

УДК 544.18:543.[424.2 + 428.3/.4]:541.49:546.64

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ И ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ИТТРИЯ

¹Харченко В.И., ¹Чередниченко А.И., ²Алексеико Л.Н.

¹ФГБУН «Институт химии ДВО РАН», Владивосток, e-mail: vikharchenko@ich.dvo.ru;

²ФГАОУ ВПО «Дальневосточный федеральный университет», Владивосток, e-mail: alexeiko.ln@mail.ru

С целью описания колебательной структуры и характеристик электронного строения хелатных комплексов иттрия $Y(NO_3)_3(GMPA)_3$ и $Y(BTFA)_2NO_3(TPFO)_2$ (ГМФА – гексаметилфосфотриамид, БТФА – бензоилтрифторацетонат-анион, ТФФО – трифенилфосфиноксид) квантово-химическим методом в рамках теории функционала плотности изучены их геометрическая структура и электронное строение. В вакуумном приближении методом DFT с гибридным обменно-корреляционным функционалом PBE0, Штутгартским псевдопотенциалом и базисом ECP28MWB (Y) рассчитана колебательная структура данных комплексов, дана интерпретация особенностей их экспериментальных колебательных и рентгеновских фотоэлектронных спектров. По результатам моделирования сделаны выводы о наиболее вероятных центрах локализации валентных фотоэлектронов при образовании катиона в данных молекулярных системах. Определено влияние изменения геометрии комплексов на их колебательную структуру. Сделаны предположения о взаимосвязи между электронными характеристиками лигандов, основными модами колебаний и параметрами рентгеновских фотоэлектронных спектров данных хелатных соединений иттрия.

Ключевые слова: хелаты, иттрий, квантово-химические расчеты, колебательный спектр, электронная структура, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

QUANTUM-CHEMICAL CALCULATIONS OF VIBRATIONAL SPECTRA AND ELECTRONIC STRUCTURE OF ITTRIUM CHELATE COMPLEXES

¹Kharchenko V.I., ¹Cherednichenko A.I., ²Alexeiko L.N.

¹Institute of Chemistry, Far-Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences,

Vladivostok, e-mail: vikharchenko@ich.dvo.ru;

²Far-Eastern Federal University, Vladivostok, e-mail: alexeiko.ln@mail.ru

In order to consider the vibrational structure and electronic structure characteristics of yttrium chelate complexes $Y(NO_3)_3(HMPA)_3$ and $Y(BTFA)_2NO_3(TPPO)_2$ (HMPA – hexamethylphosphotriamide, BTFA – benzoiltrifluoroacetate-anion, TPPO – triphenylphosphine oxide), their structural parameters and electronic structure were studied by the quantum chemical method within the density functional theory. The vibrational structure of these complexes was calculated by the DFT method with the hybrid exchange-correlation functional PBE0, Stuttgart pseudopotential and basis ECP28MWB (Y) in the vacuum approximation. Features of their experimental vibrational and X-ray photoelectron spectra were specified. According to the performed simulations, the conclusions were done about the most likely centers of valent photoelectron localizations at the cation appearance in these molecular systems. An effect of the geometry change on the compound vibrational structure was revealed. Assumptions were given about a relationship between the ligand electronic parameters, the main vibrational modes and X-ray photoelectron spectrum characteristics of these chelate yttrium compounds.

Keywords: chelates, yttrium, quantum chemical calculations, vibrational spectrum, electronic structure, X-ray photoelectron spectroscopy

Большинство хелатных комплексов редкоземельных элементов (РЗЭ), включая соединения иттрия, характеризуется повышенной фотохимической активностью, что представляет практический интерес для фотоники и квантовой сенсорики [1–4]. Изучение особенностей колебательных и рентгеновских фотоэлектронных (РФЭ) спектров может способствовать пониманию механизма триболоминесценции (ТЛ) хелатов РЗЭ, что актуально в связи с потребностью создания наноструктурированных оптических сенсоров нового поколения для мониторинга механических повреждений в критических устройствах. В работе [3] описан впервые полученный экспериментальный спектр ТЛ комплекса европия (III) состава $Eu(NO_3)_3(GMPA)_3$ (ГМФА – гексаметилфосфотриамид). Ранее авторами про-

ведены экспериментальные исследования электронных переходов и квантово-химическое моделирование структуры, возбужденных состояний и спектров поглощения фосфаалкенов как перспективных лигандов [8], и аналогов комплекса европия (III) – хелатов иттрия $Y(NO_3)_3(GMPA)_3$ (I) и $Y(BTFA)_2NO_3(TPFO)_2$ (II) (БТФА – бензоилтрифторацетонат, ТФФО – трифенилфосфиноксид) [2, 4].

Целью настоящей работы является квантово-химическое исследование взаимосвязи параметров электронного строения, колебательной структуры и характеристик РФЭ спектров хелатных комплексов иттрия I и II.

Материалы и методы исследования

Квантово-химическое моделирование колебательной структуры и характеристик РФЭ спектров хелатных соединений I и II выполнено с помощью

программного комплекса GAMESS-US (версия 01.05.2012 (R1)) [7] в вакуумном приближении методом функционала плотности DFT с гибридным обменно-корреляционным функционалом PBE0 [5], Штутгартским псевдопотенциалом и базисом ECP28MWB (Y) [9]. Функционал PBE0 лучше воспроизводит электронные и спектральные характеристики комплексов d- и f-элементов [2, 4], чем применяемый для элементов I–III периодов функционал B3LYP [6].

Результаты исследования и их обсуждение

С целью изучения морфологии поверхности веществ I и II с помощью сканиру-

ющего электронного микроскопа (СЭМ) получены изображения кристаллических частиц данных соединений (рис. 1) [4]. Развита поверхность кристаллической фазы имеет многочисленные поры, что говорит о перспективности данных веществ для создания многофункциональных композиционных материалов с управляемыми фотохимическими свойствами.

Согласно квантово-химическим расчетам, геометрические параметры хелатных комплексов I, II удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными [4].

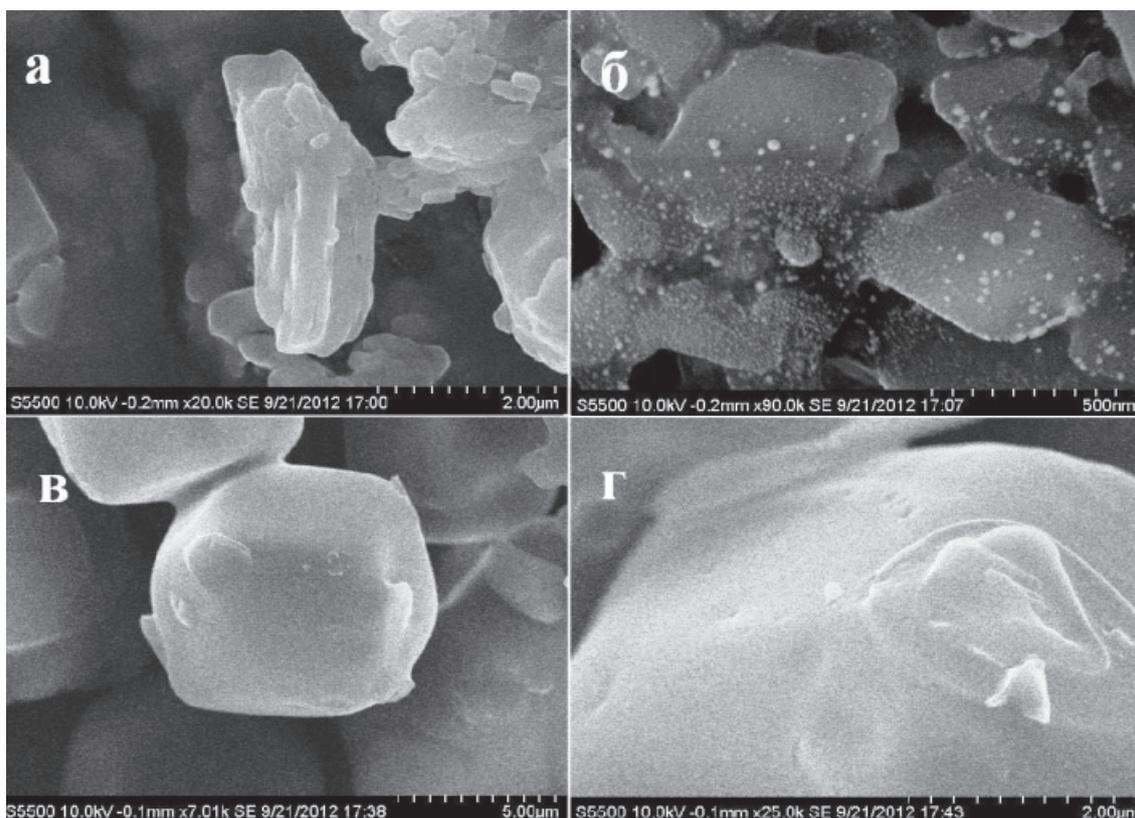


Рис. 1. СЭМ изображения частиц соединений I (а, б) и II (в, з) [4]

Сопоставление модельных и экспериментальных спектров комбинационного рассеяния (КР) и анализ расчетных инфракрасных (ИК) спектров показали, что наиболее интенсивные полосы экспериментальных колебательных спектров хелатных соединений иттрия I и II обусловлены модами колебаний атомов лигандов (рис. 2, 3):

хелатный комплекс I: в области 600 см^{-1} – валентные колебания PN, PO, NC и деформационные колебания CNC нейтрального лиганда ГМФА; 1000 см^{-1} – валентные колебания YO(P) и NO и деформационные колебания ГМФА; $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ – деформационные колебания групп CH_2 ; $3000\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ – валентные колебания CH.

хелатный комплекс II: в области 600 см^{-1} – деформационные колебания ароматических колец ТФФО; 1000 см^{-1} – валентные колебания YO(P) и NO и деформационные колебания CH ароматических колец БТФА и ТФФО; $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ – деформационные колебания CH в БТФА и ТФФО; $3000\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ – валентные колебания CH в лигандах БТФА и ТФФО.

Установлено, что моды, связанные с колебаниями иона Y^{3+} , имеют малую интенсивность и проявляются лишь в области $100\text{--}200\text{ см}^{-1}$.

Таким образом, наиболее вероятные центры возбуждения колебательно-вращательных переходов локализованы на ли-

гандах ГМФА, БТФА и ТФФО. Результаты квантово-химических расчетов показали, что структурные эффекты существенно влияют на характеристики колебаний.

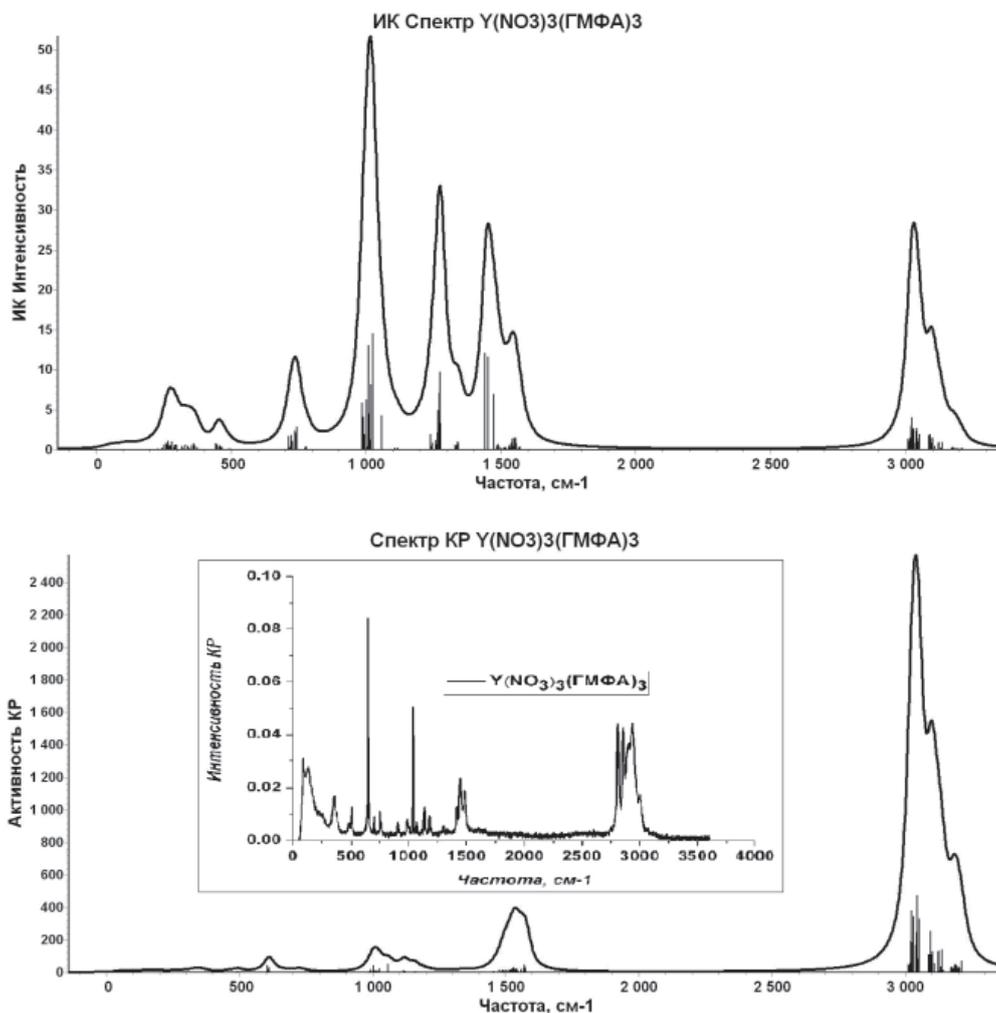


Рис. 2. Рассчитанные ИК и КР спектры комплекса I (на вкладке – экспериментальный спектр КР [4])

Квантово-химические расчеты параметров молекулярных орбиталей (МО) позволили интерпретировать валентную область экспериментальных РФЭ спектров комплексных соединений $Y(NO_3)_3(GMFA)_3$ и $Y(BTFA)_2NO_3(TFFO)_2$ (рис. 4) [4]. Верхняя занятая МО (ВЗМО) хелатного комплекса I представляет собой n_N -МО, характеризующую электроны неподеленной электронной пары (НЭП) атома азота лиганда ГМФА (рис. 5). К данным электронным уровням отнесена полоса А экспериментального РФЭ спектра (рис. 4, б). ВЗМО хелата II является π -МО, характеризующей электроны π -системы хелатного кольца, с небольшим вкладом n_O -МО, характеризующей электроны НЭП атома кислорода хелатного кольца лиганда БТФА (рис. 5, полоса А, рис. 4, в).

Из сопоставления теоретических данных с экспериментальными спектрами установлено, что полосам в спектрах валентной области данных молекулярных систем соответствуют электроны, локализованные на лигандах.

Анализ связи атома металла – комплексообразователя с лигандами при замещении NO_3 на БТФА и нейтрального лиганда ГМФА на ТФФО проведен по данным РФЭС. Выявленное увеличение энергии связи $Y3d_5$ - электронов для соединения II на 1,06 эВ обусловлено ростом положительного заряда на атоме металла, что приводит к увеличению прочности связи металл – лиганд. Анализ изменений структуры и энергий связи уровней O1s, полученных из РФЭ спектров, указывает на увеличение ионной составляющей связи металл – лиганд для соединения с БТФА.

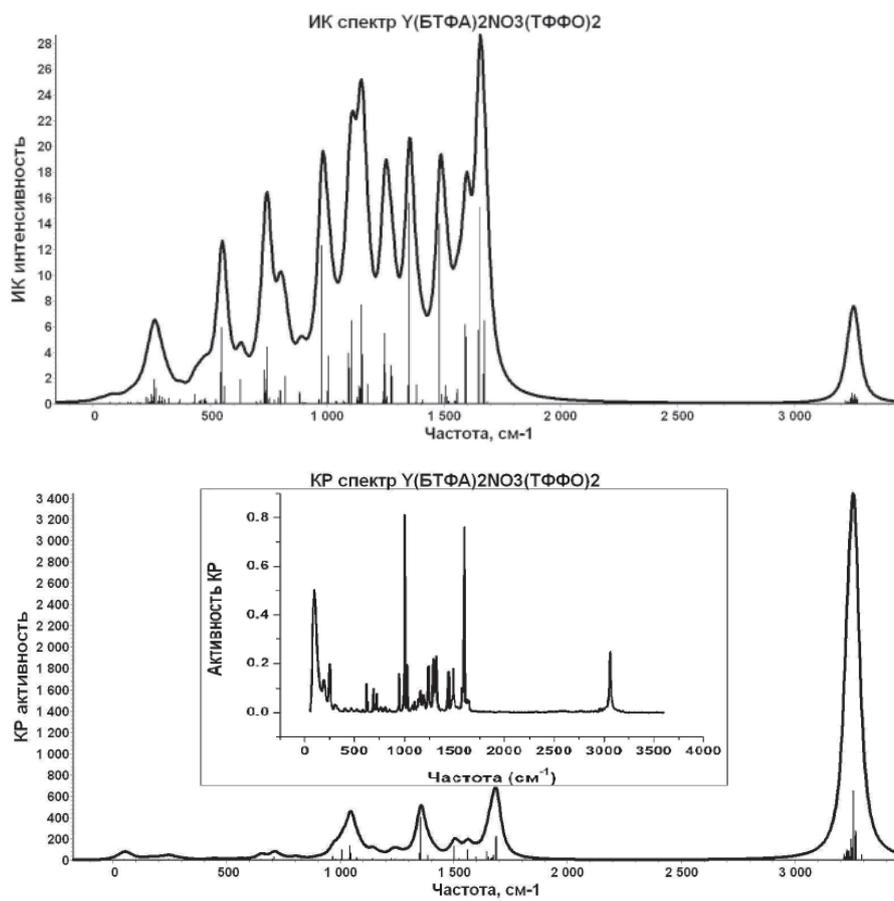


Рис. 3. Рассчитанные колебательные спектры комплекса II (на вкладке – экспериментальный спектр КР [4])

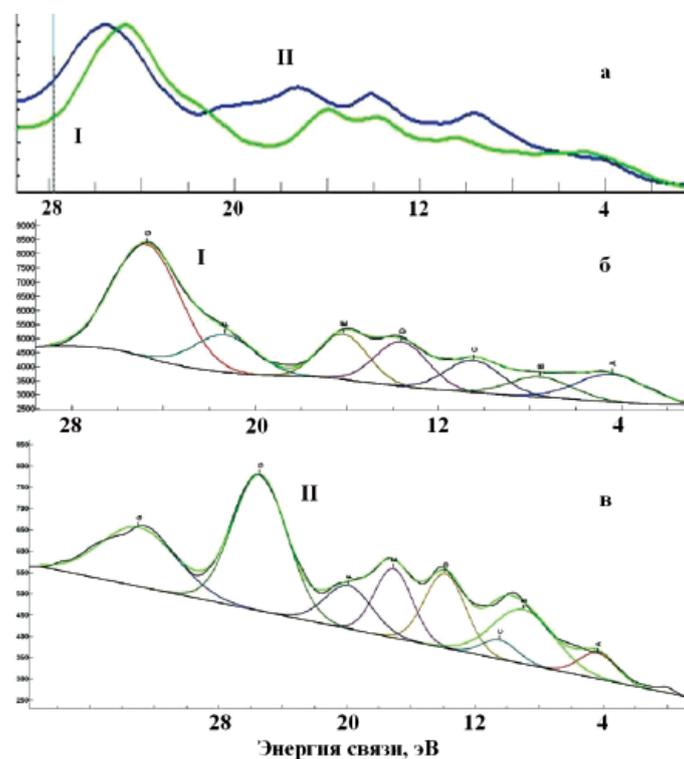


Рис. 4. Валентная область экспериментальных РФЭ спектров комплексов I и II [4]

Квантово-химическое моделирование электронного строения и интерпретация на этой основе экспериментальных РФЭ спектров комплексных соединений I и II показана

ло, что структура валентных электронных уровней определяется особенностями геометрического строения и электронными параметрами лигандов.

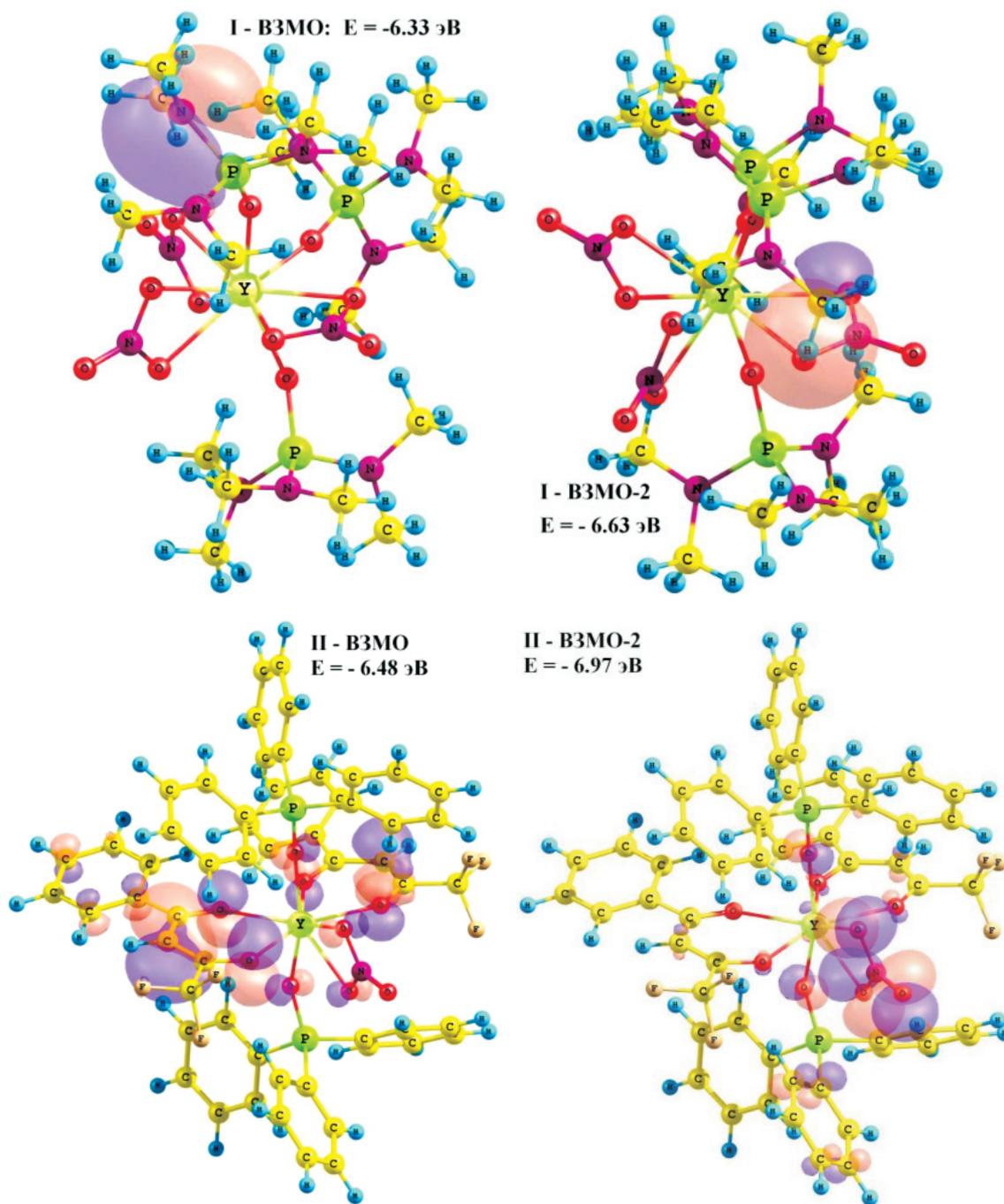


Рис. 5. Вид и энергии ВЗМО комплексов $Y(NO_3)_3(GMFA)_3$ и $Y(BTFA)_2NO_3(TFFO)_2$

Выводы

Методом функционала плотности DFT/PBE0/ESP28MWB(Y) в вакуумном приближении рассчитаны колебательная структура и электронное строение хелатных комплексов иттрия $Y(NO_3)_3(GMFA)_3$

и $Y(BTFA)_2NO_3(TFFO)_2$. На основе полученных данных проведена интерпретация экспериментальных КР и РФЭ спектров. Показано, что особенности геометрического строения и электронные эффекты лигандов существенно влияют как на частоты и интенсивность колебаний, так и на энер-

гии связи данных молекулярных систем. Выявлена корреляционная зависимость между основными частотами колебаний, энергиями связи электронов хелатных комплексных соединений и электронными характеристиками лигандов, полученными из теоретических расчетов.

Установлено, что наиболее интенсивные полосы в валентной области РФЭ спектров относятся к электронным уровням НЭП атомов азота ГМФА хелатного комплекса I и π -системам хелатного кольца и НЭП атомов кислорода хелатного кольца БТФА хелата II.

Работа проводилась при частичной финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания Дальневосточного федерального университета № 3.2261.2011.

Авторы благодарны Курявому В.Г., с.н.с. лаборатории фторидных материалов Института химии ДВО РАН за получение СЭМ изображений исследуемых комплексов.

Список литературы

1. Буквецкий Б.В., Петроченкова Н.В., Мирочник А.Г. Кристаллическая структура и люминесценция метакрилата тербия (III) // Журн. структ. химии. – 2010. – Т. 51, № 1. – С. 200–203.
2. Квантово-химическое исследование электронного строения и возбужденных состояний хелатных комплексов иттрия / В.И. Харченко, Л.Н. Алексейко, Мирочник А.Г., Жихарева П.А., Чередниченко А.И. // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 6, Ч. 4. – С. 901–905.
3. Кристаллическая структура и триболоминесценция centrosимметричного комплекса $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{ГМФА})_3]$ / Б.В. Буквецкий, А.Г. Мирочник, П.А. Жихарева, В.Е. Карасев // Журн. структ. химии. – 2010. – Т. 51, № 6. – С. 1200–1205.
4. Стабилизация комплексов иттрия и лантана: квантово-химическое моделирование и экспериментальное исследование / В.И. Харченко, Л.Н. Алексейко, А.И. Чередниченко, П.А. Жихарева, А.Г. Мирочник, И.А. Курбатов, Н.А. Кравченко // Математическое и компьютерное моделирование в биологии и химии. Перспективы развития: сб. трудов Межд. Интернет-конф. – Казань, 28-30 мая 2012. – С. 176–177.
5. Adamo C., Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model // J. Chem. Phys. – 1999. – Vol. 110, № 13. – P. 6158–6171.
6. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. – 1993. – Vol. 98, № 7. – P. 5648–5652.
7. General Atomic and Molecular Electronic-Structure System / M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S.J. Su, T.L. Windus, M. Dupius, J.A. Montgomery // J. Comp. Chem. – 1993. – Vol. 14, № 11. – P. 1347–1363.
8. Halogen effects on the electronic characteristics of C=C, N=C, P=C bonds / V.I. Kharchenko, L.N. Alexeiko, V.V. Penkovsky, S.A. Pavlenko, A.V. Kashin // J. Mol. Struct (Theochem). 1991. Vol. 233. pp. 35–44.
9. Martin J.M.L., Sundermann A. Correlation consistent valence basis sets for use with the Stuttgart-Dresden-Bonn relativistic effective core potentials: The atoms Ga-Kr and In-Xe // J. Chem. Phys. 2001. Vol. 114, no. 8. pp. 3408–3420.

References

1. Bukveckij B.V., Petrochenkova N.V., Mirochnik A.G. Kristallicheskaya struktura i lyuminescenciya metakrilata terbiya (III) // Zhurn. strukt. ximii. 2010. T. 51, no. 1. pp. 200–203.
2. Kvantovo-ximicheskoe issledovanie e'lektronnoho stroeniya i vobuzhdennyx sostoyanij xelatnyx kompleksov ittriya / V.I. Xarchenko, L.N. Aleksejko, Mirochnik A.G., Zhixareva P.A., Cherednichenko A.I. // Fundamental'nye issledovaniya. 2013. no. 6, Chast 4. pp. 901–905.
3. Kristallicheskaya struktura i tribolyuminescenciya centrosimmetrichnogo kompleksa $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{ГМФА})_3]$ / B.V. Bukveckij, A.G. Mirochnik, P.A. Zhixareva, V.E. Karasev // Zhurn. strukt. ximii. 2010. T. 51, no. 6. pp. 1200–1205.
4. Stabilizaciya kompleksov ittriya i lantana: kvantovo-ximicheskoe modelirovanie i e'ksperimentalnoe issledovanie / V.I. Xarchenko, L.N. Aleksejko, A.I. Cherednichenko, P.A. Zhixareva, A.G. Mirochnik, I.A. Kurbatov, N.A. Kravchenko // Sb. trudov Mezhd. Internet-konf. «Matematiceskoe i komp'yuternoe modelirovanie v biologii i ximii. Perspektivy razvitiya», Kazan', 28-30 maya 2012 g. pp. 176–177.
5. Adamo C., Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model // J. Chem. Phys. 1999. Vol. 110, no. 13. pp. 6158–6171.
6. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98, no. 7. pp. 5648–5652.
7. General Atomic and Molecular Electronic-Structure System / M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S.J. Su, T.L. Windus, M. Dupius, J.A. Montgomery // J. Comp. Chem. 1993. Vol. 14, no. 11. pp. 1347–1363.
8. Halogen effects on the electronic characteristics of C=C, N=C, P=C bonds / V.I. Kharchenko, L.N. Alexeiko, V.V. Penkovsky, S.A. Pavlenko, A.V. Kashin // J. Mol. Struct (Theochem). 1991. Vol. 233. pp. 35–44.
9. Martin J.M.L., Sundermann A. Correlation consistent valence basis sets for use with the Stuttgart-Dresden-Bonn relativistic effective core potentials: The atoms Ga-Kr and In-Xe // J. Chem. Phys. 2001. Vol. 114, no. 8. pp. 3408–3420.

Рецензенты:

Кавун В.Я., д.х.н., заведующий лабораторией химической радиоспектроскопии, ФГБУН «Институт химии ДВО РАН», г. Владивосток;

Гончарук В.К., д.х.н., профессор, заведующий лабораторией оптических материалов, ФГБУН «Институт химии ДВО РАН», г. Владивосток.

Работа поступила в редакцию 03.06.2013.