

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ И ИОНИЗАЦИИ ХЕЛАТНОГО КОМПЛЕКСА ЛАНТАНА (III)

Харченко В.И.<sup>1</sup>, Алексейко Л.Н.<sup>2</sup>, Чередниченко А.И.<sup>1</sup>, Курбатов И.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН «Институт химии ДВО РАН», Владивосток, Россия (690022, г. Владивосток, проспект Столетия Владивостока, 159), e-mail: vikharchenko@ich.dvo.ru

<sup>2</sup>ФГАОУ ВПО «Дальневосточный федеральный университет», Владивосток, Россия (690950, г. Владивосток, ул. Суханова, 8), e-mail: alexeiko.ln@mail.ru

С целью описания колебательной структуры и характеристик ионизации хелатного комплекса лантана (III)  $\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{ГМФА})_3$  (ГМФА – гексаметилфосфотриамид) квантово-химическим методом в рамках теории функционала плотности изучены его геометрическая структура и электронное строение в основном и ионизированном состояниях. В вакуумном приближении методом DFT с гибридным обменно-корреляционным функционалом PBE0, Штутгартским псевдопотенциалом и базисом ECP46MWB (La) рассчитана колебательная структура данного комплекса, дана интерпретация особенностей его экспериментальных колебательного и рентгеновского фотоэлектронного спектров. По результатам моделирования сделаны выводы о наиболее вероятных центрах ионизации данной молекулярной системы. Определено влияние изменения геометрии комплекса на его колебательную структуру. Сделаны предположения о взаимосвязи между электронными характеристиками лигандов, основными модами колебаний и ионизацией данного хелатного соединения лантана (III).

Ключевые слова: хелаты, лантан, квантово-химические расчеты, колебательный спектр, ионизация, рентгеновский фотоэлектронный спектр.

## QUANTUM-CHEMICAL CALCULATIONS OF VIBRATIONAL STRUCTURE AND IONIZATION OF THE LANTHANUM (III) CHELATE COMPLEX

Kharchenko V.I.<sup>1</sup>, Alexeiko L.N.<sup>2</sup>, Cherednichenko A.I.<sup>1</sup>, Kurbatov I.A.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Chemistry, Far-Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia (690022, Vladivostok, Prospekt Stoletiya Vladivostoku, 159), e-mail: vikharchenko@ich.dvo.ru

<sup>2</sup>Far-Eastern Federal University, Vladivostok, Russia (690950, Vladivostok, Sukhanova Str., 8)

In order to explain the vibrational structure and characteristics of ionization of the chelate lanthanum (III) complex  $\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{HMPA})_3$  (HMPA - hexamethylphosphotriamide), its structural parameters and electronic structure in the ground and ionized states was studied by the quantum chemical method within the density functional theory. The vibrational structure of this complex was calculated by the DFT method with the hybrid exchange-correlation functional PBE0, Stuttgart pseudopotential and basis ECP46MWB (La) in the vacuum approximation. Features of its experimental vibrational and XPS spectra were specified. According to the performed simulations, the conclusions were done about the most likely centers of ionization of this molecular system. An effect of the geometry change on the compound vibrational structure was revealed. Assumptions were suggested about the relationship between the ligand electronic parameters, the main vibrational modes and ionization of this chelate lanthanum (III) compound.

Key words: chelates, lanthanum, quantum chemical calculations, vibrational spectrum, ionization, X-ray photoelectron spectrum.

### Введение

Фотохимические свойства хелатных комплексов редкоземельных элементов (РЗЭ) представляют большой практический интерес для фотоники и квантовой сенсорики [1–4]. Изучение физико-химическими методами особенностей колебательной структуры и параметров ионизации может способствовать описанию механизма механолюминесценции (МЛ) хелатов РЗЭ, что представляет большой интерес в связи с необходимостью создания наноструктурированных оптических сенсоров нового поколения для мониторинга повреждений в различных конструкциях под механической нагрузкой. Экспериментальный

спектр МЛ комплекса европия (III) состава  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{ГМФА})_3$  (ГМФА –  $\text{OP}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$ , гексаметилфосфотриамид) был впервые получен в работе [2]. Ранее авторами проведено экспериментальное исследование электронных переходов и квантово-химическое моделирование геометрической структуры, возбужденных состояний и спектров поглощения перспективных фосфорсодержащих лигандов [8] и аналога комплекса европия (III) – хелата лантана (III) состава  $\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{ГМФА})_3$  (I) [3; 4].

Целью настоящей работы является теоретическое физико-химическое исследование колебательной структуры и основных параметров ионизации комплексного хелатного соединения  $\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{ГМФА})_3$ .

### **Методы исследования**

Квантово-химическое моделирование колебательной структуры и ионизации хелатного соединения I выполнено с помощью программного комплекса GAMESS-US (версия 01.05.2012 (R1)) [7] в вакуумном приближении методом теории функционала плотности DFT с гибридным обменно-корреляционным функционалом приближения обобщенных градиентов PBE0 [5], Штутгартским псевдопотенциалом и базисом ECP46MWB(La) [9]. Выбор функционала PBE0 связан с тем, что он лучше воспроизводит многие электронные и спектральные характеристики комплексных соединений d-элементов и лантаноидов [3; 4], чем общепринятый для элементов I–III периодов гибридный обменно-корреляционный функционал приближения обобщенных градиентов B3LYP [6].

### **Результаты и обсуждение**

С целью изучения морфологии поверхности твердой фазы вещества  $\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{ГМФА})_3$  с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) получены микрофотографии кристаллических частиц данного соединения (рис. 1) [3]. Приведенные СЭМ изображения свидетельствуют о достаточно развитой поверхности кристаллической фазы вещества, характеризующейся наличием многочисленных пор и полостей, что представляет практический интерес для создания новых устойчивых многофункциональных композитных материалов с заданными фотохимическими свойствами.

Согласно проведенным квантово-химическим расчетам, большинство параметров геометрической структуры хелатного комплекса I находятся в удовлетворительном согласии с имеющимися экспериментальными данными [4].

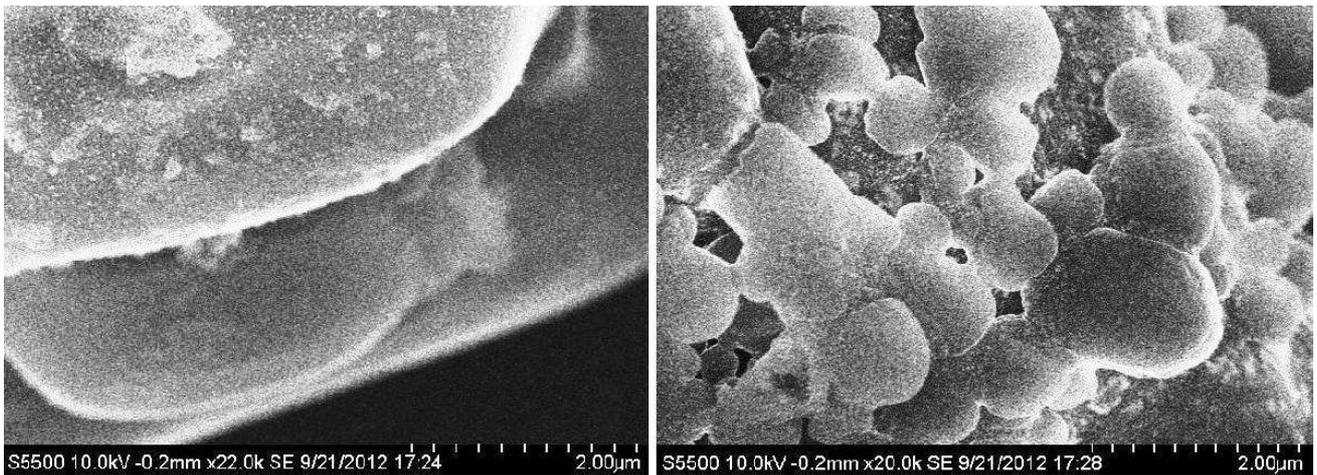


Рисунок 1. Микрофотографии СЭМ частиц соединения I [3]

Сопоставление модельного и экспериментального спектров комбинационного рассеяния (КР) показало, что большинство интенсивных полос экспериментального спектра данного хелатного комплекса обусловлено модами колебаний атомов лигандов (рис. 2, 3): в области  $600\text{ см}^{-1}$  – валентные колебания PN, PO, NC и деформационные колебания SNC нейтрального лиганда ГМФА,  $1000\text{ см}^{-1}$  – валентные колебания PN, NC и деформационные колебания NCH ГМФА,  $1500\text{-}1600\text{ см}^{-1}$  – деформационные колебания метильных групп  $\text{CH}_3$  ГМФА,  $3000\text{-}3200\text{ см}^{-1}$  – валентные колебания CH групп  $\text{CH}_3$  ГМФА.

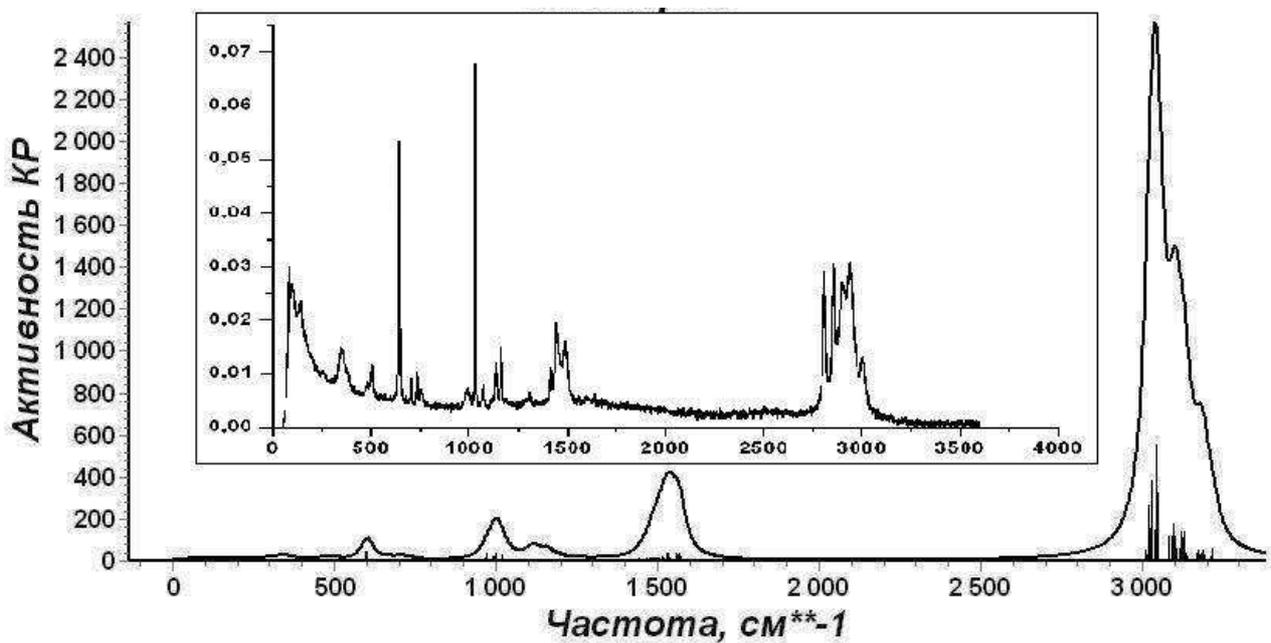


Рисунок 2. Рассчитанный спектр КР комплекса I (на вкладке – экспериментальный спектр [3])

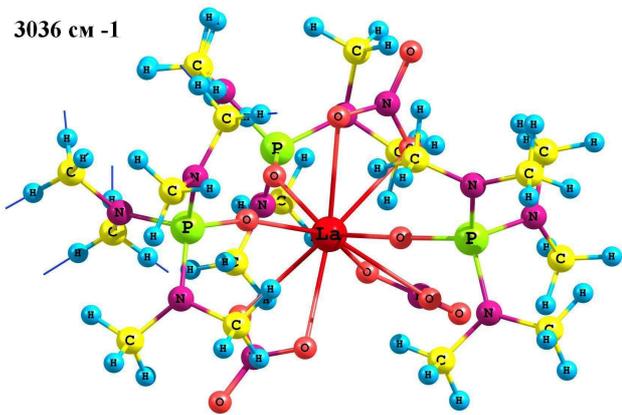
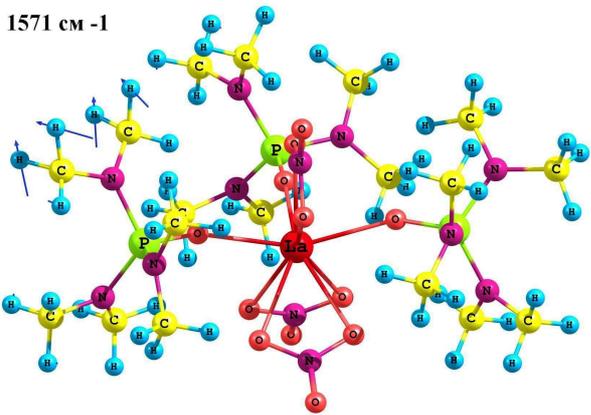
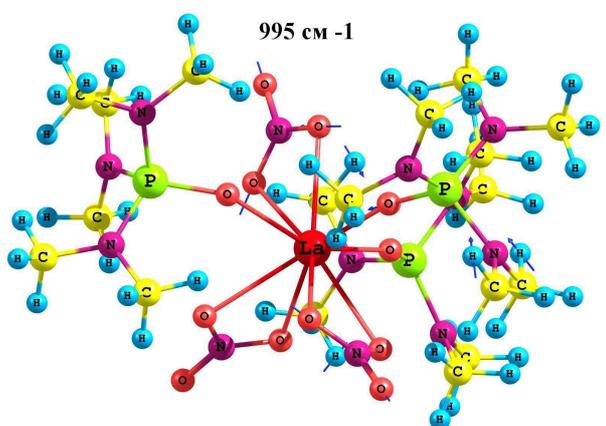
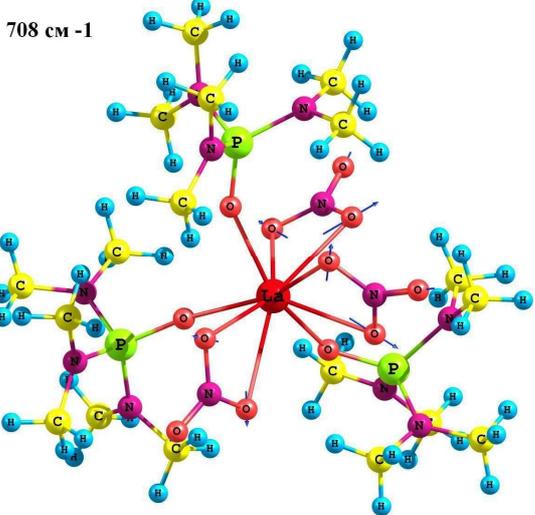
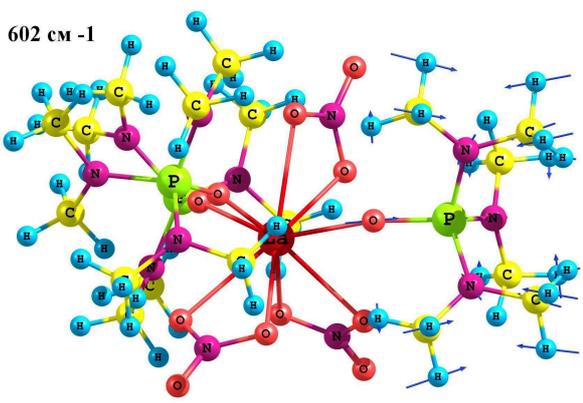
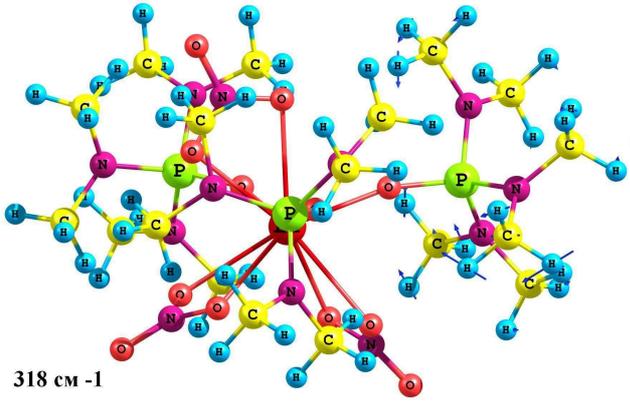
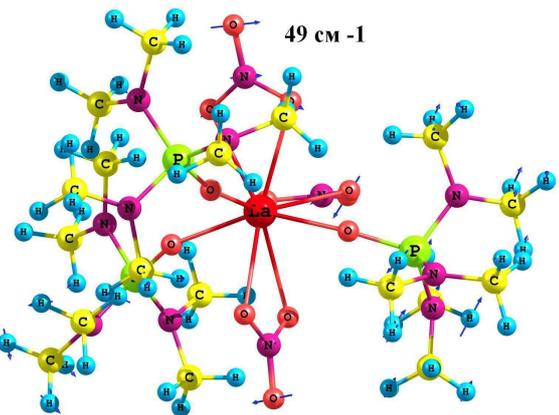
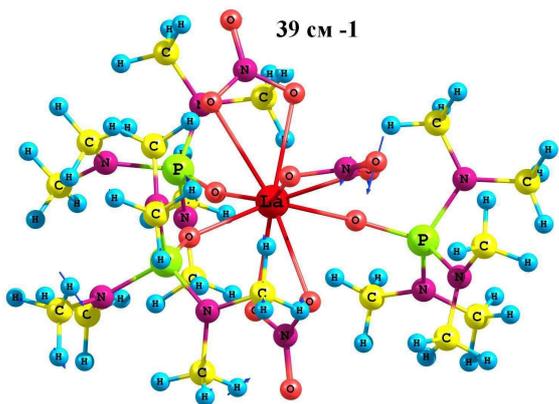


Рисунок 3. Некоторые моды колебаний модельного спектра КР комплекса I

С помощью квантово-химических расчетов установлено, что моды, связанные с колебаниями иона  $\text{La}^{3+}$ , имеют малую интенсивность и проявляются лишь в области 50-200  $\text{см}^{-1}$ . Из-за высокой интенсивности мод колебаний атомов лигандов в экспериментальном спектре КР данного комплекса сложно идентифицировать моды, связанные с активностью иона лантана. Таким образом, наиболее вероятные центры возбуждения колебательно-вращательных переходов локализованы на лигандах ГМФА. Согласно проведенному компьютерному моделированию, структурные и электронные эффекты лигандов существенно влияют на энергию и интенсивность мод колебаний.

Квантово-химические расчеты состава и энергий молекулярных орбиталей (МО) позволили провести анализ особенностей валентной области экспериментального рентгеновского фотоэлектронного (РФЭ) спектра твердофазного  $\text{La}(\text{NO}_3)_3\text{ГМФА}_3$  (рис. 4) [3]. Верхняя занятая МО (ВЗМО) хелатного комплекса I представляет собой  $n_{\text{N}}$ -МО, характеризующую электроны неподеленной электронной пары (НЭП) атома азота лиганда ГМФА (рис. 5). Из состава занятых МО видно, что ионизация данной молекулярной системы связана с отрывом электронов, локализованных на лигандах ГМФА и  $\text{NO}_3^-$ , а не на центральном атоме РЗЭ.

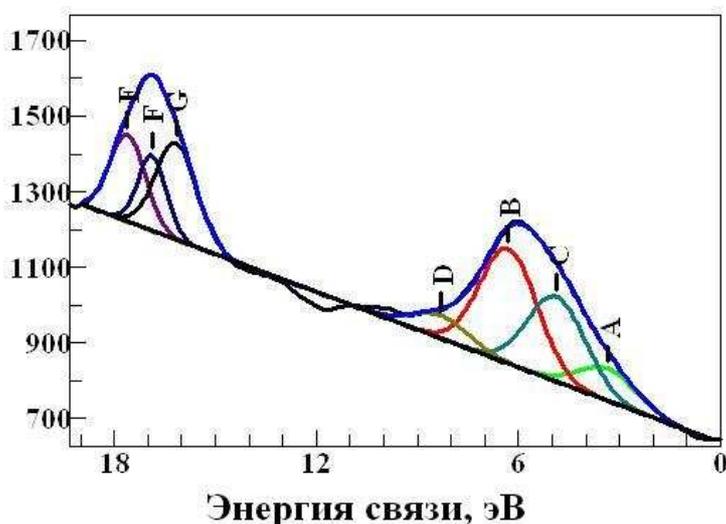


Рисунок 4. Экспериментальный РФЭ-спектр комплекса I [3] и результат его разложения

Проведенный анализ результатов квантово-химических расчетов и разложение на компоненты экспериментальных полос позволили прийти к выводу о том, что первая широкая полоса РФЭ-спектра в области 2-9 эВ относится к ионизации валентных электронов, локализованных на атомах азота и углерода лигандов ГМФА.

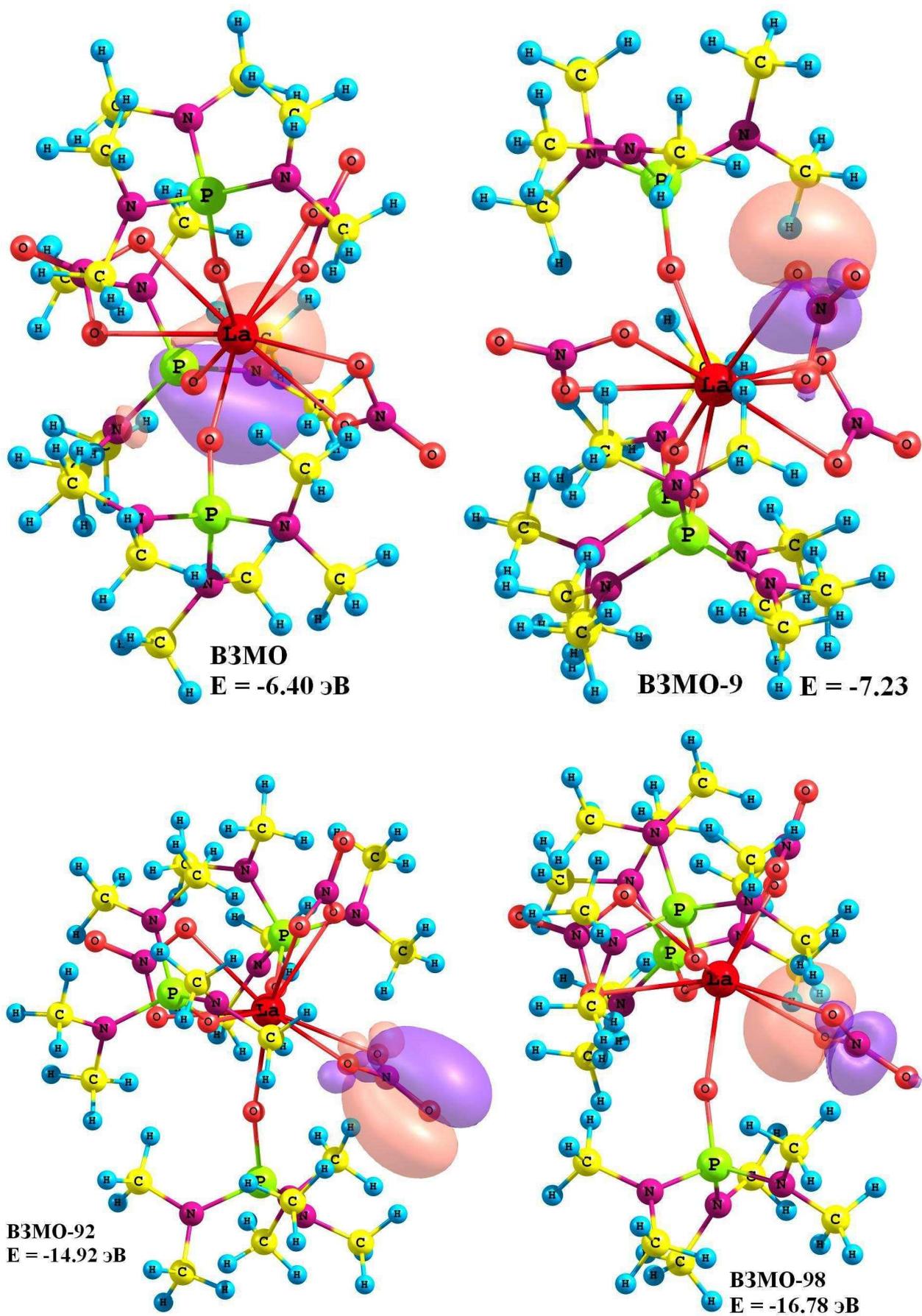


Рис. 5. Энергии и состав некоторых верхних занятых МО комплекса I

Вторая полоса спектра в области 16-18 эВ обусловлена ионизацией электронов, локализованных на атомах фосфора, кислорода, азота, углерода лигандов ГМФА и групп  $\text{NO}_3^-$ , а также валентных электронов, характеризующих  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи в лигандах ГМФА (полоса G) с вкладом C 2s (E) и La 5p (F) электронов.

Квантово-химическое моделирование электронного строения и ионизации комплексного соединения I показало, что локализация ионизируемых валентных электронов определяется особенностями геометрической структуры и электронными параметрами лигандов.

## **Выводы**

Методом функционала плотности DFT/PBE0/ESP46MWB(La) в вакуумном приближении рассчитана колебательная структура и электронное строение хелатного комплекса лантана (III)  $\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{ГМФА})_3$ . На основе полученных данных проведена интерпретация экспериментального спектра комбинационного рассеяния и рентгеновского фотоэлектронного спектра. Показано, что особенности геометрического строения и электронные эффекты лигандов оказывают существенное влияние как на частоты и интенсивность колебаний, так и на потенциалы ионизации данной молекулярной системы. Выявлена корреляционная зависимость между основными частотами колебаний, энергиями связи электронов хелатного комплекса соединения и электронными характеристиками лигандов, полученными из теоретических расчетов. Установлено, что наиболее интенсивные полосы в валентной области РФЭ-спектра относятся к электронным уровням неподеленных электронных пар атомов азота лигандов ГМФА –  $n_{\text{N}}$ -МО.

*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 микрофотографий СЭМ исследуемого комплекса.*

## **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. Кристаллическая структура и триболоминесценция centrosymmetric 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.
3. 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 // Сб. трудов Межд. интернет-

конф. «Математическое и компьютерное моделирование в биологии и химии. Перспективы развития», Казань, 28-30 мая 2012 г. – С. 176–177.

4. Электронное строение и особенности возбужденных состояний комплекса лантана (III): квантово-химическое моделирование / В.И. Харченко, Л.Н. Алексейко, И.А. Курбатов, А.Г. Мирочник, А.И. Чередниченко, П.А. Жихарева // Совр. пробл. науки и образ. – 2013. – № 2. – URL: [www.science-education.ru/108-8680](http://www.science-education.ru/108-8680) (дата обращения: 26.03.2013).

5. Adamo C., Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model // J. Chem. Phys. – 1999. – Vol. 110, No. 13. – P. 6158–6171.

6. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. – 1993. – Vol. 98, No. 7. – P. 5648–5652.

7. General Atomic and Molecular Electronic-Structure System / M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, 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. – 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. – P.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. – P. 3408–3420.

#### **Рецензенты:**

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

Кавун Валерий Яковлевич, д.х.н., заведующий лабораторией химической радиоспектроскопии, ФГБУН «Институт химии ДВО РАН», г. Владивосток.