

К. А. Романова, Ю. Г. Галяметдинов

СРАВНЕНИЕ ЭНЕРГИЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЕВРОПИЯ(III) С ОРГАНИЧЕСКОЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРНЫМИ МАТРИЦАМИ ПО ДАННЫМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Ключевые слова: квантово-химическое моделирование, люминесцентные комплексы европия(III), энергия связей, квантовый выход.

Разработка эффективных гибридных люминесцентных материалов на основе комплексов европия(III) и различного вида матриц сталкивается с рядом проблем, в числе которых агрегация молекул комплексов, вызывающая тушение люминесценции, и низкая эффективность межмолекулярного переноса энергии возбуждения. Решение данных проблем требует рационального подхода к выбору компонентов материалов. Образование ковалентных связей комплексов и их лигандов с матрицей представляет собой перспективный вариант создания стабильных и однородных систем, однако экспериментальный поиск оптимальных пар «лиганд – матрица» требует значительных ресурсов. В данной работе для целенаправленного дизайна таких материалов применены методы квантово-химического моделирования. Проведен сравнительный анализ способов и энергий образования ковалентных связей между лигандами β -дикетонатных комплексов европия(III) с функционализированным 1,10-фенантролином и модельными фрагментами органической и неорганической полимерных матриц. Расчеты были выполнены в рамках полупирического подхода SMLC/PM7, параметризованного для моделирования и оптимизации геометрии лантаноидсодержащих координационных соединений. Для анализа люминесцентной эффективности комплексов европия(III) были выполнены расчеты триплетных возбужденных уровней и теоретических значений квантовых выходов излучения. Согласно рассчитанным данным, энергия ковалентных связей и их стабильность существенно зависят от химической природы и стерических факторов фрагментов матриц. Наиболее перспективным вариантом, по результатам моделирования, является применение полимерной матрицы. Ключевым фактором для эффективной сенсibilизации люминесценции европия(III) является условие, при котором триплетный уровень сенсibilизирующего лиганда, связанного ковалентной связью с матрицей, расположен выше резонансного акцепторного уровня иона европия(III), что было подтверждено расчетами для изученных систем.

К. А. Romanova, Yu. G. Galyametdinov

COMPARISON OF THE INTERACTION ENERGIES OF LUMINESCENT EUROPIUM(III) COMPLEXES WITH ORGANIC AND INORGANIC POLYMER MATRICES BASED ON QUANTUM-CHEMICAL SIMULATION DATA

Keywords: quantum-chemical simulation, luminescent europium(III) complexes, bond energy, quantum yield.

The development of effective hybrid luminescent materials based on europium(III) complexes and various matrices faces a number of challenges, including aggregation of complex's molecules, which causes luminescence quenching, and low efficiency of intermolecular excitation energy transfer. Addressing these challenges requires a rational approach to selecting material components. The formation of covalent bonds between complexes and their ligands with the matrix represents a promising option for creating stable and homogeneous systems; however, the experimental search for optimal «ligand – matrix» pairs is resource-intensive. In this study, quantum-chemical methods were applied to the targeted design of such materials. A comparative analysis of the directions and energies of covalent bonds' formation between the ligands of europium(III) β -diketonate complexes with functionalized 1,10-phenanthroline and model fragments of organic and inorganic polymer matrices was performed. Calculations were carried out using the semiempirical SMLC/PM7 approach, parameterized for simulation and optimizing the geometry of lanthanide-containing coordination compounds. To analyze the luminescence efficiency of europium(III) complexes, calculations of triplet excited levels and theoretical values of emission quantum yields were performed. According to the calculated data, the energy of covalent bonds and their stability depend significantly on the chemical nature and steric factors of matrix fragments. The most promising option, according to the simulation results, is the use of a polymer matrix. A key factor for effective sensitization of europium(III) luminescence is the condition under which the triplet level of the sensitizing ligand, covalently bound to the matrix, is located above the resonance acceptor level of the europium(III) ion, which was confirmed by calculations for the studied systems.

Введение

Уникальные фотофизические свойства лантаноидов (Ln), обусловленные электронными переходами в частично заполненных 4f-оболочках, делают их соединения незаменимыми компонентами современных оптических материалов и устройств [1, 2]. Комплексы Ln(III), в особенности европия(III) (Eu(III)), способны излучать практически монохроматический свет с высокой квантовой

эффективностью, что определяет их ценность для светодиодов, сенсоров и биоанализа.

Ключевым условием интенсивной люминесценции комплексов Ln(III) является эффективный перенос энергии с возбужденных уровней органических лигандов на ион Ln(III). Однако практическое внедрение этих перспективных эмиттеров в гибридные материалы, например, в сочетании с полимерными матрицами для

электролюминесцентных устройств, сталкивается с рядом проблем. Фазовое расслоение, агрегация молекул комплексов и связанное с этим тушение люминесценции существенно снижают фотоэффективность материалов.

Перспективным путем преодоления этих ограничений является ковалентное закрепление молекул комплексов Ln(III) в матрице, обеспечивающей равномерное распределение молекул и их стабильность. Однако экспериментальный поиск оптимальных пар комплексов с подходящими лигандами и реакционноспособных матриц методом проб и ошибок является ресурсоемким.

В этом отношении методы квантово-химического моделирования выступают мощным инструментом для рационального дизайна материалов, позволяя прогнозировать структуру, стабильность и фотофизические свойства до синтеза как отдельных молекул комплексов Ln(III) [3-6], так и гибридных систем на их основе, с различного рода полимерами и люминофорами [7, 8]. Несмотря на обширные данные о свойствах комплексов Ln(III), подходы к моделированию процессов их взаимодействия с различными матрицами изучены недостаточно. Таким образом, целью настоящей работы стало сравнительное квантово-химическое исследование механизмов люминесценции комплексов Eu(III) и процессов образования ковалентных связей их молекул с модельными фрагментами полимерной и силикатной матриц для прогнозирования наиболее эффективных и стабильных гибридных систем.

В качестве объектов исследования выступали комплексы Eu(III) (рис. 1), в состав лигандного окружения которых входили β -дикетон ТТА (теноилтрифторацетон) и Phen (1,10-фенантролин) с различными функциональными группами, способными к образованию ковалентных связей с матрицами различной природы [9, 10].

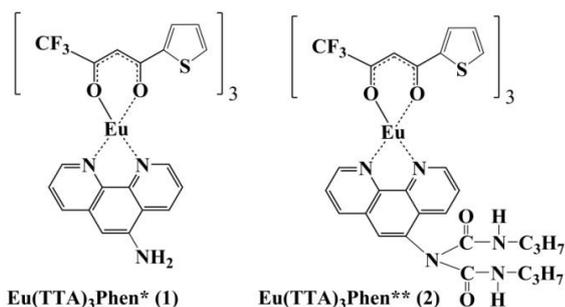


Рис. 1 – Структурные формулы изученных комплексов Eu(III)

Fig. 1 – Chemical structures of the studied Eu(III) complexes

Комплексы Eu(III) с ТТА и Phen отличаются более высокой интенсивностью люминесценции по сравнению с другими соединениями Ln(III). Квантовый выход комплекса $\text{Eu}(\text{TТА})_3\text{Phen}$ может составлять до 69% в твердом состоянии или в растворе в зависимости от растворителя, матрицы и метода измерения [11, 12]. Значения показателя

могут варьироваться. Меньшая эффективность излучения наблюдается, как правило, в протонных растворителях за счет тушения молекулами воды, более высокая – в жестких матрицах. При распределении молекул комплекса в пленках или нановолокнах полиметилметакрилата величина квантового выхода возрастает за счет снижения вклада тушения люминесценции [11].

Исходя из литературных данных, были также подобраны две матрицы: органическая полимерная на основе хлорметилированного полистирола [9] и неорганическая силикатная (SiO_2) [10], используемые в разработке функциональных материалов с соединениями Ln(III) для оптоэлектронных устройств.

Методика моделирования

Процесс оптимизации геометрии молекулярных структур проводился с применением полуэмпирической модели SMLC и метода PM7, реализованных в пакете программного обеспечения MOPAC2016 [13]. Полуэмпирический подход SMLC, параметризованный специально для расчета координационных соединений редкоземельных элементов Ln(III), характеризуется высокой точностью вычислений наряду с существенно сниженными требованиями к компьютерным ресурсам и уменьшением временных затрат по сравнению с расчетами *ab initio* методами [14-16].

Расчеты энергетических уровней возбужденных состояний выполнялись методом ZINDO/S в пакете ORCA [17].

Параметры люминесцентных свойств рассчитывались с использованием специализированного подхода [18], реализованного в программе LUMPAC [19]. Экспериментальные значения энергий триплетных возбужденных уровней соответствующих лигандов (2,520 эВ для ТТА [20] и 2,684 эВ для Phen [21]) определялись по результатам исследования фосфоресцентных спектров комплексов гадолиния(III) с лигандами из литературных данных.

Обсуждение результатов

В ходе работы было проведено последовательное квантово-химическое моделирование равновесной геометрии и люминесцентных характеристик комплексов Eu(III), а также изучено взаимодействие молекул комплексов с матрицами полимерного и силикатного типов, перспективных для применения в качестве компонентов электролюминесцентных устройств.

На начальном этапе была выполнена процедура моделирования молекулярной геометрии комплексов Eu(III), на которой особое внимание уделялось выбору оптимальной исходной геометрии молекул, позволяющей минимизировать число необходимых шагов релаксации для достижения равновесной конфигурации и сократить продолжительность вычислительных процедур.

Исходная структура модельного комплексного соединения $\text{Eu}(\text{TТА})_3\text{Phen}$, использованная для

построения исследуемого соединения, последующего моделирования и оптимизации, была извлечена из Кембриджской базы данных результатов рентгеноструктурных исследований [22]. Все расчеты производились без учета симметрии в условиях газовой фазы.

Оптимизация геометрических параметров молекул проводилась полуэмпирическим методом PM7 с привлечением полуэмпирической модели SMLC, адаптированной для описания ионов Ln(III). В рамках модели SMLC ион Ln(III) замещается точечным зарядом внутри сферы отталкивающего потенциала, имитирующего окружение.

Полученные оптимизированные геометрии комплексов представлены на рис. 2 и характеризуются сопоставимыми геометрическими характеристиками, длинами связей и углов в координационной сфере Eu(III), близких к параметрам модельных аналогов и комплексов Eu(III) аналогичной структуры.

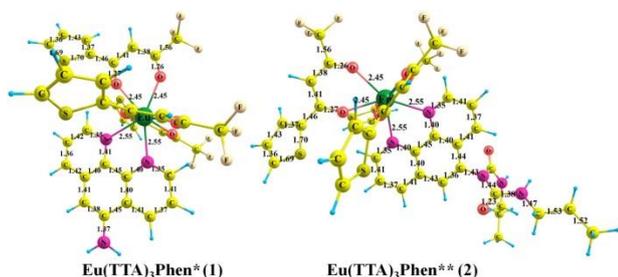


Рис. 2 – Оптимизированные геометрии комплексов Eu(III)

Fig. 2 – Optimized geometries of the Eu(III) complexes

Присутствие тяжелых ионов Eu(III) и сложность механизмов фотовозбуждения делают затруднительными точное описание фотофизических свойств комплексов Eu(III). Применение высокоточных *ab initio* методов для многоатомных молекулярных систем связано с высокими вычислительными ресурсами и длительностью расчетов. В данном исследовании энергии триплетных возбужденных состояний (T_1) были вычислены с использованием менее вычислительно затратного полуэмпирического метода ZINDO/S без учета эффекта среды. Полученные расчетные значения T_1 составили 2,542 и 2,653 эВ для комплекса 1; 2,518 и 2,561 эВ для комплекса 2, что согласуется с экспериментально определенными значениями триплетных энергий лигандов: 2,520 эВ для TTA [20] и 2,684 эВ [21] для Phen без функциональных групп.

При введении в Phen функциональных групп, значение энергетических возбужденных состояний лиганда изменяется вслед за величиной квантового выхода. Например, при добавлении группы NO_2 в Phen квантовый выход полученного комплекса $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{PhenNO}_2$ составил 36% при комнатной температуре [12].

Анализ положения триплетных возбужденных уровней лигандов показывает, что они располагаются выше по шкале энергий относительно

резонансных уровней иона Eu(III) 5D_1 (2,359 эВ) и 5D_2 (2,667 эВ). Это позволяет предполагать эффективную передачу энергии от T_1 состояний лигандов к подуровням иона по механизму $T_1 \rightarrow ^5D_1$ [23, 24]. Большая скорость прямого переноса энергии по этому каналу ($4,39 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$) была отмечена в расчетах для комплекса 1 при меньшем вкладе и скорости обратного переноса ($2,53 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$). Также для этого соединения было вычислено большее значение теоретического квантового выхода люминесценции – 42,9% по сравнению с 42,0% у комплекса 2. Скорости прямого и обратного переноса энергии у комплекса 2 составили $4,05 \cdot 10^8$ и $1,79 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$, соответственно.

На рис. 3 представлены полученные на следующем этапе оптимизированные геометрии систем «комплекс - матрица». Длины связей углерода с азотом и кремнием в полученных структурах (рис. 3) составили типичные значения – 1,487 и 1,873 Å.

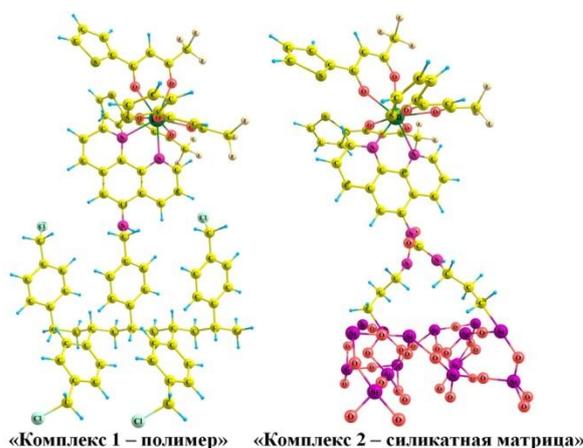


Рис. 3 – Оптимизированные геометрии систем «комплекс - матрица»

Fig. 3 – Optimized geometries of the “complex – matrix” systems

Энергии связей, образующихся между функциональными группами лиганда Phen молекул комплексов Eu(III) и поверхностными атомами матриц, оценивались через сумму полных энергий свободной поверхности матрицы и молекулы комплекса за вычетом энергии системы «комплекс – матрица». Вычисленные таким образом величины составили: для системы «комплекс 1 – полимерная матрица» – 2,284 эВ, для системы «комплекс 2 – силикатная матрица» – 2,943 эВ или 1,471 эВ в расчете на одну связь углерода с кремнием. Различия в энергиях ковалентных связей может быть вызвано разницей в электроотрицательностях и размерах атомов, приводящей к меньшему перекрытию орбиталей. В результате большая энергия связи в системе с комплексом 1 обусловлена большей полярируемостью связи углерода с азотом.

Полученные результаты свидетельствуют о формировании более прочных взаимодействий в комплексе с полимерной матрицей по сравнению с силикатной. Помимо этого, полимерная матрица обладает преимуществом в плане стерических факторов, способствующих эффективной

ориентации молекул комплексов на ее поверхности, что облегчает создание композиционного материала. Таким образом, в оптическом материале, содержащем указанные компоненты, следует ожидать повышенную эффективность межмолекулярного переноса энергии возбуждения и увеличенную интенсивность излучения вследствие повышенной прочности связи комплексов с матрицей.

Выводы

Методами квантово-химического моделирования (SMLC, PM7, ZINDO/S) проведено сравнительное исследование взаимодействия люминесцентных β -дикетонатных комплексов Eu(III) с модельными фрагментами полимерной и силикатной матриц. Установлено, что прочность и стабильность образующихся гибридных систем зависят от химической природы и стерических параметров матрицы. Наибольший потенциал для формирования стабильных связей продемонстрировала полимерная матрица. Ключевым условием для эффективной сенсibilизации люминесценции иона Eu(III) является расположение триплетного энергетического уровня лиганда выше резонансного акцепторного уровня Eu(III). Результаты моделирования подтвердили выполнение этого условия в рассмотренных соединениях. Полученные расчетные данные, в том числе теоретический квантовый выход люминесценции и скорости внутримолекулярного переноса энергии возбуждения, позволяют прогнозировать люминесцентную эффективность изученных комплексов. Таким образом, результаты работы демонстрируют подход к подбору матриц для создания люминесцентных материалов на основе комплексов Eu(III) и демонстрируют эффективность квантово-химического моделирования как инструмента для подбора перспективных компонентов материалов, позволяющего избежать лишних экспериментальных исследований.

Работа выполнена за счет гранта, предоставленного Академией наук Республики Татарстан образовательным организациям высшего образования, научным и иным организациям на поддержку планов развития кадрового потенциала в части стимулирования их научных и научно-педагогических работников к защите докторских диссертаций и выполнению научно-исследовательских работ (соглашение №10/2025-ПД-КНИТУ от 22.12.2025).

Литература

1. J. Sahoo, S. Jaiswar, H.S. Jena, P. S. Subramanian, *ChemistrySelect*, **5**, 42, 12878-12884 (2020).
2. K. Nehra, A. Dalal, A. Hooda, S. Bhagwan, R.K. Saini, B. Mari, S. Kumar, D. Singh, *Journal of Molecular Structure*, **1249**, 131531 (2022).
3. К.А. Романова, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестник Технологического университета*, **18**, 16, 41-43 (2015).
4. К.А. Романова, Ю.Г. Галяметдинов, *Жидкие кристаллы и практическое использование*, **16**, 2, 80-89 (2016).
5. К.А. Романова, А.Я. Фрейдзон, А.А. Багатурьянц, М.В. Стрелков, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестник Технологического университета*, **15**, 18, 19-22 (2012).

6. К.А. Романова, А.Я. Фрейдзон, А.А. Багатурьянц, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестник Технологического университета*, **16**, 14, 43-47 (2013).
7. К.А. Романова, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестник Технологического университета*, **20**, 19, 15-17 (2017).
8. К.А. Романова, А.В. Кремлева, Ю.Г. Галяметдинов, *Жидкие кристаллы и практическое использование*, **19**, 2, 15-24 (2019).
9. P. Lenaerts, K. Driesen, R. Van Deun, K. Binnemans, *Chemistry of Materials*, **17**, 2148-2154 (2005).
10. K. Binnemans, P. Lenaerts, K. Driesen, C. Görlner-Walrand, *Journal of Materials Chemistry*, **14**, 191-195 (2004).
11. F.R.G. Silva, J.F.S. Menezes, G.B. Rocha, S. Alves, H.F. Brito, R.L. Longo, O.L. Malta, *Journal of Alloys and Compounds*, **303-304**, 364-370 (2000).
12. C. Xu, *Journal of Rare Earths*, **28**, 6, 854-857 (2010).
13. J.J.P. Stewart, МОРАС2016 (2016).
14. К.А. Романова, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестник Технологического университета*, **19**, 19, 37-40 (2016).
15. M.A.M. Filho, J.D.L. Dutra, G.B. Rocha, R.O. Freire, A.M. Simas, *RSC Advances*, **3**, 37, 16747-16755 (2013).
16. M.R. Nailton, A. Daniel, M. Rodrigues, B. Nivan, F. Gimenez, O. Ricardo, *Journal of Molecular Structure*, **1184**, 310-315 (2019).
17. F. Neese, F. Wennmohs, U. Becker, C. Riplinger, *Journal Chemistry Physics*, **152**, 224108 (2020).
18. R. Gonçalves e Silva, R. Longo, O.L. Malta, C. Piguet, J.-C.G. Bünzli, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2**, 5400-5403 (2000).
19. J. Dutra, T.D. Bispo, R. Freire, *Journal of Computational Chemistry*, **35**, 10, 772-775 (2014).
20. E.E.S. Teotonio, H.F. Brito, G.F. de Sá, M.C.F.C. Felinto, R.H.A. Santos, R.M. Fuquen, I.F. Costa, A.R. Kennedy, D. Gilmore, W.M. Faustino, *Polyhedron*, **38**, 58-67 (2012).
21. 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**, 2510-2516 (2006).
22. M.-L. Hu, Z.-Y. Huang, Y.-Q. Cheng, S. Wang, J.-J. Lin, Y. Hu, D.-J. Xu, Y.-Z. Xu, *Chinese Journal of Chemistry*, **17**, 637-643 (1999).
23. К.А. Романова, N.P. Datskevich, I.V. Taidakov, A.G. Vitukhnovskii, Yu.G. Galyametdinov, *Russian journal of physical chemistry A*, **87**, 12, 2108-2111 (2013).
24. M. Latva, H. Takalo, V.-M. Mikkala, C. Matachescu, J.C. Rodriguez-Ubis, J. Kankare, *Journal of Luminescence*, **75**, 2, 149-169 (1997).

References

1. J. Sahoo, S. Jaiswar, H.S. Jena, P. S. Subramanian, *ChemistrySelect*, **5**, 42, 12878-12884 (2020).
2. K. Nehra, A. Dalal, A. Hooda, S. Bhagwan, R.K. Saini, B. Mari, S. Kumar, D. Singh, *Journal of Molecular Structure*, **1249**, 131531 (2022).
3. K. A. Romanova, Yu. G. Galyametdinov, Herald of Technological University, **18**, 16, 41-43 (2015).
4. K. A. Romanova, Yu. G. Galyametdinov, *Liquid Crystals and Practical Use*, **16**, 2, 80-89 (2016).
5. K. A. Romanova, A. Ya. Freidzon, A. A. Bagaturyants, M. V. Strelkov, Yu. G. Galyametdinov, Herald of Technological University, **15**, 18, 19-22 (2012).
6. K. A. Romanova, A. Ya. Freidzon, A. A. Bagaturyants, Yu. G. Galyametdinov, Herald of Technological University, **16**, 14, 43-47 (2013).
7. K. A. Romanova, Yu. G. Galyametdinov, Herald of Technological University, **20**, 19, 15-17 (2017).
8. K. A. Romanova, A. V. Kremleva, Yu. G. Galyametdinov, *Liquid Crystals and Practical Use*, **19**, 2, 15-24 (2019).
9. P. Lenaerts, K. Driesen, R. Van Deun, K. Binnemans, *Chemistry of Materials*, **17**, 2148-2154 (2005).

10. K. Binnemans, P. Lenaerts, K. Driesen, C. Görrler-Walrand, *Journal of Materials Chemistry*, **14**, 191-195 (2004).
11. F.R.G. Silva, J.F.S. Menezes, G.B. Rocha, S. Alves, H.F. Brito, R.L. Longo, O.L. Malta, *Journal of Alloys and Compounds*, **303–304**, 364-370 (2000).
12. C. Xu, *Journal of Rare Earths*, **28**, 6, 854-857 (2010).
13. J.J.P. Stewart, MOPAC2016 (2016).
14. K.A. Romanova, Yu.G. Galyametdinov, Herald of Technological University, 19, 19, 37-40 (2016).
15. M.A.M. Filho, J.D.L. Dutra, G.B. Rocha, R.O. Freire, A.M. Simas, *RSC Advances*, **3**, 37, 16747-16755 (2013).
16. M.R. Nailton, A. Daniel, M. Rodrigues, B. Nivan, F. Gimenez, O. Ricardo, *Journal of Molecular Structure*, **1184**, 310-15 (2019).
17. F. Neese, F. Wennmohs, U. Becker, C. Riplinger, *Journal Chemistry Physics*, **152**, 224108 (2020).
18. R. Gonçalves e Silva, R. Longo, O.L. Malta, C. Piguet, J.-C.G. Bünzli, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2**, 5400-5403 (2000).
19. J. Dutra, T.D. Bispo, R. Freire, *Journal of Computational Chemistry*, **35**, 10, 772-775 (2014).
20. E.E.S. Teotonio, H.F. Brito, G.F. de Sá, M.C.F.C. Felinto, R.H.A. Santos, R.M. Fuquen, I.F. Costa, A.R. Kennedy, D. Gilmore, W.M. Faustino, *Polyhedron*, **38**, 58-67 (2012).
21. 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**, 2510-2516 (2006).
22. M.-L. Hu, Z.-Y. Huang, Y.-Q. Cheng, S. Wang, J.-J. Lin, Y. Hu, D.-J. Xu, Y.-Z. Xu, *Chinese Journal of Chemistry*, **17**, 637-643 (1999).
23. K.A. Romanova, N.P. Datskevich, I.V. Taidakov, A.G. Vitukhnovskii, Yu.G. Galyametdinov, *Russian journal of physical chemistry A*, **87**, 12, 2108-2111 (2013).
- M. Latva, H. Takalo, V.-M. Mikkala, C. Matachescu, J.C. Rodriguez-Ubis, J. Kankare, *Journal of Luminescence*, **75**, 2, 149-169 (1997).

© **К. А. Романова** – канд. хим. наук, доцент кафедры Физической и коллоидной химии (ФКХ), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, ksenuya@mail.ru; **Ю. Г. Галяметдинов** – д-р хим. наук, профессор кафедры ФКХ, КНИТУ.

© **К. А. Romanova** – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor, Department of Physical and Colloid Chemistry (PCC), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, ksenuya@mail.ru; **Yu. G. Galyametdinov** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Full Professor, the PCC department, KNRTU.

Дата поступления рукописи в редакцию – 14.01.26

Дата принятия рукописи в печать – 09.02.26