

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

На правах рукописи

Тихонов Сергей Александрович

**ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА β -ДИКЕТОНАТОВ БОРА
ПО ДАННЫМ МЕТОДОВ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА
ПЛОТНОСТИ И ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

Специальность 01.04.02 — теоретическая физика

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

д.х.н., проф. Вовна В.И.

Владивосток 2013 г.

Список используемых сокращений и обозначений

УФЭС —	Ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия
РФЭС —	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
УФЭ —	Ультрафиолетовый фотоэлектронный
РФЭ —	Рентгеновский фотоэлектронный
ССП-ХФ —	Самосогласованное поле Хартри-Фока
МКССП —	Многоконфигурационные методы самосогласованного поля
ТФП —	Теория функционала плотности
ЭИ —	Энергия ионизации
МО —	Молекулярная орбиталь
ЭИ _В —	Вертикальная энергия ионизации
ЭИ _А —	Адиабатическая энергия ионизации
ФЭ —	Фотоэлектронная
УФ —	Ультрафиолетовое излучение
ФЭС —	Фотоэлектронная спектроскопия
ab initio —	Неэмпирический метод
КВ —	Конфигурационное взаимодействие
КШ —	Кона-Шэма
НТФП —	Нестационарная теория функционала плотности
ССП —	Самосогласованное поле
МО ЛКАО —	Представление МО в виде линейной комбинации АО
LDA —	Приближение локальной плотности
GGA —	Обобщенно-градиентное приближение
ϵ_i —	Рассчитанная энергия электрона i
δ_i —	Разность между ЭИ _{Вi} и рассчитанной энергией электрона i
ВЗМО —	Высшая занятая молекулярная орбиталь
NBO —	Натуральная связевая орбиталь
АО —	Атомная орбиталь
ЭИ _g —	Значения энергий максимумов полос (ЭИ _{Вi}) по результатам разложения на гауссианы УФЭ спектра

Оглавление

Оглавление	3
Введение.....	5
Глава 1. Экспериментальные и теоретические методы исследования электронной структуры β -дикетонатных комплексов элементов.....	10
1.1. Исследование оптических свойств комплексов дифторида бора	10
1.2. Роль теоретических методов в интерпретации фотоэлектронных спектров β -дикетонатов элементов.....	11
Глава 2. Методика расчетов.....	19
2.1. Метод Хартри-Фока.....	19
2.2. Представление МО в виде линейной комбинации атомных орбиталей (МО ЛКАО)	23
2.3. Метод теории функционала плотности	24
2.4. Уравнения Дайсона и метод теории функционала плотности	26
2.5. Виды функционалов	28
2.6. Выбор оптимального функционала	30
2.7. Вычисление энергий ионизации	31
2.8. Геометрические параметры модельных соединений	33
2.9. Методы анализа заселенностей.....	34
2.10. Влияние базиса на точность расчета	36
Глава 3. Моделирование электронной структуры и интерпретация фотоэлектронных спектров β -дикетонатов дифторида бора	39
3.1. Изомеры ацетилацетона	39
3.2. Ацетилацетонат дифторида бора	41
3.3. Соединения с одним бензольным кольцом в качестве заместителя.....	48
3.4. Соединения с заместителями, содержащими два бензольных кольца	53
3.5. Комплексы с конденсированными циклами $C_{10}H_7$ и $C_{14}H_9$	58
3.6. Дибензоилметанат дифторида бора	63
3.7. Ацетилнафтоляты дифторида бора.....	72

3.8. Основные результаты исследования электронной структуры β -дикетонатов дифторида бора	75
Глава 4. Моделирование электронной структуры и интерпретация фотоэлектронных спектров комплексов четырехкоординированного бора.....	76
4.1 Ацетилацетонаты диэтила и дифенила бора.....	76
4.2. Сравнительный анализ электронных структур изоэлектронных аналогов $(\text{CH}_3)_2\text{BAA}$ и F_2BAA	83
4.3. Комплексы 1,2-фенилендиокси бора	85
4.4. Основные результаты исследования электронной структуры соединений XIII-XVII.....	94
Заключение.....	95
Литература	96

Введение

Актуальность темы. Изучение электронного строения комплексных соединений является важной задачей, представляющей научный и практический интерес. Используя экспериментальные и теоретические методы, можно получать информацию о структуре занятых уровней, определяющих физико-химические свойства любой многоатомной системы. Из-за наличия методических и технических ограничений, не всегда достаточно применение только теоретических методов исследования на основе квантовой механики многоатомных систем.

Среди экспериментальных методов исследования электронной структуры комплексных соединений, наиболее информативны ультрафиолетовая (УФЭС) и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Методы УФЭС и РФЭС дают обширную информацию об электронном строении, так как результаты измерений зависят от свойств отдельно взятого уровня. В отличие от простых веществ, в ультрафиолетовых (УФЭ) и рентгеновских фотоэлектронных (РФЭ) спектрах молекулярных комплексов, состоящих из нескольких десятков атомов, присутствуют широкие полосы со слабыми перегибами, поэтому невозможно однозначно интерпретировать спектры без применения современных методов квантовой механики многоатомных систем.

Из-за неадекватного описания энергии электронной корреляции, в методах самосогласованного поля Хартри-Фока (ССП-ХФ) и ограниченного набора параметров в полуэмпирических приближениях, часто усложняется интерпретация спектров. Отсутствие учета корреляции в движении электронов значительно ухудшает качество моделей электронной структуры комплексов. Вследствие высоких требований к вычислительным ресурсам, использование более сложных методов расчета электронной структуры, например, многоконфигурационных методов самосогласованного поля (МКССП) или метода функций Грина, целесообразно лишь для простых молекул.

В последнее время для квантово-химического моделирования электронной структуры многоатомных систем находит применение метод теории функционала плотности (ТФП) [1]. Непосредственный учет корреляционной энергии и относительно не высокие затраты времени на расчеты по сравнению с приближениями ССП-ХФ и МКССП, являются основой популярности метода ТФП. В [2-5] показано, что метод ТФП хорошо воспроизводит геометрию и многие другие фундаментальные свойства молекул в основном состоянии. В 1998 году основателям метода ТФП, Вальтеру Кону и Джону Поплу присуждена Нобелевская премия [6].

Среди многочисленного класса β -дикетонатных комплексов элементов не последнее место занимают комплексы бора, обладающие рядом ценных физико-химических свойств. Например, β -дикетонаты дифторида бора обладают интенсивной люминесценцией [7-11] и поэтому находят применение в различных областях науки и техники. Аналогичные соединения с органическими фрагментами у атома бора, обладают высокой биологической активностью, что может стать основой для применения их в качестве противовирусных препаратов [12].

Сочетание теоретических и экспериментальных подходов дает важную информацию об электронном строении молекулярных комплексов. УФЭ спектры паров хелатных комплексов бора, получены и опубликованы ранее [13-18], однако существующие на тот момент методы расчета не позволили однозначно определить природу и порядок следования орбиталей. РФЭ спектры валентной зоны, полученные сотрудниками лаборатории электронного строения и квантовохимического моделирования В.В. Короченцевым и И.С. Осьмушко, содержат в себе широкие полосы, которые невозможно интерпретировать без современных методов, основанных на квантовой механике многоатомных систем. Поэтому исследование электронной структуры комплексных соединений бора на основании данных, полученных методами ТФП, УФЭС и РФЭС является актуальной задачей.

Цель работы - моделирование электронной структуры ряда классов хелатных комплексов бора методом ТФП, и применение полученных расчетных результатов для интерпретации УФЭ и РФЭ спектров валентных уровней.

Основные задачи работы.

1. Выбор функционала и базиса атомных функций для расчета электронной структуры и интерпретации УФЭ и РФЭ комплексов бора.
2. Определение характера и природы валентных электронных уровней хелатных комплексов на основе экспериментальных и расчетных данных.
3. Изучение закономерностей в изменении электронной структуры β -дикетонатов бора при замене функциональных групп у атома бора и карбонильных атомов углерода в хелатном лиганде.
4. Расчет энергий ионизации (ЭИ) β -дикетонатов четырехкоординированного бора на основе расширенной теоремы Купманса.
5. Интерпретация УФЭ спектров паров и РФЭ спектров молекулярных кристаллов на основе расчетных данных, с применением процедуры разложения полос УФЭ спектров на гауссианы.

Объекты исследования. β -Дикетонаты дифторида бора, содержащие у карбонильных атомов углерода различные заместители. Ацетилацетонаты диэтила и дифенила бора, а также комплексы 1,2-фенилендиокси бора.

Предмет исследования. Электронная структура хелатных комплексов четырехкоординированного бора.

Научная новизна.

1. Определены оптимальные функционал и базис атомных функций, необходимые для расчета электронной структуры β -дикетонатов бора.
2. Установлена природа верхних занятых молекулярных орбиталей (МО) исследованных соединений.
3. Обнаружены закономерности изменения электронной структуры комплексов при введении ароматических заместителей у карбонильных атомов углерода и замещении атомов фтора у атома бора на органические группы.

4. С использованием расширенной теоремы Купманса, получены данные об энергиях электронов и интерпретированы УФЭ спектры паров пятнадцати соединений бора.
5. Интерпретированы РФЭ спектры молекулярных кристаллов трех комплексов бора (F_2BDbm , $(C_6H_4O_2)BAA$, $(C_6H_4O_2)BDbm$).

Практическая значимость работы. Получена ценная информация об электронном строении семнадцати хелатных комплексов бора. Установление зависимости оптических свойств исследованных веществ от их электронной структуры, позволит вести направленный синтез новых люминофоров.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Метод ТФП с использованием функционала B3LYP и базиса атомных функций, содержащего поляризационные функции (например, TZVPP) - оптимален для расчетов электронной структуры и интерпретации УФЭ (в области энергий до 12 эВ) и РФЭ спектров β -дикетонатов бора.
2. В отличие от β -дикетонатов дифторида бора с одним бензольным циклом у карбонильного атома углерода, для которых взаимодействие высших занятых молекулярных орбиталей (ВЗМО) двух циклов приводит к близким вкладам π -орбиталей в связывающую и разрыхляющую МО, в соединениях, содержащих в качестве заместителя два бензольных кольца, ВЗМО локализованы преимущественно на заместителе, а МО π_3^B дает основной вклад во вторую или третью МО.
3. Вследствие взаимно перпендикулярного расположения плоскостей хелатного цикла и группы $C_6H_4O_2$, не наблюдается заметного смешивания электронных уровней двух хелатных лигандов.
4. Электронная структура верхних занятых МО β -дикетонатов 1,2-фенилендиокси бора, локализованных на бензоилацетонатном и дибензоилметанатном фрагментах (ЭИ до 10 эВ), аналогична соответствующим характеристикам бензоилацетоната и дибензоилметаната дифторида бора.
5. Использование расширенной теоремы Купманса, учитывающей

зависимость величины поправки орбитальной энергии от характера МО, позволяет с точностью 0,1 эВ оценивать ЭИ_g уровней комплексов, содержащих органические группы у атомов бора, в неинформативной области УФЭ спектра.

Апробация работы. Результаты диссертационного исследования представлены на международных и всероссийских конференциях: Всероссийская конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по физике (Владивосток 2010); XX Всероссийская конференция «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь» (Новосибирск, 2010); 54-ая Всероссийская научная конференция (Владивосток 2011); Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ-2012» (Москва 2012); Международный научный форум студентов, аспирантов и молодых ученых стран АТР-2012 (Владивосток 2012); 55-ая Всероссийская научная конференция (Владивосток 2012); II Международная научно-практическая конференция "Научный поиск в современном мире" (Москва 2012); Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ-2013» (Москва 2013);

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 10 печатных работ, из них 2 статьи в рецензируемом научном журнале и 8 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы из 121 наименования. Общий объем диссертации 108 страниц, включая 34 рисунка и 23 таблицы.

Глава 1. Экспериментальные и теоретические методы исследования электронной структуры β -дикетонатных комплексов элементов

1.1. Исследование оптических свойств комплексов дифторида бора

Среди многочисленного класса β -дикетонатов элементов особое внимание привлекают комплексы дифторида бора, обладающие широким набором фотофизических и фотохимических свойств. Сочетание экспериментальных и теоретических методов исследования, позволяет выявлять общие и специфические черты, необходимые для направленного синтеза новых функциональных материалов. На сегодняшний день обнаружено большое количество β -дикетонатов дифторида бора с высоким квантовым выходом флуоресценции и фосфоресценции. Комплексы дифторида бора обладают интенсивной люминесценцией в растворах и кристаллах [19-25], поэтому исследование оптических свойств данных соединений вызывает интерес многих ученых, например, в [26-27] подробно исследованы молекулярная структура и люминесцентные свойства некоторых β -дикетонатов дифторида бора. Актуальность исследований комплексов бора подтверждается многочисленными работами по синтезу, например [28]. В [29] обобщены результаты многолетних исследований по синтезу, электронному строению, супрамолекулярной структуре и оптическим свойствам β -дикетонатов дифторида бора.

Для выявления зависимостей между строением и люминесцентными свойствами β -дикетонатов дифторида бора необходимо сопоставить их оптические и структурные характеристики. В настоящее время детальный анализ кристаллохимии комплексов дифторида бора затруднен, так как молекулярные структуры определены лишь небольшого количества соединений этой группы [26].

Комплексы дифторида бора образуют системы сопряженных молекул, супрамолекулярная архитектура которых приводит к возникновению своеобразного комплекса межмолекулярных взаимодействий [26]. Для

определения природы этих взаимодействий необходимо использовать экспериментальные и теоретические методы исследования электронной структуры.

Абсорбционная спектроскопия - относительно недорогой экспериментальный метод исследования электронной структуры и оптических свойств. На основании данных расчета в специфическом полуэмпирическом приближении (CNDO/S) с учетом конфигурационного взаимодействия, в [30] изучено влияния различных заместителей у карбонильного атома углерода и атома бора на электронную структуру и спектры поглощения. При интерпретации спектров поглощения в растворителях необходимы дополнительные приближения для моделирования электронной структуры. С целью исключения эффектов сольватации, по аналогии с исследованиями ряда β -дикетонатов 3d-металлов [31], получают спектры поглощения комплексов дифторида бора в растворах и газовой фазе [32].

В настоящее время, для определения оптических свойств комплексов дифторида бора широко применяются экспериментальные методы люминесцентной и флуоресцентной спектроскопии [26, 29]. Особый интерес представляет исследование влияния α -заместителей хелатного цикла на интенсивность флуоресценции комплексов дифторида бора [33].

Сопоставление данных методов абсорбционной, люминесцентной и флуоресцентной спектроскопии с результатами расчетов электронной структуры позволяет получать информацию, необходимую для синтеза новых комплексов с заранее заданными оптическими свойствами.

1.2. Роль теоретических методов в интерпретации фотоэлектронных спектров β -дикетонатов элементов

Для осуществления направленного синтеза новых люминофоров, необходимо определить взаимосвязь электронной структуры известных комплексов с их оптическими свойствами. Совместное применение методов УФЭС, РФЭС и квантовой химии позволяет определить: порядок следования электронных уровней, ЭИ, симметрию, состав волновой функции,

связывающий или антисвязывающий характер МО и наличие взаимодействия между отдельными атомными орбиталями (АО) в молекуле [34]. Главным преимуществом методов УФЭС и РФЭС является возможность измерения характеристик отдельных уровней, что впервые реализовано в 1961 году группой ученых под руководством академика А.Н. Теренина [35]. Основные физические принципы и обширный справочный материал по ЭИ различных веществ содержится в трех монографиях [34, 36-37], а также в работах [38-40].

Метод фотоэлектронной спектроскопии, используемый для определения ЭИ электронов с валентных уровней, основан на явлении внешнего фотоэффекта в газовой фазе. Определив кинетическую энергию фотоэлектрона E_K , при известной энергии кванта падающего излучения $h\nu$, возможно рассчитать ЭИ, необходимую для удаления электрона с данного уровня молекулы в основном состоянии.

$$\text{ЭИ} = h\nu - E_K \quad (1.1)$$

Для получения более точного значения ЭИ необходимо знать состояние катиона после акта фотоионизации. Данные состояния различаются по электронным, колебательным и вращательным характеристикам. Используя приближение Борна-Оппенгеймера, можно представить волновую функцию молекулы в виде комбинации электронной, колебательной и вращательной волновых функций.

$$\Psi = \Psi_{\text{эл}} \cdot \Psi_{\text{кол}} \cdot \Psi_{\text{вр}} \quad (1.2)$$

Вследствие относительно малого значения энергии вращательного движения можно считать, что энергия ионизации определяется электронным и колебательным состоянием катиона. Согласно принципу Франка-Кондона, применимому к акту фотоионизации, если конечное состояние иона после полного удаления электрона соответствует той же меядерной конфигурации, что и в основном состоянии, то ЭИ в данном случае называется вертикальной (ЭИ_В). В случае перехода с нулевого колебательного уровня молекулы, на нулевой колебательный уровень катиона, ЭИ называется адиабатической (ЭИ_А). Максимум интенсивности фотоэлектронной (ФЭ) полосы соответствует ЭИ_В, а

первый максимум тонкой структуры (начало полосы) - ЭИ_A . В большинстве случаев разность энергий между соответствующими ЭИ_B и ЭИ_A составляет несколько десятых долей электронвольта.

Не существует общих правил интерпретации ФЭ спектров, применимых ко всем молекулам и в каждом случае приходится учитывать особенности электронного строения исследуемого комплекса. На сегодняшний день используется несколько приемов для интерпретации ФЭ спектров:

- Сопоставление закономерностей спектров с предполагаемыми изменениями электронного строения молекул в ряду родственных соединений;
- Учет зависимости интенсивностей полос от типа МО;
- Сопоставление ЭИ_B молекул с ЭИ_B фрагментов в составе молекулы;
- Сопоставление экспериментальных ЭИ_B с расчетными энергиями электронов.

Среди способов интерпретации ФЭ спектров, основанных на экспериментальных закономерностях можно выделить метод соотнесения спектров родственных соединений. При переходе от одного соединения к другому происходят изменения в электронной структуре, которые находят свое отражение в спектрах. Анализ этих изменений дает основание для отнесения спектральной полосы к МО [40].

Интенсивность полос в ФЭ спектрах определяется заселенностью МО основного состояния молекулы, вырождением результирующего состояния катиона и рядом других факторов. Дополнительную информацию при интерпретации спектров, дают теоретико-групповые представления МО [41]. Помимо того, проводились попытки получения корреляции ЭИ_B молекулы с ЭИ_B ее фрагментов.

Все способы интерпретации спектров, основанные на эмпирических закономерностях, дают возможность интерпретировать данные метода ФЭС лишь на качественном уровне. Весьма часто в ФЭ спектрах молекулярных комплексов встречаются полосы со слабыми перегибами, соответствующие

ионизации с нескольких электронных уровней. Разложение таких полос на компоненты с целью определения энергии и типа электронных уровней, невозможно без теоретического моделирования электронной структуры.

Весьма удобным способом интерпретации ФЭ спектров является приближение замороженных орбиталей, которое дает возможность сопоставлять ЭИ_B с абсолютными значениями рассчитанных энергий электронов ϵ_i . Приближение замороженных орбиталей для исследования электронной структуры β -дикетонатных комплексов впервые использовалось в работе [42]. Далее при интерпретации ФЭ спектров широко применялась теорема Купманса $\text{ЭИ}_{B_i} = -\epsilon_i$.

Для расчета всех данных об электронной структуре, необходимо решить уравнение Шредингера для n элементарных частиц составляющих молекулу. Точное аналитическое решение уравнения Шредингера возможно для систем, состоящих не более чем из двух частиц, поэтому используются различные приближения, позволяющие получить результат итерационным методом.

Технические ограничения ЭВМ в 70-х годах прошлого века значительно сужали выбор методов теоретического моделирования электронной структуры молекулярных комплексов. Применение методов *ab initio* было возможно лишь для простых соединений [43]. Распространение полуэмпирических методов расчета дало возможность успешно интерпретировать УФЭ и РФЭ спектры комплексов элементов, содержащие широкие полосы, вызванные процессами ионизации с нескольких электронных уровней. Суть полуэмпирических приближений состояла во введении параметров вместо некоторых интегралов, требующих вычислений, в методе ССП-ХФ, что существенно снизило временные затраты на расчеты и давало удовлетворительные, сопоставимые с экспериментальными данными результаты.

С целью интерпретации УФЭ и РФЭ спектров комплексов элементов, часто применялись методы полного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (ППДП) [13], модифицированного пренебрежения двухатомным перекрыванием (МПДП) [44-45], а также частичного пренебрежения

дифференциальным перекрыванием (ЧПДП) [46] или специфическое полуэмпирическое (СПДП) [47]. Однако каждое полуэмпирическое приближение оптимизировано под моделирование определенных свойств, поэтому использование одного полуэмпирического метода не всегда позволяло однозначно интерпретировать спектры и часто приходилось рассчитывать электронную структуру комплексов бора в нескольких полуэмпирических приближениях. Проведение комплексных исследований с использованием нескольких полуэмпирических методов было необходимо для адекватного соотнесения теоретических результатов с экспериментальными данными. В 80-е и 90-е годы данный подход широко применялся при моделировании электронной структуры координационных соединений, например в работах [48-50]. Также проводилось сравнение результатов расчетов в нескольких полуэмпирических приближениях с данными теоретического метода ССП-ХФ [14].

С развитием компьютерной техники появилась возможность значительно уменьшить использование методов с параметризацией некоторых интегралов и использовать в расчетах метод ССП-ХФ. Однодетерминантный метод ССП-ХФ описывает электронную структуру в терминах многоцентровых МО, что позволяет вычислять ЭИ_В, с использованием теоремы Купманса. Поэтому, в [27] для объяснения оптических свойств дибензоилметаната дифторида бора использовались данные об электронной структуре, полученные методом ССП-ХФ.

Метод УФЭС дает информацию лишь о валентных уровнях, поэтому для снижения временных затрат использовались некоторые допущения в методе ССП-ХФ, например, упрощение расчетов включением эффективного потенциала остова давало возможность проводить исследования координационных соединений с большим количеством электронов. Также при интерпретации спектров β -дикетонатов элементов, использовался метод построения орбиталей комплекса на основе комбинации МО лигандов.

Главный недостаток приближения замороженных орбиталей - отсутствие учета релаксации электронной оболочки в процессе акта фотоионизации. Исследование многоэлектронных эффектов в молекулярных системах требует привлечения приближения ССП-ХФ совместно с методами учитывающими корреляцию, например в [51] наряду с ССП-ХФ проведен расчет электронной структуры комплексов методом X_{α} -ДВ.

Анализ закономерностей в ФЭ спектрах на основе сопоставления энергий электронов, полученных методом X_{α} -ДВ с экспериментальными $ЭИ_B$ дает возможность делать выводы о влиянии эффектов релаксации на информативность спектров. Использование метода X_{α} -ДВ для расчета электронной структуры комплексов, обусловлено неявным учетом части электронной корреляции. Все спин-поляризованные методы, учитывают часть корреляции электронов, но у метода X_{α} -ДВ имеются все преимущества одноэлектронного описания. Поэтому в 90-е годы прошлого века данный метод широко применялся в исследованиях многих авторов, например в [52-53].

Проведение анализа закономерностей в УФЭ спектрах на основе данных метода X_{α} -ДВ, позволяет оценить влияние релаксации на расположение полос в спектрах. Однако результаты этого метода необходимо сопоставлять не только с экспериментом, но и с данными других теоретических методов [49-50]. Для учета процессов релаксации и мультиплетного расщепления, необходимо дополнительно использовать методы МКССП.

Для простых молекул многодетерминантный метод конфигурационного взаимодействия (КВ) дает значения $ЭИ_B$, которые хорошо согласуются с данными УФЭС [54-55]. Также, при моделировании возбужденных состояний, этот метод позволяет получать результаты, близкие к данным экспериментальных спектров поглощения. Теоретический подход метода КВ позволяет по другому взглянуть на акт фотоионизации и оценить справедливость приближения замороженных орбиталей. В методе КВ $ЭИ_B$ вычисляется в соответствии с определением, то есть как разность энергий состояний, поэтому применение приближения КВ перспективно для

исследования процессов ионизации, и оценки данных методов УФЭС и РФЭС. Однако большие требования к компьютерным ресурсам стали основным препятствием для широкого распространения данного метода.

Для лучшего учета электронной корреляции, так же перспективно использование приближения функций Грина [56], но завышенные требования к вычислительным ресурсам ограничивают область применения данного метода [57-58]. Ограниченное распространение соответствующих программных средств, стало дополнительным препятствием для широкого использования метода функций Грина.

Не полный учет электронной корреляции - основной недостаток метода ССП-ХФ, нарушающий соответствие экспериментальных и расчетных данных. С целью строго описания электронной структуры комплексных соединений необходимо использовать методы *ab initio*, учитывающие электронную корреляцию, однако затраты времени на расчеты растут как степенная функция N^K , где N -число базисных функций, а K -параметр зависящий от метода расчета. Поэтому в каждом конкретном случае приходится подбирать наиболее оптимальный способ решения, так как при более строгом уровне теории резко возрастают временные затраты.

Особое место в теории электронного строения комплексов элементов занимает метод ТФП. В данном методе все свойства электронной системы в основном состоянии могут быть описаны некими функционалами от полной электронной плотности. Точные выражения для функционалов неизвестны, но их конкретный вид подбирается из условия согласия результатов расчетов с экспериментом. Таким образом, многоэлектронная задача сводится к одноэлектронной, путем варьирования функционала полной энергии по отношению к электронной плотности.

Развитие ЭВМ в последнее десятилетие, стало основой популярности метода ТФП в исследованиях электронной структуры и интерпретации ФЭ спектров комплексов. Учет корреляции при моделировании электронного строения дает важную информацию для анализа процессов релаксации при

сопоставлении с данными УФЭС. Для интерпретации фотоэлектронных спектров используется расширенная теорема Купманса. На сегодняшний день можно значительно улучшить результаты метода ТФП за счет применения широких базисных наборов и корреляционных потенциалов. Однако учет процессов релаксации в методе ТФП значительно затруднен, так как отсутствует анализ дырочных состояний иона, что может быть решено различными способами, например, методом КВ [9, 55].

На сегодняшний день расчеты могут производиться в полуэмпирических приближениях, когда рассчитываемые интегралы заменяются некоторыми параметрами, а также методами *ab initio* и ТФП. По сравнению с данными методов ТФП и многодетерминантных методов *ab initio*, результаты полученные с помощью полуэмпирических приближений и метода ССП-ХФ хуже согласуются с экспериментом. Методы КВ, функций Грина и ТФП дают сопоставимые результаты, однако существенные требования к компьютерным ресурсам, явились препятствием для применения методов КВ и функций Грина. Для комплексов, не содержащих в себе атомов d- и f-элементов, величина энергии релаксации с различных валентных уровней, отличается незначительно, что делает метод ТФП оптимальным для исследований электронной структуры β -дикетонатов р-элементов. Методы ТФП и нестационарной теории функционала плотности (НТФП) успешно используются при моделировании электронного строения β -дикетонатных комплексов [59-62] и дают однозначную информацию о природе и порядке следования электронных уровней.

Глава 2. Методика расчетов

2.1. Метод Хартри-Фока

Все расчеты велись с использованием свободно-распространяемой программного пакета Firefly [63]. Возможность использования современных методов расчета делает комплекс Firefly удобным средством для проведения квантово-химического моделирования электронной структуры многоатомных систем.

Ниже будут приведены основные принципы и уравнения метода ССП-ХФ. Во многих книгах по квантовой химии [64-71] можно более подробно ознакомиться с данной теорией МО.

Основная трудность решения уравнения Шредингера в методе ССП-ХФ состояла в вычислении межэлектронных членов, зависящих от координат двух различных электронов. Хартри предложил усреднить величину межэлектронного отталкивания по всем положениям одного из двух электронов и получающаяся величина окажется функцией координат лишь одного электрона [72]. Таким образом гамильтониан i -го электрона в атоме можно переписать так:

$$H_i = -\frac{\hbar}{2m_i} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) - \sum_m \frac{Z_m e^2}{r_{im}} + \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (2.1)$$

где $\frac{e^2}{r_{ij}}$ – отталкивание между электронами i и j , усредненное по всем положениям электрона j и являющееся функцией координат только одного электрона i .

Для решения уравнения Шредингера методом Хартри необходимо построить набор соответствующих операторов H_i , а для этого нужно рассчитать средние значения энергий отталкивания электронов. Которые можно вычислить, если известны волновые функции ψ_i , то есть для того чтобы начать решение уравнений Шредингера, необходимо заранее знать их решение. Такие препятствия часто возникают в квантовой теории многоатомных систем, и они

преодолеваются с помощью итерационного метода. Изначально задаются значения нулевого приближения ψ_i^0 для набора волновых функций. На основе функций ψ_i^0 строятся соответствующие гамильтонианы H_i^0 и решаются соответственные одноэлектронные уравнения. В результате вычислений получается новый набор функций ψ_i^1 . Эти функции так же используются с целью получения нового набора операторов H_i^1 . Процесс повторяется до тех пор, пока функции, полученные в одном цикле, не будут равны функциям, использованным при построении одноэлектронных уравнений. В результате данной процедуры образуется самосогласованный набор решений задачи, то есть используя полученный набор функций для определения соответствующих гамильтонианов, получают набор уравнений, идентичный первоначальному.

Описанная выше процедура называется методом самосогласованного поля (ССП). Невозможно заранее определить окажется ли сходящейся итерационная процедура при расчетах методом СПП. Даже в случае сходимости, нельзя быть уверенным в правильности полученных результатов. Однако обычно находится быстрая сходимость, приводящая к удовлетворительным результатам.

В модели предложенной Хартри, все электроны в атоме двигаются независимо друг от друга, что является основным недостатком метода. Движение электронов в атоме взаимно коррелировано, то есть два электрона «хотят разойтись» по разным концам орбитали и не могут находиться в одной точке пространства. Погрешность расчета полной энергии, вызванная отсутствием учета корреляции электронов, называется корреляционной энергией, а сам эффект - электронной корреляцией.

Многоэлектронная волновая функция в методе Хартри не подчиняется принципу Паули. С целью получения удовлетворительной корреляции теории и эксперимента, на практике используется волновая функция атома в виде определителя Слейтера для набора спин-орбиталей $\psi_i \sigma_i$.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} \psi_1\alpha(1) & \psi_1\alpha(2) & \psi_1\alpha(3) & \cdots & \psi_1\alpha(2n) \\ \psi_1\beta(1) & \psi_1\beta(2) & \psi_1\beta(3) & \cdots & \psi_1\beta(2n) \\ \psi_2\alpha(1) & \psi_2\alpha(2) & \psi_2\alpha(3) & \cdots & \psi_2\alpha(2n) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \psi_n\beta(1) & \psi_n\beta(2) & \psi_n\beta(3) & \cdots & \psi_n\beta(2n) \end{vmatrix} \quad (2.2)$$

Где n -число двукратно занятых орбиталей, α и β —спиновые координаты электронов, ψ_i —одноэлектронные волновые функции. Если поменять местами два электрона, то волновая функция поменяет знак, так как перестановка двух столбцов в матрице приводит к смене знака определителя. Когда в матрице присутствуют два одинаковых столбца, определитель равен нулю, то есть в атоме не может находиться два электрона с одинаковым набором квантовых чисел.

Под действием $2n$ -электронного гамильтониана на волновую функцию в виде детерминанта Слэйтера, получится уравнение полной энергии атома следующего вида:

$$E = \int \Psi^* \hat{H} \Psi \, dq = 2 \sum_i^n H_i + \sum_j^n \sum_i^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad i \neq j, \quad (2.3)$$

где H_i -основной интеграл, представляющий из себя сумму кинетической электрона на i -ой орбитали и потенциальной энергии притяжения i -го электрона к ядру. Данный интеграл умножен на два, так как каждая орбиталь содержит по два электрона. J_{ij} -двухэлектронный кулоновский интеграл, показывающий среднюю величину электростатического отталкивания между электронами, находящимися на i -ой и j -ой орбиталях. K_{ij} -обменный интеграл, показывающий величину обменной энергии. Среднее расстояние между электронами с параллельными спинами больше, а величина энергии электростатического отталкивания меньше на величину обменной энергии. Следовательно, метод ССП-ХФ частично учитывает электронную корреляцию, но остается неучтенной корреляция, вызванная кулоновским отталкиванием пар электронов с противоположными спинами.

При различных способах размещения электронов по орбиталям, в методе ССП-ХФ могут быть использованы соответствующие виды детерминанта Слэйтера. В основном состоянии все электроны в атоме спарены и энергии пар электронов с противоположными спинами одинаковы, то есть в системе с n орбиталями содержится $2n$ электронов. Детерминант Слэйтера в таких случаях записывается в виде (2.2). Метод ССП-ХФ, использующий подобную волновую функцию, называется ограниченным методом Хартри-Фока.

С целью получения более корректного приближения, можно использовать описание, при котором энергии пар электронов могут быть различны. В таком случае говорят об открытых оболочках, а используемый метод называется неограниченным методом Хартри-Фока, соответствующий детерминант Слэйтера записывается в виде:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} \psi_1\alpha(1) & \psi_1\alpha(2) & \psi_1\alpha(3) & \cdots & \psi_1\alpha(2n) \\ \psi_1'\beta(1) & \psi_1'\beta(2) & \psi_1'\beta(3) & \cdots & \psi_1'\beta(2n) \\ \psi_2\alpha(1) & \psi_2\alpha(2) & \psi_2\alpha(3) & \cdots & \psi_2\alpha(2n) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \psi_n'\beta(1) & \psi_n'\beta(2) & \psi_n'\beta(3) & \cdots & \psi_n'\beta(2n) \end{vmatrix} \quad (2.4),$$

Где ψ_i не обязательно должно быть равно ψ_i' .

Для систем с нечетным числом электронов (радикалы, триплетные или синглетные возбужденные состояния), можно использовать компромиссный подход, так называемый ограниченный метод Хартри-Фока для открытых оболочек. При данном подходе все электроны системы спарены, кроме одного электрона для радикалов или двух для триплетных и синглетных возбужденных состояний.

Электронная корреляция в методе ССП-ХФ, учитывается только для электронов с параллельными спинами, что становится основной причиной погрешности величины орбитальной энергии электронов. Метод ТФП лишен этого недостатка. Благодаря произвольному выбору некоторых параметров удается получать теоретические результаты, лучше согласующиеся с

экспериментом. Основные принципы метода ТФП будут приведены в разделе 2.3.

2.2. Представление МО в виде линейной комбинации атомных орбиталей (МО ЛКАО)

Для нахождения одноэлектронных волновых функций молекул можно использовать метод ССП-ХФ. Однако отсутствие аналитического решения приведет к большим математическим трудностям расчета электронной структуры. Наиболее распространенным аналитическим представлением МО, является приближение МО ЛКАО, то есть представление МО в виде линейной комбинации атомных орбиталей:

$$\psi_i = \sum_{v=1}^N c_{iv} \chi_i, \quad (2.5)$$

где χ_i -атомные орбитали, c_{iv} -коэффициенты, которые подбираются по определенной схеме для каждой молекулы. Данное приближение обладает двумя существенными достоинствами:

-Волновая функция МО вблизи ядра атома близка к соответствующей атомной характеристике.

-Не изменяется вид атомных орбиталей, а улучшение волновых функций молекулы возможно осуществить подбором оптимальных параметров c_{iv} , которые вычисляются при помощи вариационного метода Ритца.

Представление волновой функции молекулы в методе ССП-ХФ с приближением МО ЛКАО ведется с использованием гамильтониана к уравнениям Рутаана. Данные уравнения применяются практически во всех современных расчетах ab initio и являются приближением к уравнениям метода ССП-ХФ. Уравнение Хартри-Фока, выведенное из стационарного уравнения Шредингера, выглядит так:

$$\sum_{v=1}^n c_{i\mu} (F_{\mu\nu} - E_i S_{\mu\nu}) = 0, \quad \mu = 1, 2, \dots, N. \quad (2.6)$$

Чтобы найти значение орбитальной энергии нужно приравнять к нулю каждый член в уравнении (2.6). Используя матричное представление получаем уравнение Рутана:

$$F^+C^+ = EC^+. \quad (2.7)$$

Далее с помощью итерационной процедуры самосогласования вычисляются значения энергии ϵ_i и E .

2.3. Метод теории функционала плотности

Стремительное развитие компьютерной техники, появление доступных квантово-химических программ, а также хорошее согласие расчетных и экспериментальных данных, стали основой популярности метода ТФП. Несмотря на грубые приближения, весьма часто этот метод дает более точные результаты, чем методы МКССП и позволяет моделировать относительно большие молекулярные системы.

Описание молекулярной системы в представлении электронной плотности гораздо привлекательнее, чем в виде волновой функции. Во-первых, в отличие от волновой функции, электронная плотность имеет физический смысл и может быть измерена. Во-вторых, волновая функция молекулярной системы зависит от координат n электронов, а электронная плотность - функция трех координат, независимо от числа частиц. В-третьих электронная структура молекулярной системы полностью характеризуется электронной плотностью. Ниже будут кратко представлены основные понятия и представления теории функционала плотности, более подробно с ней можно ознакомиться в [1, 5, 73-75].

В 1964 году В. Кон и П. Хоэнберг опубликовали ключевые теоремы теории функционала плотности [76], ставшие теоретической базой для моделирования электронной структуры методом ТФП. Согласно данным теоремам полная энергия основного состояния молекулярной системы определяется функционалом электронной плотности $E(\rho)$, и энергия

минимальна, если ρ точно соответствует электронной плотности основного состояния.

Теоремы П. Хоэнберга и В. Кона дают строгое доказательство взаимосвязи полной энергии и электронной плотности в основном состоянии, однако из них не следует ни каких правил для нахождения функционала плотности. Для практического использования метода ТФП в расчетах электронной структуры используется метод КШ [77]. Точный функционал полной энергии в данном методе можно найти следующим образом:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_e + V[\rho] = T_s[\{\Psi_i[\rho]\}] + V_H[\rho] + V[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (2.8)$$

где $T_s[\{\Psi_i[\rho]\}]$ -кинетическая энергия не взаимодействующих частиц, $V_H[\rho]$ -энергия Хартри, $V[\rho]$ -потенциальная энергия взаимодействия ядер и $E_{xc}[\rho] = (T - T_s) + (V_e - V_H)$ -обменно-корреляционная энергия. Вычислив функционал $E_{xc}[\rho]$ можно получить точное значение полной энергии. Часто обменно-корреляционный функционал представляют как сумму обменной и корреляционной энергии:

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho]. \quad (2.9)$$

Согласно принципу Паули, два электрона с одинаковыми спинами не могут находиться близко друг к другу. Обменная энергия $E_x[\rho]$ описывает влияние данного ограничения на полную энергию, а оставшуюся энергию называют корреляционной энергией $E_c[\rho]$. Обменно-корреляционный функционал $E_{xc}[\rho]$ весьма сложен, однако на практике существуют приближения для $E_{xc}[\rho]$, которые дают хорошие результаты.

Используя вариационный принцип можно записать минимизацию полной энергии как первую производную по электронной плотности уравнения (2.8), приравненную к нулю.

$$\frac{\delta E}{\delta \rho} = \frac{\delta T_s}{\delta \rho} + \frac{\delta V_H}{\delta \rho} + \frac{\delta V}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} = \frac{\delta T_s}{\delta \rho} + v_H(\vec{r}) + v(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}), \quad (2.10)$$

где $v_H(\vec{r})$ -потенциал Хартри, $v(\vec{r})$ -внешний потенциал молекулярной системы и $v_{xc}(\vec{r})$ -обменно-корреляционный потенциал. Минимум орбитального функционала $T_s[\{\Psi_i[\rho]\}]$ находят методом косвенной минимизации. При

решении системы самосогласованных одноэлектронных уравнений вычисляется электронная плотность основного состояния:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(\vec{r}) \right] \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j \varphi_j(\vec{r})$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_j^N |\varphi_j(\vec{r})|^2, \quad (2.11)$$

где $v_{\text{eff}}(\vec{r}) = v_{\text{H}}(\vec{r}) + v(\vec{r}) + v_{\text{xc}}(\vec{r})$ -эффективный внешний потенциал,

$v_{\text{H}}(\vec{r})$ -потенциал Хартри;

$v(\vec{r})$ -внешний потенциал молекулярной системы;

$v_{\text{xc}}(\vec{r})$ -обменно-корреляционный потенциал;

φ_i -одноэлектронные волновые функции КШ;

ε_i -одноэлектронные энергии КШ.

Данная система уравнений решается с помощью итерационной процедуры, аналогичной той, которая используется в методе ССП-ХФ, что является несомненным достоинством метода ТФП.

Строго говоря, в рамках представления КШ, одноэлектронные волновые функции φ_i и одноэлектронные энергии ε_i не имеют физического смысла. Однако из-за тесной связи одноэлектронных волновых функций КШ φ_i с точной физической плотностью $\rho_0(\vec{r})$, их можно считать “оптимальными по плотности”, а орбитали ХФ ψ_i^{HF} являются оптимальными по энергии. Во многих случаях метод ТФП дает лучшее согласие теории и эксперимента чем метод ССП-ХФ, но следует помнить, что в рамках формализма КШ, значения энергий орбиталей КШ имеют лишь условное сходство с экспериментальными данными. Орбитали КШ не имеют определенного физического смысла, поэтому делаются попытки рассматривать уравнения КШ как одно из приближений к уравнениям Дайсона.

2.4. Уравнения Дайсона и метод теории функционала плотности

В [78] показана близкая аналогия уравнений КШ и квазичастичных уравнений Дайсона. Ниже приведено общее уравнение Дайсона [56]:

$$G(x, x'; t, t') = G^{(0)}(x, x'; t, t') + \iiint G^{(0)}(x, \chi; t, \tau) \Sigma(\chi, \tau, \chi', \tau') G(\chi', x'; \tau', t') d\tau d\tau d\chi d\chi', \quad (2.12)$$

Где G^0 -функция Грина при отсутствии взаимодействия, выражение под знаком Σ -собственная энергия системы.

В [5] доказано, что рассмотрение только обменного приближения, дает возможность привести квазичастичное уравнение Дайсона к уравнениям ХФ:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) \right] \varphi_i^{HE}(\vec{r}) - \int \frac{\gamma(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_i^{HF}(\vec{r}') d\vec{r}' = \varepsilon_i^{HF} \varphi_i^{HF}(\vec{r}), \quad (2.13)$$

где $\gamma(\vec{r}, \vec{r}')$ одночастичная матрица плотности, ε_i^{HF} -собственные значения (ЭИВ i -го электрона в отсутствии учета процессов релаксации), $\varphi_i^{HF}(\vec{r})$ -орбитали ХФ, которые можно считать приближением к замороженным орбиталям Дайсона.

По аналогии можно свести квазичастичное уравнение Дайсона к одноэлектронному уравнению КШ [5].

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}),$$

$$где v_{eff}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (2.14)$$

Однако уравнения Дайсона и КШ имеют ряд существенных отличий [79-80]. Во-первых, орбитальное уравнение КШ описывает систему невзаимодействующих частиц, движущихся в локальном потенциале, а уравнение Дайсона - квазичастицы в потенциале, который зависит от орбитальных энергетических вкладов. Во-вторых, уравнения КШ дают описание N ортонормированных МО КШ, а для бесконечного числа орбиталей Дайсона отсутствуют свойства ортогональности и нормированности.

Несмотря на вышесказанное, при описании электронной структуры валентных уровней, орбитали КШ могут являться хорошим приближением к МО Дайсона [81].

Необходимо отметить, что уравнения ХФ и КШ можно рассматривать как последовательные приближения к уравнению Дайсона [5]. Однако на сегодняшний день отсутствует строгое доказательство прямой связи между уравнениями Дайсона и КШ, а физический смысл МО КШ остается неопределенным. Поэтому весьма актуальна задача прямого сопоставления экспериментальных ЭИ_В молекулярных комплексов с энергиями КШ.

2.5. Виды функционалов

Вследствие отсутствия точного аналитического выражения для обменно-корреляционного функционала $E_{xc}[\rho]$, в квантово-химических расчетах используются его различные приближения. Обменно-корреляционные функционалы делятся на три вида: простейшее приближение локальной плотности (LDA), обобщенное градиентное (GGA) и «пост-градиентное».

Обменно-корреляционный функционал в приближении LDA, находится из следующего выражения:

$$E_{xc}^{LDA} = \int e_{xc}[\rho(\vec{r})] \cdot \rho(\vec{r}) d\vec{r} = \int [e_x(\rho) + e_c(\rho)] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad , \quad (2.15)$$

где $e_{xc}[\rho]$ - обменно-корреляционная энергия одного электрона в однородном электронном газе плотностью $\rho(\vec{r})$. Из этого следует, что в LDA приближении не учитываются градиентные поправки к обменно-корреляционной энергии $E_{xc}[\rho]$, вызванные неоднородностью электронной плотности.

По сравнению с расчетами *ab initio*, даже в приближении LDA учитывается большая часть электронной корреляции, о чем свидетельствуют данные многочисленных квантово-химических расчетов. Геометрические параметры модельных соединений воспроизводятся с точностью ~1%, а точность определения ЭИ порядка 10-20%.

В отличие от LDA, функционалы GGA содержат информацию об электронной плотности $\rho(\vec{r})$ и ее неоднородностях $\frac{d\rho(\vec{r})}{d\vec{r}}$. Таким образом в

GGA частично учитывается пространственная неоднородность электронной плотности реальной молекулярной системы. Для нахождения обменно-корреляционной энергии в GGA используется следующее выражение:

$$E_{xc}^{GGA} = \int e_{xc} [p(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})] \cdot \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad . \quad (2.16)$$

В зависимости от метода построения $e_{xc} [\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})]$, получаются различные функционалы. Широкую популярность имеют GGA функционалы PBE и BLYP, аналитические выражения для которых приведены в [82]. В отличие от LDA функционалов, использование обобщенно-градиентных потенциалов приводит к значительному уточнению данных об электронной структуре, но сильно сказывается на времени расчетов.

Последним поколением обменно-корреляционных функционалов являются функционалы “пост-градиентного” приближения. Наиболее актуальны из “пост-градиентных” функционалов - гибридные функционалы, содержащие в себе обменно-корреляционные части вычисленные с помощью приближений LDA и GGA, а также ССП-ХФ. Большой популярностью пользуется гибридный трехпараметрический функционал B3LYP предложенный в [83] и используемый в настоящей работе.

$$E_{xc}^{B3LYP} = \alpha E_x^{Slater} + (1 - \alpha) E_x^{HF} + \beta \Delta E_x^{Becke} + E_c^{VWN} + c \Delta E_c^{LYP}, \quad (2.17)$$

где $\alpha=0,20$; $\beta=0,72$; $c=0,81$ — некоторые экспериментальные параметры;

E_x^{Slater} —обменный LDA-потенциал Слейтера;

E_x^{HF} —обменная энергия, вычисленная методом ССП-ХФ;

E_x^{Becke} —обменный GGA-потенциал Бека;

E_c^{VWN} —корреляционный потенциал Воско-Вилка-Нусаира, в приближении LDA;

E_c^{LYP} — корреляционный GGA-потенциал Ли-Янга-Парра.

Гибридные трехпараметрические функционалы, построенные с привлечением теории локального потенциала, общего градиента и ССП-ХФ,

позволяют наиболее точно рассчитывать энергию взаимодействия электронов молекулярной системы. К тому же, весьма привлекательно использование математического аппарата ССП-ХФ в методе КШ, а именно:

1. Использование метода ЛКАО для построения МО.
2. Применение аналогичных базисных наборов.
3. Параметры электронной структуры находятся методом итераций при помощи процедуры самосогласования и по аналогии с уравнениями Хартри-Фока-Рутаана используются уравнения КШ.

$$\sum_{v=1}^n (K_{\mu v} - \epsilon_i S_{\mu v}) c_{iv} = 0, \quad \mu = 1, 2, \dots, N. \quad (2.18)$$

Благодаря сочетанию высокой степени точности результатов (сравнимой с точностью сложных МКССП методов MP2, MP4, QCISD и CCSD) с относительно малыми временными затратами, гибридные методы ТФП все чаще используются при моделировании электронной структуры комплексов.

2.6. Выбор оптимального функционала

Результаты расчетов методом ТФП, в значительной степени зависят от используемого функционала. Для определения оптимального потенциала проведены расчеты электронной структуры комплексов I и II в базисе 6-311G с использованием пяти различных функционалов: LDA-функционалов VWN5 и SVWN, GGA-приближения BLYP, а также гибридных функционалов B3LYP и B3PW91.

Из рис. 2.1 отчетливо видно, что наилучшее согласие экспериментальных и теоретических ЭИ_В достигается при расчетах методом ТФП с использованием потенциалов B3LYP и B3PW91. Несмотря на то, что орбитальные энергии КШ значительно отличаются от энергий максимумов гауссианов, в случае использования функционалов B3LYP и B3PW91, они могут быть соотнесены с экспериментальными ЭИ_В с некоторым постоянным сдвигом. Разница между теоретическими и экспериментальными значениями ЭИ_В π-уровней составляет около 2 эВ, а сдвиг энергий для МО, локализованных на кислороде составляет

2,2 эВ. Таким образом, при соотнесении данных полученных методами ТФП (функционалы B3LYP и B3PW91) и УФЭС может применяться расширенная теорема Купманса. Вследствие широкого использования в расчетах функционала B3LYP, все расчеты в настоящей работе проведены с использованием данного функционала.

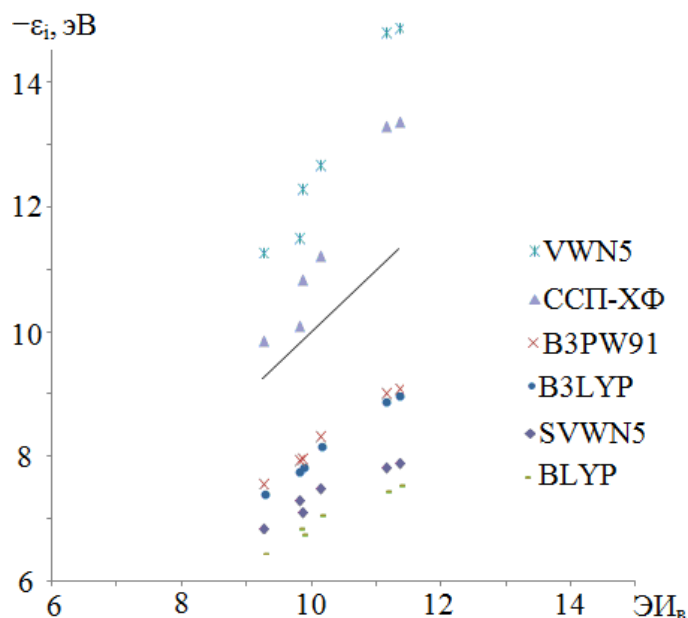


Рис. 2.1. Корреляционная зависимость между расчетными энергиями, полученными методами ССП-ХФ, ТФП в пяти различных функционалах и экспериментальными ЭИ_в для соединений I и II (линия соответствует прямой ЭИ_{вi} = -ε_i).

2.7. Вычисление энергий ионизации

Для прямого вычисления ЭИ_в необходимо найти разности полных энергий молекулы в основном и ионизованном состоянии, при одинаковой меядерной конфигурации. Определив разности между полной энергией комплекса в основном состоянии и энергиями соответствующих ионов с оптимизированными геометриями, можно получить значения ЭИ_А.

Используя метод ССП-ХФ, без учета релятивистских эффектов можно найти вертикальную энергию ионизации с *i*-ой МО ЭИ_{вi}, как сумму рассчитанной ЭИ_{вi}(ХФ) и поправки на разность корреляционных энергий иона и молекулы ΔЕ_{кор}:

$$\text{ЭИ}_{\text{вi}} = E_i^+ - E = E_i^+(\text{ХФ}) - E(\text{ХФ}) + \Delta E_{\text{кор}} = \text{ЭИ}_{\text{вi}}(\text{ХФ}) + \Delta E_{\text{кор}}, \quad (2.19)$$

где E_i^+ и E – истинные полные энергии молекулы и иона с одинаковыми геометриями, $E_i^+(X\Phi)$, $E(X\Phi)$ – соответствующие полные энергии, полученные методом ССП-ХФ, а $\text{ЭИ}_{Bi}(X\Phi)$ определяется следующим образом:

$$\text{ЭИ}_{Bi}(X\Phi) = E_i^+(X\Phi) - E(X\Phi) = [(E(X\Phi) - \varepsilon_i) + \Delta E_{\text{рел}}] - E(X\Phi) = -\varepsilon_i + \Delta E_{\text{рел}}, \quad (2.20)$$

где ε_i – энергия i -ой орбитали, $\Delta E_{\text{рел}}$ – поправка на релаксацию электронной оболочки. Подставив 2.20 в 2.19, вычисляем истинную ЭИ_{Bi}

$$\text{ЭИ}_{Bi} = -\varepsilon_i + \Delta E_{\text{рел}} + \Delta E_{\text{кор}} \quad (2.21)$$

$\Delta E_{\text{рел}} < 0$, $\Delta E_{\text{кор}} > 0$, следовательно, для интерпретации ФЭ спектров на основе результатов расчетов методом ССП-ХФ, при равенстве абсолютных значений $\Delta E_{\text{рел}}$ и $\Delta E_{\text{кор}}$, можно использовать теорему Купманса, то есть приравнять ЭИ_{Bi} и значения рассчитанных энергий электронов, взятые с обратным знаком $-\varepsilon_i$.

Согласно утверждениям основоположников ТФП, МО КШ являются математическими конструкциями для построения электронной плотности молекулярной системы и не имеют определенного физического смысла [84]. Поэтому вычисление ЭИ_B методом ТФП в одноэлектронном приближении должно быть затруднено. Однако, сравнение результатов расчетов в приближении ТФП (функционал B3LYP) с данными фотоэлектронной спектроскопии β -дикетонатов бора показали, что рассчитанные энергии электронов значительно завышены, но могут быть сопоставлены с экспериментальными при постоянном сдвиге около 2 эВ. Для соотнесения величин ЭИ_B с теоретическими значениями энергий, в данной работе использован расширенный вариант теоремы Купманса:

$$\text{ЭИ}_{Bi} = -\varepsilon_i + \delta_i, \quad (2.22)$$

где δ_i — поправка к орбитальной энергии электронов (дефект Купманса), зависящая от используемого функционала, типа МО, плотности электронных состояний в валентной зоне и энергии релаксации.

При сопоставлении ЭИ_B [34, 36-37, 85] с рассчитанными энергиями (базис атомных функций 6-311G) [86] КШ следующих соединений: BF_3 , BF_2CH_3 , $\text{CH}_2=\text{CF}_2$, C_2H_6 , бензола и его замещенных $\text{C}_6\text{H}_{6-n}\text{R}_n$ ($n = 1, 2$; $\text{R} = \text{F}$, CH_3 , OH), комплексов $\text{M}(\text{AA})_n$ ($n = 1, 2, 3$, $\text{M} = \text{Be}$, Zn , Sc), выяснилось, что

дефект Купманса для уровней с преимущественным вкладом атомных π -орбиталей углерода δ_C составляет 2,0-2,2 эВ. Для МО с преобладающим вкладом n -орбиталей кислорода и атомных орбиталей (АО) F2p-типа значение дефекта Купманса выше на 0,2-0,4 и 1,0-1,5 эВ. Следовательно, поправка к орбитальной энергии электронов для верхних заполненных МО ацетилацетоната дифторида бора, с преимущественным вкладом атомных орбиталей углерода $\delta_C=2,0$ эВ, для n -орбиталей кислорода $\delta_O=2,4$ эВ, а для уровней с преобладающим вкладом орбиталей F2p $\delta_F=3,4$ эВ. Аналогичное соотношение величин поправок к орбитальным энергиям электронов, наблюдается для остальных исследованных комплексов.

Для определения степени точности метода ТФП (базис TZVPP), при вычислении ЭИ_В протяженных π -систем, сопоставлены известные значения ЭИ_В пяти верхних МО [37] для молекул бифенила, флуорена и стильбена с расчетными энергиями ε_i (табл. 2.1) [87]. При средней величине дефекта Купманса 2,08 эВ, из тринадцати верхних π -уровней бифенила, флуорена и стильбена, только для МО $4a_u$ и $2a_u$ стильбена и ВЗМО флуорена расхождения превышают 0,10 эВ. Таким образом, использованный расчетный метод хорошо воспроизводит интервалы энергии между ионизованными состояниями органических молекул.

Таблица 2.1

Экспериментальные и рассчитанные ЭИ_В для молекул бифенила, флуорена и стильбена (эВ) [87].

Бифенил			Флуорен			Стильбен		
МО	ЭИ _В	$-\varepsilon_i + 2,08$	МО	ЭИ _В	$-\varepsilon_i + 2,08$	МО	ЭИ _В	$-\varepsilon_i + 2,08$
$b_3(b_1^-)$	8,32	8,34	$3a_2$	7,92	8,04	$4a_u$	7,93	7,80
$a(a_2^-)$	9,05	9,10	$4b_1$	8,82	8,83	$3b_g$	9,13	9,13
$b_1(a_2^+)$	9,15	9,12	$2a_2$	9,12	9,05	$3a_u$	9,13	9,14
$b_2(b_1^+)$	9,80	9,71	$3b_1$	9,91	9,86	$2b_g$	9,42	9,42
$b_2(\sigma)$	11,20	11,20	$b_2(\sigma)$	11,00	11,10	$2a_u$	10,54	10,68

2.8. Геометрические параметры модельных соединений

В связи с отсутствием точных данных по геометрическому строению β -дикетонатов бора в газовой фазе, геометрические параметры всех соединений,

исследованных в данной работе, получены в результате расчетов методом ТФП. С целью сокращения времени оптимизации, использовался метод последовательного приближения, то есть оптимизация геометрии с последовательным усложнением метода расчета вплоть до достижения требуемой точности. При поиске равновесных геометрических конфигураций исследованных комплексов, все расчеты проводились в следующем порядке: ТФП (6-311G)→ТФП (TZVPP), за исключением структур III и IV, для которых не использовался метод ТФП (TZVPP).

С целью проверки соответствия оптимизированных структур точкам локального минимума, для каждого исследуемого комплекса рассчитывалась матрица вторых производных полной энергии молекулы по координатам [88].

2.9. Методы анализа заселенностей

Для вычисления зарядов на атомах, в данной работе проводились расчеты методом определения электронных заселенностей по Малликену [89-95] и методом анализа натуральных связевых орбиталей (NBO) [96-102].

До появления ЭВМ, позволяющих производить вычисления в широких базисах, наиболее популярным теоретическим методом определения зарядов на атомах и порядков связей из волновой функции в представлении МО ЛКАО, являлся анализ электронных заселенностей по Малликену. В данном приближении электронная заселенность конкретного атома Q^A , определяется

как сумма заселенностей его атомных орбиталей (АО) Q_μ^A :

$$Q^A = \sum_{\mu \in A} Q_\mu^A, \quad (2.23)$$

коэффициенты в выражении для вычисления заселенностей Q_μ^A подбираются так, что электронная плотность АО распределяется практически равномерно в области, находящейся на перекрывании, между атомами. Заряд локализованный на атоме определяется простой формулой:

$$q_A = Z_A - Q^A, \quad (2.24)$$

где Z_A - заряд ядра атома A.

Несмотря на широкое распространение, метод анализа заселенностей по Малликену имеет ряд недостатков. Во-первых, электронная плотность в области перекрывания АО делится поровну между атомами, что справедливо лишь в том случае, когда эти атомы одного типа. Во-вторых, при нахождении Q^A из выражения (2.23), возможно получение отрицательного значения электронной заселенности (часто бывает при использовании базиса включающего в себя диффузные функции), что может противоречить физическому смыслу этой величины. К тому же, возможно получение величины заселенности АО, превышающей значение 2.

В настоящее время широко используется метод анализа электронных распределений на основе NBO. Основная идея NBO - построение МО, при котором основной вклад в волновую функцию определяется лишь одной схемой, или их минимальным количеством. Натуральная связевая орбиталь v_i атомов А и В строится следующим образом:

$$v_i = b_{iA}h_A + b_{iB}h_B, \quad (2.25)$$

где h_A и h_B – гибридные орбитали, представляющие из себя линейные комбинации АО атомов А и В, b_{iA} b_{iB} – подобранные коэффициенты.

После расчета натуральных орбиталей для ближайших пар, троек и т.д. атомов, получается система NBO, включающая в себя основные орбитали, АО (не поделенных пар), натуральные связевые орбитали и т.д. После отбора орбиталей, соответствующих максимальным числам заполнения, строится однодетерминантная волновая функция Льюисовского типа, включающая в себя АО и NBO.

Несмотря на некоторые грубые приближения, анализ заселенностей NBO вносит существенный вклад в объединение химических и квантово-химических представлений. В отличие от величин атомных зарядов по Малликену, значения зарядов на атомах в методе NBO, мало подвержены влиянию сложных базисных наборов. Поэтому в настоящей работе при расчетах заселенностей в базисе TZVPP, использовалось приближение NBO.

2.10. Влияние базиса на точность расчета

При проведении расчетов необходимо задать аналитические выражения для АО. Из-за отсутствия точных уравнений АО многоэлектронных атомов, на практике используются различные приближения к точному виду АО. Данные функциональные зависимости называют базисными функциями, или просто базисами.

Для моделирования АО в настоящей работе использовались базисы 6-311 G [103-111] и TZVPP [112-114], включающие в себя функции гауссова типа:

$$\chi_{\mu}(\mathbf{r}) = N_{\mu}^{(G)} \mathbf{r}^{K_{\mu}} \exp(-\alpha_{\mu} \mathbf{r}^2), \quad (2.26)$$

где, каждая орбиталь описывается несколькими такими функциями с различными параметрами K_{μ} , α_{μ} .

Выбор базиса 6-311 G, обусловлен успешным применением его в многочисленных расчетах β -дикетонатных комплексов элементов. Однако в работах [87, 115] показано, что в настоящее время базис TZVPP оптимален для расчетов электронной структуры β -дикетонатных комплексов. Поэтому электронное строение всех комплексов исследуемых в данной работе, за исключением разделов 3.1-3.3, обсуждается на основе данных расчетов в базисе TZVPP.

В табл. 2.2 показано число базисных функций для атома водорода, р-элементов и молекулы ацетилацетоната дифторида бора, при использовании базисов 6-311 G и TZVPP. В первом приближении, время расчета методом ТФП пропорционально числу простых гауссовых функций в четвертой степени. Следовательно применение базиса TZVPP вместо 6-311 G, увеличит временные затраты на вычисление параметров молекулы F_2BAA более чем в десять раз.

При сопоставлении результатов расчетов комплексов II, и V–VII [87] в расширенном базисе TZVPP с полученными ранее результатами в базисе 6-311G [116] обнаружены незначительные изменения в энергиях и составе МО, однако копланарность в структуре комплексов заметно нарушена, что совпадает с результатами расчетов другими методами [29]. Данное изменение геометрии

при переходе к базису TZVPP, можно объяснить улучшенным учетом взаимодействия между γ -атомом водорода хелатного цикла и атомами водорода ароматических колец. Влияние расширения базиса на энергии и локализацию МО продемонстрировано в табл. 2.3 на примере комплекса II. Энергетический интервал между связывающей МО 54 и антисвязывающей МО 53 увеличился с 0,76 до 0,81 эВ, что лучше согласуется с экспериментальным значением (рис. 2.2). Применение более сложного базиса привело к значительным изменениям в распределении электронной плотности, вычисленной в приближении NBO. Для соединения II суммарный заряд фенильной группы равен +0,11e в базисе 6-311 G и +0,07e в базисе TZVPP.

Таблица 2.2

Число базисных функций (в скобках указано количество простых гауссовых функций) для атома водорода H_{1s} , остовных X_s и валентных X_p уровней p-элементов, а также молекулы F_2BAA .

	H_{1s}	X_s	X_p	F_2BAA
6-311 G	3 (5)	1 (6)	3 (5)	61 (145)
TZVPP	6 (8)	5 (11)	6 (9)	152 (256)

Таблица 2.3

Значения $-\epsilon_i$, разность энергий $\Delta\epsilon_i$ и локализация электронной плотности четырех верхних МО F_2BBA , рассчитанных в базисах TZVPP (числитель) и 6-311G (знаменатель)

МО	Энергии, эВ		Локализация электронной плотности, %	
	$-\epsilon_i$, эВ	$\Delta\epsilon_i$	хелатный цикл	заместитель R
54	7,22/7,40	0,18	68/67	32/33
53	7,69/7,77	0,08	0/0	100/100
52	8,03/8,16	0,13	41/49	59/51
51(n)	8,79/8,88	0,09	92/94	8/6

Использование сложных базисных наборов значительно увеличивает временные затраты на расчет электронной структуры комплексов. Поэтому нахождение удачного компромисса между полнотой базиса и доступными компьютерными ресурсами имеет большое прикладное значение. Полученные в настоящей работе результаты исследования в базисе TZVPP лучше согласуются с УФЭ спектрами чем данные, вычисленные с использованием базиса 6-311G.

Дальнейшее усложнение базисного набора приводит к значительному росту времени расчетов при несущественном изменении энергетических и геометрических характеристик исследуемых соединений [115]. Вследствие можно сделать вывод, что в настоящее время TZVPP - наиболее подходящий базис для расчета электронной структуры β -дикетонатов бора.

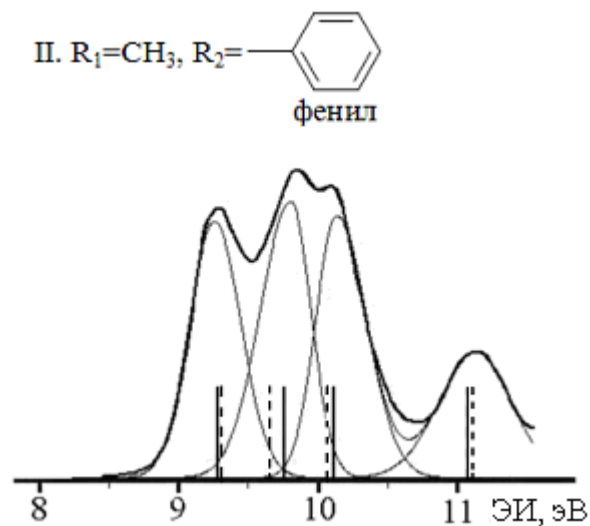


Рис 2.2. Фотоэлектронный спектр F_2VBA , сплошными линиями показаны результаты расчетов орбитальных энергий электронов в базисе TZVPP, пунктиром в 6-311G

Глава 3. Моделирование электронной структуры и интерпретация фотоэлектронных спектров β -дикетонатов дифторида бора

В данной главе анализируются результаты исследований электронной структуры некоторых β -дикетонатов дифторида бора, полученные методами ТФП, УФЭС и РФЭС. В соответствии с расчетными энергиями электронов интерпретированы УФЭ и РФЭ спектры.

3.1. Изомеры ацетилацетона

В зависимости от температуры ацетилацетон может существовать в виде двух изомеров. На рис. 3.1 приведена геометрия енольной формы ацетилацетона. С увеличением температуры происходит переход в кето-форму, то есть вследствие внутримолекулярной перегруппировки атом Н8 теряет связь с кислородом и становится связанным с атомом С3. В результате происходит нарушение плоской структуры.

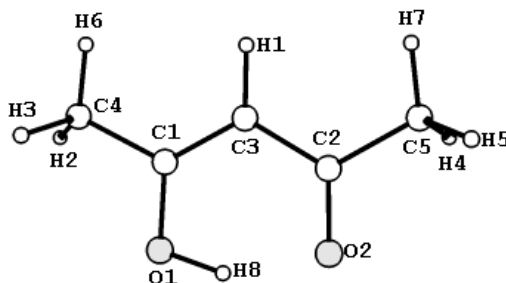


Рис. 3.1. Молекула ацетилацетона (енольная форма)

В этом разделе результаты расчетов сопоставляются с данными УФЭС, полученными при различных температурах [117]. Используя метод вычитания спектра енольной формы из спектра смеси таутомеров, авторы работы [117] смоделировали УФЭ спектр кето-формы (рис. 3.2).

Согласно данным метода ТФП, первая полоса в УФЭ спектре енольной формы соответствует МО $5a''(\pi_{cc})$, имеющей сильное связывание между атомами С1 и С3, а также небольшое СО-антисвязывание. Второй максимум вызван орбиталью $15a'$ (n_O), преимущественно локализованной на атомах О2 и О1 (см.

рис. 3.1). Отличие $\Delta\text{ЭИ}_{\text{B1,2}} = \text{ЭИ}_{\text{B2}} - \text{ЭИ}_{\text{B1}} = 0,55$ эВ от $\Delta\epsilon_{1,2} = \epsilon_2 - \epsilon_1 = 0,30$ эВ (табл. 3.1) [117] объясняется большим значением поправки к орбитальной энергии для n-орбиталей кислорода (см. раздел 2.7). Третий пик вызван процессами фотоионизации с двух электронных уровней (π_{CO} связывающей и n_{O}). Каждый из максимумов при 12,5 и 13,2 эВ соответствует двум МО (табл. 3.1.). Широкая полоса с пиком на 14,1 эВ вызвана процессами ионизации с пяти орбиталей. Максимум при 16,0 эВ соответствует двум МО.

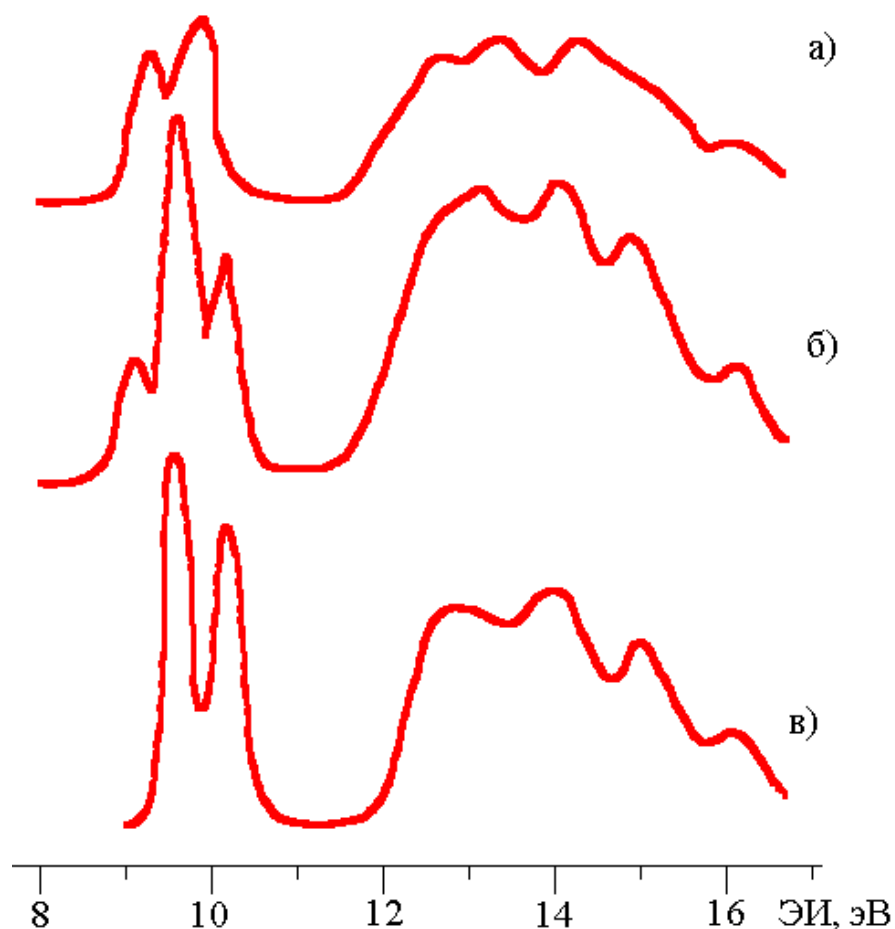


Рис. 3.2. УФЭ спектры изомеров ацетилаcetона: а–енольной формы при 22⁰ С, б–смеси таутомеров при 275⁰ С, в–смоделированный спектр кето-формы [117]

В оптимизированной геометрии кето-формы двугранный угол между плоскостями С–О связей составляет 141⁰. Значения $\Delta\text{ЭИ}_{\text{B1,2}} = \text{ЭИ}_{\text{B2}} - \text{ЭИ}_{\text{B1}} = 0,55$ эВ и $\Delta\epsilon_{1,2} = \epsilon_2 - \epsilon_1 = 0,33$ эВ близки к аналогичным величинам енольной формы. Экспериментальные и расчетные результаты для кето-формы приведены в табл. 3.1.

Таблица. 3.1

Экспериментальные [117] и рассчитанные ЭИ_В двух таутомерных форм ацетилацетона.

Енольная форма			Кето-форма		
МО	$-\epsilon_i$, эВ	ЭИ _В , эВ	МО	$-\epsilon_i$, эВ	ЭИ _В , эВ
5a''(π_{CC})	6,81	9,08	10b(n_{-O})	7,09	9,63
15a'(n_O)	7,11	9,63	10a(n_{-O})	7,43	10,16
4a''(π_{CO})	9,49	12,5	9a(π_{CO+})	9,93	12,9
14a'(n_O)	9,89		9b(π_{CO-})	10,05	
3a''(π_{CO})	10,36	13,2	8b	10,56	13,9
13a'(σ_{Me})	10,71		8a	10,94	
12a'(σ_{Me})	11,34	14,1	7b	11,06	
11a'(σ_{CC})	11,50		7a	11,96	14,9
10a'(σ_{Me})	11,81		6b	12,07	
2a''(π_{Me})	12,04		6a	12,11	
1a''(π_{Me})	12,53		5b	12,93	16,0
9a'(σ_{CO-})	13,17	16,0	5a	13,34	
8a'(σ_{CO+})	13,65		4b	13,43	

3.2. Ацетилацетонат дифторида бора

В данном разделе приведены результаты квантовохимических и УФЭС исследований комплекса F₂BAA (I) (см. рис. 3.3). Исследование электронной структуры и интерпретация фотоэлектронных спектров проводились на основе расчетов методом ТФП.

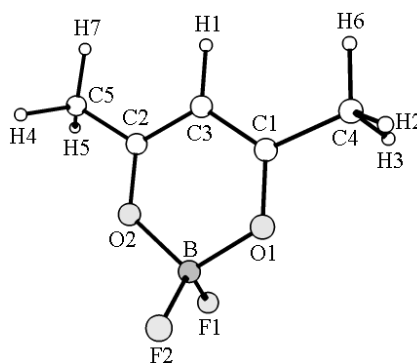


Рис. 3.3. Структура F₂BAA (ацетилацетонат дифторида бора)

Обсуждаются:

- Геометрические параметры, электронное строение и УФЭ спектр ацетилацетоната дифторида бора;
- Сопоставление геометрических параметров и электронной структуры

лигандных уровней комплексов F_2BAA и $LiAA$;

— На основании полученных результатов интерпретирован УФЭ спектр F_2BAA .

Результаты исследования F_2BAA методом УФЭС опубликованы ранее [13]. Однако существующие на тот момент полуэмпирические приближения не позволили интерпретировать УФЭ спектр и получить однозначную информацию о МО, связывающих хелатный лиганд с комплексообразователем. Современный расчетный метод ТФП, учитывающий корреляцию электронов, позволил получить новые геометрические и электронные параметры комплексов, лучше согласующиеся с экспериментом, что дало возможность пересмотреть интерпретацию УФЭ спектров.

Для уточнения влияния орбиталей двух атомов фтора на распределение электронной плотности лигандных МО π -типа и p -орбиталей кислорода, проведен сравнительный анализ геометрических и электронных параметров трех соединений. В табл. 3.2 [86] приведены значения межатомных расстояний, порядков связей и углов между связями для F_2BAA , $LiAA$ и ионизованного комплекса F_2BAA^+ .

Таблица 3.2

Геометрические параметры и порядки связей для F_2BAA , F_2BAA^+ и $LiAA$ [86]

Химическая связь	F_2BAA		F_2BAA^+		$LiAA$	
	$R_{AB}^0, \text{Å}$	P_{AB}	$R_{AB}^0, \text{Å}$	P_{AB}	$R_{AB}^0, \text{Å}$	P_{AB}
B – F ₁	1,39	1,00	1,35	1,06	—	—
B – O ₁	1,53	0,64	1,59	0,49	1,77	0,33
O ₁ – C ₁	1,32	1,22	1,28	1,42	1,30	1,40
C ₁ – C ₃	1,40	1,33	1,46	1,04	1,41	1,29
C ₁ – C ₄	1,49	0,92	1,48	0,94	1,51	0,89
Валентный	Величина угла, град.					
F ₁ –B–F ₂	115		122		—	
O ₁ –B–O ₂	107		103		105	
B–O ₁ –C ₁	125		129		121	
O ₁ –C ₁ –C ₃	121		119		124	
C ₁ –C ₃ –C ₂	120		121		125	

Обнаружено, что значения межатомных расстояний R_{AB} и порядков связей P_{AB} комплекса р-элемента бора значительно отличаются от соответствующих характеристик комплекса s-элемента лития, при этом заметные изменения наблюдаются не только в отношении связей М–О, но и остальных связей хелатного цикла. Оптимизация геометрии показала, что минимум энергии комплекса F_2BAA соответствует заслоненному положению трех атомов водорода—двух водородных атомов в метильных группах и атома водорода в γ -положении, аналогичное расположение атомов водорода наблюдается и в $LiAA$.

При замещении атома лития в ацетилацетонатном комплексе на F_2B происходит стабилизация двух верхних уровней на 1,94 и 2,38 эВ согласно расчетным данным, на 1,60 и 2,24 эВ по результатам метода УФЭС (табл. 3.3) [86]. Данный факт вызван, прежде всего, снижением суммарной электронной плотности на лигандных атомах с $-0,64$ е в $LiAA$ до $-0,12$ е в F_2BAA (табл. 3.3). Заряд атома бора $+0,87$ е, превышает заряд атома лития $+0,64$ и бор отдает большую часть электронной плотности двум атомам фтора $0,74$ е, а не атомам кислорода.

С целью демонстрации влияния АО фтора на распределение электронной плотности и энергии электронов на лигандных уровнях, на рис. 3.4 приведены формы шести верхних занятых МО для соединений F_2BAA и $LiAA$. ВЗМО обоих комплексов имеют аналогичные связывающие характеры и близкие вклады лигандных атомов (рис. 3.4 табл. 3.3). Третья МО $8a_1(n_+^{\beta})$ и четвертая орбиталь $2a_2(\pi_2^{\beta})$ в комплексе $LiAA$, преимущественно локализованы на атомах кислорода. Однако, согласно расчетным данным, в соединении F_2BAA ниже МО $8b_2(n_-^{\beta})$ находятся две орбитали, существенный вклад в которые вносят АО фтора (см. табл. 3.3), а орбиталь n_+^{β} дает вклады в полносимметричные МО $11a_1$ (26%) и $10a_1$ (45%).

УФЭ спектр F_2BAA (рис. 3.5) [86] заметно отличается от спектров ацетилацетонатов непереходных элементов $M(AA)_n$ ($n = 1, 2, 3$) [34, 85]. Значения ЭИ_В МО хелатного цикла F_2BAA значительно завышены, к тому же

наблюдается перекрывание 4-5 полос в области энергий 12,5-13,5 эВ, что маскирует положение полосы n_+^{β} -электронов.

Таблица 3.3

Значения $-\epsilon_i$, вертикальные ЭИ_В и составы МО для ацетилацетонатных комплексов лития и дифторида бора [86]

LiAA							
МО	$-\epsilon_i$, эВ	Вклады атомов и групп (%)					ЭИ _В , эВ
		М	2O	3C	2F	2CH ₃	
$2b_1(\pi_3^{\beta})$	5,89	2	38	58		2	8,15
$7b_2(n_+^{\beta})$	6,51	2	74	11		13	9,10
$8a_1(n_+^{\beta})$	7,37	2	76	10		12	10,06
$2a_2(\pi_2^{\beta})$	8,78	0	63	19		18	11,5
$1b_1(\pi_1^{\beta})$	9,55	1	35	25		39	(12,2)
Эффективный заряд		+0,64	-0,62	+0,37		-0,01	
F ₂ BAA							
$6b_1(\pi_3^{\beta})$	7,83	1	35	56	6	1	9,85
$8b_2(n_+^{\beta})$	8,97	3	67	12	5	13	11,34
$5b_1(F)$	9,64	2		5	92	2	12,6 . .
$3a_2(F)$	9,71		13	5	77	5	
$11a_1(F)$	10,10	3	26	4	60	5	
$7b_2(F)$	10,37	5	12	5	76	2	
$2a_2(\pi_2^{\beta})$	10,97		46	6	21	27	
$10a_1(n_+^{\beta} + F)$	10,98	5	45	18	25	1	
$4b_1$	11,04	2	23	14	19	41	
Эффективный заряд		+0,87	-0,51	+0,36	-0,74	+0,08	

В соответствии с расчетом в приближении замороженных орбиталей третья полоса в УФЭ спектре F₂BAA соответствует процессам фотоионизации с МО n_+^{β} и трех несвязывающих АО F2p. В ранних работах по исследованиям β-дикетонатных комплексов дифторида бора методами УФЭС и квантовой химии [13-14] полоса в области энергии 12,8 эВ соотнесена с n_+^{β} -орбиталью, так как используемые в то время расчетные методы не допускали настолько низкое значение ЭИ_В для F₂V-группы. Предполагалось, что значения ЭИ_В для F2p-электронов ниже величины 13 эВ характерны только для фторидов металлов с преобладанием ионного связывания [34].

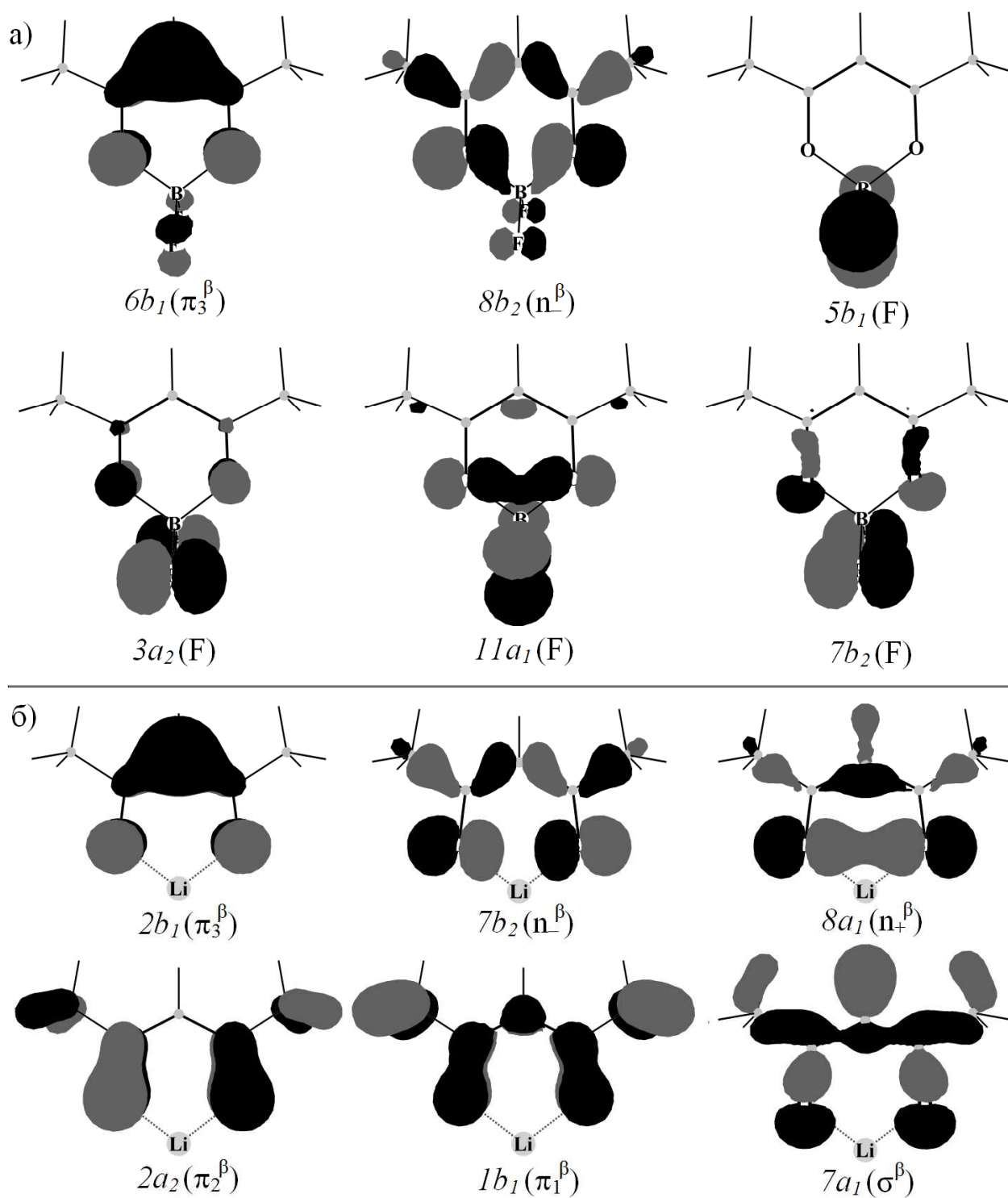


Рис. 3.4. Формы шести верхних занятых МО F₂BAA (а) и LiAA (б)

Противоречие между данными расчетов и ЭИ_В уровней F2р объясняются, прежде всего, значением дефекта Купманса для F2р-электронов, превышающим аналогичную величину для $-\epsilon_i$, соответствующим МО n-кислорода на 1,0-1,5 эВ, а также значительным влиянием молекулярного потенциала на ЭИ_В уровней F2р. Наибольшая суммарная электронная плотность в первой координационной

сфере обнаружена у атомов кислорода ($-1,02$ е), что вызвано донорными свойствами карбонильных атомов углерода, а не бора.

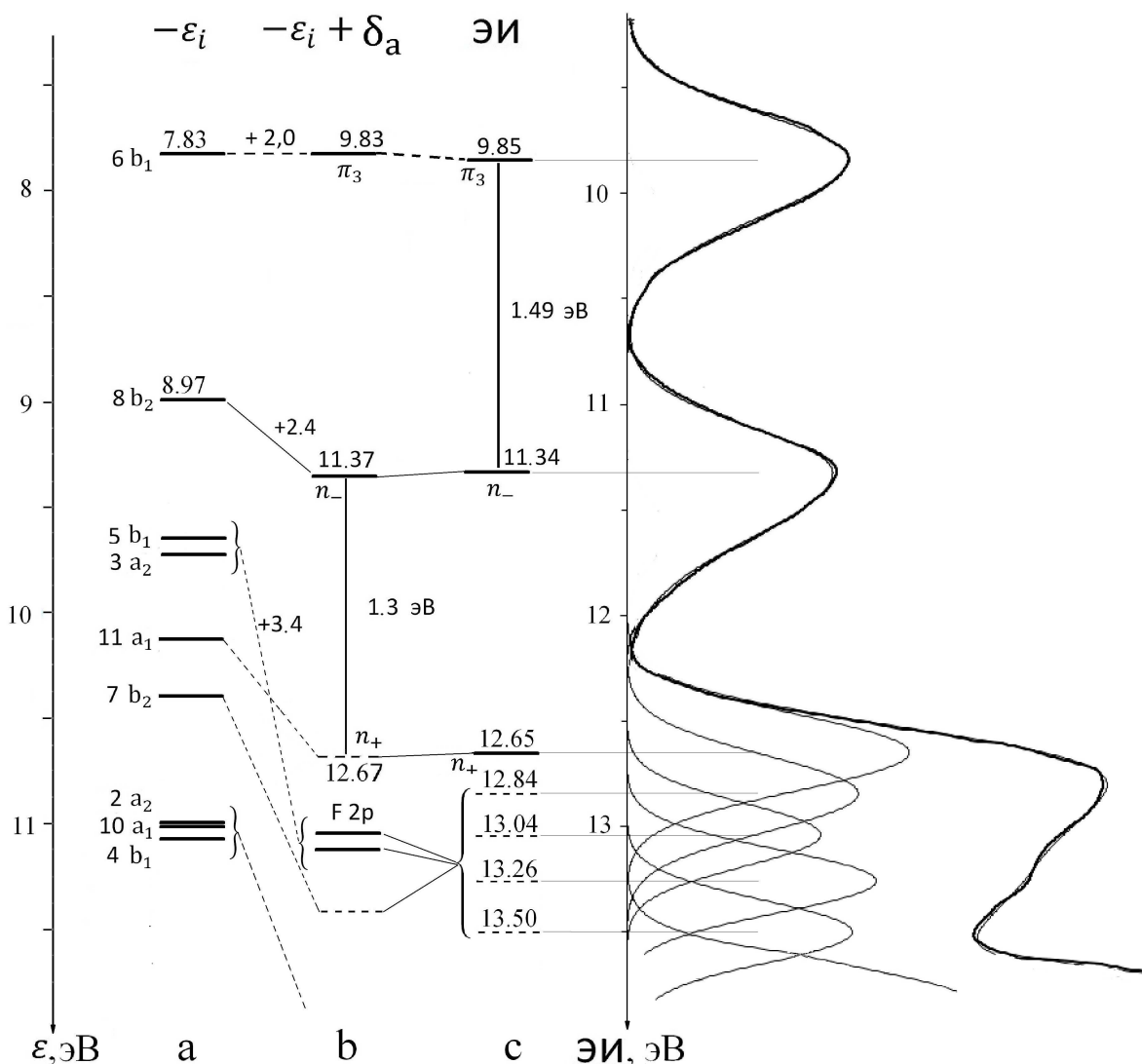


Рис. 3.5. УФЭ спектр и энергетические диаграммы для F_2BAA : а–рассчитанные энергии электронов, б–значения $-\epsilon_i$, исправленные на дефект Купманса (для $\pi_3 - 2,0$; $n - 2,4$; $F2p - 3,4$ эВ), с–экспериментальные $ЭИ_B$, в т. ч. по результатам разложения третьей полосы [86]

С целью определения величины $ЭИ_B$ МО n_+ использовалась информация о закономерностях в УФЭ спектрах аналогичных комплексов металлов. Анализ данных по $ЭИ_B$ для многочисленных β -дикетонатов переходных металлов, обладающих заметной составляющей ковалентной связи [34, 85], дает возможность оценить интервал энергии между значениями $ЭИ_B$ орбиталей n_-^β и n_+^β в $1,2 - 1,4$ эВ.

Как показано во второй главе, для исследованных комплексов имеет место зависимость дефекта Купманса от характера электронного уровня. Поправка к орбитальной энергии верхних заполненных МО комплекса I, с преимущественным вкладом углерода δ_C составляет 2,0 эВ; для n_-^β и n_+^β -электронов $\delta_O = 2,4$ эВ, а для уровней локализованных на АО F2p принято значение $\delta_F = 3,4$ эВ.

С учетом величины $\Delta n = 1,3$ эВ, на основании анализа выходных данных расчета, исправленных на величину дефекта Купманса, проведена интерпретация УФЭ спектра комплекса F₂ВАА (рис. 3.5). В левой части рисунка линиями показаны рассчитанные энергии электронов и соответствующие величины с учетом дефекта Купманса (b). Учет зависимости поправки к орбитальной энергии от типа электронного уровня, привел к инверсии уровней F2p и n_+^β -электронов. Таким образом, первый пик в третьей полосе соответствует акту фотоионизации с МО n_+^β . Ниже по энергии находятся перекрывающиеся полосы четырех орбиталей, локализованных преимущественно на атомах фтора.

Значительное изменение геометрии иона при удалении электронов с формально слабосвязывающих (с точки зрения участия в ковалентном связывании) МО π_3^β и n_-^β , стало причиной появления двух широких ассиметричных полос в УФЭ спектре F₂ВАА (табл. 3.2, рис. 3.5), соответствующие значения ширин на полувысотах равны 0,6 эВ. С целью определения характера изменений геометрии F₂ВАА в основном и ионизованном состоянии, выполнены расчеты ЭИ_В и ЭИ_А. Полученные значения ЭИ_В и ЭИ_А равны 9,99 и 9,69 эВ соответственно, что удовлетворительно согласуется с аналогичными экспериментальными данными 9,85 и 9,30 эВ.

Удаление электрона с уровня π_3 приводит к релаксации ядерного остова, длины связей В—О, С₁—С₃ (для которых орбиталь π_3 - связывающая) увеличиваются на 0,06 Å, а для связей В—F, О—С наблюдается рост порядков связей и уменьшение межатомных расстояний (см. табл. 3.2). В процессе акта

фотоионизации с МО π_3 значительно изменяются углы в первой координационной сфере (табл. 3.2). Согласно принципу Франка-Кондона, экспериментальное значение разности между ЭИ_В и ЭИ_А в 0,55 эВ свидетельствует о значительном изменении структуры молекулы F₂ВАА в процессе ионизации с ВЗМО π_3^{β} . В соответствии с расчетными данными, релаксация электронной оболочки в ионе ведет к снижению электронной плотности на всех атомах F₂ВАА⁺, в особенности на атомах О и С₃ (табл. 3.4) [86], на которых преимущественно локализована π_3^{β} –орбиталь.

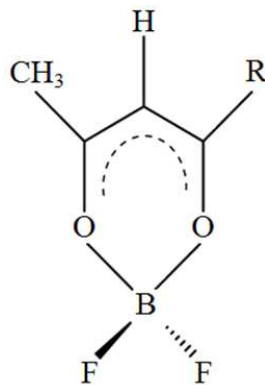
Таблица 3.4

Электронная плотность на атомах в нейтральном комплексе F₂ВАА и в ионизованном состоянии [86].

	F ₂ ВАА	F ₂ ВАА ⁺	Δe
F	9,37	9,30	0,07
B	4,13	4,07	0,06
O	8,51	8,40	0,11
C _β	5,63	5,58	0,05
C _γ	6,20	6,10	0,10
CH ₃	8,92	8,77	0,15
H	0,80	0,72	0,08

3.3. Соединения с одним бензольным кольцом в качестве заместителя

В данном разделе приведены результаты исследований трех хелатных комплексов дифторида бора, содержащих различные заместители у карбонильного атома углерода:



II. R = C₆H₅ (F₂ВБА — бензоилацетонат дифторида бора)

III. R = 4-C₆H₄CH₃ (F₂ВТА — толуилацетонат дифторида бора)

IV. R = 2,4-C₆H₃(CH₃)₂ (F₂ВКА — ксилоилацетонат дифторида бора)

Обсуждаются:

- Геометрические параметры, электронное строение и УФЭ спектры исследованных комплексов;
- Влияние заместителей у карбонильного атома углерода, на природу и последовательность электронных уровней;

По расчетным данным, нарушение копланарности хелатного и бензольного циклов для комплексов II и III не превышает 1°. Под действием стерических факторов в молекуле соединения IV, двугранный угол между плоскостями хелатного и бензольного циклов увеличивается до 25°. Вследствие замещения одной метильной группы в F₂ВАА на ароматический цикл в комплексах II-IV наблюдается незначительное изменение (0,01-0,02 Å) значений длин двух связей В–О и С–С.

В молекуле бензоилацетоната дифторида бора (F₂ВБА), три верхние заполненные МО представляют собой комбинацию орбиталей π_3 комплекса F₂ВАА и верхней вырожденной e_{1g} бензола (рис. 3.6). Анализ результатов расчета и данных метода УФЭС показал, что первый пик в спектре F₂ВБА соответствует антисвязывающей МО, представляющей собой результат взаимодействия π_3 -МО хелатного цикла (67%) с одной из двух орбиталей фенильной группы, на которые расщепляется МО $e_{1g}(b_1 + a_2)$ (рис. 3.6). Следующий максимум широкой полосы (рис. 3.7) вызван процессами фотоионизации с МО заместителя a_2 , так как в силу симметрии вторая компонента вырожденной в бензоле π -орбитали не смешивается с π -системой хелатного цикла. Далее следует связывающая МО, которая имеет близкие вклады хелатного и бензольного циклов (табл. 3.5, рис. 3.6). Теоретический интервал энергии электронов на антисвязывающей и связывающей МО (№ 54 и № 52), равен 0,76 эВ, что меньше экспериментального значения 0,91 эВ, вычисленного как разность энергий максимумов гауссианов (рис. 3.7, табл. 3.5).

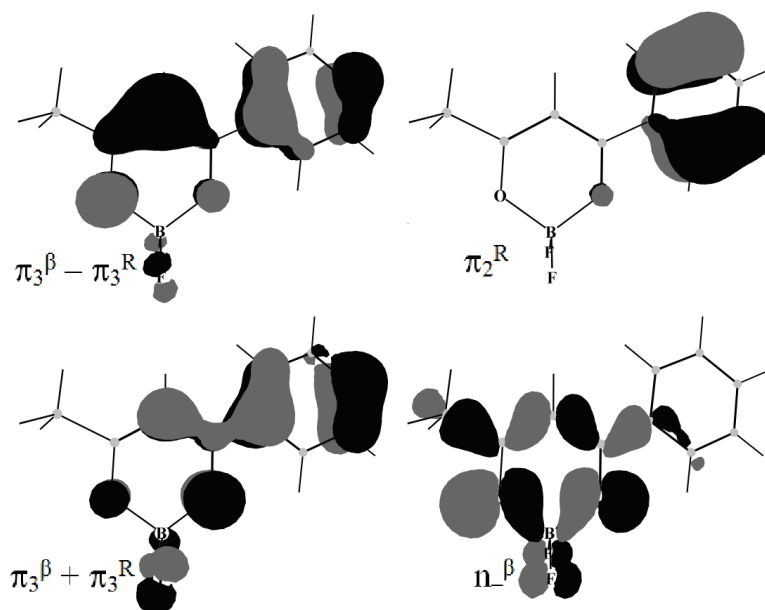


Рис. 3.6. Формы четырех верхних занятых МО соединения II.

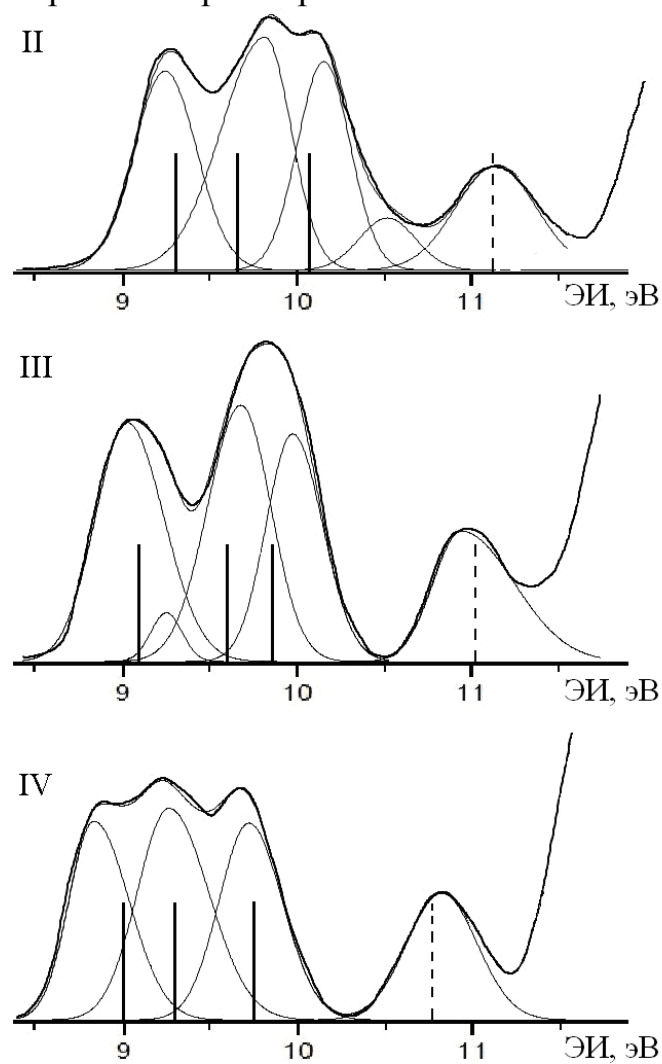


Рис. 3.7. УФЭ спектры соединений II-IV (сплошные линии соответствуют рассчитанным значениям энергий электронов на π -орбиталях, пунктирные n_-^β). [86]

Таблица 3.5

Локализация МО (%), рассчитанные энергии электронов (эВ), значения энергий максимумов полос по результатам разложения на гауссианы экспериментального спектра (эВ) и значения параметра δ_i (эВ) для соединений II – IV [86]

Соединение	МО	AA	R ₂	– ϵ_i ,	ЭИ _g	δ_i
II	54 ($\pi_3^\beta - \pi_3^R$)	67	33	7,40	9,25	1,85
	53 (π_2^R)	0	100	7,77	9,82	2,05
	52 ($\pi_3^\beta + \pi_3^R$)	49	51	8,16	10,16	2,00
	51 (n_-^β)	94	6	8,88	11,14	2,26
III	58 ($\pi_3^\beta - \pi_3^R$)	46	54	7,19	9,02	1,83
	57 (π_2^R)	9	91	7,69	9,67	1,98
	56 ($\pi_3^\beta + \pi_3^R$)	55	45	7,95	9,96	2,01
	55 (n_-^β)	94	6	8,79	10,93	2,14
IV	62 ($\pi_3^\beta - \pi_3^R$)	37	63	7,09	8,85	1,76
	61 (π_2^R)	8	92	7,41	9,27	1,86
	60 ($\pi_3^\beta + \pi_3^R$)	62	38	7,86	9,73	1,87
	59 (n_-^β)	86	14	8,65	10,83	2,18

Положительный индуктивный эффект C_6H_5 , вызванный снижением электронной плотности фенильной группы на 0,18 е, подтвержден уменьшением значения ЭИ_В с МО n_- на 0,2 эВ, и увеличением ЭИ_В с орбитали a_2 заместителя на 0,56 эВ относительно свободной молекулы бензола. УФЭ спектр комплекса II не доступен для интерпретации в области энергий выше 11,5 эВ, так как имеет место перекрывание нескольких полос близких по энергии, соответствующих орбиталям σ - и π -типа фенильной группы (МО e_{2g} , a_{2u} в бензоле [37]), а также МО хелатного цикла.

Добавление метильной группы в р-положение бензольного цикла заместителя (комплекс III), ведет к изменениям контура первых трех полос УФЭ спектра, которые хорошо согласуются с изменениями двух верхних занятых МО π -типа при переходе от бензола к толуолу. Практически не изменяется экспериментальное значение ЭИ_В для π_2 -орбитали (a_2), однако эффект сверхсопряжения понижает ЭИ_В с ВЗМО $\pi_3(b_1)$ на 0,52 эВ [37]. Согласно данным метода УФЭС (рис. 3.7), при переходе от соединения II к III первые три полосы сдвигаются на 0,22; 0,15; 0,20 эВ (см. табл. 3.5), что вызвано снижением

значения $\text{ЭИ}_\text{В}$ верхних заполненных МО заместителя. В соответствии с результатами расчета дестабилизация трех верхних заполненных МО комплекса III относительно II равна 0,21; 0,08; 0,21 эВ (см. табл. 3.5). К тому же вследствие дестабилизации орбиталей заместителя в соединении III наблюдается перераспределение вкладов хелатного цикла и цикла заместителя в связывающую и антисвязывающую МО. По расчетным данным $\text{F}_2\text{ВБА}$ и $\text{F}_2\text{ВТА}$, в $\text{F}_2\text{ВТА}$ хелатный цикл дает больший вклад в связывающую орбиталь (см. табл. 3.5).

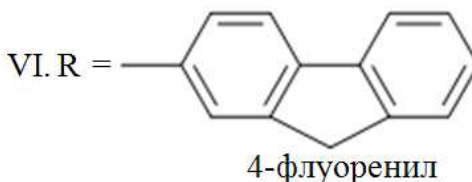
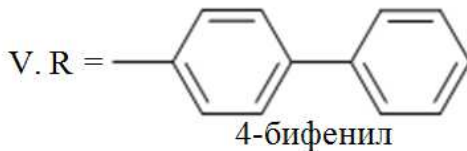
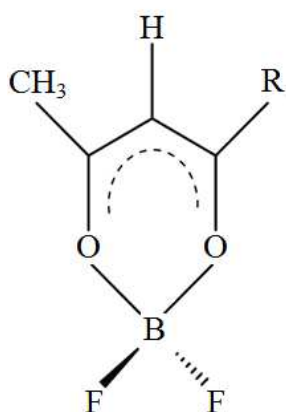
Из-за взаимодействия двух верхних орбиталей π -типа в молекуле ксилола $m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ с псевдо- π -орбиталями метильных групп, значения $\text{ЭИ}_\text{В}$ первой и второй верхней заполненных МО снижаются до 8,56 и 9,05 эВ [36]. Дестабилизация двух верхних занятых орбиталей заместителя в соединении IV относительно бензола ведет к сдвигу трех полос в УФЭ спектре комплекса IV (рис. 3.7) на 0,40; 0,55 и 0,43 эВ (табл. 3.5) относительно II, а вклад заместителя в ВЗМО увеличивается до 63 % (см. табл. 3.5).

Четвертая полоса в соединения II-IV вызвана процессами фотоионизации с МО n . При добавлении метильных групп в бензольном цикле заместителей, для этой орбитали наблюдается последовательное уменьшение значения $\text{ЭИ}_\text{В}$ от 11,14 эВ в II до 10,93 и 10,83 эВ в III и IV, что по большей части вызвано возрастанием электронной плотности на хелатном цикле. Для комплексов II, III и IV суммарный перенос электронной плотности с ароматического заместителя равен 0,18 е; 0,19 е и 0,23 е соответственно.

Теоретические значения энергий электронов для соединений II—IV (с поправкой $\delta_\text{С}=1,9$ эВ и $\delta_\text{О}=2,3$ эВ) хорошо согласуются с экспериментальными данными метода УФЭС (рис. 3.7). В заключение данного раздела необходимо отметить, что метилирование бензольного цикла заместителя уменьшает значения $\text{ЭИ}_\text{В}$ не только π -МО ароматического заместителя, но и хелатного лиганда.

3.4. Соединения с заместителями, содержащими два бензольных кольца

В данном разделе приведены данные об электронной структуре трех β -дикетонатных комплексов дифторида бора с ароматическими заместителями, полученные с помощью методов ТФП и УФЭС.



Обсуждаются:

- Геометрические и электронные параметры, а также УФЭ спектры комплексов II, V-VII;
- Влияние различных заместителей у карбонильного атома углерода, на природу и последовательность МО;

В работах [13-14] опубликованы результаты УФЭС исследований электронной структуры β -дикетонатных комплексов V-VII. Однако в УФЭ спектрах данных соединений присутствуют полосы со слабыми перегибами, соответствующие процессам фотоионизации с нескольких электронных уровней. Однозначная интерпретация таких полос невозможна без привлечения современных методов квантовой механики многоатомных систем.

Более точный учёт взаимодействия между γ -атомом водорода хелатного цикла и атомами водорода заместителя, при использовании расширенного базиса, ведет к заметному нарушению копланарности хелатного цикла и циклов заместителей в II, V-VII. В F_2BBA двугранный угол между плоскостями хелатного и бензольного циклов составляет 15° , а угол между плоскостью хелатного цикла и фрагмента O–B–O равен 5° .

Согласно расчетным данным для соединения V двугранный угол между плоскостью двух карбонильных связей и плоскостью связанного с карбонильным атомом углерода бензольного кольца близок к нулю, а угол между плоскостями двух колец заместителя равен 38° . Аналогичный расчет свободной молекулы бифенила показал, что значение соответствующего двугранного угла составляет 37° .

Атом бора в комплексе VI лежит в плоскости двух карбонильных связей и метиленовая группа определяет плоскую структуру заместителя. Хелатный цикл и второй цикл заместителя в соединении VII лежат в одной плоскости, однако взаимодействие атомов водорода ведет к нарушению копланарности между хелатным циклом и первым циклом заместителя, при значении двугранного угла между соответствующими плоскостями в $2-3^\circ$. Двугранный угол между плоскостями двух карбонильных связей и фрагмента O–B–O в VII составляет 5° .

Влияние акцепторных свойств хелатного цикла в комплексе V, ведущее к снижению электронной плотности заместителя на 0,09e, а также эффект поля от положительного заряда карбонильного атома углерода, приводят к дестабилизации МО заместителя на 0,4-0,7 эВ. МО 74 и 70 соединения V, коррелирующие с орбиталями $b_3(b_1^-)$ и $b_2(b_1^+)$ бифенила частично локализованы на хелатном цикле (19%). Наибольший вклад π_3^B обнаружен в 73 орбитали. Как показано на рис. 3.8 орбитали 72 и 71 практически полностью локализованы на одном из колец бифенила.

На рисунке 3.9 [87] приведены УФЭ спектры соединений II, V-VII, разложенные на компоненты. При разложении широких полос в фотоэлектронных спектрах соединений V-VII на гауссианы учитывалось количество орбиталей КШ, энергетические интервалы между ними и относительные сечения ионизации электронных уровней. Вертикальные линии в спектрах соответствуют энергиям КШ исправленным на величину дефекта Купманса.

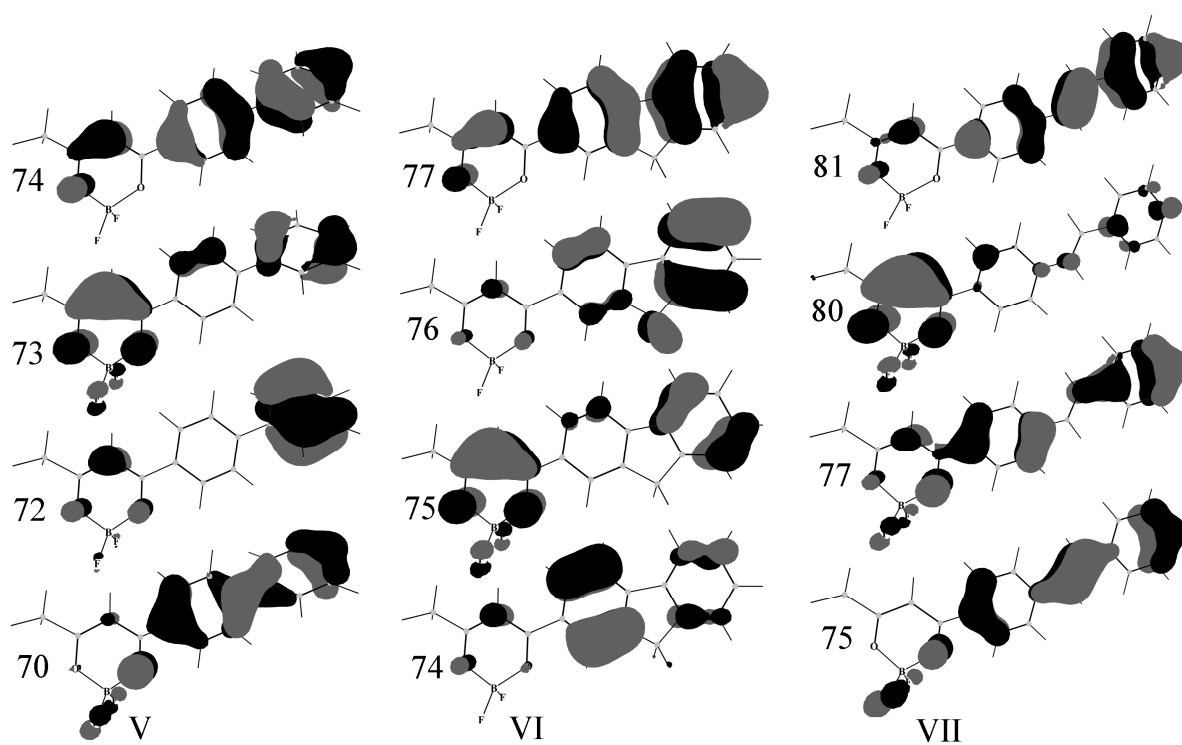


Рис. 3.8. Формы четырех π -орбиталей соединений V-VII

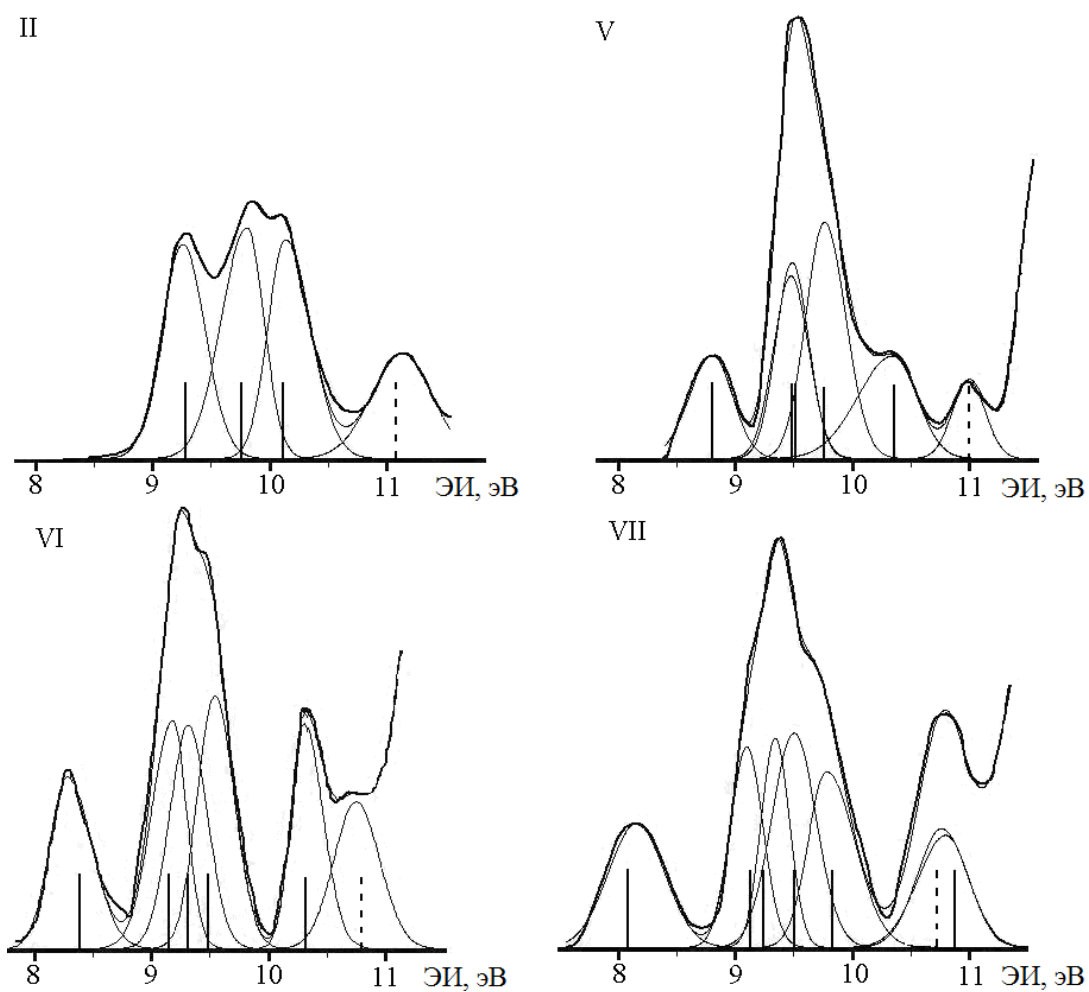


Рис. 3.9. УФЭ спектры соединений II, V-VII [87]

Интервал энергии между уровнями π_3 и π_6 плоской молекулы флуорена относительно бифенила увеличивается на 0,45 эВ по результатам расчета и на 0,50 эВ — по данным метода УФЭС [37]. Наибольшие в сравнении с V значения интервалов энергии между взаимодействующими уровнями соединения VI, уменьшили смешивание π -орбиталей хелатного цикла и заместителя, но преобладающие вклады в пять верхних π -орбиталей аналогичны с комплексом V (см. табл. 3.6, рис. 3.8 и 3.10). Согласно результатам расчетов, вторая интенсивная полоса со слабыми перегибами в УФЭ спектрах комплексов V и VI, вызвана процессами фотоионизации с трех электронных уровней, один из которых соответствует орбитали π_3 хелатного цикла.

Электронная структура соединения VII заметно отличается от V-VI тем, что заместитель соединения VII содержит в π -системе одну дополнительную МО, преимущественно локализованную на двойной мостиковой связи (рис 3.8). Вторая интенсивная широкая полоса комплекса VII соответствует четырем электронным уровням (рис 3.9). Аналогично V, орбиталь π_3^B VII вносит наибольший вклад в МО 80 (75 %) и менее значительные — в орбитали 81, 77 и 75 (см. табл. 3.6). В соответствии с электронной структурой свободной молекулы стильбена π -орбиталь на мостиковой C=C связи, дает близкие вклады в МО 81 и 75, преимущественно локализованные на заместителе (см. рис. 3.8, табл. 3.6). Между π -электронными уровнями 77 и 75 находится уровень, соответствующий орбитали n хелатного цикла.

Для каждого электронного уровня в табл. 3.6 приведены значения δ_i , вычисленные как разности энергий максимумов гауссианов и ϵ_i . В ряду соединений II, V-VII с наращиванием π -системы наблюдается уменьшение среднего значения δ для π -электронов (см. табл. 3.6). Как показано во второй главе, величина δ для n -орбиталей принимает значения 2,2-2,4 эВ. При нанесении теоретической шкалы энергий на УФЭ спектры соединений II, V-VII, теоретические значения энергий электронов корректировались на величину $\bar{\delta}_i(\pi)$ для каждого комплекса (см. табл. 3.6). Соответствующие значения δ для n -МО увеличены на 0,2 эВ. Анализ теоретических и экспериментальных данных

соединений II, V-VII (см табл. 3.6) показал, что лишь для двух электронных уровней (77 в VI и 75 в VII) отклонение от среднего значения превышает 0,1 эВ, что дает основания сделать вывод о хорошем согласии результатов расчетов методом ТФП и данных метода УФЭС.

Таблица 3.6

Локализация МО (%), рассчитанные энергии электронов (эВ), значения энергий максимумов полос по результатам разложения на гауссианы экспериментального спектра (эВ) и значения параметра δ_i (эВ)

Соединение	№ МО	Локализация электронной плотности			ϵ_i	Ξ_{Ig}	δ_i	$\bar{\delta}_i (\pi)$
		хелат	R'	R''				
II	54 ($\pi_3^\beta - \pi_3^R$)	68	32		7,22	9,25	2,03	2,08
	53 (π_2^R)	1	99		7,69	9,80	2,11	
	52 ($\pi_3^R + \pi_3^\beta$)	41	59		8,03	10,13	2,10	
	51 (n^β)	92	8		8,79	11,14	2,35	
V	74 ($R - \pi_3^\beta$)	19	38	43	6,74	8,81	2,07	2,07
	73 ($\pi_3^\beta - R$)	54	10	36	7,41	9,48	2,07	
	72 (R)	14	2	84	7,41	9,49	2,08	
	71 (R)	5	92	3	7,69	9,77	2,08	
	70 ($R + \pi_3^\beta$)	19	49	32	8,28	10,35	2,07	
	69 (n^β)	92	8	0	8,73	11,00	2,27	
VI	77 (R)	16	40	44	6,49	8,29	1,80	1,93
	76 (R)	6	21	73	7,22	9,19	1,97	
	75 ($\pi_3^\beta - R$)	67	6	27	7,38	9,33	1,95	
	74 (R)	8	77	15	7,56	9,55	1,99	
	73 ($R + \pi_3^\beta$)	16	45	39	8,39	10,31	1,92	
	72 (n^β)	92	8	0	8,66	10,76	2,10	
VII *)	81 (R)	9	27	34	6,23	8,15	1,92	1,84
	80 ($\pi_3^\beta - R$)	75	11	14	7,28	9,10	1,82	
	79 (R)	0	0	100	7,40	9,34	1,94	
	78 (R)	1	96	3	7,66	9,50	1,84	
	77 ($R + \pi_3^\beta$)	22	40	38	7,99	9,78	1,79	
	75 (R)	13	25	24	9,08	10,80	1,72	
	76 (n^β)	93	7	0	8,67	10,77	2,10	

*) Вклад π -орбитали мостиковой связи C=C в МО 81 – 30%, в МО 75 – 38%

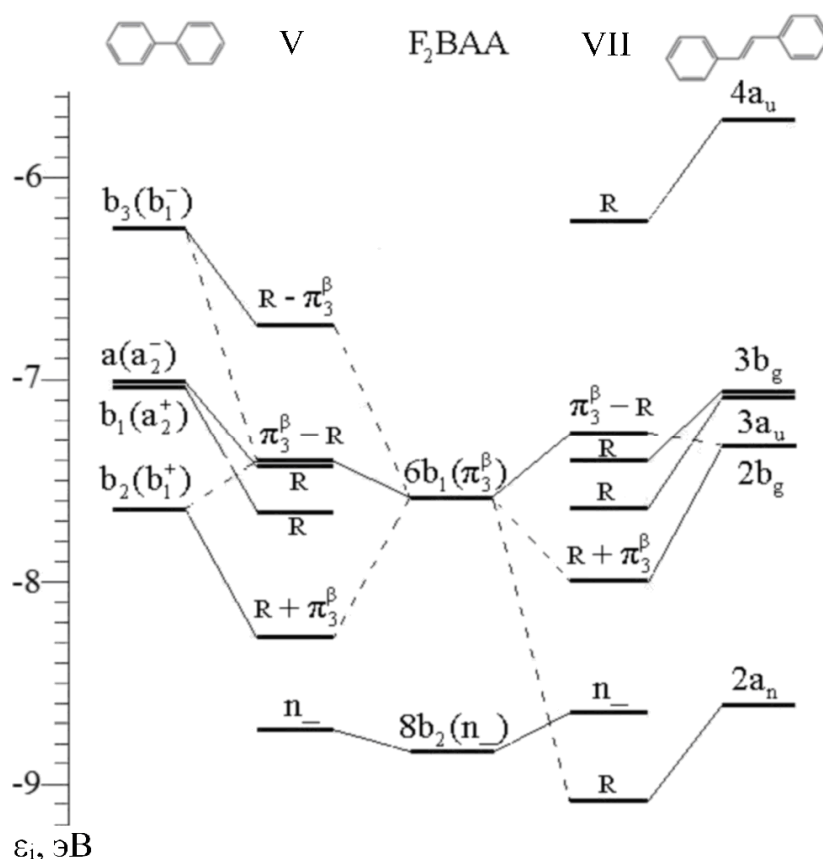


Рис. 3.10. [87] Корреляционная диаграмма расчетных энергий π -электронов молекул бифенила и стильбена с МО F_2BAA для соединений V и VII

В заключение данного раздела можно отметить, что в отличие от соединений II-IV, для которых наблюдаются близкие вклады в связывающие и антисвязывающие МО, в комплексах V-VII, в виду более протяженной π -системы заместителей, ВЗМО локализованы преимущественно на заместителе, а орбиталь π_3^β дает основной вклад во вторую или третью верхнюю занятую МО.

3.5. Комплексы с конденсированными циклами $C_{10}H_7$ и $C_{14}H_9$

В результате оптимизации геометрии комплексов VIII и IX обнаружено нарушение копланарности плоскостей хелатного цикла и конденсированных циклов заместителей $C_{10}H_7$ и $C_{14}H_9$. Соответствующие двугранные углы равны 39° (VIII) и 52° (IX). Нафталин связан с карбонильным углеродом по положению 1, а антрацен — по положению углерода 9.

С целью определения точности воспроизведения величин ЭИ_B конденсированных ароматических молекул в приближении ТФП, в таблице 3.8 сопоставлены экспериментальные значения ЭИ_B с рассчитанными энергиями электронов, исправленными на дефект Купманса.

Таблица 3.8

Экспериментальные и рассчитанные ЭИ_B для нафталина и антрацена

Нафталин	МО	34, 1a _u	33, 2b _{1u}	32, 1b _{2g}	31, 1b _{3g}	
	ЭИ_B	8,09	8,81	9,95	11,03	
	$-\varepsilon_i + 2,1 \text{ эВ}$	8,05	8,85	9,92	11,07	
Антрацен	МО	47, 2b _{2g}	46, 2b _{3g}	45, 1a _u	44, 1b _{2g}	43, 2b _{1u}
	ЭИ_B	7,43	8,54	9,17	10,18	10,28
	$-\varepsilon_i + 2,0 \text{ эВ}$	7,39	8,67	9,10	10,20	10,36

Величины поправок к орбитальным энергиям двух молекул отличаются на 0,1 эВ, что объясняется уменьшением среднего значения δ при возрастании плотности электронных состояний, вызванном увеличением числа атомов в молекулярных системах [5].

Для C_{10}H_8 наблюдается хорошая корреляция расчетных и экспериментальных данных (см. табл. 3.8). Расхождение меньше или равно 0,04 эВ, что значительно ниже ошибки в определении ЭИ_B на основе полуэмпирических методов. Максимальное расхождение теоретических и экспериментальных значений ЭИ_B для $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ составляет 0,13 эВ (МО 33, 2b_{1u}). Ошибка в определении орбитальной энергии остальных четырех верхних заполненных МО не превышает 0,08 эВ. Точки на диаграмме (рис. 3.11), соответствующие теоретическим значениям энергий, исправленным на величину среднего дефекта Купманса, лежат близко к прямой $\text{ЭИ}_{Bi} = -\varepsilon_i$. С учетом хорошей корреляции электронных уровней комплекса и заместителя, показанной на примере соединений V-VII, для VIII и IX можно так же ожидать корреляцию между спектрами нафталина и антрацена (рис. 3.12) и соответствующих комплексов.

По расчетными данным, на рис. 3.13 построена корреляционная диаграмма электронных уровней комплексов VIII и IX с уровнями хелатного

цикла и заместителей. Два верхних и четвертый уровни в соединении VIII локализованы полностью или преимущественно на заместителе (см. рис. 3.13), а в третий наибольший вклад (86 %) вносит МО π_3^{β} хелатного цикла (таблица 3.9, рисунок 3.14).

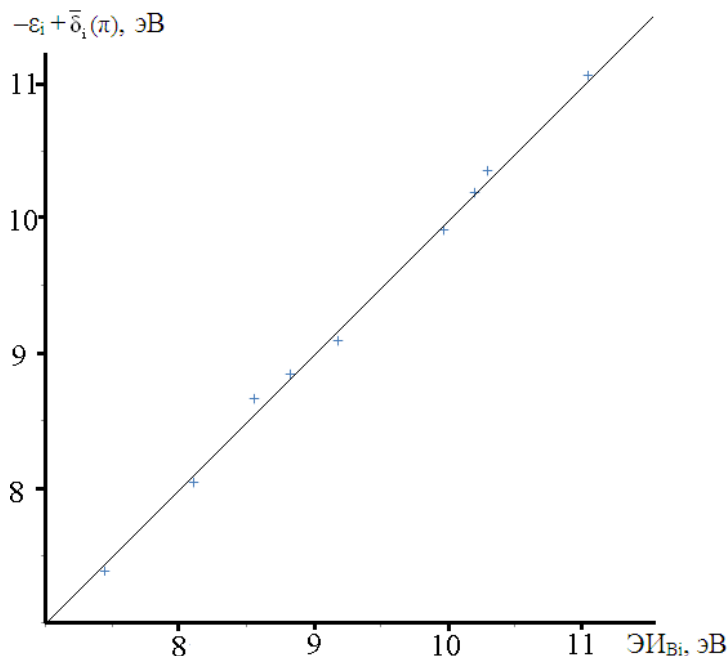


Рис. 3.11. Корреляция расчетных и экспериментальных энергий электронов для молекул нафталина и антрацена

В комплексе IX пять верхних π -МО заместителя дают доминирующие вклады (78 – 100 %) в первые три, шестой и седьмой уровни. (см. рис. 3.13, 3.15, табл. 3.9). В четвертый и пятый уровни наибольшие вклады дают МО π_3^{β} (69 %) и π_{-} (65%).

Использование данных метода ТФП и закономерностей в спектрах нафталина и антрацена, при анализе опубликованных в [15] УФЭ спектров VIII и IX показало ошибочность интерпретации спектров в [15], основанной только на спектральных закономерностях в ряду родственных соединений. При соотнесении УФЭ спектров соединений VIII и IX с расчетными результатами заместителей, в спектрах обнаружилось наличие интенсивных полос нафталина и антрацена (рис. 3.16). В УФЭ спектрах присутствуют слабые полосы комплексов VIII и IX (рис. 3.16), а также полосы еще одного продукта термодеструкции.

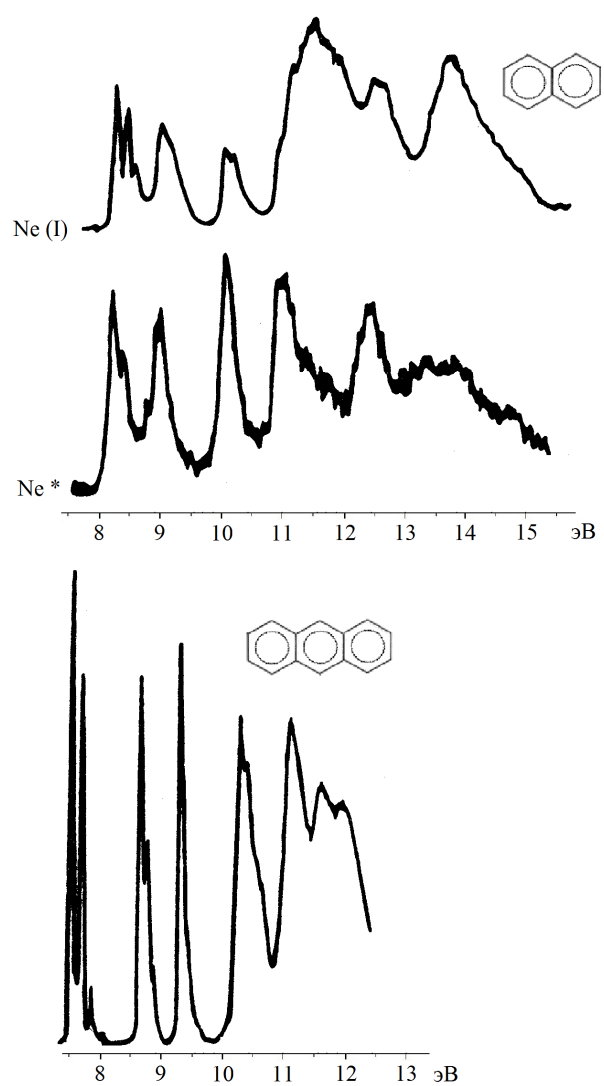


Рис. 3.12. УФЭ спектры нафталина и антрацена [37]

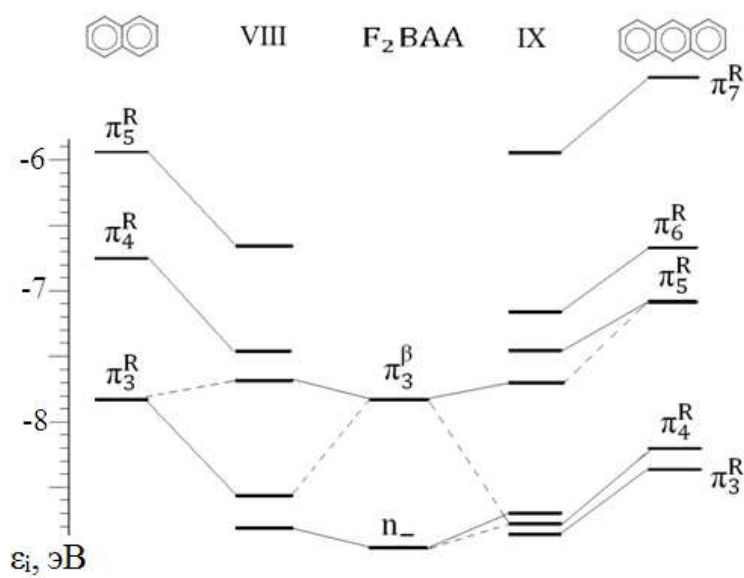


Рис. 3.13. Корреляция электронных уровней VIII и IX с уровнями хелатного цикла и заместителей

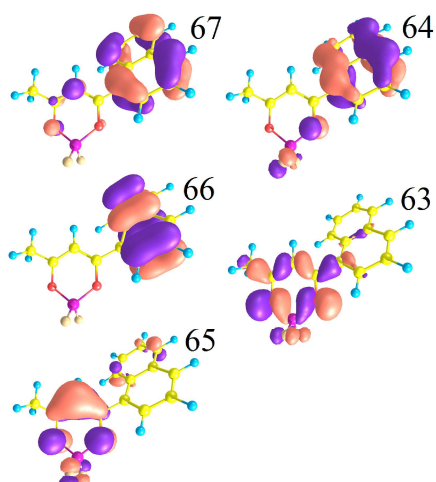


Рис. 3.14. Форма пяти МО соединения VIII

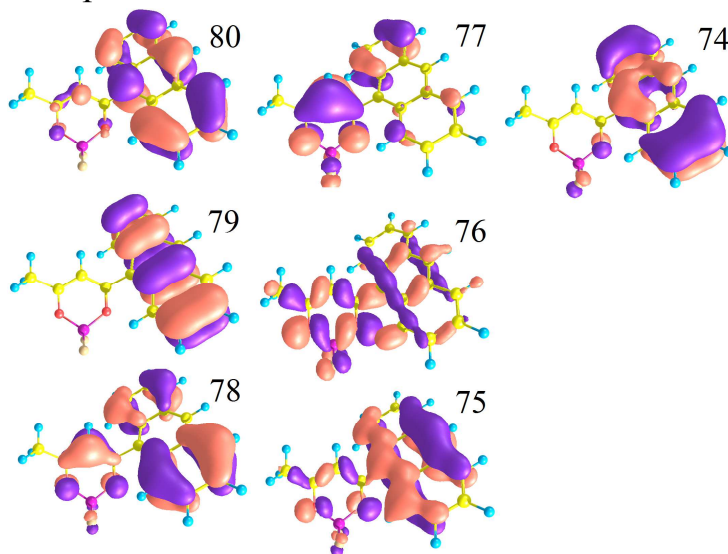


Рис. 3.15. Форма семи МО комплекса IX

Таблица 3.9

Орбитальные энергии электронов, локализация электронной плотности на хелатном цикле и заместителях соединений VIII и IX

Соединение	Номер МО	AA	R'	$-\varepsilon_i$, эВ
VIII	67 (π_5^R)	6	94	6,68
	66 (π_4^R)	0	100	7,46
	65 ($\pi_3^\beta - \pi_3^R$)	86	13	7,68
	64 ($\pi_3^R - \pi_3^\beta$)	13	87	8,58
	63 (n^β)	84	11	8,81
IX	80 (π_7^R)	4	96	5,96
	79 (π_6^R)	0	100	7,19
	78 (π_5^R)	22	78	7,47
	77 ($\pi_3^\beta - \pi_5^R$)	69	30	7,72
	76 (n^β)	65	32	8,70
	75 ($\pi_4^R + n^\beta$)	15	84	8,78
	74 (π_3^R)	4	96	8,84

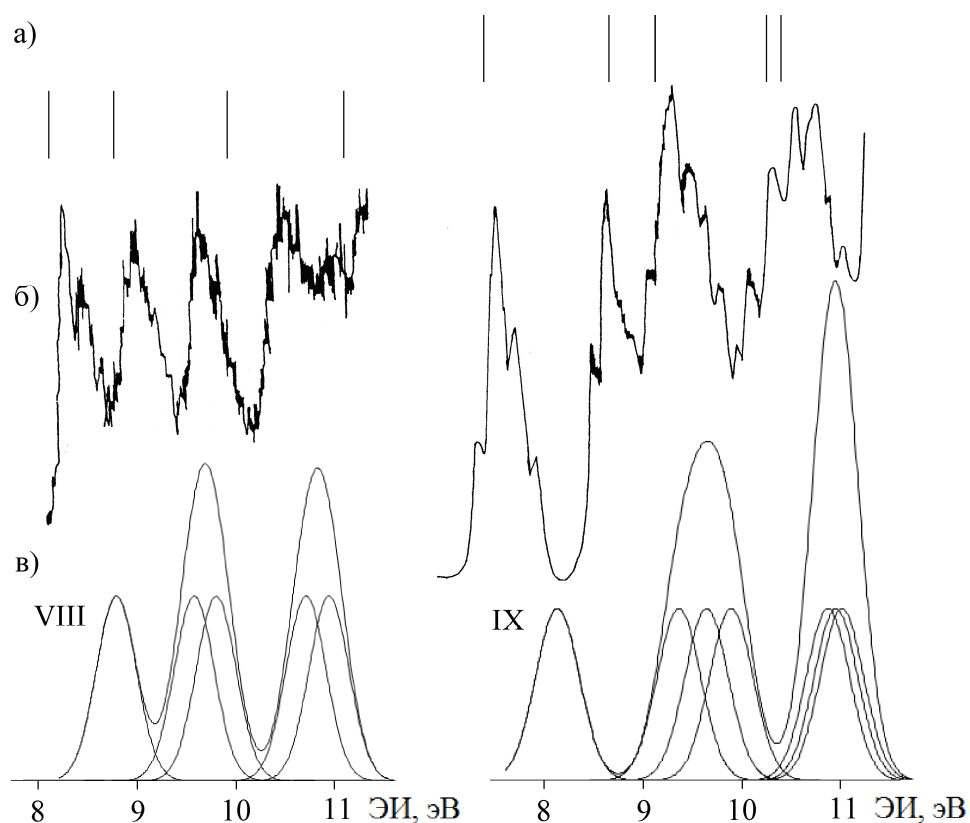
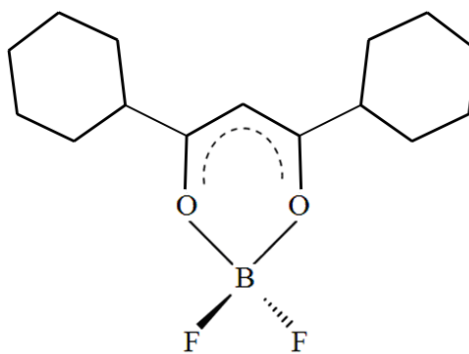


Рис. 3.16. Рассчитанные энергии электронов нафтолина и антроцена (а), а также экспериментальные (б) [15] и смоделированные (в) УФЭ спектры соединений VIII и IX

В заключение данного раздела необходимо отметить, что хорошее соответствие рассчитанных и экспериментальных ЭИ_в, показанное на примере комплексов I – VII, дает возможность моделировать спектры родственных соединений с точностью 0,2–0,3 эВ.

3.6. Дибензоилметанат дифторида бора

В данном разделе представлены результаты исследования электронной структуры комплекса F₂BDbm (X) квантово-химическим методом ТФП, методами УФЭС паров и РФЭС соединения в поликристаллическом состоянии. Результаты исследований электронной структуры F₂BDbm сопоставляются с аналогичными данными для II приведенными в разделе 3.4. Структура свободной молекулы F₂BDbm показана ниже.



Соединение X

Обсуждаются:

- Геометрия, электронная структура валентных уровней и УФЭ спектры комплексов II, X;
- Изменения геометрических параметров и электронной структуры при переходе от комплекса II к X;
- Данные о структуре валентных и основных уровней комплекса X, полученные с помощью методов РФЭС и ТФП.

По аналогии с соединением II, в X обнаружено нарушение копланарности хелатного цикла и циклов заместителей (группа симметрии C_s), соответствующий двугранный угол равен 17° . В результате оптимизации геометрии выяснилось, что двугранный угол между плоскостью хелатного цикла и фрагмента O–B–O равен 16° .

Как видно из корреляционной диаграммы (рис. 3.17), орбиталь π_3^B в комплексе F_2BDbm смешивается с симметричной комбинацией b_1^+ π -орбиталей заместителей, и дает близкие вклады в антисвязывающую МО №70 (56%) и в связывающую МО №66 (48%) (см. табл. 3.10, рис. 3.18). Под влиянием положительного эффективного заряда 0,07 е каждой группы C_6H_5 , значения энергий электронов на МО КШ 69 (a_2^-) и 68 (b_1^-), локализованных на фенильных группах, лежат на 0,6 эВ ниже соответствующих величин для орбиталей свободного фрагмента $C_6H_5-C_6H_5$.

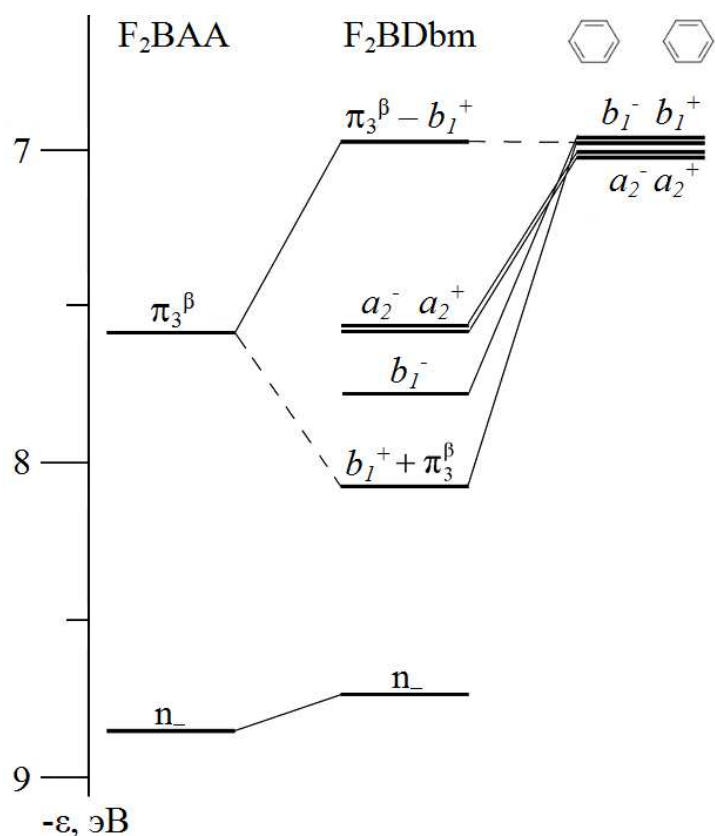


Рис. 3.17. Корреляция π -орбиталей F₂BDbm с МО F₂BAA и двух молекул бензола

Таблица 3.10

Локализация МО (%), орбитальные энергии электронов (эВ), положения максимумов полос по результатам разложения на гауссианы экспериментальных спектров (эВ) и значения параметра δ_i (эВ)

Соединение	№ МО, характер	Вклады циклов			$-\epsilon_i$	ЭИ _g	δ_i	$\delta_i(\pi)$
		F2B β	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅				
F ₂ BDbm (X)	70 ($\pi_3^\beta - b_1^+$)	56	22	22	6,98	9,00	2,02	2,20
	69 (a_2^-)	2	49	49	7,61	9,77	2,16	
	68 (a_2^+)	0	50	50	7,62	9,85	2,23	
	67 (b_1^-)	30	35	35	7,78	10,09	2,31	
	66 ($b_1^+ + \pi_3^\beta$)	48	26	26	8,06	10,36	2,30	
	65 (n_-^β)	84	8	8	8,76	11,13	2,37	
F ₂ ВБА (II)	54 ($\pi_3^\beta - \pi_3^R$)	68	32		7,22	9,25	2,03	2,08
	53 (π_2^R)	1	99		7,69	9,80	2,11	
	52 ($\pi_3^\beta + \pi_3^R$)	41	59		8,03	10,13	2,10	
	51 (n_-^β)	92	8		8,79	11,14	2,35	

Примечание. Для I $\beta = \text{C}-\text{CH}-\text{C}$; для II $\beta = \text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}-\text{C}$

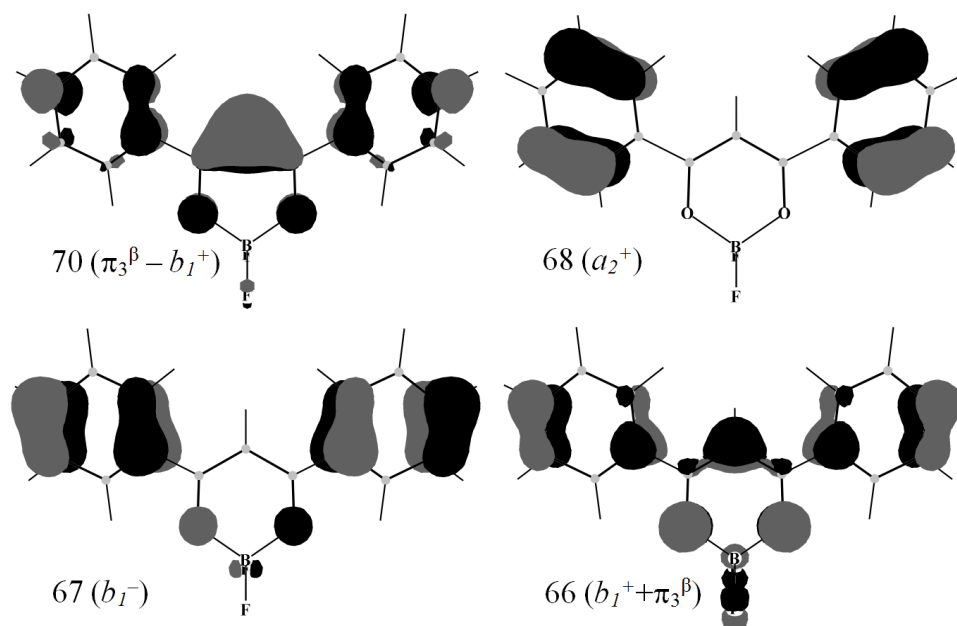


Рис. 3.18. Формы и симметрия четырех верхних МО (70,69, 67, 66)

На рис. 3.19 в одном масштабе показаны УФЭ спектры соединений II и X, опубликованные в [14, 16]. Вторая интенсивная полоса комплекса F₂BDbm соответствует процессам ионизации с четырех электронных уровней. Однозначное разложение данной полосы на компоненты невозможно без теоретического моделирования ионизованных состояний.

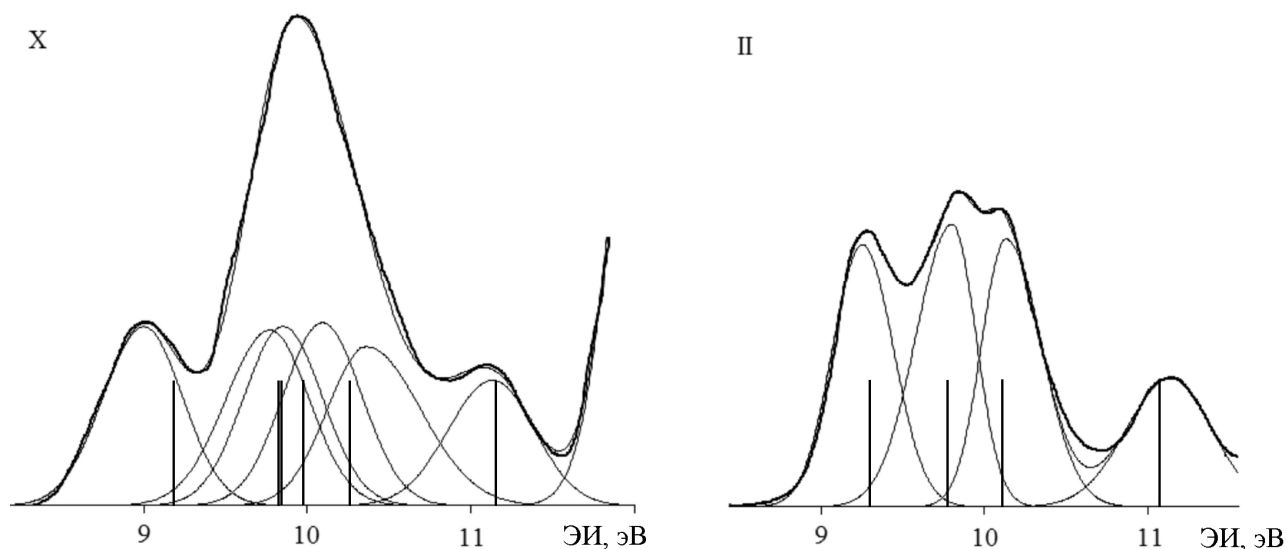


Рис. 3.19. УФЭ спектры соединений X и II, линии соответствуют рассчитанным энергиям электронов

По аналогии с остальными исследованными комплексами, при разложении интенсивных вторых полос в УФЭ спектре F₂BDbm на гауссианы (рис. 3.19) учитывалось число электронных уровней и расчетные интервалы

между ними. На УФЭ спектре соединения F_2BDbm (рис. 3.19) вертикальными линиями показаны теоретические значения энергий, исправленные на величину средней поправки к орбитальной энергии $\delta(\pi)$ из табл. 3.10, а для p -орбитали сдвиг увеличен на 0,2 эВ. В табл. 3.10 для каждой орбитали соединений II и X приведены значения δ_i , вычисленные как разность величин ϵ_{I_g} и ϵ_i . Обращает на себя внимание тот факт, что отличие теоретического и экспериментального значений энергии для первой полосы F_2BDbm составляет 0,18 эВ, тогда как для комплекса с одной группой C_6H_5 максимальное расхождение аналогичных величин не превышает 0,05 эВ (табл. 3.10). При вычислении значений ϵ_{I_B} из разностей полных энергий ионизованного и основного состояний выяснилось, что вследствие более значительной перестройки электронной оболочки при удалении электрона из ВЗМО энергия релаксации для комплекса F_2BDbm выше на 0,25 эВ.

На основе данных методов РФЭС и ТФП, для F_2BDbm определены ϵ_{I_B} нижних валентных уровней с преобладающими вкладами $2s$ -АО атомов С, О и F, значения энергий связи $1s$ -электронов и их корреляция с расчетными значениям для энергий и эффективных зарядов атомов В, С, О, F. На рисунках 3.20 и 3.21 представлены РФЭ спектры $C1s$ -электронов и валентной зоны F_2BDbm . Значения $E_{св}$ для остовных электронов со значениями полуширин полос приведены в табл. 3.11.

При калибровке шкалы энергии по уровню $C1s$ бензольных циклов, учитывалась стабилизация электронных уровней F_2BDbm , локализованных на заместителях. Согласно табличным данными [36] $E_{св}(C1s)$ молекулы бензола в конденсированном состоянии равна 284,9 эВ, однако стабилизация электронных уровней F_2BDbm , с преимущественным вкладом π -орбиталей C_6H_5 (МО 68 и 69) достигает 0,6 эВ (табл. 3.10). Следовательно, для $C1s$ уровней двух фенильных групп, определяющих положение максимума линии углерода в спектре F_2BDbm (рис 3.20), можно принять значение 285,5 эВ.

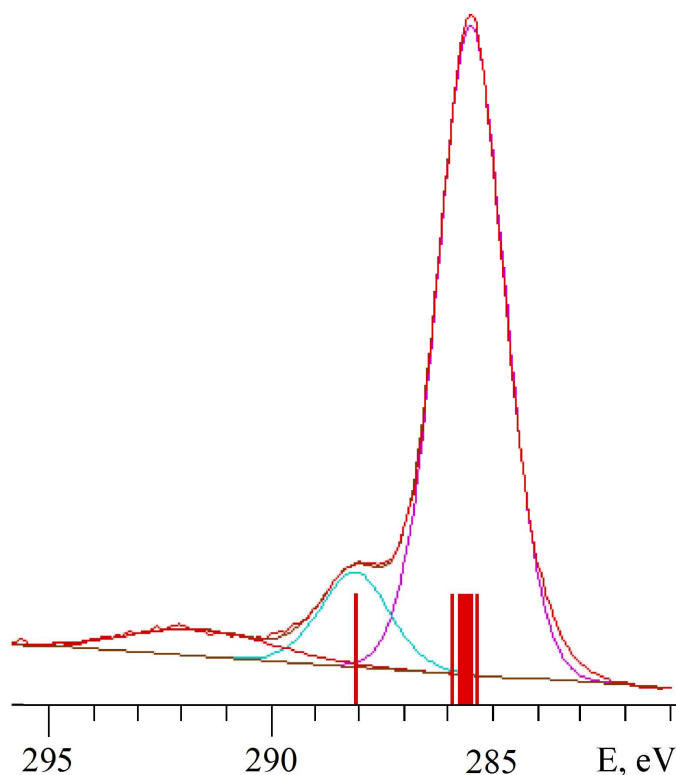


Рис. 3.20. РФЭ спектр F₂BDbm для 1s электронов атома углерода (вертикальные линии соответствуют значениям энергий электронов на МО КШ, исправленным на величину 8,1 эВ). Широкая полоса с максимумом при 292 эВ обусловлена двухэлектронными процессами (Shake up-эффект)

Рассчитанные значения энергий для 1s-электронов 15 атомов углерода в F₂BDbm хорошо согласуются с экспериментальным спектром при сдвиге шкалы энергии на 8,1 эВ (рис. 3.20). Результат сравнения значения $E_{\text{св}}(\text{F}1s)$ 686,8 эВ для F₂BDbm с аналогичными величинами фторированных углеводородов (689-690 эВ) и фторированных металлов с высокой степенью ионности связей (684-686 эВ) [36], дает дополнительное основание для отнесения полосы в спектре ацетилацетоната дифторида бора с относительно низкими значениями ЭИ_В в области 12,8 – 13,3 эВ к F2p-электронам [86]. По данным метода РФЭС, значение $E_{\text{св}}(\text{O}1s)$ для F₂BDbm равно 533,7 эВ, что на 2,2-2,3 эВ превышает аналогичные величины для трис-β-дикетонатов металлов Sc(AA)₃, Cr(AA)₃ и Mg(AA)₂. Такой сдвиг энергий связи O1s-электронов в β-дикетонатных комплексах дифторида бора хорошо согласуется со стабилизацией валентных n-электронов на 2,1-2,3 эВ [85] при замещении металлов-комплексобразователей на группу VF₂, обладающую слабой донорной

способностью [86]. Согласно табличным данным [36] значение $E_{\text{св}}(\text{B}1\text{s})$ равное 194,6 эВ, свидетельствует о том, что атом бора в F_2BDbm имеет высокую степень окисления.

Таблица 3.11.

Энергии связи и полуширины линий основных уровней F_2BDbm

Уровень	$E_{\text{св}}$, эВ	Полуширина, эВ
C 1s	285,5	1,58
O 1s	533,7	1,94
B 1s	194,6	1,51
F 1s	686,8	1,84

В РФЭ спектре валентной зоны (Рис. 3.21) в интервале $E_{\text{св}}$ от 2 до 36 эВ можно выделить шесть максимумов, интенсивности и полуширины которых определяются плотностью электронных состояний и сечениями ионизации атомных уровней. Для удобства интерпретации данных метода РФЭС (см. рис. 3.21) ниже спектра вертикальными линиями показаны рассчитанные значения энергий валентных уровней для F_2BDbm , незамещенного комплекса F_2BAA и двух фенильных групп. Сдвиг энергий для $\text{O}2\text{s}$ - и $\text{F}2\text{s}$ - электронов увеличен на 2 и 3 эВ относительно остальных уровней.

При проведении анализа энергий и распределения электронной плотности выяснилось, что в комплексе F_2BDbm 35 валентных МО из 50 на 70% и выше локализованы на хелатном цикле или бензольных кольцах, что позволяет установить характер основной части валентных электронных уровней исследованного образца. Результаты расчета относительных сечений ионизации 2s - и 2p -уровней (σ_{s} , σ_{p}) атомов C, O и F для излучения Mg K α показали рост отношений $\sigma_{\text{s}} : \sigma_{\text{p}}$ от 26 – C до 74 – O и 108 – F при значениях σ_{p} для трех атомов соответственно 1: 6:11. [34, 117].

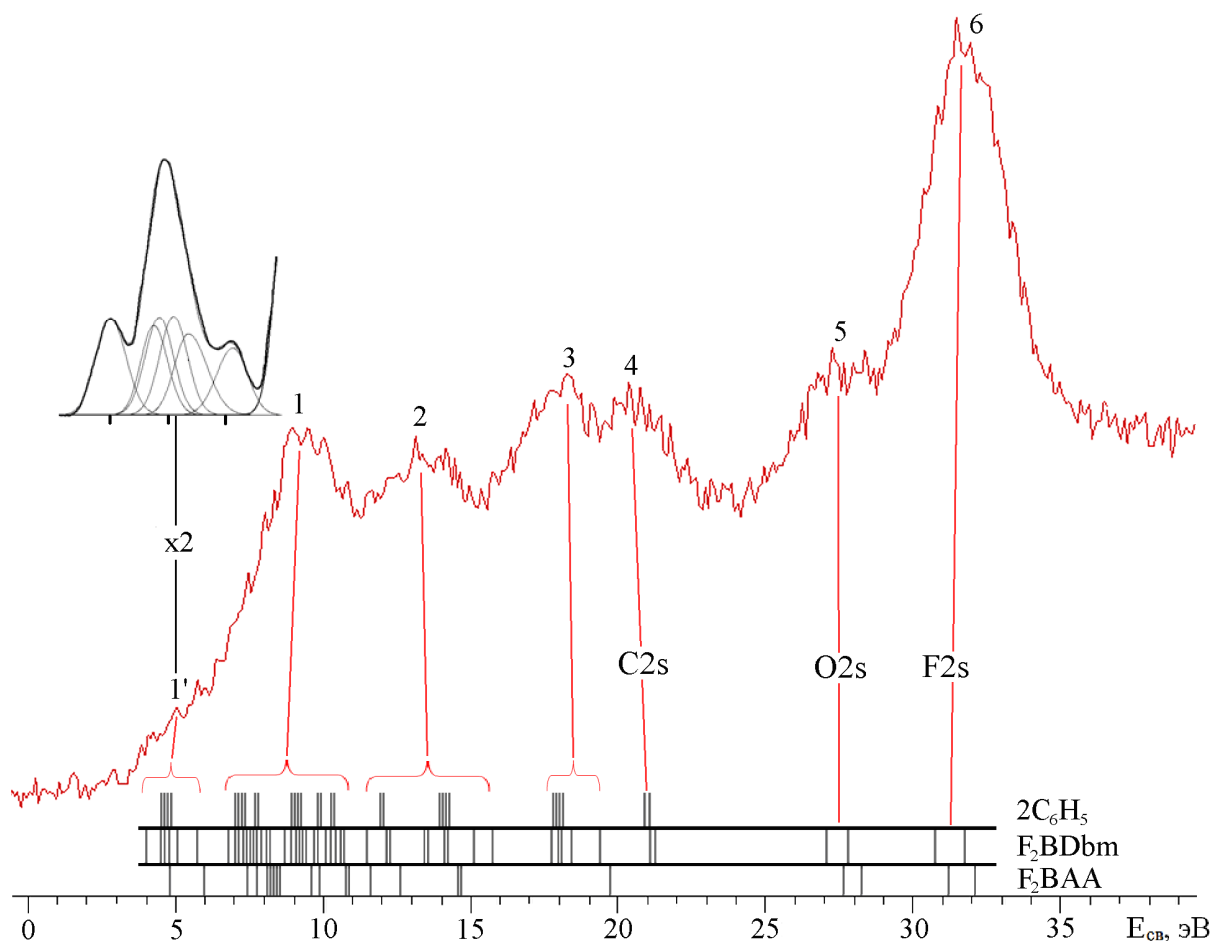


Рис. 3.21. РФЭ спектр валентной зоны F_2BDbm с рассчитанными энергиями электронов трех соединений (Линии соответствующие энергиям $O2s$ - и $F2s$ -электронов, сдвинуты на 2 и 3 эВ относительно остальных уровней, слабый перегиб 1' соответствует шести верхним занятым МО, наблюдаемым в газофазном УФЭ спектре)

В соответствии с результатами расчетов и относительными сечениями ионизации, максимумы при 31,8 и 27,2 эВ вызваны процессами ионизации с уровней $F2s$ и $O2s$ (рис. 3.21). Отношение площадей пиков 6 к 5, равно 2,9, что значительно отличается от величины отношения соответствующих расчетных сечений ионизации, равной 1,5. Данное отличие вызвано не только погрешностью расчетной методики при оценке значений σ для свободных атомов, но и делокализацией электронной плотности в исследованном комплексе. В частности, обе орбитали $O2s$ -типа являются $O-C$ -связывающими со вкладом $C2s$ 26 % (рис. 3.22).

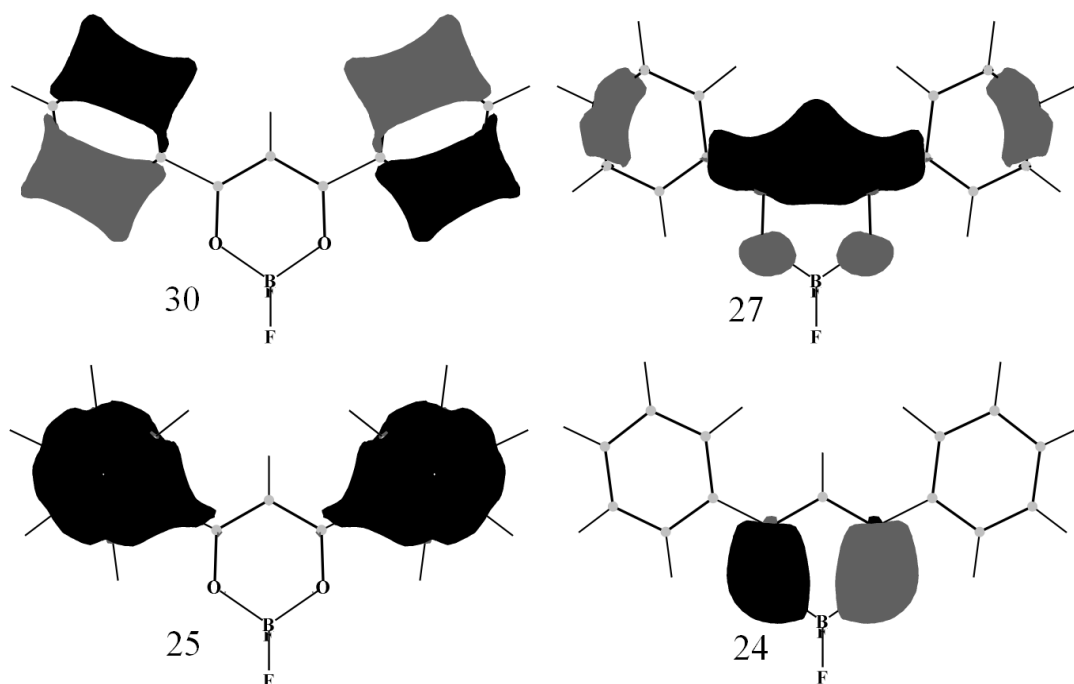


Рис. 3.16. Формы и симметрия четырех нижних валентных МО (24, 25, 27,30)

При значениях ЭИ ниже 23 эВ, основной вклад в формирование максимумов вносят электронные уровни, локализованные преимущественно на двух фенильных группах. Как известно, в электронной структуре молекулы бензола кроме двух π -МО можно выделить четыре орбитали с преобладающим вкладом 2s АО и четыре МО – σ - и p -типа. В табл. 3.12. приведены значения ЭИ_В бензола [37] и результаты расчета его электронной структуры методом ТФП. По результатам квантовохимического моделирования, однозначно определена последовательность электронных уровней, однако для трех МО s -типа дефект Купманса превышает среднее значение на 0,4-0,6 эВ. При анализе результатов расчетов комплексов и бензольных циклов выяснилось, что максимумы 4 и 3 формируют электроны, соответствующие в свободном фрагменте $2C_6H_5$ уровням s -типа (с 25 по 33), шесть из которых локализованы преимущественно на ароматических циклах ($1a_{1g}(s)$, $1e_{1u}(s)$).

Увеличение интенсивности 2 обусловлено электронными состояниями, соответствующими уровням свободного фрагмента $2C_6H_5$ от 19 по 24, в том числе двум парам $1e_{2g}(s)$ (табл. 3.12). Максимум 1, вызван процессами ионизации с близких по энергии уровней p -типа, в число которых входят МО

локализованные преимущественно на заместителях, соответствующие орбиталям бензола от $1b_{1u}$ (s) до $2e_{2g}$. К тому же первый пик формируют состояния, соответствующие орбиталям хелатного цикла (π_1 , π_2), F 2p и σ -МО. Слабый перегиб 1' в РФЭ спектре F₂BDbm, соответствует шести верхним заполненным МО, наблюдаемым в газофазном УФЭ спектре (рис. 3.19) и описанным выше (табл. 3.10).

Таблица. 3.12

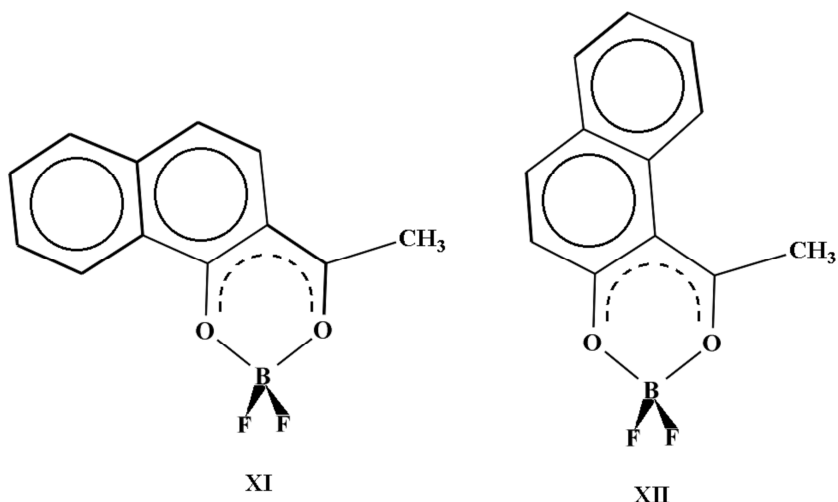
Экспериментальные ЭИ_В, энергии электронов на МО КШ (эВ) и вклады H1s (%) молекулы бензола

МО	ЭИ _В	– ε +2,22	δ	H1s
$1a_{1g}$ (s)	25,90	25,49	0,41	4
$1e_{1u}$ (s)	22,50	22,53	0,03	9
$1e_{2g}$ (s)	19,20	18,63	0,57	16
$2a_{1g}$	16,85	16,51	0,34	33
$1b_{1u}$ (s)	15,40	14,76	0,66	32
$1b_{2u}$	14,70	14,42	0,28	1
$2e_{1u}$	13,80	13,72	0,08	33
$1a_{2u}$ (π)	12,10	12,29	0,19	–
$2e_{2g}$	11,49	11,62	0,13	29
$1e_{1g}$ (π)	9,24	9,19	0,05	–

При сопоставлении расчетных результатов с РФЭ спектрами получены новые данные об электронной структуре F₂BDbm. В частности найдено дополнительное основание для отнесения третьей полосы в УФЭ спектре соединения I к F2p-электронам (наряду с МО n_{-}). Результаты исследования электронного строения комплекса X методами УФЭС и ТФП, использованы при моделировании электронных спектров поглощения.

3.7. Ацетилнафтоляты дифторида бора

В данном разделе приведены результаты исследований электронной структуры двух изомеров дифторида бора, полученные с использованием методов РФЭС и ТФП. В виду наличия люминесцентных свойств у 2,2-дифторо-4-метилнафто-[2,1-e]-1,3,2-диоксаборина (XI) и 2,2-дифторо-4-метилнафто-[1,2-e]-1,3,2-диоксаборина (XII), весьма актуальна задача исследования электронного строения этих изомерных хелатов.



В изомерах наблюдается нарушение плоской структуры, в частности двугранные углы между плоскостями хелатного цикла и фрагмента О–В–О в комплексах XI и XII равны 18° и 28° соответственно. Под действием стерических факторов фрагмент $C_9O_2CH_3$ в соединении XII значительно отклоняется от плоскости хелатного цикла и заместителя.

Различное положение заместителя в изомерах приводит к сдвигу энергий двух верхних заполненных МО. Разность энергий электронов на 59 и 60 МО XI равна 1,15 эВ (см. табл. 3.13), что значительно превышает аналогичное значение для XII (0,39 эВ). Данный факт в совокупности с результатами расчетов [7, 8] объясняет наличие в комплексе XII двух полос в длинноволновой области спектра поглощения [7], в отличие от XI, в котором есть лишь одна соответствующая полоса [8].

Таблица 3.13.

Локализация МО % и расчетные данные соединений XI/XII

МО	Хелатный цикл	Заместитель	$-\epsilon_i$, эВ
60	33/48	67/52	6,44/6,78
59	17/10	83/90	7,59/7,17
58	31/47	69/53	7,91/8,52
57	86/75	14/25	8,73/8,74

Согласно данным метода ТФП, первые максимумы в РФЭ спектрах XI и XII (рис. 3.22) соответствуют 23 и 26 МО, локализованным на хелатном фрагменте и заместителе. В отличие от XII, второй максимум в РФЭ спектре

соединения XI разделяется на две компоненты 2 и 2', которые можно соотнести с 6 и 4 МО. Третьи пики соответствуют шести 2s-орбиталям углерода. По аналогии с данными приведенными в разделе 3.6, четвертые и пятые максимумы обусловлены 2s-уровнями атомов кислорода и фтора.

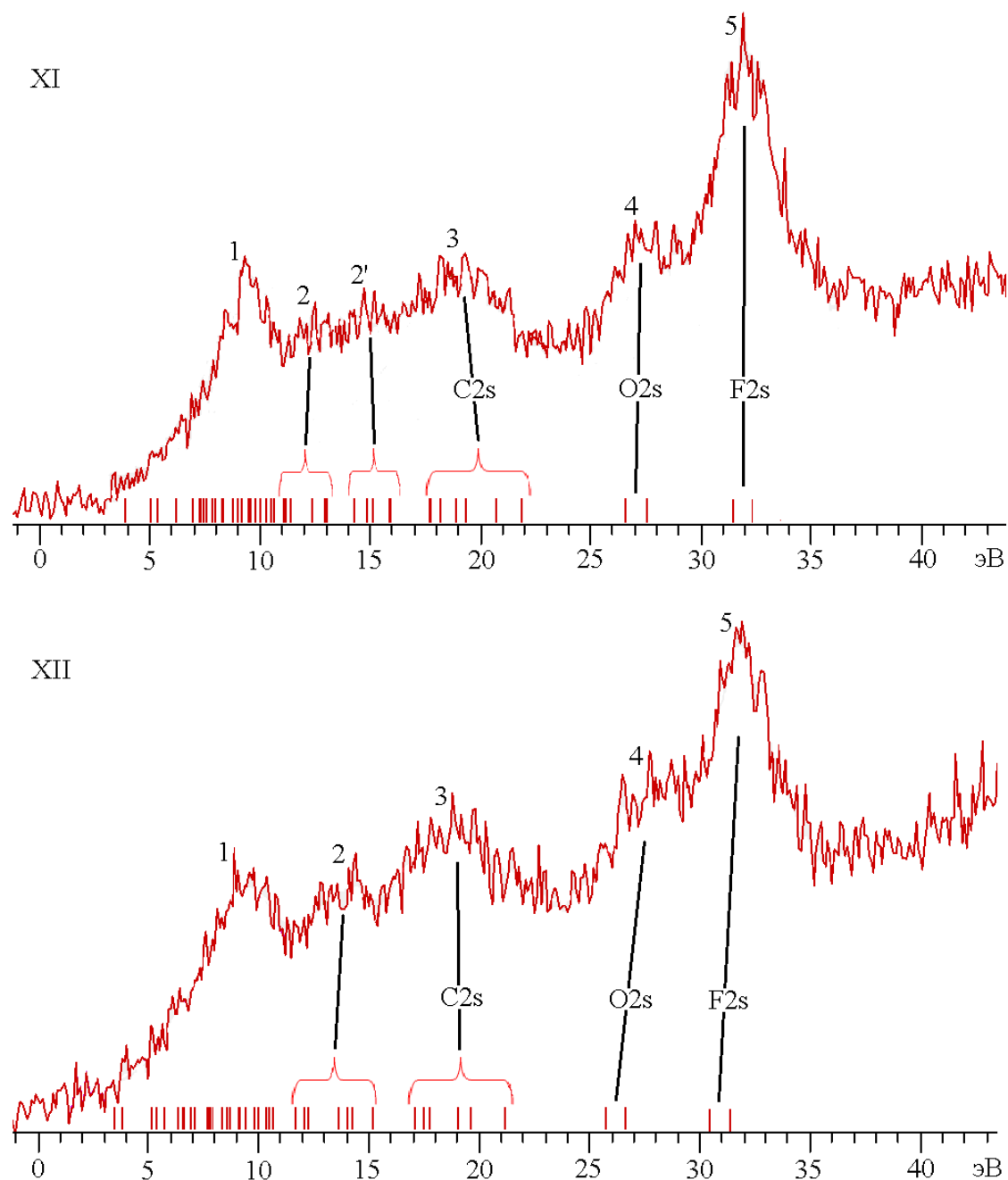


Рис. 3.22. РФЭ спектры валентных уровней соединений XI и XII (линии внизу соответствуют расчетным значениям энергий электронов)

3.8. Основные результаты исследования электронной структуры β -дикетонатов дифторида бора

В результате использования метода ТФП, получены новые данные об электронной структуре комплексов I–XII:

- Найдена конфигурация с наименьшей энергией комплекса I, соответствующая заслоненному положению трех атомов водорода—двух водородных атомов в метильных группах и атома водорода в γ -положении. Аналогичные результаты получены для остальных комплексов (за исключением X).
- При использовании расширенного базиса TZVPP, включающего в себя поляризационные функции, обнаружено нарушение копланарности хелатного цикла и циклов заместителей в II и V–VIII, вызванное более точным учётом взаимодействия между γ -атомом водорода хелатного цикла и атомами водорода заместителей.
- Третья полоса в УФЭ спектре F_2BAA соответствует процессам фотоионизации с МО n_+ и трех $F2p$ орбиталей.
- При метилировании бензольного цикла заместителя в III и IV уменьшаются значения ε_{IB} не только π -МО ароматического заместителя, но и хелатного цикла.
- В комплексах V–VII (в отличие от соединений с одним бензольным циклом в качестве заместителей), вследствие протяженной π -системы заместителей, ВЗМО локализованы преимущественно на заместителях, а МО π_3^B дает основной вклад во вторую и третью верхнюю заполненную МО.
- Найдено объяснение наличия в комплексе XII двух полос в длинноволновой области спектра поглощения [7], в отличие от XI в котором присутствует лишь одна соответствующая полоса [8].

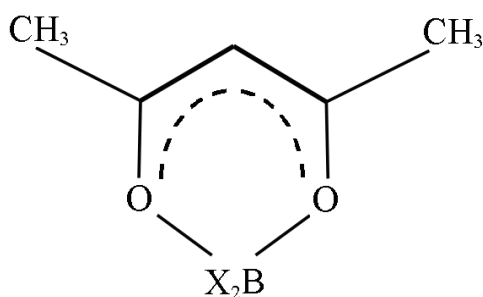
Глава 4. Моделирование электронной структуры и интерпретация фотоэлектронных спектров комплексов четырехкоординированного бора

На ряду с комплексами дифторида бора, весьма актуальны исследования электронной структуры β -дикетонатов бора с алкильными фрагментами у комплексообразователя, например, высокая биологическая активность комплексов дифенила бора, может стать основой применения их в качестве противовирусных препаратов [12]. β -Дикетонаты 1,2-фенилендиокси бора относительно легко синтезируемы [119-120], и привлекают внимание различных исследователей [119, 121]. Своеобразной особенностью комплексов 1,2-фенилендиокси бора является взаимодействие комплексообразователя с четырьмя атомами кислорода.

В данной главе анализируются данные об электронной структуре пяти комплексов бора, полученные методом ТФП. По результатам расчетов интерпретированы УФЭ и РФЭ спектры.

4.1 Ацетилацетонаты диэтила и дифенила бора

В данном разделе приведены результаты исследования электронной структуры методами УФЭС и ТФП двух ацетилацетонатов X_2BAA , в которых $X = C_2H_5$ (XIII), C_6H_5 (XIV).



XIII. $X = C_2H_5$

XIV. $X = C_6H_5$

Для удобства изложения фрагменты X названы заместителями.

Обсуждаются:

— Геометрические и электронные параметры, а также УФЭ спектры

исследованных комплексов;

- Влияние различных фрагментов у атома бора, на природу и последовательность электронных уровней;
- На основе полученных результатов интерпретированы УФЭ спектры и оценены значения ЭИ_В в неинформативной области спектра.

В [15] для данных комплексов опубликованы результаты исследований электронной структуры методами УФЭС и квантово-химического моделирования, однако расчеты в полуэмпирических приближениях MNDO и CNDO/2, не дали возможности получить удовлетворительное согласие расчетных результатов с экспериментом и выполнить однозначную интерпретацию перекрывающихся полос.

Основные параметры оптимизированных структур XIII и XIV приведены в табл. 4.1. Минимум энергии XIII соответствует положению фрагментов CH₃ этильных групп по обе стороны плоскости, перпендикулярной хелатному циклу (группа симметрии C₂). Оптимизация геометрии при нахождении цепочки атомов B(C–C)₂ в плоскости, перпендикулярной хелатному циклу, (симметрия C_{2v}) показала наличие седловой точки на 0,38 эВ выше абсолютного минимума.

Таблица 4.1

Геометрические параметры комплексов XIII и XIV.

Связь	XIII	XIV	Угол	XIII	XIV
	R _{AB} , Å	R _{AB} , Å		Величина угла, град	
B–C/B–(X)	1,61	1,61	CBC	119	116
B–O	1,57	1,55	OBO	106	107
O–C _β	1,28	1,28	OBC(X)	108	108
C _β –C _γ	1,40	1,39	BOC _β	125	122

Двугранный угол между плоскостями C₆H₅ в XIV равен 116°. Геометрия ацетилацетоната дифенила бора с плоской структурой хелатного цикла (симметрия C_{2v}) соответствует седловой точке. Оптимизация геометрии без ограничения симметрии, привела к минимуму энергии структуры с изломом плоскости хелатного цикла по линии O–O (симметрия C_s). Энергия молекулы с двугранным углом 19° между плоскостями дикетонатного фрагмента OCCCCO и

ОВО на 66 см^{-1} ниже энергии седловой точки при симметрии C_{2v} . В виду отличия энергий, сравнимого энергией тепловых колебаний, при классификации МО соединения XIV использовались обозначения неприводимых представлений группы симметрии C_{2v} . Несмотря на то, что расположения двух групп C_2H_5 в XIII понижают симметрию до C_2 , при анализе МО комплекса XIII, локализованных преимущественно на фрагменте C_2BAA , использовались обозначения симметрии по группе C_{2v} .

Для соединения XIII расчет, в хорошем согласии с экспериментом (табл. 4.2), показал включение в π -систему хелатного цикла связывающей σ -орбитали C–B–C, совпадающей по симметрии с МО π_3^β . Как показано на рис. 4.1, и в табл. 4.2, относительные вклады π_3^β и орбиталей фрагмента $B(C_2H_5)_2$ в связывающую орбиталь b_1 ($\pi_3^\beta + \sigma_{CVC}$) и антисвязывающую b_1 ($\pi_3^\beta - \sigma_{CVC}$) МО близки, и в сумме они не дают вклада в ковалентную связь B–AA. Интервал энергии электронов, находящихся на двух верхних заполненных b_1 -МО 1,44 эВ хорошо согласуется с экспериментальным значением $\Delta E_{B1-2} = 1,29 \text{ эВ}$ (табл. 4.2). Низкоинтенсивное «плечо» в области энергий 9,0–9,5 эВ, обусловлено продуктами деструкции образца при нагревании в высоком вакууме, а не n_- -электронами как предполагалось в [15]. По расчетным данным наибольший вклад в ковалентное связывание Et–B–Et вносит полносимметричная МО 32 a_1 (XBХ), со вкладом фрагмента C–B–C в 50%. Далее следует орбиталь n_-^β . Согласно расчетным данным между уровнями b_2 (n_-^β) и a_1 (n_+^β) лежат четыре C–C и C–H-связывающие орбитали двух этильных групп.

На рис. 4.2. В одном масштабе представлены УФЭ спектры комплексов XIII и XIV. При нанесении орбитальных энергий на экспериментальный спектр шкала расчетных значений ϵ_i сдвигалась относительно E_{IV} на величину усредненного значения δ . Для комплекса XIII это значение 2,19 эВ, для XIV-2,32 эВ.

Полученные разложением участка спектра от 8 до 11 эВ значения E_{ig} для 6-ти верхних заполненных МО комплекса XIII показали расхождения со значениями $-\epsilon_i$, не превышающие 0,1 эВ при среднем отклонении 0,05 эВ от

значения 2,19 эВ (табл. 4.2). Следовательно, для более глубоких орбиталей из значений ϵ_i можно с точностью 0,1 эВ оценить ЭИ_g . В табл. 4.2 эти значения приведены в скобках для МО, представляющих интерес при изучении влияния X на n- и π -уровни β -дикетонатных комплексов бора.

Таблица 4.2

Локализация электронной плотности (%), рассчитанные энергии электронов и экспериментальные ЭИ_B соединений XIII-XIV

МО №, характер	Локализация МО (%)			–ε _i , эВ	ЭИ _g	δ _i
	B	AA/2O	2X			
Соединение XIII						
34, <i>b</i> ₁ (π ₃ ^β –σ _{CBC})	15	47/21	38	6,22	8,50	2,28
33, <i>b</i> ₁ (π ₃ ^β +σ _{CBC})	10	52/10	38	7,66	9,79	2,13
32, <i>a</i> ₁ (XBX)	19	10/6	71	7,91	10,14	2,23
31, <i>b</i> ₂ (n ^{–β})	4	83/54	13	8,26	10,42	2,16
30, (2X)	7	3/2	90	8,60	10,75	2,15
29, (2X)	2	14/6	84	8,65	10,82	2,17
28, (2X)	1	4/2	95	9,01	(11,2)	
27, (2X)	3	12/4	85	9,11	(11,3)	
26, <i>a</i> ₁ (n ^{+β})	7	89/55	4	10,07	(12,3)	
25, <i>a</i> ₂ (π ₂ ^β)	1	78/45	21	10,19	(12,4)	
Соединение XIV						
12 <i>b</i> ₁ (<i>b</i> ₁ [–])	1	0	99	5,99	8,36	2,37
8 <i>a</i> ₂ (<i>a</i> ₂ [–])	0	0	100	6,33	8,59	2,26
13 <i>b</i> ₂ (<i>a</i> ₂ ⁺)	0	0	100	6,47	8,73	2,26
17 <i>a</i> ₁ (<i>b</i> ₁ ⁺)	2	2/2	96	6,49	8,83	2,34
11 <i>b</i> ₁ (π ₃ ^β – <i>a</i> ₁ [–])	9	61/26	30	6,81	9,07	2,26
10 <i>b</i> ₁ (<i>a</i> ₁ [–] +π ₃ ^β)	12	39/4	49	8,11	10,31	2,20
12 <i>b</i> ₂ (n ^{–β} – <i>b</i> ₂ ⁺)	2	54/36	44	8,46	10,64	2,18
16 <i>a</i> ₁ (<i>a</i> ₁ ⁺)	15	6/4	79	8,60	10,92	2,32
7 <i>a</i> ₂ (<i>b</i> ₂ [–])	0	4/2	96	8,68	11,13	2,45
11 <i>b</i> ₂ (<i>b</i> ₂ ⁺ +n ^{–β})	3	37/22	60	8,96	11,39	2,43
9 <i>b</i> ₁ (<i>b</i> ₁ [–])	1	1/0	98	9,36	11,65	2,29
15 <i>a</i> ₁ (<i>b</i> ₁ ⁺)	1	0	99	9,56	12,01	2,45
14 <i>a</i> ₁ (n ^{+β})	6	87/52	7	10,36	(12,7)	
6 <i>a</i> ₂ (π ₂ ^β)	1	88/50	11	10,40	(12,7)	

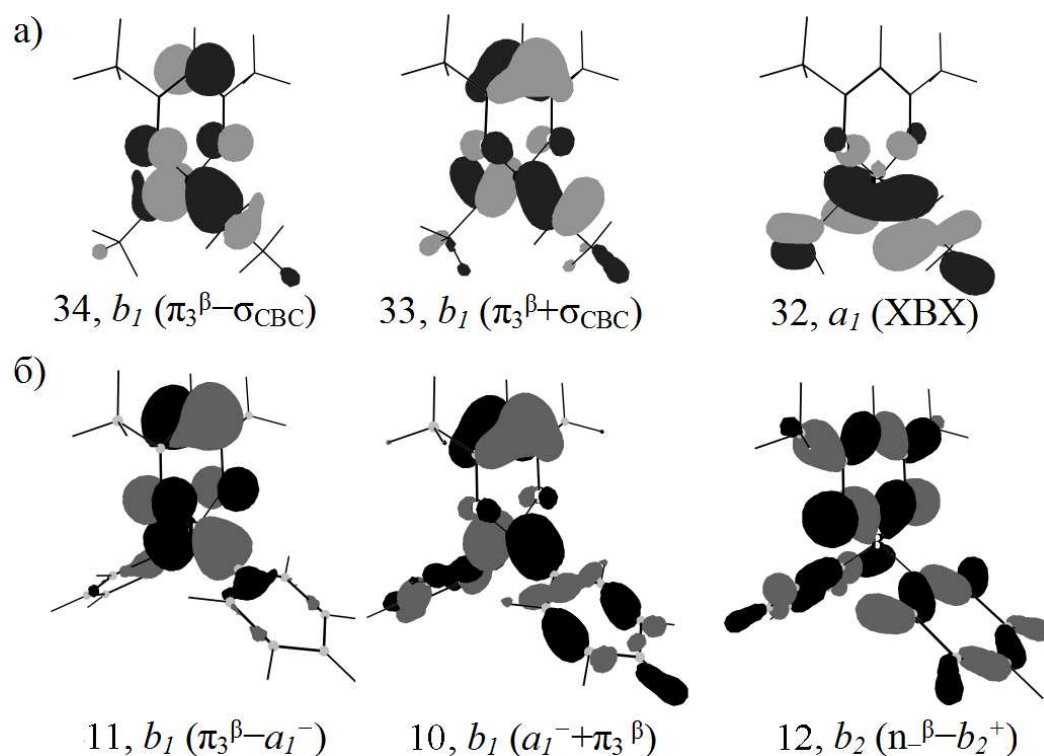


Рис. 4.1. МО соединений XIII (а) и XIV (б)

Как показано на рис 4.3 значения ϵ_i для МО соединения XIII, основной вклад в которые вносят орбитали заместителей, завышены на 0,2-0,9 эВ относительно соответствующих энергий орбиталей КШ в $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{ВН}$. Данный факт вызван влиянием отрицательного эффективного заряда этильных групп 0,62 е. Такой же эффект наблюдается для XIV комплекса при отличии энергии 0,4-0,6 эВ.

Согласно данным квантово-химического моделирования первая полоса в УФЭ спектре соединения XIV соответствует пяти электронным состояниям, из которых верхние четыре полностью локализованы на фенильных группах. При классификации МО двух C_6H_5 групп в табл. 4.2 использованы как типы симметрии C_{2v} комплекса XIV, так и локальной симметрии C_6H_5 и $(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (табл. 4.3). Верхние индексы «+» и «-» отражают отсутствие или наличие узловой поверхности между фенильными циклами. Две следующие МО $11b_1$ и $10b_1$ близки по составу и узловым поверхностям к двум верхним b_1 -орбиталям соединения XIII (рис. 4.1), но в отличие от XIII хелатная π_3^β -орбиталь дает преобладающий вклад в антисвязывающую МО $11b_1(\pi_3^\beta - a_1^-)$ (табл. 4.2).

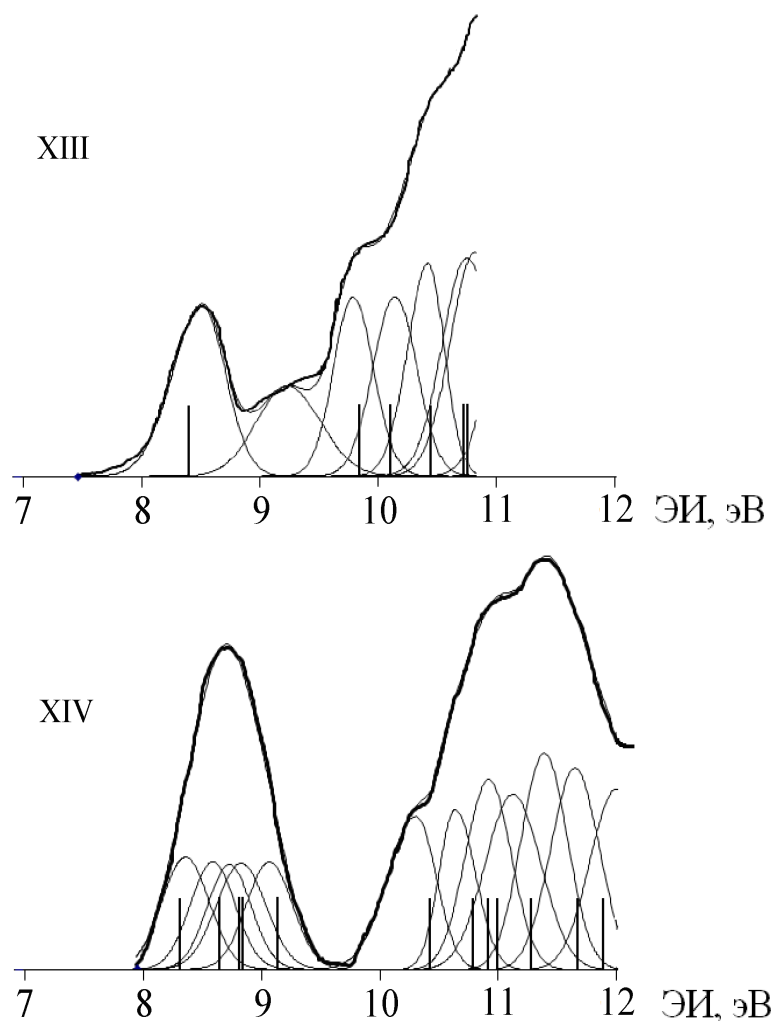


Рис. 4.2. УФЭ спектры соединений XIII-XIV

Вторая интенсивная полоса в фотоэлектронном спектре XIV (рис. 4.3) вызвана процессами фотоионизации семи электронных уровней. В их число, кроме связывающей МО $10b_1(a_1^- + \pi_3^\beta)$ входят антисвязывающая ($12b_2$) и связывающая ($11b_2$) комбинации хелатной n^β -орбитали с МО фенильных циклов b_2^+ , коррелирующей с вырожденной σ -МО бензола $2e_{2g}$ (табл. 4.2, табл. 4.2, рис. 4.1). Четыре оставшиеся МО локализованы преимущественно на бензольных циклах. Максимальный вклад атома бора (15%) среди валентных МО в $16a_1(a_1^+)$ позволяет сопоставить ее связывающей орбитали $32a_1$ (XBХ) соединения XIII. Для хелатных уровней $14a_1(n_+^\beta)$ и $6a_2(\pi_2^\beta)$ по описанной выше методике значения $ЭИ_g$ оценены в 12.7 эВ (табл. 4.2).

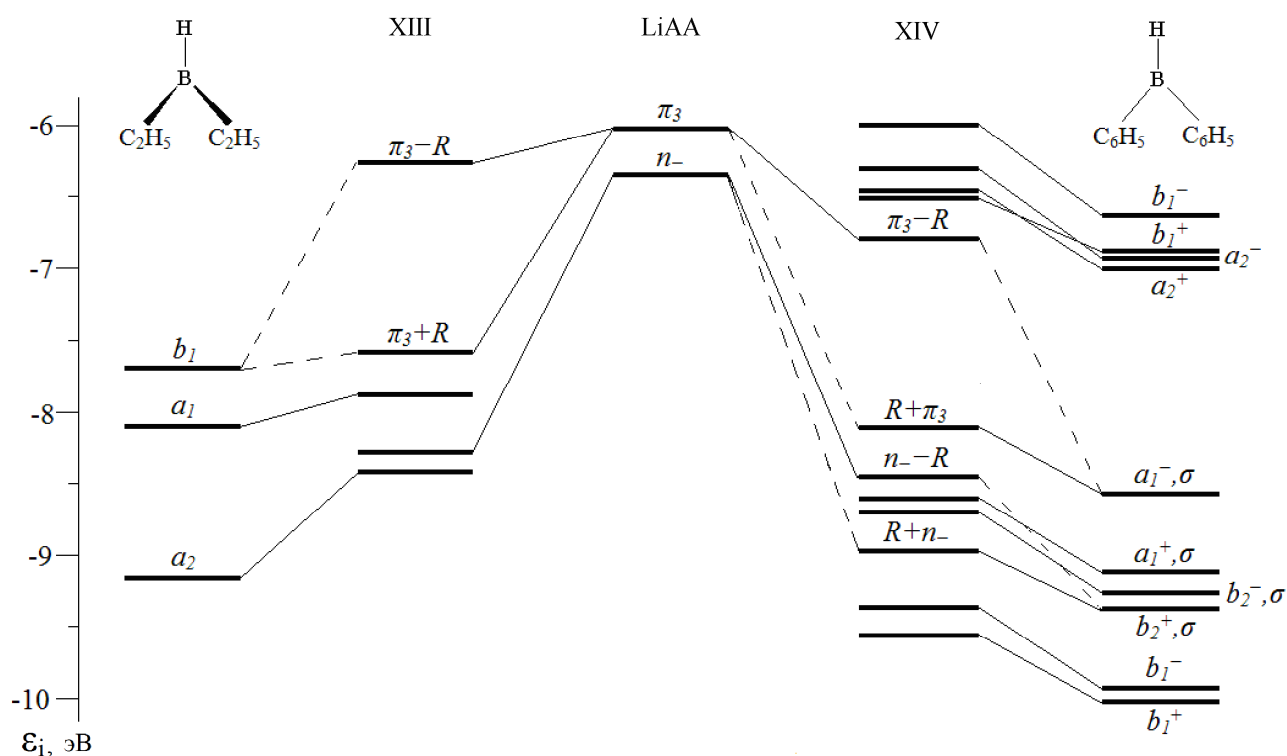


Рис. 4.3. Корреляция МО $(X)_2BH$ с двумя верхними орбиталями LiAA для соединений XIII и XIV

Таблица 4.3

Корреляция симметрии МО бензола, фенильных групп свободных и в составе соединения XIV (знак «+» обозначает связывание между фенильными группами, «-» - антисвязывание)

C_6H_6 ,	C_6H_5 ,	$(C_6H_5)_2$	$(C_6H_5)_2BAA$
$1e_{1g}(\pi)$	b_1	b_1^-	$b_1(b_1^-)$
		b_1^+	$a_1(b_1^+)$
	a_2	a_2^-	$a_2(a_2^-)$
		a_2^+	$b_2(a_2^+)$
$2e_{2g}(\sigma)$	a_1	a_1^-	
		a_1^+	$a_1(a_1^+)$
	b_2	b_2^-	$a_2(b_2^-)$
		b_2^+	$b_2(b_2^+)$
$1a_{2u}(\pi)$	b_1	b_1^-	$b_1(b_1^-)$
		b_1^+	$a_1(b_1^+)$

Приведенные в табл. 4.4 эффективные заряды и порядки связей В–О и В–Х показывают влияние заместителей Х на распределение электронной плотности и ковалентное связывание в ряду рассмотренных выше ацетилацетонатов X_2BAA и дифторида бора F_2BAA . Суммарные отрицательные

заряды на X_2 многократно превышают заряды на АА. Но высокий отрицательный заряд двух атомов кислорода (1,11 – 1,14 е), обусловленный преимущественно карбонильным углеродом (табл. 4.4), определяет высокую степень ионности связей бора с внутрикомплексным лигандом АА. Отрицательные заряды заместителей X от 0,62 е хорошо согласуются с пониженными значениями ЭИ_g для π -электронов бензольных циклов в соединении XIV относительно бензола и его замещенных [37]. Порядки связей В–О внутрикомплексного хелатного лиганда АА в методе ТФП на 20–35 % ниже порядка связей В–С.

Таблица 4.4

Порядки связей первой координационной сферы, суммарные эффективные заряды комплексообразователя и хелатного лиганда в $X_2\text{BAA}$

Соединение	Эффективный заряд (а.е.)				Порядки связей	
	В	2X	АА/2О	2C _β	В–О	В–Х
(C ₂ H ₅) ₂ BAA	+0,86	–0,62	–0,24/–1,11	1,07	0,73	0,98
(C ₆ H ₅) ₂ BAA	+0,82	–0,63	–0,19/–1,11	1,09	0,74	0,90/0,8
F ₂ BAA	+1,21	–1,00	–0,21/–1,14	1,07	0,77	1,15

В заключение данного раздела необходимо отметить, что метод ТФП использованный для изучения электронной структуры и интерпретации УФЭ спектров ацетилацетонатов двух комплексообразователей $X_2\text{B}$ показал хорошую корреляцию расчетных и экспериментальных энергий МО.

4.2. Сравнительный анализ электронных структур изоэлектронных аналогов (CH₃)₂BAA и F₂BAA

С целью оценки влияния алкильных заместителей у комплексообразователя на природу химических связей в первой координационной сфере, проведен сравнительный анализ электронных состояний ацетилацетонатов дифторида и диметила бора, являющихся изоэлектронными аналогами. По данным квантово-химических расчетов построена корреляционная диаграмма взаимодействия МО комплекса (CH₃)₂BAA с верхними π - и σ -орбиталями F₂BAA (рис. 4.4).

Вследствие влияния атомов фтора в МО валентной зоны ацетилацетоната дифторида бора обнаружена наименьшая локализация электронной плотности на атоме бора по сравнению с веществом $(\text{CH}_3)_2\text{BAA}$, а суммарный заряд (NBO) на атомах заместителя в F_2BAA и $(\text{CH}_3)_2\text{BAA}$ равен $-1,00$ и $-0,57$ соответственно. Из-за различий акцепторных свойств заместителей, значения энергий электронов на МО КШ соединения $(\text{CH}_3)_2\text{BAA}$, выше на $0,4-1,2$ эВ относительно соответствующих величин для комплекса F_2BAA .

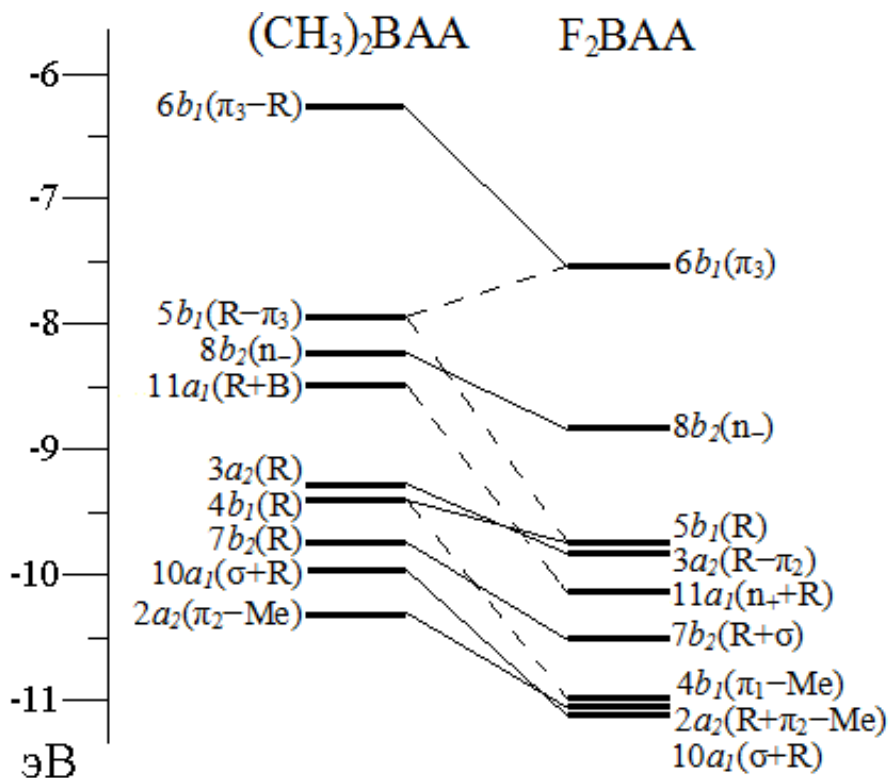


Рис. 4.4. Корреляция орбиталей комплексов $(\text{CH}_3)_2\text{BAA}$ и F_2BAA

Вследствие близких энергий электронов, локализованных на метильных группах и хелатном лиганде, в $(\text{CH}_3)_2\text{BAA}$ обнаружено значительное смешивание орбитали π_3 с МО заместителя. Орбиталь $6b_1$ усиливает взаимодействие атома бора (12%) с атомами углерода (23%), а МО $5b_1$ связывает атомы углерода (28%) и кислорода (4%) с атомом бора (18%). Весьма интересна орбиталь $11a_1$, которая является В–С и В–О связывающей, вклад бора составляет 24%, C_2 (40%) и O_2 (10%). В МО $10a_1$, σ -орбиталь локализованная на атомах кислорода (50%) смешивается с орбиталями бора (8%) и МО алкильных фрагментов (12%).

Связывающая МО $11a_1$ в комплексе F_2BAA локализована на фрагментах F_2 (41%), O_2 (33%) и атоме бора (6%). Орбиталь $7b_2$ связывает атомы фтора (74%) с комплексообразователем (4%). В МО $10a_1$ обнаружено перекрывание орбиталей локализованных на атомах бора (5%), кислорода (31%) и фтора (39%).

Исходя из данных приведенных выше, можно сделать заключение, что по сравнению с F_2BAA , для $(CH_3)_2BAA$ наблюдается значительное смешивание π_3 -орбитали с МО заместителей и наибольший вклад В–Х связывающих орбиталей.

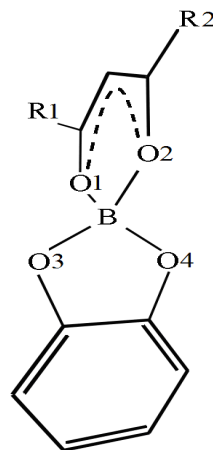
4.3. Комплексы 1,2-фенилендиокси бора

В данном разделе приведены результаты исследования электронной структуры ацетилацетоната (XV), бензоилацетоната (XVI) и дибензоилметаната (XVII) 1,2-фенилендиокси бора, полученные методами УФЭС, РФЭС и ТФП.

XV. $R_1=R_2=CH_3$

XVI. $R_1=CH_3; R_2=C_6H_5$

XVII. $R_1=R_2=C_6H_5$



Обсуждаются:

- Геометрия, электронные параметры и УФЭ спектры соединений XV–XVII, а также РФЭ спектры XV и XVII;
- Влияние различных фрагментов у карбонильного атома углерода, на природу и последовательность электронных уровней;
- На основе полученных результатов интерпретированы УФЭ и РФЭ спектры.

Структура XV соответствует группе симметрии C_{2v} (плоскости хелатного цикла и фрагмента $C_6H_4O_2$ взаимно перпендикулярны). В виду наличия дополнительных связей В–О в XV, угол $O_3-B-O_4=108^\circ$ и длины связей $B-O_3=B-O_4=1,44 \text{ \AA}$ (табл. 4.5) сильно отличаются от аналогичных характеристик соединений XIII и XIV (см. табл. 4.1). К тому же, значение межатомных расстояний В–О3 и В–О4 значительно ниже длин связей В–О1 и

B–O2 (1.52 Å). Для комплексов XV–XVI наблюдаются незначительные отличия значений межатомных расстояний и порядков связей (табл. 4.5).

Таблица 4.5

Геометрические параметры комплексов XV–XVII.

Связь	XV	XVI	XVII	Угол	XV	XVI	XVII
	R _{AB} , Å	R _{AB} , Å	R _{AB} , Å		Величина угла, град		
B–O3(X)	1,44	1,44	1,45	O3–B–O4	108	108	108
B–O1	1,52	1,51	1,51	O1–B–O2	108	107	107
O1–C _β	1,29	1,29	1,29	O1–B–O3	110	110	111
C _β –C _γ	1,39	1,39	1,39	B–O1–C _β	125	125	123
C _β –C(R ₂)	1,49	1,47	1,47	O1–C _β –C(R ₂)	115	116	116

При замещении одной из метильных групп в соединении XV на фенильную (XVI), центральная ось фрагмента C₆H₄O₂B отклоняется на угол 15 градусов относительно плоскости хелатного лиганда. Двугранный угол между хелатным и бензольным циклом составляет 12 градусов. В комплексе XVII ось фрагмента 1,2-фенилендиокси бора отклоняется на угол 19 градусов. Нарушение копланарности хелатного цикла и фенильных колец составляет 14 градусов.

Каждая из трех первых полос в УФЭ спектрах исследуемых комплексов (см. рис. 4.5) вызвана процессами ионизации с одного электронного уровня. Первые два максимума в спектрах соединений XV–XVII обусловлены МО, локализованными на фрагменте C₆H₄O₂ (рис. 4.6), а третья полоса соответствует π₃-МО хелатного цикла (вещество XV, табл. 4.6), или антисвязывающей комбинации МО π₃^β–R (комплексы XVI и XVII). Однозначная интерпретация остальных полос невозможна без привлечения современных методов квантово-химического моделирования электронной структуры. При разложении фотоэлектронных спектров исследованных соединений на компоненты, учитывалось количество рассчитанных электронных уровней и энергетические интервалы между ними.

В отличие от XIII и XIV, XV содержит четыре атома кислорода в первой координационной сфере бора, однако расчет не показал заметного смешивания электронных уровней двух хелатных лигандов (табл. 4.6, рис. 4.7). Первые две

полосы в спектре соединения XV соответствуют двум верхним МО заместителя $C_6H_4O_2$ $10b_2$ (π_5^x) и $4a_2$ (π_4^x), представляющим собой антисвязывающие комбинации двух верхних π -орбиталей фениленового цикла ($1e_{1g}$ в бензоле) с $2p$ π -орбиталями кислорода. Понижение значений ЭИ_B относительно C_6H_6 (9.24 эВ) на 1,68 и 0,77 эВ обусловлено, преимущественно, наложением отрицательного эффективного заряда -0.94 е (табл. 4.7) на антисвязывающее взаимодействие $2p$ π -АО кислорода и углерода (рис. 4.7).

В соответствии с расчетными результатами, хорошо согласующимися с УФЭ спектром, из 9 верхних электронных уровней, для которых $\text{ЭИ}_B < 12$ эВ, только 2 локализованы на β -дикетонатном цикле. Значения $\text{ЭИ}_{B3} = 9,76$ эВ для $10b_1$ (π_3^b) и $\text{ЭИ}_{B6} = 11,29$ эВ для $8b_2$ (n_-^b) (табл. 4.6) с точностью 0,1 эВ совпадают с соответствующими значениями ЭИ_B в УФЭ спектре F_2BAA (две первые полосы) [16]. Незначительные изменения ЭИ_B уровней π_3^b и n_-^b при замещении двух акцепторных атомов F на ароматическую группу $C_6H_4O_2$ можно объяснить близкими значениями эффективных зарядов на β -дикетонатном лиганде (табл. 4.4 и 4.7).

Интенсивная полоса с максимумом при 11,3 и плечом при 10,6 эВ в соответствии с расчетными результатами разложена на гауссианы 6-ти МО. В их число, кроме отмеченной выше $8b_2$ (n_-^b), входят локализованные преимущественно на $C_6H_4O_2$ две π -орбитали $9b_2$ (π_3^x), $3a_2$ (π_2^x) и три МО σ -типа (рис 4.8, табл. 4.6). Заселенность перекрывания двух связей В–О заместителя, превышающая на 35 % аналогичный параметр связей В–О в ацетилацетонатном цикле, обеспечивается, в основном, электронами МО $17a_1$ и $9b_1$ (рис. 4.7).

После третьего пика в УФЭ спектре XVI расположена широкая полоса с тремя максимумами, первые два из которых вызваны процессами фотоионизации с четырех электронных уровней (рис. 4.5, табл. 4.6). Третий пик четвертой полосы соответствует четырем орбиталям (рис. 4.5, табл. 4.6).

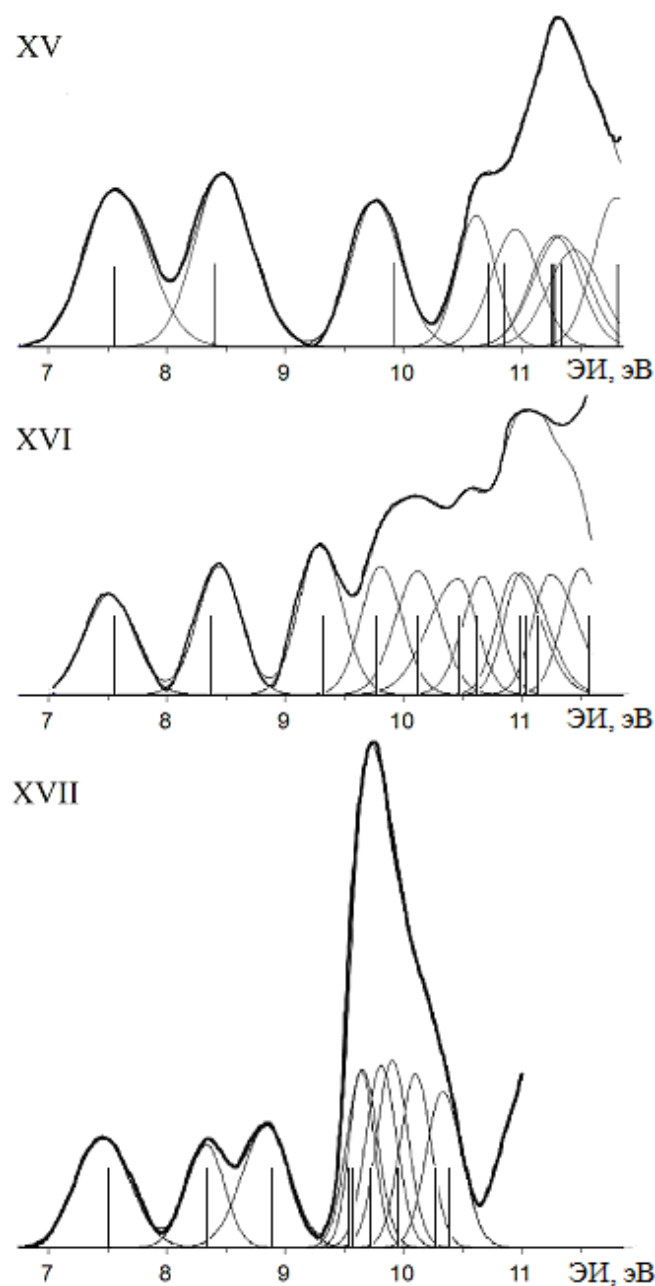
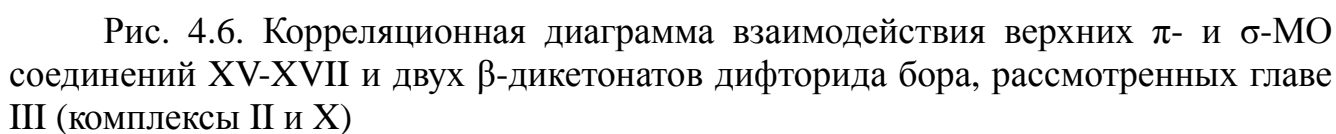


Рис. 4.5. УФЭ спектры соединений XI-XIII (Вертикальные линии соответствуют значениям энергий КШ с учетом дефектов Купманса)

Замещение метильной группы у карбонильного атома углерода на фенильную, ведет к смешиванию орбитали π_3^{β} с МО заместителя. Теоретический интервал энергии между уровнями МО 71, $(\pi_3^{\beta}-\pi_3^R)$ и антисвязывающей орбиталью 69, $(\pi_3^R+\pi_3^{\beta})$ равен 0,79 эВ и близок экспериментальному значению 0,75 эВ. Обнаружена стабилизация энергий МО 69-71 по отношению к трем верхним уровням бензоилацетоната дифторида бора (рис. 4.7, 4.8 и 3.6).



Для орбиталей π_5^x и π_4^x , комплексов XV-XVII, величина поправки составляет 2,35 эВ. У остальных верхних заполненных π - и σ -МО соединений XV-XVII, с наращиванием π -системы наблюдается уменьшение среднего значения δ_i . Величина $\bar{\delta}_i$ принимает значения 2,30, 2,08 и 1,91 эВ для XV, XVI и XVII. Максимальное отличие между величинами δ_i и $\bar{\delta}_i$ составляет 0,15, 0,08 и 0,18 эВ для XV, XVI и XVII, поэтому можно считать, что расчетные результаты хорошо воспроизводят экспериментальные последовательности МО и интервалы энергии между ионизованными состояниями комплексов XV-XVII. По аналогии с результатами, приведенными в разделе 4.1, для последующих МО значения ЭИ_г оценены с точностью 0,1 эВ из значений ε_i и величины $\bar{\delta}_i$ (табл. 4.6).

Таблица 4.6

Локализация МО (%), экспериментальные и рассчитанные энергии электронов (эВ) соединений XV-XVII

МО №, характер	Локализация электронной плотности					-ε _i , эВ	ЭИ _g	δ _i
	O-C-C-C-	C ₆ H ₄ O ₂	B	R ₁	R ₂			
Соединение XV								
10b ₂ (π ₅ ^x)	1	97/22	2	0	0	5,23	7,56	2,33
4a ₂ (π ₄ ^x)	1	99/11	0	0	0	6,07	8,47	2,40
10b ₁ (π ₃ ^β)	92	5/4	1	1	1	7,61	9,76	2,15
9b ₂ (π ₃ ^x)	10	86/20	2	1	1	8,42	10,63	2,21
17a ₁ (σ ^x - n ₊ ^x)	0	96/25	4	0	0	8,55	10,95	2,40
8b ₂ (n ₋ ^β)	73	11/1	4	6	6	8,97	11,29	2,32
9b ₁ (n ₋ ^x)	3	90/78	7	0	0	8,99	11,34	2,35
3a ₂ (π ₂ ^x)	6	91/70	1	1	1	9,10	11,45	2,35
8b ₁ (σ ^x)	1	99/13	0	0	0	9,51	11,81	2,30
16a ₁ (σ ^x + n ₊ ^x)	4	93/22	3	0	0	10,22	(12,5)	
15a ₁ (n ₊ ^β)	75	7/2	8	5	5	10,61	(12,9)	
2a ₂ (π ₂ ^β)	57	7/6	2	17	17	10,80	(13,1)	
7b ₂ (π ₁ ^x)	8	78/31	2	6	6	11,12	(13,4)	
Соединение XVI								
73, b ₂ (π ₅ ^x)	1	97/22	2	0	0	5,19	7,52	2,33
72, a ₂ (π ₄ ^x)	0	100/12	0	0	0	6,03	8,45	2,42
71, (π ₃ ^β - π ₃ ^R)	62	3/2	1	1	33	7,25	9,29	2,04
70, (π ₂ ^R)	1	0/0	0	0	99	7,69	9,81	2,12
69, (π ₃ ^R + π ₃ ^β)	35	8/5	1	0	56	8,04	10,12	2,08
68, b ₂ (π ₃ ^x)	10	85/20	2	1	2	8,39	10,46	2,07
67, a ₁ (σ ^x - n ₊ ^x)	1	95/25	4	0	0	8,51	10,67	2,16
66, (n ₋ ^β)	67	16/6	4	6	7	8,90	10,94	2,04
65, b ₁ (n ₋ ^x)	8	83/71	7	1	1	8,95	10,99	2,04
64, a ₂ (π ₂ ^x)	5	89/69	2	1	3	9,09	11,24	2,15
63, b ₁ (σ ^x)	1	97/12	1	0	1	9,49	11,50	2,01
62, (σ ^R - σ ^β)	14	5/1	1	1	79	10,01	(12,1)	
61, a ₁ (σ ^x + n ₊ ^x)	1	89/21	3	0	7	10,20	(12,3)	
60, (σ ^R + σ ^β)	22	3/1	2	2	71	10,33	(12,4)	
56, b ₂ (π ₁ ^x)	10	78/32	2	9	1	11,14	(13,1)	
Соединение XVII								
89, b ₂ (π ₅ ^x)	1	97/22	2	0	0	5,16	7,45	2,29
88, a ₂ (π ₄ ^x)	0	100/12	0	0	0	6,01	8,34	2,33
87, b ₁ (π ₃ ^β - b ₁ ⁺)	53	1/1	0	23	23	6,99	8,85	1,85
86, a ₂ (a ₂ ⁻)	1	0/0	0	51	48	7,62	9,64	2,02
85, b ₁ (a ₂ ⁺)	1	0/0	0	48	51	7,62	9,65	2,03
84, a ₂ (b ₁ ⁻)	13	3/1	0	42	42	7,79	9,81	2,02
83, b ₁ (b ₁ ⁺ + π ₃ ^β)	39	10/7	2	24	25	8,06	9,91	1,84
82, b ₂ (π ₃ ^x)	11	85/20	2	1	1	8,37	10,10	1,73
81, a ₁ (σ ^x - n ₊ ^x)	1	95/26	4	0	0	8,48	10,33	1,85
80, b ₂ (n ₋ ^β)	70	12/2	4	7	7	8,88	(10,8)	
79, b ₁ (n ₋ ^x)	5	86/76	7	1	1	8,93	(10,8)	
78, a ₂ (π ₂ ^x)	5	89/68	2	2	2	9,09	(11,0)	
77, b ₁ (σ ^x)	1	98/11	1	0	0	9,47	(11,4)	
74, a ₁ (σ ^x + n ₊ ^x)	1	90/22	3	3	3	10,17	(12,1)	
68, b ₂ (π ₁ ^x)	6	84/35	2	4	4	11,13	(13,0)	

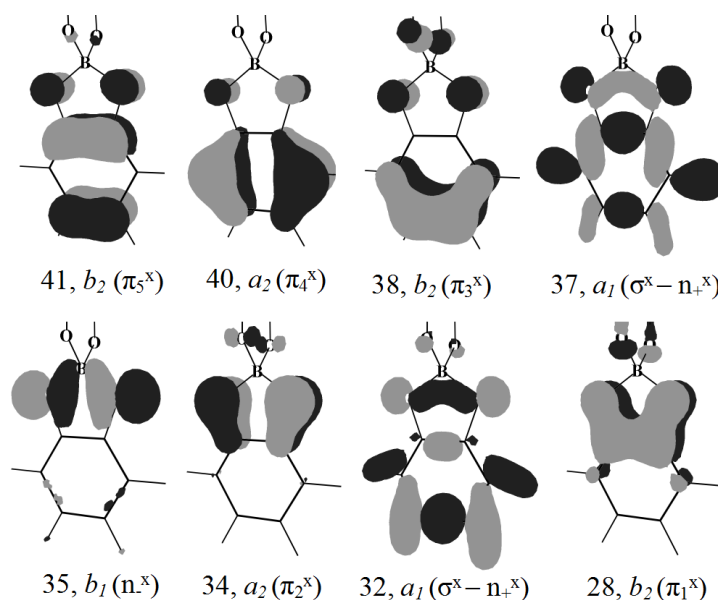


Рис. 4.7. МО комплекса XV, локализованные преимущественно на фрагменте $C_6H_4O_2$

Таблица 4.7

Порядки связей первой координационной сферы, суммарные эффективные заряды комплексообразователя, хелатного лиганда и заместителей в XV-XVII

Соединение	Эффективный заряд (а.е.)				Порядки связей	
	B	2X/2O	AA/2O	R ₂	B–O1	B–O3
XV	+1,13	-0,94/-1,30	-0,29/-1,12	+0,05	0,80	1,08
XVI	+1,13	-0,95/-1,30	-0,31/-1,13	+0,08	0,79	1,07
XVII	+1,13	-0,95/1,30	-0,33/-1,14	+0,07	0,80	1,08

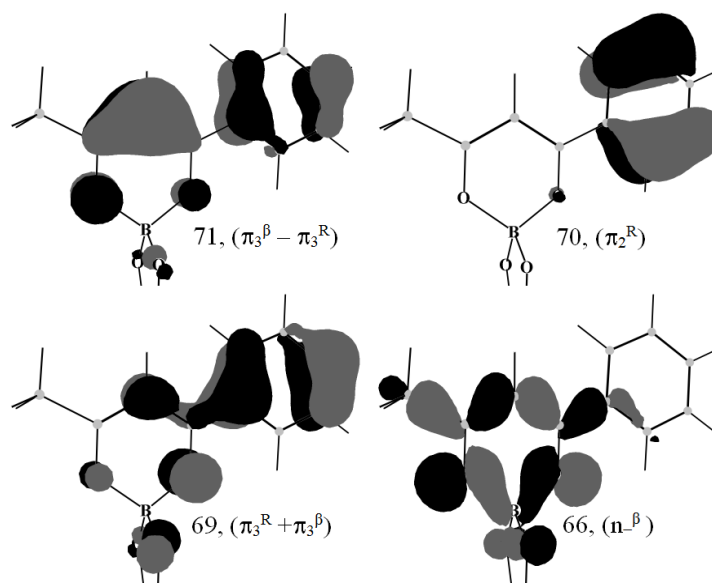


Рис. 4.8. Формы некоторых МО комплекса XVI, локализованных на бензоилацетонатном фрагменте

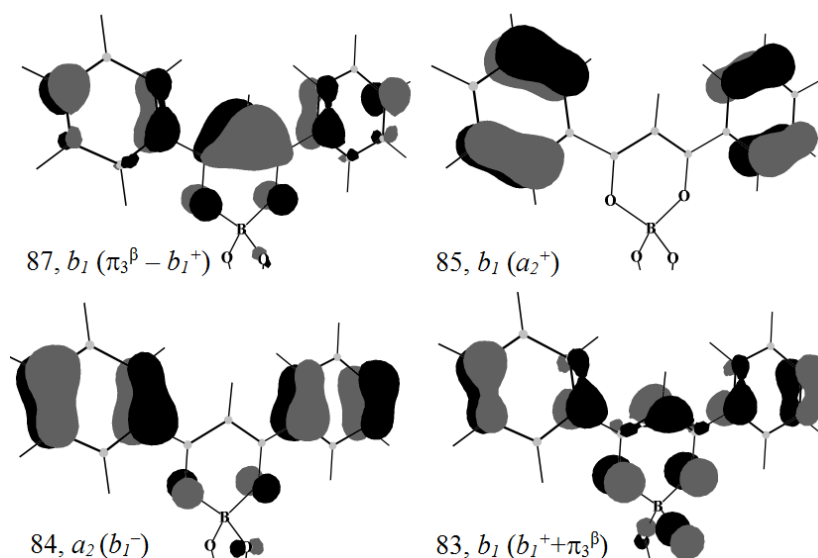


Рис. 4.9. Формы некоторых МО комплекса XVII, локализованных на дибензоилметонатном фрагменте

Помимо УФЭС спектров, для соединений XV и XVII интерпретированы РФЭ спектры. На рис. 4.10 и 4.11 показаны РФЭ спектры C1s уровней и валентной зоны соединений XV и XVII.

Рассчитанные значения энергий КШ для 1s-электронов 11 атомов углерода в XV хорошо согласуются с экспериментальным спектром при сдвиге шкалы энергии на 9,6 эВ (рис. 4.10). Для C1s уровней двух фенильных групп, определяющих положение максимума линии углерода в спектре XVII (рис 4.11), принято значение 285,6 эВ. Рассчитанные значения энергий МО КШ для 1s-электронов 21 атома углерода в XVII хорошо соотносятся с экспериментальными данными при сдвиге шкалы энергии на 9,4 эВ (рис. 4.10).

В РФЭ спектрах валентной зоны комплексов XV и XVII наблюдается по пять максимумов. Для удобства интерпретации на спектры нанесены рассчитанные энергии электронов. Положение линий (по вертикали) определяется преимущественной локализацией на фрагментах исследованных комплексов.

Пики 1, 2 и 3 в спектре соединения XV можно соотнести с 14, 12 и 5 МО. Максимум 4 соответствует шести орбиталям, с преимущественным вкладом АО C2s. Особенность спектра 5 соответствует уровням O2s. Добавление

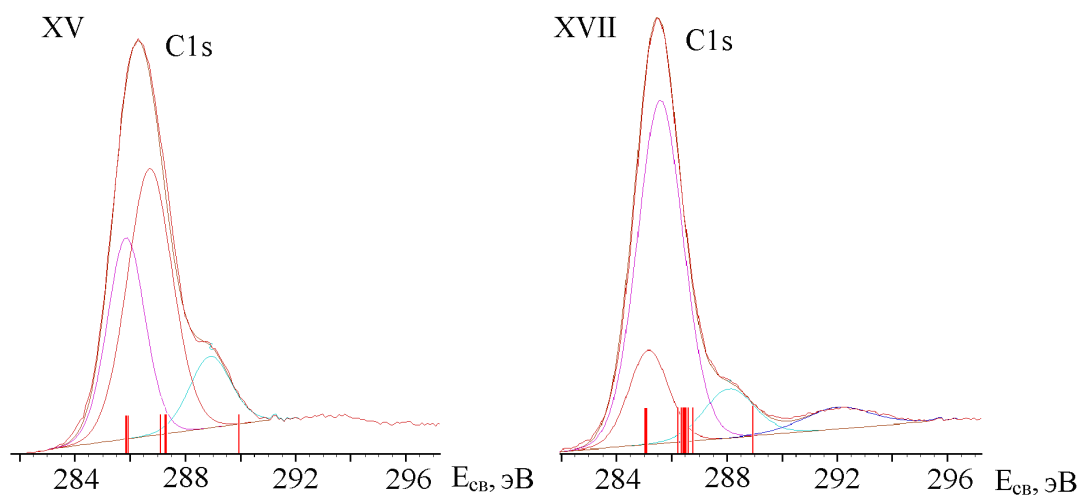


Рис. 4.10. РФЭ спектры C1s уровней соединений XV и XVII
(вертикальные линии соответствуют расчетным значениям энергий электронов)

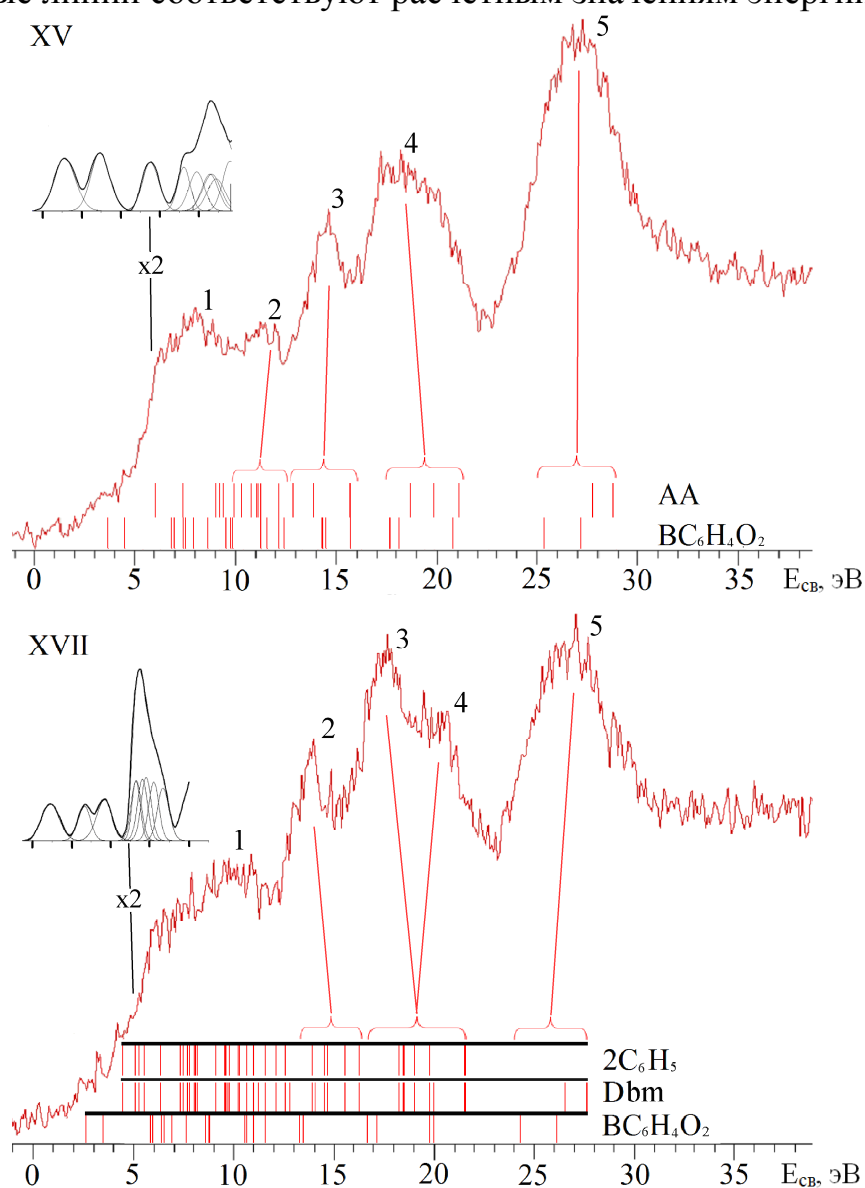


Рис. 4.11. РФЭ спектры валентных уровней соединений XV и XVII
(линиями показаны рассчитанные значения энергий электронов, масштаб УФЭ спектров увеличен в два раза)

бензольных циклов у карбонильных атомов углерода (XVII) значительно увеличивает плотность состояний в зоне $E_{\text{св}}$ до 13 эВ. Максимумы 1 и 2 соответствуют 43 и 5 МО, большая часть из которых локализована на дибензоилметанатном фрагменте. Пики 3 и 4 можно соотнести с 12 МО (общее количество). Пятый максимум соответствует O2s уровням.

В заключение данного раздела необходимо отметить, что взаимно перпендикулярное расположение плоскостей хелатного цикла и $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$, препятствует заметному смешиванию электронных уровней двух хелатных лигандов.

4.4. Основные результаты исследования электронной структуры соединений XIII-XVII

– По сравнению с F_2BAA , для $(\text{CH}_3)_2\text{BAA}$ выявлено значительное смешивание π_3 -МО с орбиталями заместителей и наибольший вклад В–Х связывающих МО.

– Вследствие взаимно перпендикулярного расположения плоскостей хелатного цикла и $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$, расчет не показал заметного смешивания электронных уровней двух хелатных лигандов.

– Обнаружено, что электронная структура верхних занятых МО веществ XVI и XVII во многом схожа с аналогичными характеристиками бензоилацетоната и дибензоилметаната дифторида бора. Однако для XVI-XVII, в отличие от соответствующих β -дикетонатов дифторида бора, выявлено значительное смешивание π_3 -МО хелатного цикла с МО локализованными на атоме бора.

– Выявлена хорошая корреляция расчетных и экспериментальных энергий МО комплексов, содержащих органические фрагменты у атома бора, что позволяет с точностью 0,1 эВ оценить ЭИ_g в неинформативной области УФЭ спектра.

Заключение

1. Показано, что метод ТФП с использованием функционала B3LYP и базиса атомных функций TZVPP - оптимален для расчета электронной структуры и интерпретации УФЭ (в области энергий до 12 эВ) и РФЭ спектров β -дикетонатов бора.
2. В результате оптимизации геометрии обнаружено:
 - а) Минимум энергии F_2BAA соответствует структуре с заслоненным положением трех атомов водорода—двух водородных атомов в метильных группах и атома водорода в γ -положении. Аналогичные результаты получены для остальных комплексов (за исключением F_2BDbm).
 - б) Для β -дикетонатов дифторида бора с ароматическими заместителями, при использовании базиса атомных функций TZVPP, включающего в себя поляризационные функции, обнаружено нарушение копланарности хелатного цикла и циклов заместителей, вызванное улучшенным учётом взаимодействия между γ -атомом водорода хелатного цикла и атомами водорода заместителей.
3. В отличие от β -дикетонатов дифторида бора с одним бензольным циклом у карбонильного атома углерода, для которых взаимодействие ВЗМО двух циклов приводит к близким вкладам π -орбиталей в связывающую и разрыхляющую МО, в соединениях, содержащих в качестве заместителя два бензольных кольца, ВЗМО локализованы преимущественно на заместителе, а МО π_3^B дает основной вклад во вторую или третью МО.
4. Вследствие взаимно перпендикулярного расположения плоскостей хелатного цикла и фрагмента $C_6H_4O_2$ в соединениях XV-XVII не наблюдается заметного смешивания электронных уровней двух хелатных лигандов.
5. Обнаружено, что электронная структура верхних занятых МО бензоилацетоната и дибензоилметаната 1,2-фенилендиокси бора во многом схожа с аналогичными характеристиками соответствующих комплексов дифторида бора.
6. С использованием расширенной теоремы Купманса можно с точностью 0,1 эВ оценить ЭИ_г уровней комплексов, содержащих органические группы у атомов бора, в неинформативной области УФЭ спектра.

Литература

1. Wolfram Koch., Max C. Holthausen A Chemist's Guide to Density Functional-Theory. Wiley SE, 2001. - 306 p.
2. Осьмушко И.С., Вовна В.И. Исследование электронной структуры и процесса фотоионизации комплексов трис- β -дикетонатов Sc, Ti, V, Cr, Co в приближениях ТФП и КВ. // Журн. Структурной химии. - 2004. - Т. 45. - №5. -С.783-791.
3. Krauklis I.V., Chizhov Y.V. Photoelectron spectroscopy of molecular systems and quantum-chemical calculations in terms of the density functional theory: iron π complexes L-Fe (CO)₃. // Optics and Spectroscopy. - 2004. - V. 96. - N. 1. - С. 47-56.
4. Krauklis I.V., Chizhov Y.V. Photoelectron spectroscopy of irontricarbonyl complexes of vinylnaphthalenes: quantum-chemical calculations by the density functional method. // Optics and Spectroscopy. - 2005. - V. 98. - N. 3. - P. 341-348.
5. Чижов Ю. В. Молекулярная фотоэлектронная спектроскопия и расчеты методом теории функционала плотности π -комплексов хрома и железа: Дис. докт. физ.-мат. наук.-Уфа: ИФМК УНЦ РАН, 2009. - 337 с.
6. Кон В. Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности // Журнал успехи физических наук. - 2002. - Т. 172. - № 3. - С. 336-348.
7. Федоренко Е.В., Львов И.Б., Вовна В.И., Шлык Д.Х., Мирочник А. Г. Влияние гидратации на люминесцентные свойства 2,2-дифторо-4-метилнафто [2,1-е] [1,3,2] диоксаборина. Квантово-химическое моделирование и эксперимент. // Известия Академия наук. Серия химическая. - 2010. - № 5. - С. 1017- 1022.
8. Федоренко Е.В., Львов И.Б., Вовна В.И., Шлык Д.Х., Мирочник А. Г. Влияние гидратации на оптические свойства 2,2-дифтор-4-метилнафто-[1,2-е]-1,3,2-диоксаборина. Квантово-химическое моделирование и эксперимент. // Известия Академия наук. Серия химическая. - 2011. - № 5. - С.1513-1520.
9. Буквецкий Б.В., Федоренко Е.В., Мирочник А. Г., Белолищев А. Ю.

Кристаллическая структура и люминесценция 2,2-дифтор-4,6-(4-метилфенил)-1,3,2-диоксаборина. // Журнал Структурная Химия. - 2012. - Т.53. - № 1. - С. 78-86.

10. Сажников В. А., Аристархов В. М., Сафонов А. А., Багатурьянц А. А., Мирочник А. Г., Федоренко Е. В., Алфимов М. В. Спектры флуоресценции и структура мономеров и димеров дибензоилметаната дифторида бора, адсорбированного на силикагеле. // Химия высоких энергий. - 2011. - Т. 45. - № 4. - С. 347-351.

11. Буквецкий Б.В., Федоренко Е.В., Мирочник А.Г., Белолипец А.Ю. Кристаллическая структура 1-нафтилбутандионата-1,3 дифторида бора ($C_{10}H_7COCHCOCH_3BF_2$). π -стекинг-взаимодействие и люминесценция. // Журнал Структурной Химии. - 2010. - Т. 51. - № 3. - С.563-568.

12. Stephen J. Baker., Tsutomu Akama., Yong-Kang Zhang., Vittorio Sauro., Chetan Pandit., Rajeshwar Singh., Maureen Kully., Jehangir Khan., Jacob J. Plattner., Stephen J. Benkovic., Ving Lee and Kirk R. Maples. Identification of a novel boron-containing antibacterial agent (AN0128) with anti-inflammatory activity, for the potential treatment of cutaneous diseases. // Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters. - 2006. - N.16. - P. 5963-5967.

13. Борисенко А.В., Вовна В.И., Горчаков В.В., Коротких О.А. Фотоэлектронные спектры и электронное строение некоторых β -дикетонатов бора. // Ж. структ. химии. - 1987. - Т. 28. - №1. - С. 147-150.

14. Борисенко А.В., Вовна В.И. Электронное строение и фотоэлектронные спектры β -дикетонатов бора. // β -Дикетонаты металлов: Сб. науч. трудов. В 2-х т.-Владивосток: Дальневосточного ун-та. - 1990. - Т. 1. - С. 178-188.

15. Борисенко А.В. Электронное строение и фотоэлектронные спектры шестичленных хелатных комплексов бора со связью В-О и В-N. // Дисс. канд. хим. наук.-Владивосток. - 1990. - 203 с.

16. Щека О.Л., Борисенко А.В., Вовна В.И. Совместное фотоэлектронное и рентгеноспектральное изучение электронной структуры ацетилацетоната и дибензоилметаната дифторидов бора. // Ж. общ. химии. - 1992. - Т. 62. - №3. -

С. 489-494.

17. Борисенко А.В., Коротких О.А., Розенберг Т.В. Электронное строение, ФЭ-и УФ-спектры некоторых кислородосодержащих соединений бора. // Строение вещества и свойства молекул, Изд-во Дальневосточного ун-та. - 1987. - С. 177-219.
18. Вовна В.И. Электронная структура комплексов переходных металлов со фтор-и кислородосодержащими лигандами по фотоэлектронным данным: Дис. ... докт. хим. наук.: ДВГУ г. Владивосток, 1989 г. 305 с.
19. Буквецкий Б.В., Федоренко Е.В., Мирочник А.Г., Белолипецв А.Ю. Кристаллическая структура и люминесценция 2,2-дифтор-4,6-(4-метилфенил)-1,3,2-диоксаборина. // Ж. структ. хим. - 2012. - Т. 53. - №1. - С. 78-86.
20. Tiandong Liu., Alan D. Chien., Jiwei Lu., Guoqing Zhanga and Cassandra L. Fraser. Arene effects on difluoroboron b-diketonate mechanochromic luminescence. // J. Mater. Chem. - 2011. - V. 21. - N. 23. - P. 8401-8408.
21. Федоренко Е.В., Мирочник А.Г., Карасев В.Е., Буквецкий Б.В. Строение и люминесценция изомерных ацетилнафтолятов дифторида бора. // Журн. физ. хим. - 2006. - Т.80. - № 12. - С. 2192-2195.
22. Mirochnik A. G., Bukvetskii B. V., Gukhman E. V., and Karasev V. E. Crystal Structure and Excimer Fluorescence of Some Benzoylacetonatoboron Difluorides: Stacking Factor. // Journal of Fluorescence. - 2003. - V.13. - N. 2. - P. 157-162.
23. Mirochnik A.G., Bukvetskii B.V., Gukhman E.V., Zhikhareva P.A., and Karasev V.E. Crystal Structure and Luminescence of Boron Difluoride Acetylacetonate. // Russian Journal of General Chemistry. - 2002. - V.72. - N. 5. - P. 737-740.
24. Turanova O.A., Kal'dyaeva E.V., Gnezdilov O.I., Nikitin S.I and Turanov A.N. First Mesogenic Derivative of Boron Difluoride β -Enaminoketonate. // Russian Journal of General Chemistry. - 2010. - V.80. - N. 2. - P. 258-262.
25. Fedorenko E.V., Bukvetskii B.V., Mirochnik A.G., Shlyk D.H., Tkacheva M.V., Karpenko A.A. Luminescence and crystal structure of 2,2-difluoro-4-(9-anthracyl)-6-

methyl-1,3,2-dioxaborine. // Journal of Luminescence. - 2010. - V. 130. - N. 5. - P. 756-761.

26. Мирочник А.Г. Фото-, механо-и термостимулированные процессы в комплексных соединениях лантаноидов и р-элементов. Дис. ... докт. хим. наук.- Владивосток: ДВО РАН ИХ, 2007. - 438 с.

27. Carl Ingemar Johansson. Excited state pi electron donor-acceptor interactions: the influence of electronic structure on the physical properties and processes of dibenzoylmetanatoboron difluoride / benzene exciplexes. // A thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of doctor of philosophy.-Simon fraser university, 1994. - 277 p.

28. Dennis G. Hall., Boronic Acids. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2005. - 571 p.

29. Карасев В.Е., Мирочник А.Г., Федоренко Е.В. Фотофизика и фотохимия β -дикетонатов дифторида бора. - Владивосток: Дальнаука, 2006.-163 с.

30. Герасимова В.Г., Разгонов А.И., Вовна В.И. Электронные спектры поглощения фторидо-бета-дикетонатов бора. // Известия вузов. Серия хим. и хим. технол. - 1991. Т.34. - №3. - С. 37-42.

31. Казачек М.В. Оптические спектры поглощения β -дикетонатов 3d-металлов в газовой фазе и растворах и их квантово-химическое моделирование методом ССП-Ха-ДВ : Дис.... канд. хим. наук.-Владивосток: ДВГУ, 2003. - 110 с.

32. Вовна В. И., Казачек М. В., Львов И. Б. Возбужденные состояния и спектры поглощения β -дикетонатных комплексов дифторида бора с ароматическими заместителями. // Журн. Оптика и спектроскопия. - 2012. - Т. 112. - № 4. - С. 545-553.

33. Жихарева П.А.Строение, спектрально - люминесцентные и фотохимические свойства комплексов РЗЭ и Бора: Дис.... канд. физ.-мат. наук.-Владивосток: ДВО РАН Ин-т химии , 2002.-118 с.

34. Нефедов В.И., Вовна В.И. Электронная структура химических соединений.- М.: Наука, 1987. - 347 с.

35. Вилесов Ф.И., Курбатов Б.Л., Теренин А.Н. Распределение электронов по энергиям при фотоионизации ароматических аминов в газовой фазе // ДАН СССР. - 1961. - Т. 138. - № 6. - С. 1329-1332.
36. Нефедов В.И., Вовна В.И. Электронная структура органических и элементоорганических соединений. - М.: Наука, 1989. - 199 с.
37. Вовна В.И. Электронная структура органических соединений по данным фотоэлектронной спектроскопии. - М.: Наука, 1991. - 247 с.
38. Мазалов Л.Н. Рентгеновские спектры. // Ответ. Редактор Борисов С.В.- Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2003. - 329 с.
39. Нефедов В.И., Черепин В.Т. Физические методы исследования поверхности твердых тел. - М.: Наука, 1983.
40. Вовна В.И. Вилесов Ф.И. Успехи фотоники; Вып. 5. Фотоэлектронная спектроскопия свободных молекул: Структура и взаимодействие молекулярных орбиталей // Издательство ЛГУ, - 1975. - Сб. 5. - С. 3-149.
41. Ф. Банкер Симметрия молекул и молекулярная спектроскопия. // пер. с. англ. Изд. «Мир», Москва 1981. С. – 456.
42. Evans S., Hammett A., Orchard G.R. and others. Study of the Metal-Oxygen Bond in Simple Tris-chelate Complexes by He (I) Photoelectron Spectroscopy. // Disc. Faraday Soc. - 1972. - V. 54. - P. 227-250.
43. Hideaki Uneyama and Keiji Morokuma. Molecular Orbital Studies of Electron Donor-Acceptor Complexes. 3. Energy and Charge Decomposition Analyses for Several Strong Complexes: OC-BH₃, H₃N-BH₃, CH₃H₂N-BH₃, (CH₃)₃N-BH₃, and H₃N-BF₃. // Journal of the American Chemical Society. - 1976. - T.98. - N. 23. - P. 7208 - 7220.
44. Борисенко А.В., Вовна В.И., Горчаков В.В., Дорохов В.А. Электронное строение и фотоэлектронные спектры азотных аналогов β-дикетонатов бора. // β-Дикетонаты металлов: Сб. науч. трудов. В 2-х т.-Владивосток: Дальневосточного ун-та. - 1990. - Т. 1. - С. 189-211.

45. Устинов А.Ю., Устинова О.М., Вовна В.И. Электронная спектроскопия и электронная структура трис- β -дикетонатов металлов. Поверхность. - 1997. - №8. с. 47-51.
46. Устинов А.Ю., Короченцев В.В., Львов И.Б. Вовна В.И. Фотоэлектронные спектры γ -замещенных бис-ацетилацетонатов никеля(II) и меди(II) // Координационная химия. - 1997. - № 5. - С. 376-379.
47. Слабженников С.Н., Вовна В.И., Устинов А.Ю. Теоретическое исследование влияния природы металла и геометрии комплексов $M(AA)_3$ ($M=Al, Ga, In$) на расщепление полос в фотоэлектронных спектрах. // Координ. химия. - 1995. - Т.21. - № 6. - С.451-455.
48. Shcheka O.L and Vovna V.I. The effects of vibrational relaxation on oxygen K-emission spectra short-wave structure of chelate complexes. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. - 1994. - V.68. - N. C. - P.223-231.
49. Вовна В.И., Устинов А.Ю., Устинова О.М. Электронная структура трис-ацетилацетонатов алюминия, галлия и индия. // Ж. неорган. химии. - 1995. - Т.40. - № 2. - С.290-293.
50. Ustinov A.Yu., Vovna V.I., Ustinova O.M. Experimental and theoretical investigation of aluminium, gallium and indium tris-acetylacetonates ground, excited and ionized states nature. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. - 1998. V. 88-91. - P.103-108.
51. Вовна В.И., Стрельцов А.И. Фотоэлектронная спектроскопия комплексов переходных металлов. Влияние электронной релаксации на информативность спектров // Журнал структурной химии. - 1998. - № 6. - С. 1113-1120.
52. Вовна В.И., Львов И.Б., Иванов Ю.В. Электронная структура и фотоэлектронные спектры комплексов β -дикетонатов никеля (II) и меди (II). Поверхность. - 1997. - №8. С. 31-39.
53. Львов И.Б. Электронное строение и фотоэлектронная спектроскопия β -дикетонатных комплексов никеля и меди.
Дис.... канд. хим. наук.-Владивосток: ДВГУ, 1998. - 119 с.

54. Lacombe S., Loudet M., Dargelos A., and others. Calculation of the electronic and photoelectronic spectra of nitroso compounds: a reinvestigation by use of configuration interaction methods // *Chemical Physics*. - 2000. - V. 258. - N. 1. - P.1-12.
55. Вовна В.И., Осьмушко И.С. Квантовохимическое моделирование фотоэлектронных спектров и электронной структуры трис- β -дикетонатов 3d-металлов Sc, Ti, V // *Журн. Структурной химии*. 2004. Т. 45, № 4. С. 650-658.
56. E.N. Economou «Green's Functions in Quantum Physics». - Springer. New-York, 1979. - 477 p.
57. Powis I., Rennie E. E., Hergenhahn U., and others. Investigation of the Gas-Phase Amino Acid Alanine by Synchrotron Radiation Photoelectron Spectroscopy // *J. Phys. Chem. A*. - 2003. - V. 107. - N. 1. - P. 25-34.
58. Von Niessen W., Tomasello P. Many-body effects in the ionization spectra of azides // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. - 1989. - V. 48. - N.1. - P. 187-201.
59. Вовна В.И. Короченцев А.А. Комисаров А.А., Львов И.Б. Фотоэлектронные спектры и электронная структура β -дикетонатов никеля. *Химическая физика*. 2013, Т. 32, №.6. С.10-14
60. Brendan J. Liddle., Rosalice M. Silva., Tyler J. Morin., Felipe P. Macedo., Ruchi Shukla., Sergey V. Lindeman and James R. Gardinier. Borazans: Tunable Fluorophores Based on 2-(Pyrazolyl)aniline chelates of diphenylboron // *J. Org. Chem.* - 2007. - V.72. - N.15. - P. 5637-5646.
61. Felipe P. Macedo., Chengeto Gwengo., Sergey V. Lindeman., Mark D. Smith and James R. Gardinier. β -Diketonate, β -Ketoiminate, and β -Dimidiate Complexes of Difluoroboron. Eur. // *J. Inorg. Chem.* - 2008. - V. 20. - P. 3200–3211.
62. Вовна В.И., Казачек М.В., Львов И.Б. Возбужденные состояния и спектры поглощения β -дикетонатных комплексов дифторида бора с ароматическими заместителями. // *Журн. Оптика и спектроскопия*. - 2012. - Т. 112. - № 4. - С. 545-553.
63. Alex A. Granovsky, Firefly version 7.1.G,

www <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.

64. Слейтер Дж. Электронная структура молекул. / Пер. с английского. Под ред. Д.А. Бовчара.-Москва.: Мир, 1965. - 588 с.
65. Дьюар М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии Пер. с английского. Под ред. М.Е. Дяткиной.-Москва.: Мир, 1972. - 537 с.
66. Мак-Вини Р., Сатклиф Б. Квантовая механика молекул. / Пер. с английского. Под ред. В.В. Толмачева. - М.: Мир, 1972. - 384 с.
67. Цюлике Л. Квантовая химия. Т.1. / Пер. с немецкого. Под ред. М.В. Базилевского. - Москва.: Мир, 1976. - 512 с.
68. Фудзинага С. Метод молекулярных орбиталей. - М.: Мир, пер с японского. 1983. - 461 с.
69. Кларк Т. Компьютерная химия. Пер. с английского. Под ред. В.С. Мاستрюкова и Ю.Н. Панченко. - М.: Мир, 1990. - 384 с.
70. Yamaguchi Y., Osamura Y., Goddard J.D., Schaffer H.F. III. A New Dimentions to Quantum Chemistry: Analytic Derivative Methods in Ab Initio Molecular Electronic Structure Theory. Oxford Univ.Press: N-Y, 1994.-471p
71. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. - Ростов-на-Дону.: «Феникс», 1997. - 560 с.
72. Хартри Д. Расчеты атомных структур. Пер. с английского. - Москва.: Иностранной литературы, 1960. - 272 с.
73. Хурсан С. Л. Квантовая механика и квантовая химия. Конспекты лекций. – Уфа.: ЧП Раянов, 2005. - 164 с.
74. Крауклис И.В., Маслов В.Г., Чижов Ю.В. Стационарная и нестационарная теория функционала плотности в применении к задачам прикладной нанофотоники. // Учебно-методическое пособие. - СПбГУ, 2007. - 219 с.
75. Сатанин А.М. Введение в теорию функционала плотности. // Учебно-методическое пособие. - Нижний Новгород, 2009. - 64 с.
76. Kohn W., Hohenberg P. Inhomogeneous electron gas. // Phys. Rev. B. - 1964.- V.136. - P. 864

77. Kohn W., Sham L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. // Phys. Rev. A. - 1965. - V.140. - P.1133
78. Capelle K. « A bird's-eye view of density-functional theory». arXiv:cond-mat/0211443 v2 20 Feb 2003.
79. Casida M.E. «Generalization of the optimized – effective - potential model to include electron correlation: A variational derivation of the Sham-Schluter equation for the exact exchange-correlation potential» // Phys. Rev. A. - 1995. -V.51. - I.3.- P.2005-2013.
80. Casida M.E. «Correlated optimized effective - potential treatment of the derivative discontinuity and of the highest occupied Kohn-Sham eigenvalue: A Janak-type theorem for the optimized effective - potential method» // Phys.Rev.B.-1999. - V.59. - I.7. - P. 4694-4698.
81. Duffy P., Chong D.P., Casida M.E., Salagub D.R. «Assessment of Kohn-Sham density-functional orbitals as approximate Dyson orbitals for the calculation of electron-momentum-spectroscopy scattering cross sections» // Phys. Rev.A. - 1994 V.50. - I.6. - P. 4707-4728.
82. Ziesche P., Kurth S., Perdew J.P. Density Functionals from LDA to GGA. //Comp. Mat. Sci. - 1998. - V.11. - N.2. - P. 122-127
83. Becke A.D. «Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange». // J. Chern. Phys. - 1993. - V. 98. - N.7. - P. 5648-5652.
84. Parr R.G., Yang W. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. // Oxford University Press. - New York, 1989.
85. Вовна В. И. Фотоэлектронные спектры и электронная структура трис-в-дикетонатов металлов // Координац. химия. - 1995. - Т. 21. - № 6. - С. 435-450.
86. Вовна В. И., Тихонов С. А., Львов И. Б. Фотоэлектронные спектры и электронная структура ацетилацетоната, бензоилацетоната дифторида бора и его производных // Журн. физич. химии. - 2011. - Т. 85. - № 11. - С. 2082.
87. Вовна В. И., Тихонов С. А., Львов И. Б. Фотоэлектронные спектры и электронная структура β -дикетонатов дифторида бора с ароматическими заместителями // Журн. физич. химии. - 2013. - Т. 87. - № 4. С. 702.

88. Кудрявцев Л.Д. Краткий курс математического анализа. Т.2. Дифференциальное и интегральное исчисления функций многих переменных. Гармонический анализ. // Учебник.-3-е изд., перераб.-М.: ФИЗМАЛИТ, 2005.- 424 с.
89. Mulliken R.S. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. I // J. Chem. Phys. - 1955. - V. 23. - N. 10. - P. 1833-1840.
90. Mulliken R.S. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. II. Overlap populations, bond orders, and covalent bond energies // J. Chem. Phys. - 1955. - V. 23. - N.10. - P. 1841-1846.
91. Mulliken R.S. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. III. Effects of hybridization on overlap and gross AO populations // J. Chem. Phys. - 1955. - V. 23. - N. 12. - P. 2338-2342.
92. Mulliken R.S. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. IV. Bonding and antibonding in LCAO and valence-bond theories // J. Chem. Phys. - 1955. -V. 23. - N.12. - P. 2343-2346.
93. Цирельсон В.Г. Химическая связь и межмолекулярные взаимодействия. М.: РХТУ-конспект лекций по квант. хим. - 2004. - 81 с.
94. Аминова Р.М. Основы современной квантовой химии. Учебное пособие КГУ. - Казань , 2004. - 106 с.
95. Кобычев В.Б. Квантовая химия на ПК: Компьютерное моделирование молекулярных систем. Учеб.-метод. пособие Иркут. гос. ун-т, 2006. - 87 с.
96. Foster J.P., Weinhold F. Natural hybrid orbitals // J. Am. Chem. Soc. - 1980. - V.102. - N. 24. - P. 7211-7218.
97. Reed A.E. and Weinhold F. Natural bond orbital analysis of near - Hartree - Fock water dimer // J. Chem. Phys. - 1983. - V.78. - N. 6. - P. 4066-4073.
98. Reed A. E., Weinstock R. B and Weinhold F. Natural-population analysis // J. Chem. Phys. - 1985. - V.83. - N. 2. - P. 735-746.
99. Reed A.E and Weinhold F. Natural Localized Molecular Orbitals // J. Chem. Phys. - 1985. - V.83. - N. 4. - P.1736-40.

100. Carpenter J.E and Weinhold F.«Analysis of the geometry of the hydroxymethyl radical by the different hybrids for different spins natural bond orbital procedure » // J. Mol. Struct. (Theochem). - 1988. – V.169. - P. 41-62.
101. Reed A. E., Curtiss L. A., and Weinhold F « Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint » // Chem. Rev. - 1988. - V. 88. - N. 6. - P. 899-926.
102. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. - М.: Мир, 2001.- 519 с.
103. McLean A.D and Chandler G.S. « Contracted Gaussian-basis sets for molecular calculations. 1. 2nd row atoms, Z=11-18». // J. Chem. Phys. - 1980. - V. 72. - N. 10. - 5639-5648.
104. Raghavachari K., Binkley J.S., Seeger R., and Pople J.A. « Self-Consistent Molecular Orbital Methods. 20. Basis set for correlated wave-functions ». // J. Chem. Phys. - 1980. - V. 72. - N.1. - P. 650 - 654.
105. Blaudeau J.P., McGrath M.P., Curtiss L.A and Radom L. «Extension of Gaussian-2 (G2) theory to molecules containing third-row atoms K and Ca ». // J. Chem. Phys. - 1997. - V. 107. - N.13. - P. 5016-5021.
106. Wachters A. J. H. «Gaussian basis set for molecular wavefunctions containing third-row atoms » // J. Chem. Phys. - 1970. - V.52. - N. 3. - P.1033.
107. Hay P. J. « Gaussian basis sets for molecular calculations-representation of 3D orbitals in transition-metal atoms » // J. Chem. Phys. - 1977. - V.66. - N.10. - P. 4377-4384.
108. Raghavachari K and Trucks G. W. «Highly correlated systems: Excitation energies of first row transition metals Sc-Cu ». // J. Chem. Phys. - 1989. - V.91. - N. 2. - P.1062-1065.
109. Binning Jr R. C and Curtiss L. A. «Compact contracted basis-sets for 3rd-row atoms-GA-KR » // J. Comp. Chem. - 1990. - V. 11. - N.10. - P.1206-1216.
110. McGrath M. P and Radom L. «Extension of Gaussian-1 (G1) theory to bromine-containing molecules » // J. Chem. Phys. - 1991. - V.94.-N.1. - P. 511-516.

111. Curtiss L. A., McGrath M. P., Blaudeau J. - P., Davis N. E., Binning Jr R.C., and Radom L. « Extension of Gaussian-2 theory to molecules containing third-row atoms Ga-Kr » . // J. Chem. Phys. - 1995. - V. 103. - N.14. - P.6104 - 6113.
112. Basis Set Exchange. Version 1.2.2: <https://bse.pnl.gov/bse/portal>
113. Schäfer A., Huber C. and Ahlrichs R. Fully optimized contracted Gaussian-basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr. // J. Chem. Phys. - 1994. - V. 100. - N.8. - P. 5829-5835.
114. Eichkorn K., Treutler O., Öhm H., Häser M., Ahlrichs R. Auxiliary basis sets to approximate Coulomb potentials // Chem. Phys. Letters. - 1995. - V. 242. - N. 6. - P. 652.
115. Вовна В.И., Короченцев В.В., Доценко А. А. Электронное строение и фотоэлектронные спектры бис-β-дикетонатов Zn(II) // Коорд.-химия.-2011.-Т. 37. - № 12. - С. 1-8.
116. Тихонов С.А., Вовна В.И., Львов И.Б. Фотоэлектронные спектры и электронная структура некоторых β-дикетонатов бора. // Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь. Тезисы докл. XX Всероссийской конференции. - Новосибирск, 24-27 мая 2010 г. - 132 с.
117. Hush N.S., Livett M.K., Peel J.B., Willett G.P. Variable - temperature ultraviolet photoelectron-spectroscopy of the keto - enol tautomers of pentane-2.4-dione // Austr. J. Chem. - 1987. - V.40. - N. 3. - P. 599-609.
118. CasaXPS Version 2.3.12 – Casa Software Ltd, 1999 – 2006.
119. Alexandru T. Balaban., Cyril Párkányi., Ion Ghiviriga., Jean-Jacques Aaron., Zuzana Zajíčková and Omar R. Martíne. Curcumin–Benzodioxaborole Chelates. // ARKIVOC. - 2008. P-XIII.-P.1-9.
120. Коротких О.А., Горчаков В.В. «Бета-дикетонаты бора: методы синтеза, химические свойства и возможности практического использования» β-Дикетонаты металлов. - Владивосток: Дальневосточного ун-та. - 1990. - Т. 2. - С. 5-22.

121. Flores-Parra A., Contreras R. Boron coordination compounds derived from organic molecules of biological interest. // Coordination Chemistry Reviews. - 2000. - T.196. - N. 1. - P.85-124.