

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 высокотехнологических 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 S1, далее происходит либо переход в основное состояние S0 (флуоресценция лиганда), либо безызлучательный переход в нижнее триплетное состояние T1. 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 монохроматического 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 -дикетон-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 триплетами ~ 0.1 eV). И если влияние иона лантаноида на лиганд можно ограничить вплоть до верхней 4f оболочки, то расчет квазивырожденных возбужденных состояний желательнее 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 S0. При использовании метода XMCQDPT2 мы рассчитывали 34 низших синглетных состояний (включая S0) 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, носящего возбуждение. На рис. 1 представлены геометрии комплекса Eu(Asac)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 триплетного возбуждения на β-дикетоне Eu(Asac)2Asac*Вру (б) и в случае локализации на 2,2'-бипиридине Eu(Asac)3Вру* (в) Полученные в ходе расчетов данные представлены в таблице 1. Экспериментальные значения триплетных уровней β-дикетонов Tэксп были получены из литературных данных по спектрам фосфоресценции 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 S0 либо триплетного возбужденного состояния T1, полученные по результатам теоретических расчетов Tтеор, а также экспериментальные значения триплетных уровней лигандов, найденные в литературе Tэксп. Комплекс Мульти-плетность Tтеор, eV Tэксп, eV Локализация возбуждения Eu(Асас)3Вру (S0) 3 3 3 3 3,223 3,497 3,891 4,296 Вру Асас Асас Асас Eu(Асас)2Асас*Вру (T1) 3 1 3 3 3 3,103 3,353 3,544 3,799 4,128 3,174 [25], 3,138 [26] Асас Асас Вру Асас Асас Eu(Асас)3Вру* (T1) 3 1 3 3 3 2,611 2,965 3,695 3,788 4,040 2,870 [27] Вру Вру Асас Асас Асас Tb(Асас)3Вру (S0) 3 3 3 3 3,311 3,470 3,994 4122 Вру Асас Асас Асас Tb(Асас)2Асас*Вру (T1) 3 1 3 3 3 3,092 3,314 3,494 3,879 4,041 3,174 [25], 3,138 [26] Асас Асас Вру Асас Асас Tb(Асас)3Вру* (T1) 3 1 3 3 3 2,656 2,899 3,485 3,761 3,907 2,870 [27] Вру Вру Асас Асас 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 5D3 (3,024 eV) [28, 29] и столь малая разница между уровнями приводит к увеличению вклада обратного переноса энергии, кроме того, перенос энергии на уровень 5D3 иона Eu(III) ведет к дополнительным стадиям переноса энергии либо между лигандами, либо между различными подуровнями 5Dj мультиплетта и, как следствие, к потерям энергии. В случае локализации возбуждения на Вру (2,611 eV) перенос энергии с триплетного уровня лиганда осуществляется на 5D1 (2,359 eV) уровень Eu(III), далее за счёт безызлучательных (5D1→5D0) и излучательных процессов происходит уже релаксация возбужденного состояния. В случае комплекса Tb(Асас)3Вру перенос энергии возбуждения и в случае локализации триплетта на Асас, и в случае триплетта на Вру происходит на 5D4 (2,550 eV) уровень иона Tb(III), затем происходит излучательная релаксация возбужденного состояния. а б Рис. 2 - Диаграммы энергетических уровней в триплетных геометриях комплексах Eu(Асас)2Асас*Вру и Eu(Асас)3Вру* (а) Выводы С использованием ab initio методики ХМСQDPT2/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.