

УДК 544.252.2:544.18:544.164

К. А. Романова, Ю. Г. Галяметдинов

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФОТОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ ЛАНТАНОИД-СОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛОМЕЗОГЕНОВ

Казанский национальный исследовательский технологический университет
ул. Карла Маркса, д. 68, 420015 Казань, Россия. E-mail: ksenuya@mail.ru

Приводятся результаты теоретического исследования структурных и фотофизических свойств мезогенных координационных соединений лантаноидов (Ln) различного строения с использованием квантово-химических методов расчета. Исследована взаимосвязь между геометрическими параметрами соединений и наличием у них жидкокристаллической (ЖК) фазы. Установлены значения анизотриши, при которых комплексы обладают ЖК-свойствами. Произведен расчет возбужденных состояний и выявлено влияние природы лигандного окружения на фотофизические свойства координационных соединений Ln и эффективность их использования в молекулярной оптоэлектронике.

Ключевые слова: комплексы лантаноидов, жидкие кристаллы, квантово-химическое моделирование, возбужденные состояния.

DOI: 10.18083/LCAppl.2016.2.80

К. А. Романова, Yu. G. Galyametdinov

THEORETICAL SIMULATION OF STRUCTURE AND PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF SOME LANTHANIDE-CONTAINING METALLOMESOGENS

Kazan National Research Technological University
68 Karl Marx St., Kazan, 420015, Russia. E-mail: ksenuya@mail.ru

The article presents the results of theoretical studies of structure and photophysical properties of mesogenic lanthanide (Ln) compounds with different structure using quantum-chemical methods. The correlation between the geometric parameters and the liquid crystalline (LC) properties of compounds was studied. The anisometry values of LC phase existence were determined. The excited states were simulated and the influence of the ligand nature on the photophysical properties of Ln coordination compounds and the efficiency of their use in molecular optoelectronics was revealed.

Key words: lanthanide complexes, liquid crystals, quantum-chemical simulation, excited states.

Введение

Квантово-химическое моделирование в современной науке является ценным источником получения информации о строении и свойствах веществ, позволяющим интерпретировать и значительно дополнять экспериментальные данные и целенаправленно моделировать соединения с заранее прогнозируемыми характеристиками. Лантаноидсодержащие металломезогены с точки зрения теоретических исследований и практического применения являются одними из самых перспективных и уникальных объектов. Присутствие иона Ln(III) придает соединениям исключительные излучательные свойства, а наличие ЖК-свойств и магнитной анизотропии позволяет управлять свойствами функциональных материалов на их основе во внешнем магнитном и электрическом полях [1–3].

Интенсивное излучение координационных соединений Ln(III) наряду с большими временами жизни (от микро- до миллисекунд) позволяет их использовать не только в устройствах отображения информации и разнообразных источниках света, но и в химическом анализе, клинических испытаниях, сенсорах, биозондах и т. д. Повышенная эффективность люминесценции комплексов Ln(III) является следствием внутримолекулярного переноса энергии возбуждения на ион с помощью координированных с ним органических лигандов, обладающих высокими коэффициентами поглощения [1, 2, 4].

Впервые теоретическое моделирование лантаноидсодержащих металломезогенов было проведено сотрудниками кафедры физической и коллоидной химии Казанского национального исследовательского технологического университета М. В. Стрелковым и Ф. К. Гайнуллиной. Исследования Ф. К. Гайнуллиной касались изучения взаимосвязи между структурой и физико-химическими (дипольный момент и т. д.) свойствами комплексов Cu(II) с основаниями Шиффа полуэмпирическими методами (PM3, ZINDO и т. д.) и теорией функционала плотности (функционалы *PBE* и *B3LYP*) [5]. Для комплексов Ln(III) ввиду их сложного строения использовался метод молекулярной механики. Работы М. В. Стрелкова посвящены изучению мезогенных комплексов Ln(III) с рядом оснований Льюиса и оценке влияния структуры комплексов на проявление ЖК-свойств [6, 7].

Значительно больше число работ посвящено теоретическим исследованиям структуры и физико-химических свойств координационных соединений Ln(III), не обладающих жидкокристаллическими свойствами. Полуэмпирическая модель *SMLC* [8, 9] успешно используется для расчета равновесных структур комплексов Ln(III) в основном состоянии совместно с полуэмпирическими методами (AM1, PM3 и т. д.), однако ошибки, получаемые в некоторых случаях при моделировании возбужденных состояний комплексов Ln(III), исключают использование данной модели для получения точных результатов. Большинство работ по расчету структуры и свойств лантаноидсодержащих соединений ведутся методом теории функционала плотности и ее различными вариациями [10, 11]. Однако методы, основанные на DFT, в ходе расчетов часто недооценивают относительную стабильность высокоспиновых состояний, создают избыточные делокализованные распределения заряда [12]. TDDFT часто предсказывает заниженные значения энергий возбужденных состояний с переносом заряда [13]. В [14] авторы использовали *ab initio* методику XMCQDPT2/CASSCF, которая позволила получить локализацию возбуждения на каждом из четырех лигандов в комплексах Eu(III) с 1-(2-тиенил)-4,4,4-трифтор-1,3-бутандионом и основаниями Льюиса и рассчитать низшие триплетные возбужденные уровни.

Несмотря на огромное количество методов, которыми располагает в настоящее время квантовая химия, информации о возможностях теоретического исследования строения и свойств мезогенных комплексов Ln(III) для направленного создания люминесцентных материалов крайне мало. Данная работа была направлена на оценку возможностей теоретического предсказания структурных и фотофизических свойств мезогенных координационных соединений Ln(III) и направленного варьирования данных свойств путем модификации лигандного окружения.

Экспериментальная часть

Моделирование равновесной геометрии комплексов в основном состоянии проводилось с использованием прикладной программы *Priroda 06* [15, 16] и обменно-корреляционного функционала *PBE* [17]. Изучение соединений Ln(III) проводилось с учетом релятивистских эффектов, поэтому

для ионов Ln(III) был использован релятивистский базисный набор rL11 , для остальных атомов – rL1 [18], являющиеся аналогами корреляционно-согласованных поляризационных дважды валентно-расщепленных базисных наборов Даннинга *cc-pVDZ* и *cc-pCVDZ* соответственно. Все расчеты проводились в газовой фазе без учета влияния растворителя. Оптимизация геометрии проводилась без учета симметрии молекул комплексов.

Расчет возбужденных состояний комплексов проводился в программном комплексе *Firefly v. 8* [19, 20]. Вследствие того что $4f$ орбитали Ln(III) находятся вблизи ядер и их возбужденные уровни практически не зависят от лигандного окружения, релятивистские эффекты и эффекты влияния $4f$ электронов Ln(III) учитывались с помощью скалярного квазирелятивистского *4f-in-core* псевдопотенциала с соответствующим базисным набором (ECP52MWB для Eu(III) и ECP53MWB для иона Gd(III)) [21, 22]. Для остальных атомов был использован базисный набор 6–31G(d,p).

Экспериментальные значения триплетных возбужденных уровней были определены по литературным спектрам фосфоресценции комплексов гадолиния с соответствующими лигандами, имеющим достаточно четкую полосу фосфоресцентного излучения [23–25]. Ион Gd(III) имеет широкую энергетическую щель порядка 3,982 эВ между основным и первым возбужденным состояниями, поэтому низшее триплетное состояние лиганда в комплексе, которое, как

правило, составляет не более 3,596 эВ, не может участвовать в процессе переноса энергии на излучательный уровень иона и релаксирует путем собственной фосфоресценции [2, 4].

Результаты и обсуждение

Моделирование структуры лантаноидсодержащих металломезогенов

Жидкокристаллические комплексы Ln(III) (рис. 1) являются редким примером термостабильных полиморфических металломезогенов, легко ориентируемых под действием внешних электрических и магнитных полей [1, 3, 5–7]. Введение в структуру ионов Ln(III) не только увеличивает анизотропию магнитной восприимчивости материалов [3, 6], но и улучшает их оптические свойства. Особые жидкокристаллические свойства (смектическая и нематическая мезофазы), проявляемые соединениями в широком интервале температур, в сочетании с уникальными фотофизическими и магнитными свойствами определили их широкое распространение в устройствах оптической электроники, органических светоизлучающих диодах (ОЛЕДах), дисплеях, солнечных батареях, оптических волокнах и во многих других областях науки, техники и медицины.

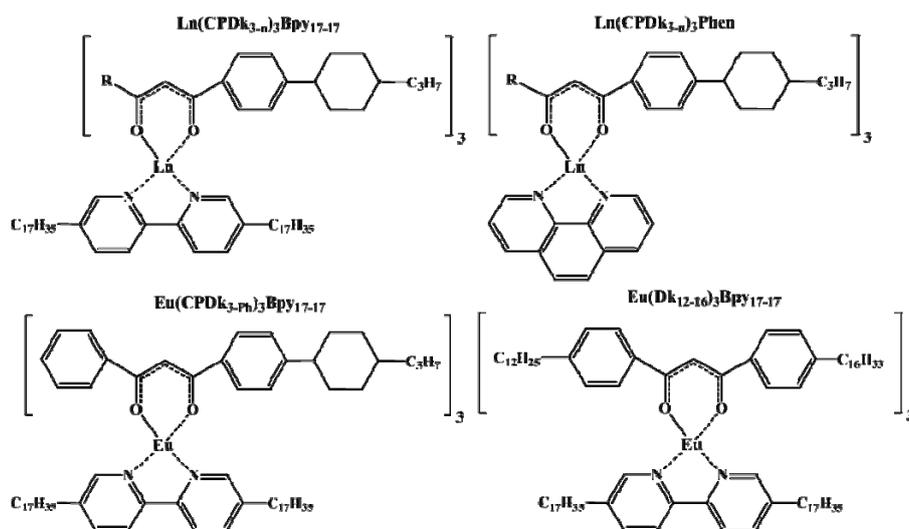


Рис. 1. Структурные формулы мезогенных комплексов Ln(III) с различными замещенными β -дикетонами и основаниями Льюиса, где R – алкильные заместители C_nH_{2n+1} ($n = 1 \div 8$), Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Lu

В состав данных соединений входят различные замещенные β -дикетоны и основания Льюиса: 5,5'-дигептадецил-2,2'-бипиридин (Вру), в том числе с алкильными заместителями (Вру₁₇₋₁₇), и 1,10-фенантролин (Phen). Изменение природы лигандов в подобных комплексах позволяет варьировать их функциональные свойства в широких пределах.

На первом этапе моделирования равновесной геометрии лантаноидсодержащих металломозогенов было определено строение координационного полиэдра. Геометрия полиэдра была заимствована из Кембриджской базы структурных данных, представляющих собой данные РСА для аналогичных соединений без заместителей [26, 27]. Примеры расчетов модельных комплексов Ln(III) с 2,4-пентандионом, 1,3-дифенил-1,3-пропандионом, 2,2'-бипиридином и 1,10-фенантролином представлены в нашей предыдущей работе [7].

Ранее было установлено, что структура координационного полиэдра в основном представляет собой квадратную антипризму и додекаэдр. Однако следует принимать во внимание, что в ходе расчетов не учитывается

влияние на геометрию комплекса соседних молекул, поэтому при оптимизации устраняются искажения геометрии, возникающие при упаковке молекул в кристалл. При этом в ходе оптимизации геометрии комплексов в основном состоянии существенных изменений геометрии по сравнению с экспериментальными данными не наблюдалось.

Начальная геометрия ЖК-комплексов была получена путем замены лигандов в модельных соединениях на лиганды, придающие комплексам жидкокристаллические свойства, с сохранением геометрии координационного узла, рассчитанного на предыдущем этапе. Для моделирования был выбран изомер с энергетически выгодным расположением лигандов, при котором объемные заместители в соседних β -дикетонах расположены «крест-накрест» и пространственно не затрудняют друг друга [7]. Оптимизация ЖК-комплексов сопровождалась небольшим искажением координационного полиэдра за счет появления стерических затруднений, вызванных терминальными заместителями в лигандах. Структуры некоторых комплексов изображены на рис. 2.

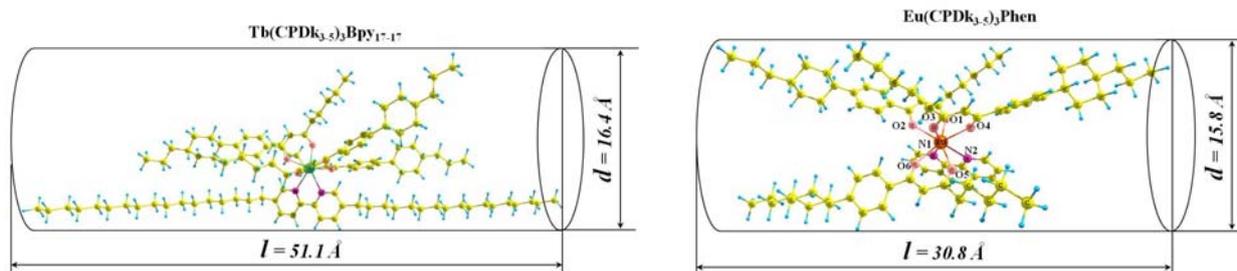


Рис. 2. Структура и геометрические параметры некоторых ЖК-комплексов Ln(III), где l и d – длина и ширина молекулы комплекса соответственно

Результаты моделирования ряда ЖК-комплексов Ln(III) представлены в табл. 1. Как следует из табл. 1, средние длины связей иона с ближайшими атомами в координационном узле Ln-O и Ln-N с ростом атомного номера иона уменьшаются, что согласуется с литературными данными [28].

Введение в структуру комплексов длинных алкильных заместителей увеличивает анизотропию геометрии молекул, являющейся одним из основных критериев, определяющих наличие ЖК-свойств у

веществ. Анизотропия геометрии определяется как отношение длины молекулы к диаметру фигуры вращения вокруг ее длинной оси (l/d) (рис. 2). Анизотропия большинства органических жидких кристаллов находится в интервале от 4 до 8. Как показали квантово-химические расчеты, в случае лантаноидсодержащих металломозогенов с Вру₁₇₋₁₇ ЖК-свойства проявляются при анизотропии от 2,5 до 3,5 (табл. 2), при этом наибольший вклад в анизотропию вносит 5,5'-дигептадецил-2,2'-бипиридин.

Таблица 1. Геометрические параметры некоторых ЖК-комплексов Ln(CPDk_{3,5})₃Phen по результатам квантово-химического расчета

№	Атомы	La(III)	Nd(III)	Sm(III)	Eu(III)	Gd(III)	Tb(III)	Dy(III)	Er(III)	Tm(III)	Lu(III)
Длины связей, Å											
1	Ln-O1	2,450	2,329	2,335	2,372	2,326	2,295	2,274	2,265	2,262	2,212
2	Ln-O2	2,558	2,440	2,436	2,422	2,443	2,393	2,379	2,365	2,367	2,324
3	Ln-O3	2,398	2,374	2,374	2,351	2,262	2,268	2,265	2,263	2,259	2,191
4	Ln-O4	2,566	2,447	2,400	2,406	2,490	2,375	2,351	2,337	2,334	2,304
5	Ln-O5	2,507	2,418	2,376	2,360	2,397	2,358	2,322	2,313	2,312	2,283
6	Ln-O6	2,472	2,385	2,373	2,407	2,362	2,314	2,308	2,302	2,298	2,241
7	Ln-N1	2,751	2,678	2,668	2,660	2,641	2,607	2,584	2,561	2,553	2,513
8	Ln-N2	2,793	2,787	2,728	2,713	2,718	2,638	2,623	2,616	2,614	2,555
Валентные углы, °											
9	O1LnO2	72,007	71,138	70,942	70,905	69,735	68,972	68,948	68,048	67,894	66,950
10	O3LnO4	74,099	73,054	72,790	72,515	72,414	71,252	71,179	69,977	69,823	69,176
11	O5LnO6	72,678	71,890	71,236	71,236	71,484	69,747	69,412	68,198	68,111	68,003
12	N1LnN2	62,690	61,606	61,529	61,190	61,868	60,241	60,171	59,780	59,424	57,972

Таблица 2. Геометрические параметры и значения анизотропии ряда комплексов Eu(III) с различным лигандным окружением

№	Комплекс	<i>l</i> , Å	<i>d</i> , Å	<i>l/d</i>	Наличие ЖК-фазы [3, 6, 7]
1	Eu(CPDk _{3,2}) ₃ Вру ₁₇₋₁₇	51,0	15,5	3,30	Смектик А – Нематик
2	Eu(CPDk _{3,3}) ₃ Вру ₁₇₋₁₇	50,9	16,8	3,03	Нематик
3	Eu(CPDk _{3,4}) ₃ Вру ₁₇₋₁₇	51,0	17,0	3,00	Смектик А – Нематик
4	Eu(CPDk _{3,5}) ₃ Вру ₁₇₋₁₇	50,9	18,1	2,81	Смектик А – Нематик
5	Eu(CPDk _{3,6}) ₃ Вру ₁₇₋₁₇	50,9	18,7	2,72	Смектик А – Нематик
6	Eu(CPDk _{3,7}) ₃ Вру ₁₇₋₁₇	50,9	20,1	2,53	Смектик А – Нематик
7	Eu(CPDk _{3,8}) ₃ Вру ₁₇₋₁₇	51,0	20,6	2,48	Смектик А – Нематик
8	Eu(CPDk _{3-Ph}) ₃ Вру ₁₇₋₁₇	51,0	16,7	3,05	Смектик А – Нематик
9	Eu(Dk ₁₂₋₁₆) ₃ Вру ₁₇₋₁₇	49,5	19,0	2,60	Смектик А
10	Eu(CPDk _{3,1}) ₃ Phen	30,9	13,8	2,24	Нет
11	Eu(CPDk _{3,2}) ₃ Phen	30,9	13,9	2,22	Нет
12	Eu(CPDk _{3,3}) ₃ Phen	30,9	14,0	2,21	Нет
13	Eu(CPDk _{3,4}) ₃ Phen	30,8	15,3	2,01	Нет
14	Eu(CPDk _{3,5}) ₃ Phen	30,8	15,8	1,95	Нет
15	Eu(CPDk _{3,6}) ₃ Phen	30,9	16,4	1,88	Нет
16	Eu(CPDk _{3,7}) ₃ Phen	30,9	17,6	1,76	Смектик С
17	Eu(CPDk _{3,8}) ₃ Phen	30,8	19,4	1,59	Смектик С
18	Eu(CPDk _{3-Ph}) ₃ Phen	30,5	14,6	2,09	Нет
19	Eu(Dk ₁₂₋₁₆) ₃ Phen	48,3	18,9	2,56	Смектик А

Несмотря на то что в большинстве органических ЖК увеличение длины алкильных заместителей приводит к росту анизотропии геометрии, в лантаноидсодержащих металло-мезогенах может наблюдаться как ее увеличение, так и снижение. Связано это с тем, что при увеличении длины заместителя в лигандах одно-

временно происходит приращение как длины, так и ширины молекулы. Например, свойства комплексов с Phen в большей степени зависят от размеров β-дикетонных и ЖК-свойства проявляются при значительно меньших значениях анизотропии, чем у соединений с Вру₁₇₋₁₇, что можно объяснить с точки зрения межмолекулярного взаимодействия.

Рост длины алкильных заместителей в данных комплексах приводит к более разветвленной геометрии и снижению сил межлигандного и межмолекулярного взаимодействий. При увеличении длины заместителя соотношение между межмолекулярным взаимодействием и анизотрией становится оптимальным для организации молекул на надмолекулярном уровне и мезофаза образуется при меньшей анизотрии.

Моделирование фотофизических свойств лантаноидсодержащих металлозогенов

В комплексах Ln(III) центральный ион выступает в роле излучателя, на который энергия возбуждения передается через окружающие его лиганды в комплексе. Поэтому одним из основных критериев подбора комплексов Ln(III) для молекулярной оптоэлектроники является эффективность внутримолекулярного переноса энергии, зависящая от относительного расположения возбужденных уровней в излучающем ионе, в лигандах и в полимерной матрице.

Экранированные от влияния окружения внешними $5s$ и $5p$ орбиталями внутренние $4f$ орбитали Ln(III) определяют на спектрах люминесценции комплексов достаточно узкие $4f-4f$ полосы излучения. Положение этих полос не зависит от природы лигандов и является постоянным для соединений с одним ионом. Энергии возбужденных $4f-4f$ уровней ионов Ln(III) определяются только природой Ln(III) и могут быть заимствованы из экспериментальных данных для свободных ионов, данные по которым более доступны, чем теоретически рассчитанные *ab initio* методами. Поэтому одним из основных способов управления свойствами лантаноидсодержащих соединений остается варьирование лигандного окружения.

Теоретические исследования [10, 11] и экспериментальные наблюдения [4, 26] показали, что возбужденные состояния в комплексах Ln(III) главным образом локализованы на отдельных лигандах и имеют $\pi \rightarrow \pi^*$ характер. Данные возбужденные состояния практически не зависят от природы центрального иона и присутствия других лигандов в комплексе. Так, на спектрах возбуждения и излучения комплексов Ln(III) с одним и тем же лигандом полосы, относящиеся к данному лиганду, незначительно отличаются друг от друга. Кроме того, теоретически [10, 11] было показано, что нижние триплетные возбуждения в

комплексе в основном состоянии локализованы именно на лигандах.

Рассмотрим подробнее процесс внутримолекулярного переноса энергии в соединениях Ln(III). На рисунке 3 изображен процесс переноса энергии в комплексах Ln(III) с триплетного возбужденного уровня лиганда на один из резонансных уровней иона.

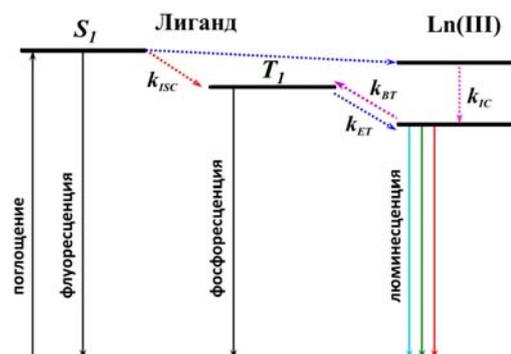


Рис. 3. Схема внутримолекулярного переноса энергии возбуждения в комплексах Ln(III)

Поглотив квант света (рис. 3), молекула комплекса Ln(III) переходит в синглетное возбужденное состояние, которое главным образом локализуется на лиганде. Далее за счет внутренней конверсии происходит быстрая безызлучательная релаксация, приводящая ко дну потенциальной ямы низшего синглетно-возбужденного состояния. В этой геометрической конфигурации молекула может дезактивироваться путем флуоресценции, внутренней конверсии или через интеркомбинационную конверсию (k_{ISC}) в ближайшее триплетное состояние. В триплетном состоянии молекула быстро безызлучательно релаксирует ко дну потенциальной ямы низшего триплетного состояния, и уже из этой геометрической конфигурации происходит перенос энергии на ион Ln(III) (k_{ET}). Возбужденный ион может отдать энергию обратно (k_{BT}), безызлучательно перейти на более низкий возбужденный уровень (k_{IC}) или излучить квант света.

Таким образом, наибольшее значение при прогнозировании излучательных характеристик соединений Ln(III) играют триплетные возбуждения. Положения низших триплетных уровней лигандов определяют значения квантового выхода люминесценции комплексов. Высокий квантовый выход и эффективный перенос наблюдаются в

случаях, когда донорные триплетные уровни лиганда находятся в резонансе с акцепторными возбужденными уровнями ионов. Точное совпадение между возбужденными уровнями иона и лиганда не является желательным, поскольку близкое расположение уровней может вызвать обратный перенос возбуждения и снизить общую эффективность накачки иона.

Подбор лигандов, которые будут обеспечивать наиболее эффективный перенос энергии на отдельный ион, проводят в большинстве случаев экспериментально методом длительного и дорогостоящего скрининга. Возможность целенаправленного моделирования комплексов Ln(III) различной структуры и, как следствие, фотофизических свойств, позволяет заметно облегчить создание высокоэффективных люминесцентных материалов.

Присутствие тяжелого иона металла и большого числа атомов в структуре рассматриваемых ЖК лантаноидсодержащих соединений не позволяет использовать многоконфигурационные методы моделирования возбужденных состояний. Расчеты, проведенные методом TDDFT с использованием функционала PBE, показали, что

нижние триплетные возбуждения в геометрии основного состояния комплексов делокализованы. Увеличение веса хартри-фоковского обмена в расчете (PBE0, BLYP, B3LYP, BHHLYP и HFLYP и т. д.) значительно не уменьшило вклад межлигандного переноса энергии. Таким образом, в рамках TDDFT не удалось локализовать возбуждение на лигандах в комплексе.

В данной работе моделирование уровней возбужденных состояний комплексов проводилось с помощью метода CIS, позволяющего с достаточной точностью проводить расчеты многоатомных молекул. Результаты расчетов синглетных и триплетных возбужденных уровней комплексов представлены в табл. 3. При локализации возбуждения на одном и том же лиганде в различных комплексах (табл. 3) наблюдаются близкие значения триплетного уровня, следовательно, возбуждение в комплексе, локализованное на одном из лигандов, практически не зависит от присутствия других лигандов. На рис. 4 приведены диаграммы с положениями триплетных возбужденных состояний лигандов относительно экспериментальных энергий 5D_j мультиплетов иона Eu(III) [29].

Таблица 3. Энергии триплетных возбужденных состояний ($T_{\text{расч}}$) в комплексах Eu(III), полученные по результатам квантово-химических расчетов, в сравнении с экспериментальными значениями триплетных уровней лигандов ($T_{\text{эксп}}$)

№	Комплекс	Лиганд	$T_{\text{расч}}$, эВ	$T_{\text{эксп}}$, эВ
1	Eu(CPDk ₃₋₅) ₃ Vpy ₁₇₋₁₇	CPDk ₃₋₅	2,561	2,440 [23]
		Vpy ₁₇₋₁₇	2,797	2,870 [25]
2	Eu(CPDk _{3-Ph}) ₃ Vpy ₁₇₋₁₇	CPDk _{3-Ph}	2,454	2,380 [23]
		Vpy ₁₇₋₁₇	2,852	2,870 [25]
3	Eu(Dk ₁₂₋₁₆) ₃ Vpy ₁₇₋₁₇	Dk ₁₂₋₁₆	2,401	2,375 [24]
		Vpy ₁₇₋₁₇	2,863	2,870 [25]
4	Eu(CPDk ₃₋₅) ₃ Phen	CPDk ₃₋₅	2,565	2,440 [23]
		Phen	2,656	2,684 [25]
5	Eu(CPDk _{3-Ph}) ₃ Phen	CPDk _{3-Ph}	2,431	2,380 [23]
		Phen	2,655	2,684 [25]
6	Eu(Dk ₁₂₋₁₆) ₃ Phen	Dk ₁₂₋₁₆	2,390	2,375 [24]
		Phen	2,690	2,684 [25]

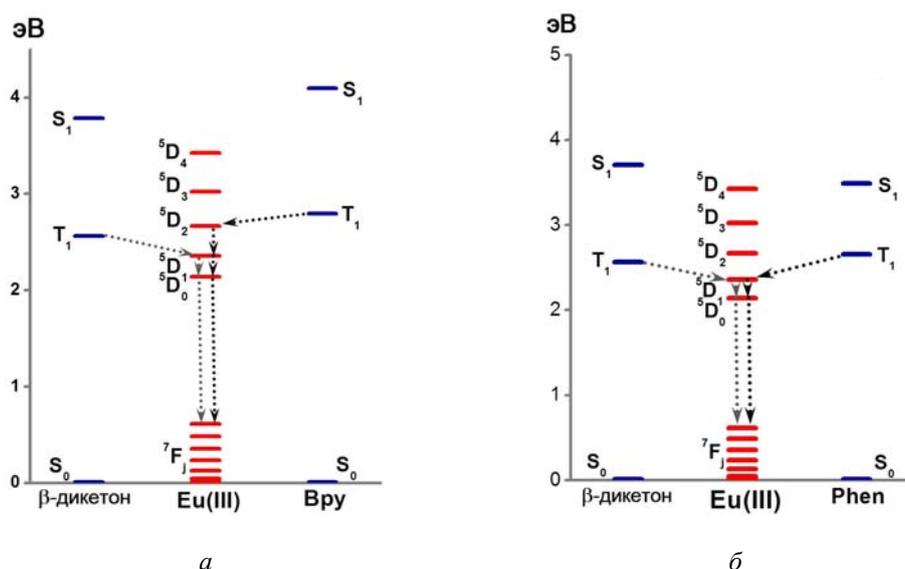


Рис. 4. Рассчитанные положения триплетных и синглетных возбужденных уровней в комплексах: *a* – $\text{Eu}(\text{CPDk}_{3,5})_3\text{Vpy}_{17-17}$ и *б* – $\text{Eu}(\text{CPDk}_{3,5})_3\text{Phen}$ относительно экспериментальных $^5\text{D}_j$ мультиплетов иона $\text{Eu}(\text{III})$

Наибольшей эффективностью люминесценции обладают β -дикетонатные комплексы $\text{Ln}(\text{III})$, в которых в качестве четвертого лиганда был выбран 1,10-фенантролин, в отличие от комплексов с 2,2'-бипиридином. Объясняется это тем, что в случае разнолигандных комплексов $\text{Ln}(\text{III})$ различные лиганды переносят энергию на различные подуровни излучающего мультиплета иона. Далее возбужденный ион может либо излучить свет с подуровня, либо с большей вероятностью произойдет процесс релаксации до низшего подуровня, с которого и произойдет излучение. Ступенчатый перенос менее эффективен, так как каждый шаг включает дополнительные потери энергии.

Согласно проведенным квантово-химическим расчетам (рис. 4), в случае рассмотренных нами комплексов с различными основаниями Льюиса триплетный уровень Vpy_{17-17} (2,797 эВ) располагается между $^5\text{D}_2$ (2,667 эВ) и $^5\text{D}_3$ (3,024 эВ) уровнями иона $\text{Eu}(\text{III})$. Следовательно, при локализации возбуждения на Vpy_{17-17} перенос энергии происходит на $^5\text{D}_2$ уровень, что приводит к дополнительным стадиям переноса энергии либо между лигандами, либо между различными подуровнями $^5\text{D}_j$ мультиплета и, как следствие, к потерям энергии. В случае локализации триплетного возбуждения на Phen (2,656 эВ) перенос в большей степени происходит на $^5\text{D}_1$

(2,359 эВ) уровень. Кроме того, Phen обладает более жесткой структурой, что также способствует меньшим потерям энергии и увеличивает вероятность переноса энергии по направлению лиганд – металл.

Все рассмотренные β -дикетоны (табл. 3) находятся в резонансе с $^5\text{D}_1$ (2,359 эВ) уровнем иона $\text{Eu}(\text{III})$. Лиганд Dk_{12-16} обладает самым низким уровнем триплета, расположенным слишком близко к резонансному уровню иона. В таких случаях повышается вероятность обратного переноса энергии, что значительно снижает эффективность излучения. Экспериментально было установлено, что наибольшие значения квантового выхода наблюдаются у соединений $\text{Eu}(\text{III})$, у которых разница между триплетным уровнем лиганда и резонансным $^5\text{D}_0$ (2,141 эВ) уровнем иона находится в интервале от 0,310 до 0,434 эВ, а для $\text{Tb}(\text{III})$ – от 0,310 до 0,496 эВ с уровнем $^5\text{D}_4$ (2,550 эВ) [29, 30]. Следовательно, из рассмотренных нами комплексов $\text{Eu}(\text{III})$ наиболее эффективно внутримолекулярный перенос энергии с уровней лигандов на резонансные уровни иона происходит в соединениях с $\text{CPDk}_{3,5}$. Триплетные уровни данного β -дикетона лучше удовлетворяют экспериментальному правилу, что нашло подтверждение в эксперименте. Комплекс $\text{Eu}(\text{CPDk}_{3,5})_3\text{Phen}$ обладает наибольшим квантовым выходом из рассмотренных соединений [31].

Выводы

В представленной работе было проведено квантово-химическое исследование структурных и фотофизических свойств лантаноидсодержащих металломезогенных соединений. Полученные результаты о строении и геометрии молекул позволяют предсказывать наличие ЖК-свойств у координационных соединений Ln(III) до проведения их синтеза. Путем проведения квантово-химических расчетов были получены значения возбужденных уровней в ряде комплексов европия(III) с различным лигандным окружением. Рассчитанные положения возбужденных состояний близки к экспериментальным. На основании полученных данных установлено влияние природы лигандов на проявляемую комплексами эффективность люминесценции.

Квантово-химические расчеты были проведены с использованием суперкомпьютера МВС-100К «Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН» и вычислительных ресурсов системы «Ломоносов» суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М. В. Ломоносова [32]. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-00136а).

Список литературы / References

1. Binnemans K. Lanthanidomesogens. In Handbook on the physics and chemistry of rare earths. Eds. J.-C. G. Bünzli, V. K. Pecharsky. Amsterdam: Elsevier B.V., 2013, **43**, Ch. 254, 1–158. DOI: 10.1016/B978-0-444-59536-2.00001-5.
2. Lanthanide luminescence: photophysical, analytical and biological aspects. Springer Series on Fluorescence. Eds. P. Hänninen, H. Härmä. Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011, **7**, 385 p. DOI: 10.1007/978-3-642-21023-5.
3. Galyametdinov Yu.G., Knyazev A.A., Dzhabarov V.I., Cardinaels T., Driesen K., Gorller-Walrand Ch., Binnemans K. Polarized luminescence from aligned samples of nematogenic lanthanide complexes. *Adv. Mater.* 2008, **20** (2), 252–257. DOI: 10.1002/adma.200701714.
4. Crosby G.A., Whan R.E., Alire R.M. Intramolecular energy transfer in rare earth chelates. Role of the triplet state. *J. Chem. Phys.* 1961, **34** (3), 743–748. DOI: 10.1063/1.1731670.
5. Gainullina F.K., Malykhina L.V., Tinchurina L.M., Ivanova G.I., Binnemans K., Galyametdinov Yu.G. Lanthanide liquid crystalline complexes with perfluoroalkylsulfate anion. *Russ. J. Coord. Chem.* 2003, **29** (5), 357–361. DOI: 10.1023/A:1023684003693.
6. Dzhabarov V.I., Knyazev A.A., Strelkov M.V., Molostova E.Yu., Schustov V.A., Haase W., Galyametdinov Yu.G. Tris(β -diketonates) lanthanum nematic adducts. *Liq. Cryst.* 2010, **37** (3), 285–291. DOI: 10.1080/02678290903506040.
7. Стрелков М. В., Князев А. А., Романова К. А., Галяметдинов Ю. Г. Оценка мезогенных свойств аддуктов лантаноидов по данным квантово-химических расчетов // *Жидк. крист. и практич. использ.* 2011. Т. 38, № 4. С. 41–49 [Strelkov M.V., Knyazev A.A., Romanova K.A., Galyametdinov Yu. G. Estimation of mesogenic properties of lanthanum adducts according to quantum-chemical calculations. *Zhidk. krist. ikh prakt. ispol'z. = Liq. Cryst. and their Appl.*, 2011, 4, 41–49 (in Russ.)].
8. De Andrade A.V.M., da Costa N.B., Jr., Simas A.M., de Sá G.F. Sparkle model for the quantum-chemical AM1 calculation of europium complexes. *Chem. Phys. Lett.* 1994, **227** (3), 349–353. DOI: 10.1016/0009-2614(94)00829-9.
9. Rocha G.B., Freire R.O., da Costa N.B., Jr., de Sá G.F., Simas A.M. Sparkle model for AM1 calculation of lanthanide complexes: improved parameters for europium. *Inorg. Chem.* 2004, **43** (7), 2346–2354. DOI: 10.1021/ic034882p.
10. Puntus L.N., Lyssenko K.A., Pekareva I.S., Bünzli J.-C.G. Intermolecular interactions as actors in energy-transfer processes in lanthanide complexes with 2,2'-bipyridine. *J. Phys. Chem. B.* 2009, **113** (27), 9265–9277. DOI: 10.1021/jp902390z.
11. Gutierrez F., Tedeschi C., Maron L., Daudey J.-P., Azema J., Tisnès P., Picard C., Poteau R. Quantum chemistry-based interpretations on the lowest triplet state of luminescent lanthanides complexes. Part 2. Influence of the electrostatic interactions on the triplet state energy of terbium complexes. *J. Mol. Struct.: Theochem.* 2005, **756** (1–3), 151–162. DOI: 10.1016/j.theochem.2005.09.004.
12. Cramer C.J., Truhlar D.G. Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009, **11** (22), 10757–10816. DOI: 10.1039/B907148B.
13. Dreuw A., Head-Gordon M. Single-reference ab initio methods for the calculation of excited states of large molecules. *Chem. Rev.* 2005, **105** (11), 4009–4037. DOI: 10.1021/cr0505627.
14. Freidzon A.Ya., Scherbinin A.V., Bagaturyants A.A., Alfimov M.V. Ab initio study of phosphorescent emitters based on rare-earth complexes with organic ligands for organic electroluminescent devices. *J. Phys. Chem. A.* 2011, **115** (18), 4565–4573. DOI: 10.1021/jp111303a.

15. Laikov D.N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets. *Chem. Phys. Lett.* 1997, **281** (1–3), 151–156. DOI: 10.1016/S0009-2614(97)01206-2.
16. Laikov D.N. PRIRODA. Electronic Structure Code, Version 6. 2006.
17. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 1996, **77** (18), 3865–3868. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
18. Laikov D.N. A new class of atomic basis functions for accurate electronic structure calculations of molecules. *Chem. Phys. Lett.* 2005, **416** (1–3), 116–120. DOI: 10.1016/j.cplett.2005.09.046.
19. Granovsky A.A. Firefly version 8. URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>. Accessed 2 December 2015.
20. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General atomic and molecular electronic structure system. *J. Comput. Chem.* 1993, **14** (11), 1347–1363. DOI: 10.1002/jcc.540141112.
21. Dolg M., Stoll H., Savin A., Preuss H. Energy-adjusted pseudopotentials for the rare earth elements. *Theor. Chim. Acta.* 1989, **75** (3), 173–194. DOI: 10.1007/BF00528565.
22. Dolg M., Stoll H., Preuss H. A combination of quasirelativistic pseudopotential and ligand field calculations for lanthanoid compounds. *Theor. Chim. Acta.* 1993, **85** (6), 441–450. DOI: 10.1007/BF01112983.
23. Lapaev D., Nikiforov V., Safiullin G., Lobkov V., Salikhov K., Knyazev A., Galyametdinov Yu. Laser control and temperature switching of luminescence intensity in photostable transparent film based on terbium(III) β -diketonate complex. *Opt. Mater.* 2014, **37**, 593–597. DOI: 10.1016/j.optmat.2014.07.027.
24. Teotonio E.E.S., Brito H.F., de Sá G.F., Felinto M.C.F.C., Santos R.H.A., Fuquen R.M., Costa I.F., Kennedy A.R., Gilmore D., Faustino W.M. Structure and luminescent investigation of the Ln(III)- β -diketonate complexes containing tertiary amides. *Polyhedron.* 2012, **38** (1), 58–67. DOI: 10.1016/j.poly.2012.02.010.
25. Faustino W.M., Malta O.L., Teotonio E.E.S., Brito H.F., Simas A.M., de Sa G.F. Photoluminescence of europium(III) dithiocarbamate complexes: electronic structure, charge transfer and energy transfer. *J. Phys. Chem. A.* 2006, **110** (7), 2510–2516. DOI: 10.1021/jp056180m.
26. Yu J., He X.-Q., Zhou Z.-Y., Liu L. Crystal structure of tris(dibenzoylmethane)(o-phenanthroline)europium acetone solvate [Eu(DBM)₃Phen]·CH₃OCH₃. *Chin. J. Struct. Chem.* 1989, **8**, 187–191.
27. Guo J.-F., Zhang H.-J., Fu L.-S., Meng Q.-G. Crystal structure and luminescent properties of the complex [Eu(III)(TFPB)₃bpy]. *Chin. J. Struct. Chem.* 2004, **20**, 543–546.
28. Кузьмина Н. П., Миронов А. В., Рогачев А. Ю. Строение и летучесть фенантролин- β -дикетонатных комплексов РЗЭ // *Российский химический журн.* 2004. Т. 48, № 1. С. 15–33 [Kuz'mina N.P., Mironov A.V., Rogachev A.Yu. The structure and volatility phenanthroline- β -diketonate complexes of rare earth elements. *Ross. Khim. Zhurn. = Russ. Chem. J.* 2004, **48** (1), 15–33 (in Russ.)].
29. Kramida A., Ralchenko Yu., Reader J. NIST Atomic Spectra Database, version 5. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. URL: <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>. Accessed 10 December 2015.
30. Latva M., Takalo H., Mukkala V.-M., Matachescu C., Rodriguez-Ubis J.C., Kankare J. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield. *J. Lumin.* 1997, **75** (2), 149–169. DOI: 10.1016/S0022-2313(97)00113-0.
31. Романова К. А., Дацкевич Н. П., Тайдаков И. В., Витухновский А. Г., Галяметдинов Ю. Г. Люминесцентные характеристики некоторых мезогенных комплексов трис(β -дикетонатов) европия(III) с основаниями Льюиса // *Журн. физ. химии.* 2013. Т. 87, № 12. С. 2157–2160. [Romanova K.A., Datskevich N.P., Taydakov I.V., Vitukhnovskiy A.G., Galyametdinov Yu.G. Luminescent characteristics of some mesogenic tris(β -diketonate) europium(III) complexes with Lewis bases. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2013, **87** (12), 2108–2111. DOI: 10.1134/S0036024413120200].
32. Воеводин Вл., Жуматий С., Соболев С., Антонов А., Брызгалов П., Никитенко Д., Стефанов К., Воеводин Вад. Практика суперкомпьютера «Ломоносов» // *Открытые системы.* 2012. № 7. С. 36–39. URL: <http://www.osp.ru/os/2012/07/13017641/>. [Voevodin V.I., Zhumatiy S., Sobolev S., Antonov A., Bryzgalov P., Nikitenko D., Stefanov K., Voevodin Vad. Practice of «Lomonosov» Supercomputer. *Open Systems J.* 2012, 7, 36–39. URL: <http://www.osp.ru/os/2012/07/13017641/>. Accessed 2 December 2015. (in Russ.)].

Поступила в редакцию 15.12.2015 г
Received 15 December, 2015.