

К. А. Романова, А. Я. Фрейдзон, А. А. Багатурьянц,
М. В. Стрелков, Ю. Г. Галяметдинов

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ (III)

Ключевые слова: комплексы лантаноидов, европий, тербий, квантово-химическое моделирование, возбужденные состояния.

Произведен ab initio расчет низших синглетных и триплетных уровней в комплексах европия(III) и тербия(III) с пентан-2,4-дионом и 2,2'-бипиридином. Построены диаграммы энергетических уровней в комплексах и установлены основные каналы внутримолекулярного переноса энергии. Результаты расчетов согласуются с экспериментальными данными.

Key words: lanthanide complexes, europium, terbium, quantum-chemical simulation, excited states.

The singlet and triplet levels of europium and terbium complexes with pentane-2,4-dione and 2,2'-bipyrimidine are calculated using ab initio approach. The energy level diagrams are constructed and the main intramolecular energy transfer channels are determined. The theoretical results are in good agreement with experimental data.

Введение

Интерес к изучению излучательных свойств координационных комплексов лантаноидов (Ln) значительно возрос в настоящее время, а исследование фотофизических процессов, происходящих в комплексах при поглощении ими света, определенно является интересной задачей в связи с возможностью использования данных соединений в ряде научных и высокотехнологичных устройств: органических светодиодах, дисплеях, оптических усилителях, лазерах, люминесцентных панелях [1, 2, 3].

Ион Ln(III) обладает очень слабой поглощательной способностью и эффективные люминесцентные свойства комплекса во многом определяются его лигандами, которые характеризуются высокими молярными коэффициентами поглощения и, соответственно, излучательными характеристиками. Именно лиганды поглощают свет в УФ области, и за счет эффективного внутримолекулярного переноса энергии с триплетного уровня лиганда на резонансный уровень иона Ln(III), каждый из которых характеризуется собственным набором излучательных уровней, происходит сам процесс излучения. Так при поглощении кванта света молекула лиганда переходит сначала в синглетное возбужденное состояние S_1 , далее происходит либо переход в основное состояние S_0 (флуоресценция лиганда), либо безызлучательный переход в нижнее триплетное состояние T_1 . Далее молекула с триплетного уровня переходит либо в основное состояние (фосфоресценция лиганда), либо, если энергия триплетного уровня лиганда находится в резонансе с уровнем иона, возможен перенос энергии на ион. Ион при этом переходит в возбужденное состояние, и далее за счёт безызлучательных и излучательных процессов происходит уже релаксация возбужденного состояния [4]. Таким образом, люминесценция ионов Ln(III) в комплексных соединениях определяется взаимным расположением триплетного уровня лигандов и резонансных уровней иона Ln(III).

Электронные спектры ионов лантаноидов, обусловленные f-f переходами во внутренней 4f-оболочке, являются индивидуальными для каждого из лантаноидов. Именно возможность получения мо-

нохроматического излучения является решающим фактором при использовании соединений Ln(III). И поэтому подбор лигандов, наиболее подходящих для каждого из ионов, является в настоящее время приоритетным направлением в фотохимии Ln.

В настоящее время одним из наиболее эффективных и экономически выгодных инструментов исследователя являются квантово-химические методы расчета, которые позволяют прогнозировать фотохимические характеристики новых комплексов без непосредственного их синтеза. Целью данной работы являлась оценка возможности применения ab initio методов квантовой химии для описания процессов переноса энергии в комплексах лантаноидов(III) и расчета низших синглетных и триплетных уровней.

Среди координационных комплексов Ln(III) наиболее высокие значения интенсивности излучения были получены для разнообразных полидентатных хелатообразующих лигандов, в том числе и β -дикетонов, обладающих высокими молярными коэффициентами поглощения [5, 6, 7]. В качестве объектов нашего исследования были выбраны комплексы европия(III) и тербия(III) с 2,2'-бипиридином и простейшим представителем β -дикетонов-пентан-2,4-дионом.

Методика квантово-химических расчетов

Основные трудности, возникающие при моделировании возбужденных состояний комплексов лантаноидов - это наличие тяжелого иона металла, а также квазивырожденность по энергии лигандно-локализованных возбужденных состояний (ширина энергетической щели между лигандно-локализованными триплетными ~ 0.1 eV). И если влияние иона лантаноида на лиганд можно ограничить вплоть до верхней 4f оболочки, то расчет квазивырожденных возбужденных состояний желателен проводить с помощью многоконфигурационных методов расчета [8, 9, 10]. Результаты, полученные нами при использовании одноконфигурационных методов расчета возбужденных состояний (Sparkle, CIS, DFT, TDDFT и т.д.) дали несколько завышенные либо заниженные результаты, а кроме того в рамках данных методов не удалось получить четкой локализации

возбужденных состояний на лигандах в наших комплексах. Методика расчета XMCQDPT2/CASSCF, выбранная нами для расчетов возбужденных состояний, была впервые предложена в работе [11]. В данной работе для расчета основного и возбужденного состояний комплексов Ln(III), соответствующих равновесных геометрий и энергий возбуждения, локализованных на органических лигандах, сначала используется метод CASSCF, а далее для уточнения полученной энергии метод XMCQDPT2.

Вследствие того, что 4f орбитали лантаноидов находятся вблизи ядер и их возбужденные уровни практически не зависят от лигандного окружения, в наших расчетах для учета релятивистских эффектов и эффектов влияния 4f электронов лантаноидов использовались квазирелятивистские 4f-in-core псевдопотенциалы с соответствующими базисными наборами (ECP52MWB для Eu(III), ECP54MWB для Tb(III)) [12, 13]. Для остальных атомов был использован базисный набор 6-31G(d,p), так как стандартного нерелятивистского приближения вполне достаточно для легких атомов. Все расчеты были выполнены с использованием программного пакета Firefly [14, 15, 16]. Стартовая геометрия комплексов была получена из Кембриджской базы структурных данных для схожих соединений (данные PCA) [17, 18].

Возбуждение в комплексах лантаноидов локализовано на отдельных лигандах, что подтверждается как теоретическими работами [19, 20], так и экспериментальными наблюдениями [21, 22]. Так на практике было показано [21, 22], что в случае комплексов Ln(III) с одним и тем же лигандом на спектрах поглощения и излучения расположение полос, относящихся к данному лиганду, незначительно отличается друг от друга. Это указывает на то, что данные возбужденные состояния практически не зависят от природы центрального иона и других лигандов. Поэтому в ходе наших расчетов мы отдельно рассматривали случаи локализации возбужденного состояния на каждом отдельном лиганде. Кроме того, теоретически было показано, что нижние триплетные возбуждения в комплексе в основном состоянии локализованы именно на лигандах.

В ходе расчетов также был учтен процесс релаксации структуры возбужденного состояния, который в природе соизмерим с периодом колебания молекулы (10^{-10} - 10^{-14} секунды) и лишь на несколько порядков превосходит процесс переноса энергии (10^{-6} - 10^{-10} секунды) [23, 24].

В ходе расчета сначала производится оптимизация геометрий лигандно-локализованных возбужденных состояний в комплексе Eu(III) с помощью метода SS-CASSCF, далее при полученной оптимизированной геометрии методом SA-CASSCF рассчитываются вертикальные энергии триплетных и синглетных возбуждений, которые потом корректируются методом XMCQDPT2. Таким образом, в результате SA-CASSCF расчета получают орбитали, в равной мере описывающие как синглетные, так и триплетные возбужденные состояния, а далее эти орбитали используются для старта XMCQDPT2. XMCQDPT2 расчет проводится отдельно для синглетных и триплетных возбужденных состояний. Оптимизация

геометрии основного состояния проводилась также методом SS-CASSCF.

Активное пространство для CASSCF расчета включало по одной ВЗМО и НВМО от каждого β -дикетонатного лиганда и по одной ВЗМО и НВМО от Вру (CASSCF(8, 8)). В ходе SA-CASSCF расчетов мы рассчитывали по четыре однократно возбужденных синглетных и триплетных состояний, а также основное состояние S_0 . При использовании метода XMCQDPT2 мы рассчитывали 34 низших синглетных состояний (включая S_0) и 34 низших триплетных состояний.

Обсуждение результатов

Оптимизация геометрии комплекса методом SS-CASSCF в триплетном возбужденном состоянии приводила к локализации триплетных возбуждений на отдельном лиганде, что сопровождалось изменениями структуры соответствующего лиганда, несущего возбуждение. На рис. 1 представлены геометрии комплекса Eu(Асас)₃Вру в случае локализации возбуждения на отдельных лигандах. В случае локализации возбуждения на одном из β -дикетонатных лигандов изменению подвергались длины связей, причем во всех трех случаях локализации возбуждения на различных β -дикетонах, лиганды подвергались схожей деформации. В случае локализации возбуждения на 2,2'-бипиридине менялись не только длины связей, но также происходила и деформация пиридиновых колец.

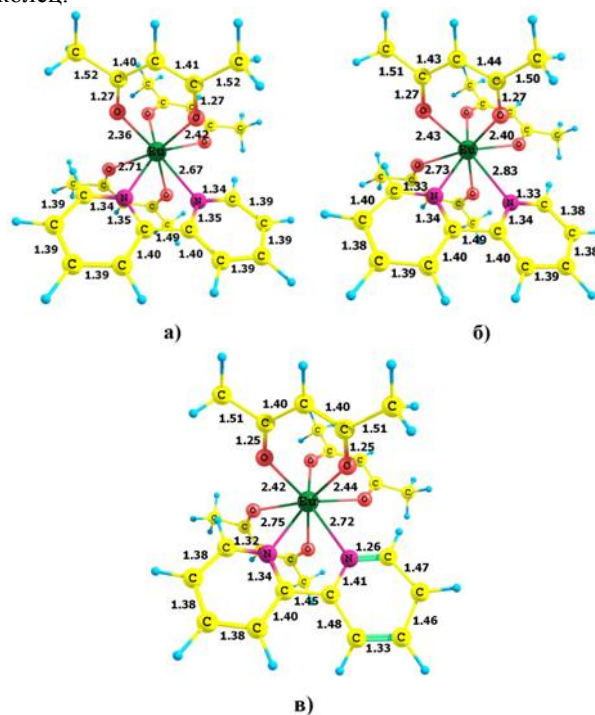


Рис. 1 - Оптимизированные геометрии основного состояния (а), триплетных возбужденных состояний в случае локализации триплет на β -дикетоне Eu(Асас)₂Асас*Вру (б) и в случае локализации на 2,2'-бипиридине Eu(Асас)₃Вру* (в)

Полученные в ходе расчетов данные представлены в таблице 1. Экспериментальные значения триплетных уровней β -дикетонов $T_{\text{эксп}}$ были получены из литературных данных по спектрам флуорес-

ценции комплексов гадолиния(III) с соответствующими лигандами. Как видно из табл. 1, полученные значения достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными. В основном состоянии первый триплет локализован на 2,2'-бипиридине, в то время как три следующих на Асас.

Таблица 1 - Энергии триплетных уровней (eV) в комплексах Eu(III) и Tb(III) в геометрии основного состояния S_0 либо триплетного возбужденного состояния T_1 , полученные по результатам теоретических расчетов $T_{\text{теор}}$, а также экспериментальные значения триплетных уровней лигандов, найденные в литературе $T_{\text{эксп}}$

Комплекс	Мультиплетность	$T_{\text{теор}}$, eV	$T_{\text{эксп}}$, eV	Локализация возбуждения
Eu(Асас) ₃ Вру (S_0)	3	3,223		Вру
	3	3,497		Асас
	3	3,891		Асас
	3	4,296		Асас
Eu(Асас) ₂ Асас*Вру (T_1)	3	3,103	3,174	Асас
	1	3,353	[25],	Асас
	3	3,544	3,138	Вру
	3	3,799	[26]	Асас
Eu(Асас) ₃ Вру* (T_1)	3	4,128		Асас
	3	2,611	2,870	Вру
	1	2,965	[27]	Вру
	3	3,695		Асас
Tb(Асас) ₃ Вру (S_0)	3	3,788		Асас
	3	4,040		Асас
	3	3,311		Вру
	3	3,470		Асас
Tb(Асас) ₂ Асас*Вру (T_1)	3	3,994		Асас
	3	4122		Асас
	3	3,092	3,174	Асас
	1	3,314	[25],	Асас
Tb(Асас) ₃ Вру* (T_1)	3	3,494	3,138	Вру
	3	3,879	[26]	Асас
	3	4,041		Асас
	3	2,656	2,870	Вру
	1	2,899	[27]	Вру
	3	3,485		Асас
	3	3,761		Асас
	3	3,907		Асас

Исходя из рассчитанных значений синглетных и триплетных уровней, были построены диаграммы энергетических уровней в триплетных геометриях комплексов Eu(Асас)₂Асас*Вру, Eu(Асас)₃Вру*, которые представлены на рисунке 2. В случае локализации возбуждения на пентан-2,4-дионе (3,103 eV) в комплексе Eu(III) ближайшим резонансным уровнем является уровень 5D_3 (3,024 eV) [28, 29] и столь малая разница между уровнями приводит к увеличению вклада обратного переноса энергии, кроме того, перенос энергии на уровень 5D_3 иона Eu(III) ведет к дополнительным стадиям переноса энергии либо между лигандами, либо между различными подуровнями 5D_j мультиплета и, как следствие, к потерям энергии. В случае локализации возбуждения на Вру (2,611 eV) перенос энергии с триплетного уровня лиганда осуществляется на 5D_1 (2,359 eV) уровень Eu(III), далее за счёт безызлучательных ($^5D_1 \rightarrow ^5D_0$) и излучательных процессов происходит уже релаксация возбужденного состояния. В случае комплекса Tb(Асас)₃Вру перенос энергии возбуждения и в случае локализации триплета на Асас, и в случае триплета на Вру происходит на 5D_4 (2,550 eV)

уровень иона Tb(III), затем происходит излучательная релаксация возбужденного состояния.

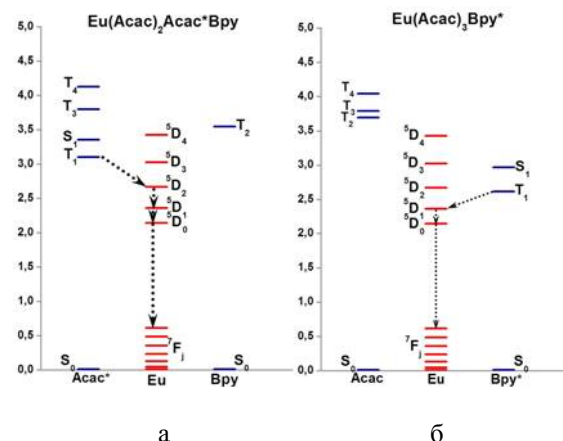


Рис. 2 - Диаграммы энергетических уровней в триплетных геометриях комплексов Eu(Асас)₂Асас*Вру и Eu(Асас)₃Вру* (а)

Выводы

С использованием ab initio методики ХМCQDPT2/CASSCF был произведен квантово-химический расчет низших синглетных и триплетных уровней в комплексах европия(III) и тербия(III) с пентан-2,4-дионом и 2,2'-бипиридином, включавший также стадию оптимизации геометрии возбужденного состояния. Смоделированные низшие триплетные возбужденные состояния оказались лигандно-локализованными. Полученные теоретические результаты близки к экспериментальным данным. Из анализа полученных данных были построены диаграммы энергетических уровней в комплексах и установлены основные каналы внутримолекулярного переноса энергии.

Квантово-химические расчёты были выполнены с использованием суперкомпьютера МВС-100К «Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН» и суперкомпьютеров «СКИФ Урал» и «СКИФ-Аврора ЮУрГУ» Суперкомпьютерного центра ЮУрГУ. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 11-03-00597-а и государственного контракта Министерства образования и науки РФ № 16.513.11.3076.

Литература

1. V.I. Dzhbarov, A.A. Knyazev, M.V. Strelkov, E.Yu. Molostova, V.A. Schustov, W. Haase, Yu.G. Galyametdinov, *Liquid Crystals*, **37**, 3, 285-291 (2010).
2. К.А. Романова, М.В. Стрелков, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестник Казанского технологического университета*, **2**, 10-12 (2012).
3. А.С. Крупин, Е.Ю. Молостова, А.А. Князев, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестник Казанского технологического университета*, **13**, 28-30 (2012).
4. G.A. Crosby, R.E. Whan, R.M. Alire, *The Journal of Chemical Physics*, **3**, 743-748 (1961).
5. O.L. Malta, H.F. Brito, J.F.S. Menezes, F.R. Goncalves e Silva, C. de Mello Donega, S. Alves Jr., *Chemical Physics Letters*, **282**, 3-4, 233-238 (1998).

6. J.A. Fernandes, R.A.S. Ferreira, M. Pillinger, L.D. Carlos, J. Jepsen, A. Hazell, P. Ribeiro-Claro, I.S. Gonçalves, *Journal of Luminescence*, **113**, 1-2, 50-63 (2005).
7. P. Coppo, M. Duati, V.N. Kozhevniko, J.W. Hofstraat, L. De Cola, *Angewandte Chemie International Edition*, **44**, 12, 1806-1810 (2005).
8. K.B. Bravaya, A.V. Bochenkova, A.A. Granovsky, A.P. Savitsky, A.V. Nemukhin, *The Journal of Physical Chemistry A*, **112**, 37, 8804-8810 (2008).
9. K.B. Bravaya, A.V. Bochenkova, A.A. Granovsky, A.V. Nemukhin, *Journal of the American Chemical Society*, **129**, 43, 13035-13042 (2007).
10. D.N. Krasikov, A.V. Scherbinin, A.N. Vasil'ev, I.A. Kamenskikh, V.V. Mikhailin, *Journal of Luminescence*, **128**, 11, 1748-1752 (2008).
11. A.Ya. Freidzon, A.V. Scherbinin, A.A. Bagaturyants, M.V. Alfimov, *The Journal of Physical Chemistry A*, **115**, 18, 4565-4573 (2011).
12. M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, H. Preuss, *Theoretica Chimica Acta*, **75**, 3, 173-194 (1989).
13. M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theoretica Chimica Acta*, **85**, 6, 441-450 (1993).
14. A.A. Granovsky, Firefly version 7.1.G, (<http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>).
15. M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery, *Journal of Computational Chemistry*, **14**, 11, 1347-1363 (1993).
16. A.A. Granovsky, *The journal of chemical physics*, **134**, 21, 214113 (2011).
17. W.H. Watson, R.J. Williams, N.R. Stemple, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **34**, 2, 501-508 (1972).
18. A.Yu. Rogachev, A.V. Mironov, S.I. Troyanov, N.P. Kuzmina, A.V. Nemukhin, *Journal of Molecular Structure*, **789**, 1-3, 187-194 (2006).
19. F. Gutierrez, C. Tedeschi, L. Maron, J.-P. Daudey, R. Poteau, J. Azema, P. Tisnes, C. Picard, *Dalton Transactions*, 2004, **9**, 1334-1347 (2004).
20. F. Gutierrez, C. Tedeschi, L. Maron, J.-P. Daudey, J. Azema, P. Tisnes, C. Picard, R. Poteau, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, **756**, 1-3, 151-162 (2005).
21. G.A. Crosby, R.E. Whan, J.J. Freeman, *The Journal of Physical Chemistry*, **66**, 12, 2493-2499 (1962).
22. S. Tobita, M. Arakawa, I. Tanaka, *The Journal of Physical Chemistry*, **89**, 26, 5649-5654 (1985).
23. A.M. de Andrade, R.L. Longo, A.M. Simas, G.F. de Sa, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **92**, 11, 1835-1839 (1996).
24. V.L. Ermolaev, E.B. Sveshnikova, E.N. Bodunov, *Physics-Uspekhi*, **39**, 3, 261-282 (1996).
25. J.-A. Yu, R.B. Lessard, L.E. Bowman, D.G. Nocera, *Chemical Physics Letters*, **187**, 3, 263-268 (1991).
26. Y. Zheng, J. Lin, Y. Liang, Q. Lin, Y. Yu, Q. Meng, Y. Zhou, S. Wang, H. Wang, H. Zhang, *Journal of Materials Chemistry*, **11**, 10, 2615-2619 (2001).
27. W.M. Faustino, O.L. Malta, E.E.S. Teotonio, H.F. Brito, A.M. Simas, G.F.J. de Sa, *The Journal of Physical Chemistry A*, **110**, 7, 2510-2516 (2006).
28. W.T. Carnall, R. Fields, K. Rajnak, *The Journal of Chemical Physics*, **49**, 10, 4424-4442 (1968).
29. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, (<http://physics.nist.gov/asd3>) [2012, September 28].

© **К. А. Романова** - асп. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ, ksenuya@mail.ru; **А. Я. Фрейдзон** - канд. хим. наук, научный сотрудник, Учреждение Российской академии наук Центр фотохимии РАН; **А. А. Багатурьянц** - д-р хим. наук, проф., зав. лаб., Учреждение Российской академии наук Центр фотохимии РАН; **М. В. Стрелков** - канд. хим. наук, асс. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ; **Ю. Г. Галяметдинов** - д-р хим. наук, проф., зав. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ.