов (ЕСР60МWB/ЕСР28МWB). Для остальных атомов, входящих в рассматриваемые соединения, использовали базис 6-311G*, эффективный остовный потенциал не применяли. Для проверки соответствия оптимизированных структур точкам локального минимума на поверхности потенциальной энергии проводили расчет Гессiana.

Для сопоставления экспериментальных значений вертикальных энергий ионизации (ЭИ) с энергиями орбиталей Кона—Шэма ε_i применяли расширенный вариант теоремы Купманса:

$$\text{ЭИ}_i = -\varepsilon_i + \delta_i,$$

где ЭИ_i — величина энергии ионизации; $-\varepsilon_i$ — одноэлектронная энергия Кона—Шэма; δ_i — дефект Купманса, постоянная для данного типа МО энергетическая поправка.

Величина ЭИ_i соответствует энергиям максимумов гауссианов ЭИ_g . Полосы в УФЭ спектрах, соответствующие нескольким орбиталям, разложены на гауссианы с учетом интервалов энергии между рассчитанными электронными уровнями и их вырождением. При учете зависимости поправки δ_i к орбитальной энергии от характера электронного уровня теорема Купманса позволяет получить хорошее соответствие экспериментальных ЭИ_i расчетным энергиям ε_i молекулярных орбиталей (МО) Кона—Шэма [25].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для нахождения оптимальной геометрии комплексов европия и лютеция был выполнен расчет без симметрии (C_1). После оптимизации структура комплексов Eu и Lu была близка к симметрии D_3 . Из полученных геометрических данных (табл. 1) мы наблюдаем уменьшение длины связи Ln—O в ряду La—Eu—Lu, вызываемое эффектом лантаноидного сжатия, что согласуется с табличными данными для ионных радиусов. Остальные геометрические параметры не испытывают значительных изменений.

При исследовании замещения La на Eu и Lu в комплексах $\text{Ln}(\text{Dbm})_3$ наблюдаются структурные изменения, при которых лантаноидное сжатие приводит к увеличению межлигандного взаимодействия, что вызывает появление угла между осью C_3 и плоскостями хелатных циклов от $\varphi = 0^\circ$ (La) до 32° (Eu) и 35° (Lu). Для четырех исследованных комплексов Eu угол "скручивая" φ изменяется от 32 до 38° . Плоскости фенильных групп в каждом лиганде комплексов $\text{Ln}(\text{Dbm})_3$ образуют двугранный угол с хелатным циклом 15° для Eu и 12° для Lu.

Газофазные ультрафиолетовые спектры. На рис. 1 приведены сглаженные УФЭ спектры двух комплексов лютеция с рассчитанными энергиям орбиталей Кона—Шэма со сдвигом расчетной шкалы на усредненные δ по трем первым парам уровней $2,21$ эВ ($\text{Lu}(\text{Acac})_3$) и $2,18$ эВ ($\text{Lu}(\text{Dpm})_3$). Для $\text{Lu}(\text{Acac})_3$ в области верхних 10 МО (от $7,5$ до $12,5$ эВ) выполнено разложение полос (см. рис. 1, б). Электроны трех верхних пар a и вырожденных e МО, в соответствии с расчетными результатами, формируют в спектре $\text{Lu}(\text{Acac})_3$ три первые полосы с последовательностью ЭИ: $a_2(\pi_3) < e(\pi_3) < a_2(n_-) < e(n_-) < e(n_+) < a_1(n_+)$. Двум нижним орбиталям π_2 и π_1 соответствуют две перекрывающиеся полосы в области 11 — $12,5$ эВ.

Т а б л и ц а 1

Геометрические параметры LnL_3 (Ln = La, Eu, Lu, L = Acac, Dpm, Dbm) (Å)

Комплекс	$\text{Ln}(\text{Acac})_3$			$\text{Ln}(\text{Dpm})_3$			$\text{Ln}(\text{Dbm})_3$		
	Ln—O	O—C $_{\beta}$	C $_{\gamma}$ —C $_{\beta}$	Ln—O	O—C $_{\beta}$	C $_{\gamma}$ —C $_{\beta}$	Ln—O	O—C $_{\beta}$	C $_{\gamma}$ —C $_{\beta}$
La	2,45	1,27	1,41	2,44	1,28	1,41	2,47	1,27	1,42
Eu	2,32	1,27	1,41	2,32	1,28	1,41	2,34	1,27	1,42
Lu	2,23	1,27	1,43	2,23	1,28	1,41	2,23	1,27	1,41

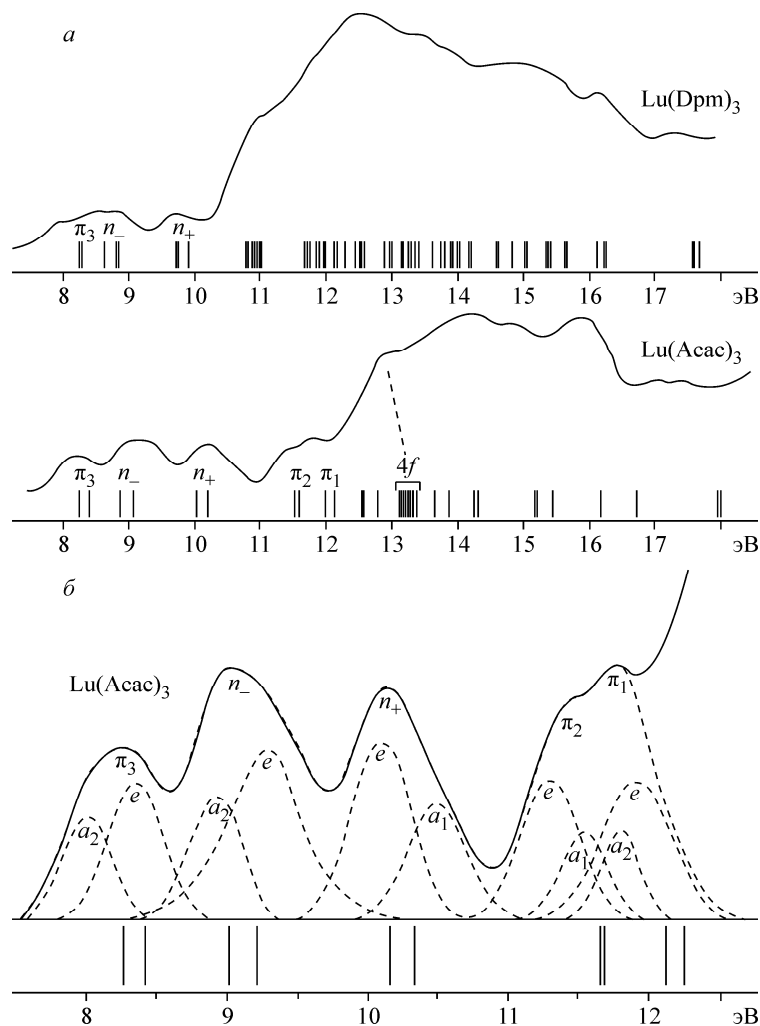


Рис. 1. УФЭ спектры $\text{Lu}(\text{Asac})_3$ и $\text{Lu}(\text{Dpm})_3$ (а) и информативный участок спектра $\text{Lu}(\text{Asac})_3$ от 7,5 до 12,5 эВ с разложением полос на гауссианы (б)

Рассчитанные орбитальные энергии и локализация МО на Ln, атомах O и заместителях R приведены в табл. 2. ВЗМО $a_2(\pi_3)$ локализована преимущественно на углеродах в γ -положениях, а вклад атомов O в орбитали n_- и n_+ достигает 70 %. Обращает на себя внимание незначительный вклад металла в орбиталь $e(n_-)$ в сравнении с $e(n_+)$ и $a_1(n_+)$. Принято рассматривать стабилизацию $e(n_-)$ относительно $a_2(n_-)$ на 0,2—0,3 эВ как свидетельство ее участия в ковалентном связывании вследствие $e(n_-)$ — $e(d)$ взаимодействия [8, 18], но метод DFT для d -металлов начала переходного периода, как и для комплексов лантаноидов (см. табл. 2), показывает значительно больший вклад d и s АО металла в обе МО n_+ [26]. По расчетным данным значения энергии Lu $4f$ -орбиталей в комплексе $\text{Lu}(\text{Asac})_3$ на 5 эВ ниже энергии ВЗМО (см. рис. 1, а), но низкое сечение ионизации $4f$ -орбиталей при излучении He(I) [27] не позволяет однозначно обнаружить полосу этих уровней на интенсивной полосе σ -орбиталей. Принимая во внимание расчетные и экспериментальные данные для $\text{Lu}(\text{Dbm})_3$ (см. ниже), к полосе $4f$ -электронов можно отнести плечо при 13 эВ.

При замещении метильных групп в $\text{Lu}(\text{Dpm})_3$ на *трет*-бутильные вклады заместителей R в МО σ типа n_- и n_+ увеличились в 1,5 и 2 раза соответственно, что привело к "выталкиванию" МО связывающими орбиталями $\sigma(\text{C—C})$ и $\sigma(\text{C—H})$. Дестабилизация двух пар n орбиталей хорошо проявляется в расчетных результатах (см. табл. 2, рис. 2) и в спектрах (см. рис. 1, а). Группа σ орбиталей *трет*-бутильных групп в области 9 эВ понизила энергию π_2 МО, интен-

Т а б л и ц а 2

Энергия (эВ) и локализация верхних π и n МО для LuL_3 ($L = \text{Acac}, \text{Dpm}, \text{Dbm}$)

МО	$\text{Lu}(\text{Acac})_3$					$\text{Lu}(\text{Dpm})_3$					$\text{Lu}(\text{Dbm})_3$				
	$-\varepsilon+2,21 / \text{ЭИ}_g, \text{эВ}$	Вклады, %			$-\varepsilon, \text{эВ}$	Вклады, МО, %			$-\varepsilon, \text{эВ}$	Вклады, %					
		Lu	6O	$(\text{C}_5\text{H}_7)_3 / (\text{CH}_3)_6$		Lu	6O	$(\text{C}_{11}\text{H}_{19})_3 / (\text{C}_2\text{H}_3)_6$		Lu	6O	$(\text{C}_{15}\text{H}_{11})_3 / (\text{C}_6\text{H}_5)_6$			
π_3	a_2	8,24 / 8,01	0	37	63 / 2	6,14	0	38	62 / 3	6,07	0	25	74 / 21		
	e	8,41 / 8,35	2	32	66 / 3	6,30	2	34	65 / 3	6,17	1	19	79 / 28		
n_-	a_2	9,04 / 8,92	0	71	28 / 15	6,70	0	62	38 / 23	7,06	0	52	47 / 39		
	e	9,22 / 9,31	1	70	29 / 14	6,89	2	59	39 / 23	7,30	1	56	32 / 10		
n_+	e	10,22 / 10,10	3	70	26 / 10	7,86	3	61	36 / 21	8,23	4	65	31 / 16		
	a_1	10,40 / 10,56	4	69	27 / 10	8,04	4	58	38 / 21	8,42	5	65	30 / 14		
π_2	e	11,79 / 11,3	0	58	41 / 27	9,78	0	26	74 / 31	9,92	0	28	71 / 61		
	a_1	11,80 / 11,59	2	58	42 / 26	9,82	0	26	74 / 29	9,95	0	29	70 / 60		

Примечание. Для $\text{Lu}(\text{Acac})_3$ расчетные энергии приведены с поправкой на усредненное значение δ ; в знаменателе — положение максимумов полос разложения.

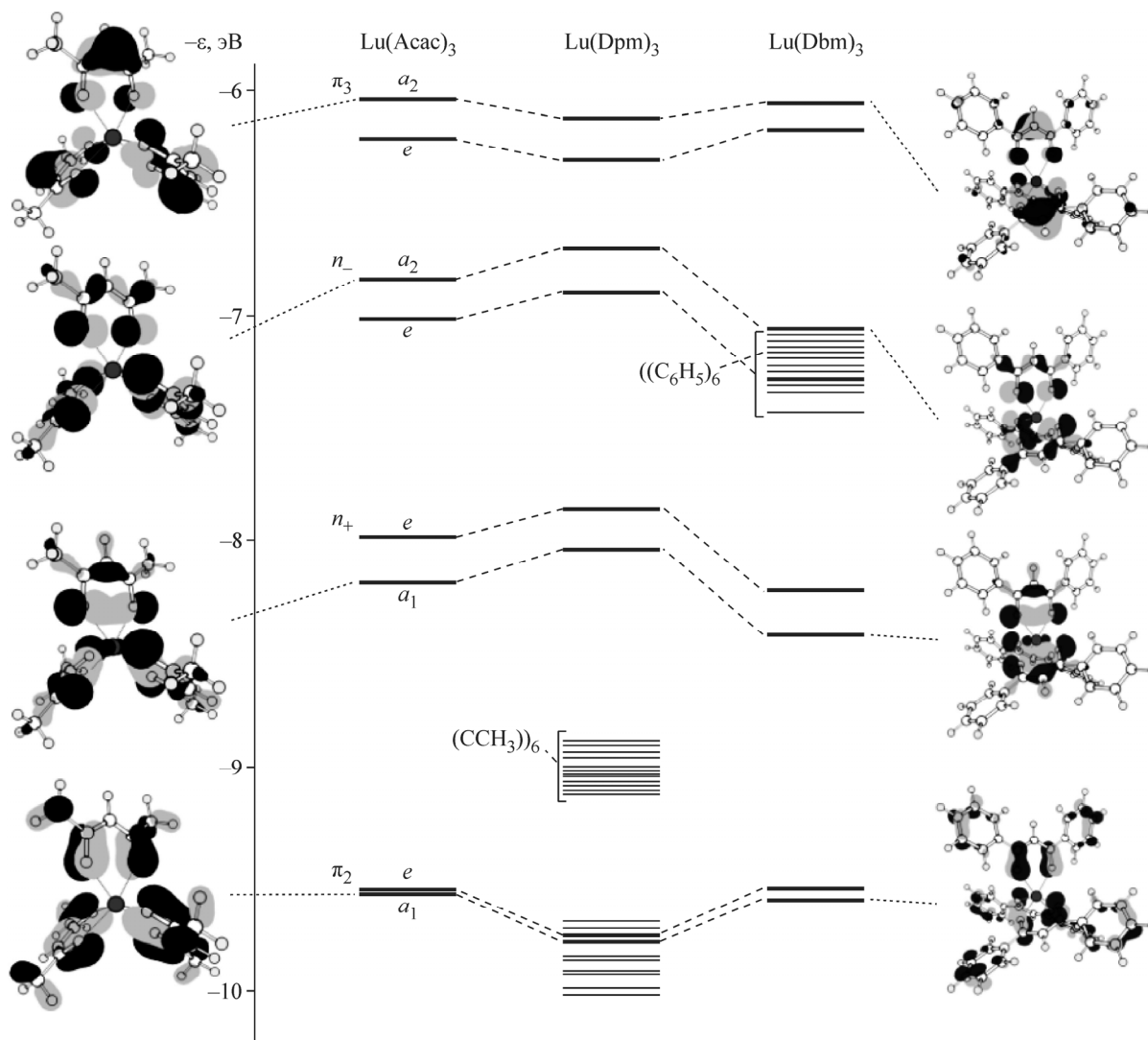


Рис. 2. Корреляционная диаграмма для валентных уровней $\text{Lu}(\text{Acac})_3$, $\text{Lu}(\text{Dpm})_3$ и $\text{Lu}(\text{Dbm})_3$, рассчитанных методом DFT (эВ)

Т а б л и ц а 3

Вертикальные ЭИ и энергии орбиталей Кона—Шэма для $\text{Eu}(\text{Acac})_3$, $\text{Eu}(\text{Dpm})_3$ и $\text{Eu}(\text{Hfac})_3$

МО		$\text{Eu}(\text{Acac})_3$			$\text{Eu}(\text{Dpm})_3$			$\text{Eu}(\text{Hfac})_3$		
		R=CH ₃			R=CMe ₃			R=CF ₃		
		-ε, эВ	ЭИ _г , эВ	δ, эВ	-ε, эВ	ЭИ _г , эВ	δ, эВ	-ε, эВ	ЭИ _г , эВ	δ, эВ
π_3	a_2	6,06	7,93	1,87	6,02	7,67	1,65	8,11	9,67	1,56
	e	6,21	8,26	2,05	6,17	8,07	1,9	8,25	10,05	1,8
n_-	a_2	6,59	8,81	2,22	6,53	8,47	1,94	8,91	10,57	1,66
	e	6,78	9,17	2,39	6,70	8,78	2,08	9,05	10,92	1,87
n_+	e	7,67	9,89	2,22	7,62	9,48	1,86	9,95	11,56	1,61
	a_1	7,83	10,24	2,41	7,79	9,87	2,08	10,04	12,04	2
π_2	e	9,09	—	—	8,76	—	—	11,96	—	—
	a_1	9,15	—	—	8,79	—	—	12,00	—	—
			$\tilde{\delta} =$	2,19		$\tilde{\delta} =$	1,91		$\tilde{\delta} =$	1,75

сивная полоса в спектре $\text{Lu}(\text{Dpm})_3$ выше 10 эВ не позволяет установить значения ЭИ π_2 уровней.

Замещение в $\text{Ln}(\text{Acac})_3$ атома Lu на Eu не приводит к значительным изменениям ни в расчетных результатах для энергий и характера верхних пар π и n лигандных орбиталей (см. табл. 2 и 3), ни в УФЭ спектре в области от 7 до 12 эВ (см. рис. 1, б, рис. 3).

Несмотря на включение в расчет комплекса Lu заполненной 4f орбитали, энергия ВЗМО $a_2(\pi_3)$ совпадает с точностью 0,03 эВ (6,03 эВ для Lu и 6,06 эВ для Eu). Положения максимумов трех первых полос в спектре $\text{Lu}(\text{Acac})_3$ относительно спектра $\text{Eu}(\text{Acac})_3$ смещены в сторону увеличения ЭИ на 0,08 (π_3 , n_-) и 0,10 эВ (n_+). Наблюдаемый сдвиг полос, принимая во внимание лантаноидное сжатие и увеличение эффективного заряда атома металла (табл. 4), обусловлен, преимущественно, изменением молекулярного потенциала для лигандных уровней. Выполненное нами разложение лигандных полос на компоненты a и e уровней в спектрах $\text{Lu}(\text{Acac})_3$ и трех комплексов европия приводит к величине a — e расщепления, превышающей расчетные результаты. Очевидно, расчет неправильно передает эффективность межлигандного взаимодействия.

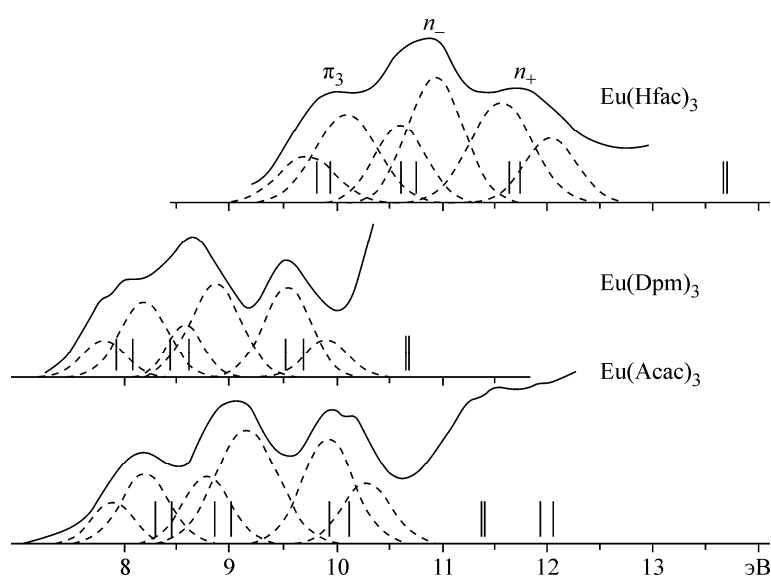


Рис. 3. УФЭ спектр $\text{Eu}(\text{Acac})_3$, $\text{Eu}(\text{Dpm})_3$ и $\text{Eu}(\text{Hfac})_3$ с отнесением расчетных энергий орбиталей Кона—Шэма

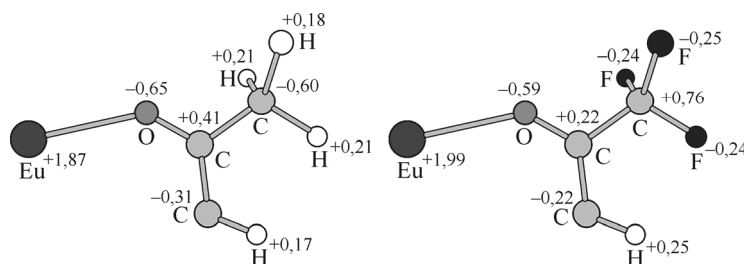


Рис. 4. Заряды (по Малликену) на атомах $\text{Eu}(\text{Asac})_3$ и $\text{Eu}(\text{Hfac})_3$ (ат. ед.)

Т а б л и ц а 4

Заряды атомов q (ат. ед.) (по Малликену)

$\text{Ln}(\text{Asac})_3$					$\text{Ln}(\text{Dpm})_3$					$\text{Ln}(\text{Dbm})_3$							
La	1,8	Eu	1,88	Lu	1,92	La	1,82	Eu	1,9	Lu	1,94	La	1,83	Eu	1,91	Lu	1,95
O	-0,63	O	-0,64	O	-0,64	O	-0,64	O	-0,66	O	-0,66	O	-0,65	O	-0,66	O	-0,66

В спектрах трех соединений европия наибольший интерес представляет выяснение причины сдвига полос в спектре $\text{Eu}(\text{Hfac})_3$ относительно $\text{Eu}(\text{Asac})_3$ на 2 эВ (см. рис. 3). Общепринятое объяснение высокой акцепторной способностью было нами опровергнуто анализом химических сдвигов остовных уровней на примере комплексов $\text{M}(\text{Asac})_3$ и $\text{M}(\text{Hfac})_3$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}$) [28].

В соответствии с расчетными данными наблюдается также стабилизация лигандных уровней на величину, превышающую 2 эВ (см. табл. 3), но анализ электронной плотности в хелатных циклах двух комплексов не обнаруживает переноса электронной плотности на заместители R при фторировании метильных групп (рис. 4).

Причина стабилизации лигандных уровней в эксперименте и расчетах в изменении знака молекулярного потенциала групп R. В метильной группе атом C имеет по расчетным данным высокий отрицательный эффективный заряд $-0,60$ е, а в группе CF_3 — более значительный положительный ($+0,76$ е). Изменение знака молекулярного потенциала в области хелатных циклов не только ведет к стабилизации уровней, но и поляризует связи O—C и C—C (см. рис. 4).

При рассмотрении распределения заряда в комплексах по данным расчетов (см. табл. 4) наблюдается поляризация. Заряд на атомах металла и кислорода увеличивается во всех трех комплексах при переходе от La к Eu и Lu, электронная плотность на металлах падает, это свидетельствует об ионной природе связи металла с лигандами.

Интерпретация валентной области РФЭ спектров. Отнесение полос валентной области рентгеновских спектров *трис*-дibenзоилметанатов La, Eu и Lu в конденсированном состоянии обосновывается на результатах, обсуждаемых выше (рис. 5).

Отсутствие $4f$ -электронов в комплексе $\text{La}(\text{Dbm})_3$ упрощает идентификацию полос от толчка валентной зоны до 16 эВ. Первая низкоинтенсивная полоса обусловлена ионизацией лигандных уровней от π_3 до n_+ , 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 орбитальям p типа фенильных и хелатных циклов. Более интенсивная полоса 4 обусловлена $5p$ -орбитальями La и группами уровней, коррелирующих с МО бензола $1e_{2g}(2s)$. Полосы 5 и 6 соответствуют группам уровней $\text{C}2s$ -типа, коррелирующих с двумя нижними МО бензольных циклов $1a_{1g}(2s)$ и $1e_{1u}(2s)$. Широкая полоса 7 в области 23—28 эВ соответствует $\text{O}2s$ электронам карбонильных групп и H_2O (20—30 %).

В комплексе $\text{Eu}(\text{Dbm})_3$ полосы 5 и $5'$ отнесены к $5p$ -электронам Eu с расщепление 5,53 эВ. Положение полосы $5p$ металлов (Lu, Eu, La) опускается вследствие уменьшения заряда на металле (см. табл. 4). Полоса 4 имеет вклад $2s$ уровней углерода хелатного цикла и фенильных

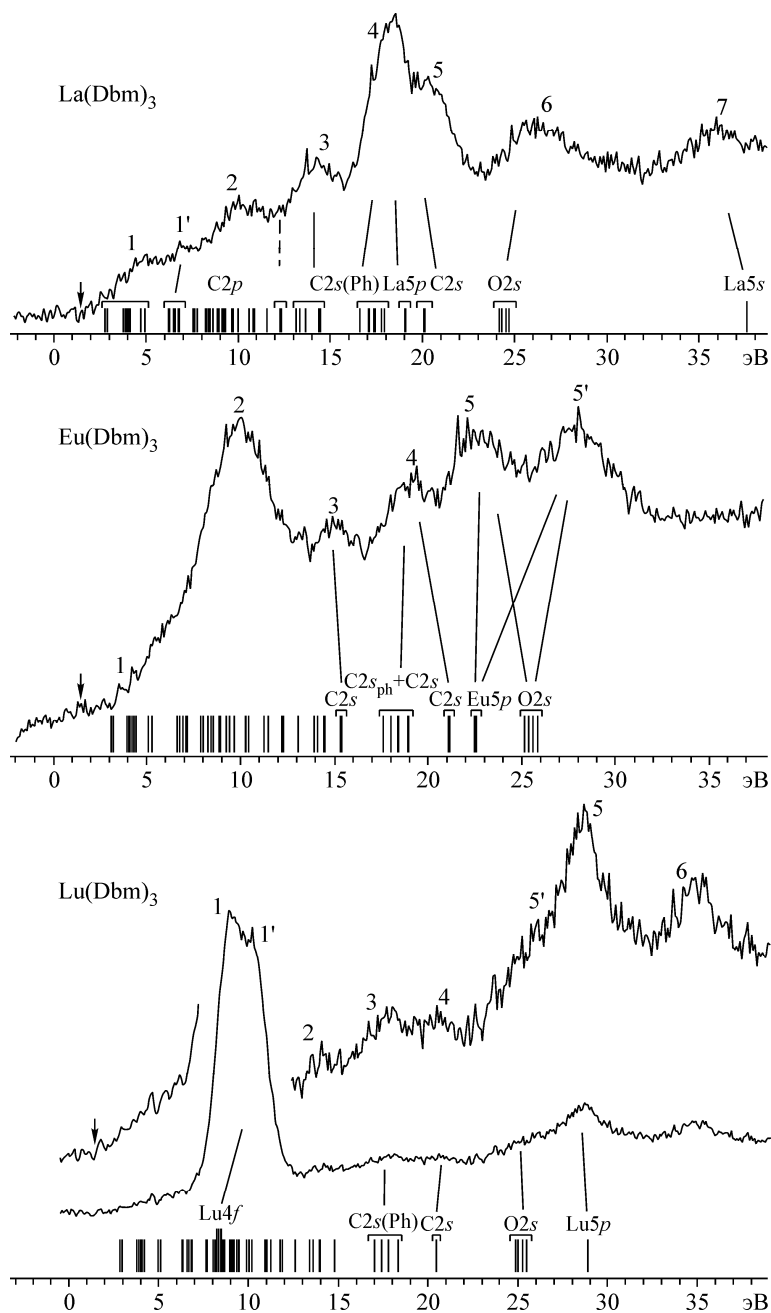


Рис. 5. РФЭ спектры валентной области $\text{Ln}(\text{Dbm})_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Lu}$) с сопоставлением полос расчетным энергиям орбиталей Кона—Шэма

групп, полоса 3 представлена $2s$ атома углерода хелатного цикла. Интенсивная полоса 2 обусловлена $\text{Eu}4f$, при этом в расчете из-за используемого эффективного остоного потенциала $4f$ -электроны убраны в остов, поэтому на спектре отсутствует отнесение данной полосы. РФЭ характеристики, полученные после обработки спектров, приведены в табл. 5.

Для $\text{Lu}(\text{Dbm})_3$ выделяются по интенсивности полосы спин-орбитальных дублетов $\text{Lu}4f$ электронов $4f_{7/2}$, $4f_{5/2}$ и $\text{Lu}5p$ электронов $5p_{3/2}$, $5p_{1/2}$ (полосы 1, 5, 6). Полосы 2, 3, 4 и 5' соответствуют уровням s -типа. В комплексе $\text{Lu}(\text{Dbm})_3$ широкие полосы 5 и 6 — результат расщепления $\text{Lu}5p$ (величина расщепления 6,3 эВ), полоса 5' в соответствии с расчетами отнесена четырем уровням от $1e$, $2a_1$, $1a_2$ и $2e$, содержащим преимущественно орбитали $\text{O}2s$.

Т а б л и ц а 5

$E_{св}$ основных электронов (эВ)			
Комплекс	O1s	C1s	Ln ($4d_{5/2}$; $4d_{3/2}$)
La(Dbм) ₃	531,2	285,0	102,9; 106,2
Eu(Dbм) ₃	531,4	285,0	136,4; 142,2
Lu(Dbм) ₃	531,9	285,0	196,9; 206,6

В области энергий связи от 9 до 23 эВ основной вклад в интенсивность спектра валентных электронов вносят уровни, содержащие преимущественный вклад C2s электронов. В частности, для каждой фенильной группы существует шесть уровней, коррелирующих с МО s-типа C₆H₆: $2a_{1g}$, $4e_{1u}$, $4e_{2g}$, $2b_{1u}$. Слабая полоса у потолка валентной зоны соответствует близким по энергии верхним π орбиталям фенильных групп.

Высокая интенсивность полосы Lu4f вносит сложности в точность определения потенциалов ионизации, однако, выбрав положение максимума полосы 4f, мы определили дефект Купманса для 4f, равный 1,8 эВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Переход от комплексов Eu к Lu сопровождается изменением длины связи Ln—O, что согласуется с ионным радиусом лантаноидов. При замещении CH₃ на C(CH₃)₃ в лигандах происходит "выталкивание" МО n_- и n_+ связывающими орбиталями σ (C—C) и σ (C—H), дестабилизация находится в прямой зависимости от вклада трет-бутильных групп. Установлен значительный вклад d и s орбиталей металлов в лигандные n_+ орбитали.

Показано, что при замещении CH₃-группы на CF₃ стабилизация на 2 эВ энергий ионизации обусловлена эффектом поля.

В комплексах Ln(Dbм)₃ смешивание орбиталей хелатного цикла и фенильных групп приводит к увеличению энергии π_3 орбиталей и уменьшению энергий остальных.

Сдвиг в УФ спектрах Ln(Асас)₃ максимумов трех первых полос в область больших энергий на 0,1 эВ при замещении металла (Eu на Lu) обусловлен, преимущественно, изменением молекулярного потенциала для лигандных уровней.

Идентифицированы полосы валентной области трис-дibenzoилметанатов Eu, Lu, ультрафиолетовых (газовая фаза) и рентгеноэлектронных (конденсированное состояние) спектрах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Государственного задания № 2014/36 по НИР № 1137 Дальневосточного федерального университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mirochnik A.G., Bukvetskii B.V., Zhikhareva P.A., Karasev V.E. // Russ. J. Coord. Chem. – 2001. – 27, N 6. – P. 443 – 448.
2. Мирочник А.Г., Петроченкова Н.В., Карасев В.Е. // Высокомолекулярное соединение. Сер. А. – 1999. – 42, № 10. – С. 1642.
3. Binnemans K. Handbook on the physics and chemistry of rare earths. – Elsevier, 2005. – 35. – P. 107 – 272.
4. Shul'gin V.F., Abkhairova S.V., Konnik O.V., Meshkova S.B., Topilova Z.M., Kiskin M.A., Eremenko I.L. // Russ. J. Inorg. Chem. – 2012. – 57. – P. 420 – 426.
5. Kuz'mina N.P., Eliseeva S.V. // Russ. J. Inorg. Chem. – 2006. – 51, N 1. – P. 73 – 88.
6. Eliseeva S.V., Troyanov S.I., Kuzmina N.P., Mirzov O.V., Vitukhnovsky A.G. // J. Alloys and Compounds. – 2004. – 374, N 1-2. – P. 293 – 297.
7. Utochnikova V.V., Kotova O.V., Shchukina E.M., Eliseeva S.V., Kuz'mina N.P. // Russ. J. Inorg. Chem. – 2008. – 53, N 12. – P. 1878 – 1884.
8. Нефедов В.И., Вовна В.И. Электронная структура химических соединений. – М.: Наука, 1987.
9. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. – М.: Химия, 1984.
10. Нефедов В.И., Вовна В.И. Электронная структура органических и элементоорганических соединений. – М.: Наука, 1989.
11. Мазалов Л.Н. Рентгеновские спектры. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2003.
12. Westcott B.L., Seguin T.J., Gruhn N.E. // J. Electron Spectr. Relat. Phenom. – 2014. – 193. – P. 100 – 101.
13. Novak I., BrankaKovač // J. Organometal. Chem. – 2007. – 692. – P. 2299 – 2305.
14. Richer G., Sandorfy C. // J. Mol. Struct. (Theochem). – 1988. – 167. – P. 413 – 423.

15. Короченцев В.В., Вовна В.И., Калиновская И.В., Комиссаров А.А., Доценко А.А., Шурыгин А.В., Мирочник А.Г., Сергиенко В.И. // Журн. структур. химии. – 2014. – **55**, № 6. – С. 1114 – 1123.
16. 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.
17. Чередниченко А.И., Вовна В.И., Горчаков В.В., Кузьмина Н.П. // Координац. химия. – 1990. – **16**, № 9. – С. 1283 – 1287.
18. Vovna V.I., Lvov I.B., Slabzhennikov S.N., Ustinov A.Yu. // J. Electron Spectr. Relat. Phenom. – 1998. – **88-91**. – P. 109 – 117.
19. Вовна В.И., Горчаков В.В., Мамаев А.Ю. // Координац. химия. – 1984. – **10**, № 10. – С. 1362 – 1367.
20. Вовна В.И., Карасев В.Е., Мирочник А.Г., Зиятдинов А.М. // Журн. неорган. химии. – 1987. – **32**, № 10. – С. 2403 – 2408.
21. CasaXPS Version 2.3.12 – Casa Software Ltd, 1999—2006.
22. Granovsky A.A. Firefly v. 8, [www http:// classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html)
23. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. // J. Comput. Chem. – 1993. – **14**. – P. 1347 – 1363.
24. Dolg M., Peterson K.A., Schwerdtfeger P., Stoll H. Pseudopotentials of the Stuttgart/Cologne group, Institute for theoretical chemistry, August 19, 2014 [www.tc.uni-koeln.de].
25. Vovna V.I., Korochentsev V.V., Komissarov A.A., Lvov I.B. // Russ. J. Phys. Chem. B. – 2013. – **7**, N 3. – P. 220 – 224.
26. Осмушко И.С., Вовна В.И. // Журн. структур. химии. – 2004. – **45**, № 5. – С. 783 – 791.
27. Potts A.W., Lee E.P.F. // Chem. Phys. Lett. – 1981. – **82**, N 3. – P. 526 – 529.
28. Вовна В.И., Харченко В.И., Чередниченко А.И., Горчаков В.В. // Журн. структур. химии. – 1989. – **30**, № 3. – С. 144 – 147.