

Введение Интенсивное излучение комплексов лантаноидов(III) наряду с их большими временами жизни люминесцентного свечения (от микро до миллисекунд) позволяют использовать данные соединения как в молекулярной оптической электронике, так и в химическом анализе, медицине, а также при создании лазеров, сенсоров, устройств отображения информации и т.д. [1-4]. Спектры излучения комплексов Ln<sup>3+</sup> отличаются узкими полосами, которые соответствуют f-f переходами в 4f оболочке иона. Внутренние 4f орбитали Ln<sup>3+</sup> закрыты от влияния окружения внешними 5s и 5p, поэтому сам по себе ион обладает очень слабой поглощательной способностью. Эффективные люминесцентные свойства комплекса объясняются переносом энергии возбуждения на Ln<sup>3+</sup> с помощью координированных с ионом органических лигандов, которые характеризуются высокими молярными коэффициентами поглощения и, соответственно, излучательными характеристиками [5, 6]. Эффективность переноса энергии возбуждения в комплексе определяется относительным расположением возбужденных уровней в излучающем ионе и в лигандах. Согласно [5, 7] положения низших триплетных уровней лигандов определяют значения квантового выхода люминесценции комплексов Ln<sup>3+</sup>. Следовательно, подбор лигандов, которые будут обеспечивать наиболее эффективный перенос энергии на отдельный ион и целенаправленное моделирование комплексов Ln<sup>3+</sup> различной структуры и фотофизических свойств, позволит заметно облегчить создание высокоэффективных люминесцентных материалов. Способность лиганда к передаче возбуждения на ион Ln<sup>3+</sup> в зависимости от структуры может быть изучена с использованием разнообразных методов компьютерного моделирования. Подбор квантово-химических методов, позволяющих с наибольшей точностью описать возбуждение в комплексах Ln<sup>3+</sup> без непосредственного их синтеза и предлагать пути модификации соединений для достижения наибольшей эффективности их излучения, крайне необходим. На спектрах поглощения и излучения комплексов с различными ионами Ln<sup>3+</sup> расположение полос, относящихся к определенному лиганду, незначительно отличается друг от друга [5, 8]. Теоретически было установлено, что нижние триплетные возбуждения в комплексе в основном состоянии локализованы именно на лигандах [9, 10]. Таким образом, в ходе моделирования процессов возбуждения комплексов Ln<sup>3+</sup> необходимо учитывать локализацию возбуждения на отдельных лигандах. Полуэмпирическая модель SMLC широко используется для расчета равновесных структур комплексов Ln<sup>3+</sup> в основном состоянии (совместно с полуэмпирическими квантово-химическими методами AM1, PM6 и т.д.) и энергий возбуждения молекул (совместно с INDO/SCI) [11, 12]. В данной модели ион Ln<sup>3+</sup> заменяют на точечный заряд, помещенный в центр отталкивающего сферического потенциала. Данная модель может конкурировать с ab initio методами при моделировании геометрии координационного узла и даже отличается лучшим описанием лигандного

окружения при несравненно большей скорости расчета. Однако энергии возбуждения, полученные с использованием полуэмпирических моделей, не имеют достаточной точности и именно поэтому вместо рассчитанных значений возбужденных уровней в работе [8] авторы использовали практические данные в ходе моделирования процессов переноса энергии в комплексе  $\text{Eu}^{3+}$ . В ряде работ триплетные уровни в комплексах  $\text{Ln}^{3+}$  рассчитывались с использованием теории функционала плотности [13, 14]. При этом для описания иона использовались скалярные квазирелятивистские псевдопотенциалы  $4f_{\text{incore}}$  [15, 16], а для расчета триплетных возбужденных состояний в основном использовался TDDFT. Однако, методы, основанные на DFT, в ходе расчета недооценивают относительную стабильность высоко-спиновых состояний в молекулах и производят избыточные делокализованные распределения заряда, даже с частичным включением Хартри-Фоковского обмена [17]. Это означает, что DFT не может предсказывать точную локализацию триплетных возбужденных состояний. В [18] авторы использовали *ab initio* методику XMCQDPT2/CASSCF, которая позволила получить точную локализацию возбуждения на каждом из четырех лигандов в комплексах  $\text{Eu}^{3+}$  с 1-(2-тиенил)-4,4,4-трифтор-1,3-бутандионом и основаниями Льюиса (2,2'-бипиридином и 1,10-фенантролином) и рассчитать низшие триплетные возбужденные состояния в геометриях оптимизированных состояний. Целью данной работы был подбор наиболее оптимального метода моделирования триплетных возбужденных состояний комплексов  $\text{Ln}^{3+}$ . В качестве объектов исследования были использованы комплексы гадолиния(III) (рис. 1.) с наиболее распространенными лигандами, встречающимися при синтезе комплексов  $\text{Ln}^{3+}$  пентан-2,4-дионом (Acac), 2,2'-бипиридином (Bpy) и 1,10-фенантролином (Phen). Для оценки адекватности проведенных расчетов были использованы экспериментальные данные о положении триплетного уровня в комплексах  $\text{Gd}^{3+}$ . Так как ион  $\text{Gd}^{3+}$  имеет очень широкую энергетическую щель между основным и первым возбужденным состояниями, спектры фосфоресценции комплексов  $\text{Gd}^{3+}$ , имеющие достаточно четкую полосу фосфоресцентного излучения, используются для определения триплетных возбужденных уровней органических лигандов. Рис. 1 Структурные формулы комплексов  $\text{Gd}(\text{Acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  (а),  $\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3\text{Bpy}$  (б),  $\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3\text{Phen}$  (в),  $\text{Gd}(\text{Acac})_3\text{Bpy}$  (г) и  $\text{Gd}(\text{Acac})_3\text{Phen}$  (д) Методика квантово-химических расчетов Расчеты положения возбужденных уровней в комплексах  $\text{Gd}^{3+}$  были проведены с использованием методов CIS, TDDFT, CASSCF и методики XMCQDPT2/CASSCF. При этом был использован базисный набор 631G(d, p) для всех атомов кроме  $\text{Gd}^{3+}$ , так как стандартного нерелятивистского приближения вполне достаточно для лигандов, состоящих из легких атомов. Вследствие того, что 4f орбитали  $\text{Ln}^{3+}$  находятся вблизи ядер и их возбужденные уровни практически не зависят от лигандного окружения, в расчетах для учета релятивистских эффектов и эффектов влияния

4f электронов Gd<sup>3+</sup> использовался квазирелятивистский 4fincore псевдопотенциал с соответствующим базисным набором (ECP53MWB) [15, 16]. Все расчеты были выполнены с использованием программного пакета Firefly [19, 20]. Для количественного моделирования энергий возбужденных состояний необходимо корректное описание геометрической конфигурации рассматриваемых систем. Моделирование равновесной геометрии комплексов было осуществлено с помощью теории функционала электронной плотности с использованием обменно-корреляционного функционала PBE [21], реализованного в программе Priroda 06. Для Gd<sup>3+</sup> использовался релятивистский базисный набор rL11, для остальных атомов базисный набор rL1 [22], являющиеся аналогами корреляционно-согласованных поляризационных дважды валентно-расщепленных базисных наборов Даннинга cspVDZ и cspCVDZ соответственно. Расчеты энергий возбужденных состояний методом TDDFT проводились с использованием ряда функционалов (PBE0, BLYP, B3LYP, BHHLYP, HFLYP). Методом CIS был проведен как расчет энергии возбужденных состояний в геометрии основного состояния, так и оптимизация геометрии триплетного лигандно-локализованного возбужденного состояния на каждом из лигандов CIS(opt). Наличие тяжелого иона металла, а также квазивырожденность по энергии лигандно-локализованных возбужденных состояний значительно затрудняют моделирование возбужденных состояний комплексов Ln<sup>3+</sup>. Поэтому было решено использовать в расчетах также многодетерминантные методы расчета электронных структур. Метод CASSCF уже давно зарекомендовал себя как достаточно точный инструмент изучения электронной структуры сложных молекулярных систем, для которых непригодны одноконфигурационные методы расчета, и, что особенно важно, его используют для квазивырожденных случаев низколежащих возбужденных состояний [9, 23]. В работе [9] удалось предсказать квазивырожденные триплетные состояния комплексов тербия(III) в геометрии основного состояния с использованием метода CASSCF. Усовершенствованный Грановским А.А. метод XMCQDPT2 [24] обладает большей надежностью, чем исходный MCQDPT2 [25], особенно вблизи конических пересечений и квазипересечений. Поэтому для расчета основного и возбужденных состояний комплексов Gd<sup>3+</sup>, соответствующих равновесных геометрий и энергий возбуждения, локализованных на лигандах, был также выбран подход XMCQDPT2/CASSCF [18], основанный на использовании волновой функции CASSCF расчета, которая корректируется с учетом динамических корреляционных эффектов многоконфигурационной теории возмущений второго порядка. Данный подход дает достаточно точные результаты при расчетах различных органических хромофоров [26] и неорганических люминофоров [27]. С использованием данного подхода можно оптимизировать геометрии каждого из триплетных состояний, локализованных на отдельных лигандах, независимо друг от друга. Таким образом, в ходе расчетов методами CIS, CASSCF и

ХМCQDPT2/CASSCF был учтен процесс релаксации структуры возбужденного состояния, который в природе соизмерим с периодом колебания молекулы (1010-1014 секунды) и лишь на несколько порядков превосходит процесс переноса энергии (106-1010 секунды) [28, 29]. В ходе ХМCQDPT2/CASSCF расчетов сначала проводилась оптимизация геометрий лигандно-локализованных возбужденных состояний с помощью метода SSCASSCF, далее при полученной оптимизированной геометрии методом SACASSCF рассчитывались вертикальные энергии триплетных и синглетных возбуждений, которые потом корректировались методом ХМCQDPT2. Таким образом, в результате SACASSCF расчета получали орбитали, в равной мере описывающие как синглетные, так и триплетные возбужденные состояния, а далее эти орбитали использовали для старта ХМCQDPT2. ХМCQDPT2 расчет выполнялся отдельно для синглетных и триплетных возбужденных состояний. Активное пространство для CASSCF расчета включало по одной ВЗМО и НВМО от каждого β-дикетонатного лиганда и по одной ВЗМО и НВМО от Вру, а в случае комплексов с Phen по две ВЗМО и НВМО от Phen. В ходе SACASSCF расчетов в случае комплекса Gd(Acac)3Вру рассчитывались по четыре однократно возбужденных триплетных и синглетных состояний, а также основное состояние S0. Для комплекса Gd(Acac)3Phen учитывались основное состояние, пять однократно возбужденных триплетных и пять однократно возбужденных синглетных состояний. Для остальных комплексов расчет произвели по трем (в случае Gd(Acac)3(H2O)2) и по двум (для Gd(H2O)3Cl3Вру и Gd(H2O)3Cl3Phen) однократно возбужденным синглетным и триплетным состояниям, а также по основному состоянию S0. При использовании метода ХМCQDPT2 для Gd(Acac)3Вру и Gd(Acac)3Phen рассчитывались 34 низших синглетных состояний (включая S0) и 34 низших триплетных состояний, для остальных комплексов по 25 низших синглетных (включая S0) и 25 низших триплетных состояний. Все расчеты проводились для каждого случая локализации возбуждения на отдельном лиганде. Обсуждение результатов Экспериментальные значения триплетных уровней (Тэксп) (табл. 1) представлены в литературе по спектрам фосфоресценции комплексов Gd3+ с соответствующими лигандами [8, 30-33]. Для комплексов Gd(Acac)3Вру и Gd(Acac)3Phen для сравнения с результатами расчета можно использовать экспериментальные значения триплета обоих лигандов в комплексе в зависимости от локализации возбуждения. Расчеты методом CIS показали, что нижние триплетные возбуждения в комплексах локализованы на лигандах. Последующая CIS оптимизация геометрии комплекса в триплетном возбужденном состоянии приводила к локализации триплетного возбуждения на отдельном лиганде, что сопровождалось соответствующими изменениями структуры лиганда, носящего возбуждение. Полученные методом TDDFT низшие триплетные возбужденные состояния в случае комплексов Gd(Acac)3Вру и Gd(Acac)3Phen оказались с межлигандным переносом энергии. Поэтому с целью

уменьшения вклада межлигандного переноса энергии ряд TDDFT расчетов провели с варьированием веса хартри-фоковского обмена, то есть с использованием ряда функционалов PBE0, BLYP, B3LYP, BHHLYP и HFLYP (табл. 2). Известно, что повышение доли точного хартри-фоковского обмена при примешивании его к обменно-корреляционному члену улучшает DFT потенциалы и учет электронных корреляций. При варьировании функционала в ряду BLYP B3LYP BHHLYP HFLYP и PBE PBE0 наблюдалось значительное уменьшение вклада межлигандного переноса энергии. При расчете Gd(Acac)3Bpy с использованием функционала PBE в первых 15 возбужденных состояниях происходит межлигандный перенос энергии, и лишь состояния 16 и 22 оказываются локализованы на Acac и Bpy соответственно, при том, что в соответствии с экспериментальными данными триплетное состояние Acac находится выше Bpy. Однако в расчетах с использованием PBE0 уже состояния 2 и 5 относятся к Bpy и Acac (без четкой локализации возбуждения на одном из β-дикетонатов). В ряду BLYP B3LYP BHHLYP HFLYP происходило еще более заметное улучшение передачи лигандной локализации триплетного возбуждения в комплексах. Однако, тем не менее, в рамках TDDFT не удалось получить четкое триплетное возбуждение на каждом из четырех лигандов в комплексе. Рассчитанные с использованием подхода XMCQDPT2/CASSCF, значения триплетных уровней лучше всего согласуются с экспериментальными данными (табл. 1). Оптимизация триплетной геометрии комплекса методом SSCASSCF в триплетном возбужденном состоянии приводила к локализации возбуждения на каждом из лигандов в комплексе и приводила к деформации соответствующего лиганда, носящего возбуждение. Место локализации возбуждения в комплексе обозначено символом «\*», таким образом, «Gd(Acac)3Phen\*» обозначает оптимизированную геометрию триплетного возбужденного состояния при локализации возбуждения на 1,10-фенантролине. В качестве примера на рис. 2 представлены геометрии комплекса Gd(Acac)3Phen в геометрии основного состояния и случае локализации возбуждений на отдельных лигандах [34].

Таблица 1 Энергии низших триплетных (T1) и синглетных (S1) возбужденных состояний (эВ), рассчитанные с помощью методов CIS(I), CIS с оптимизацией (II), CASSCF (III) и XMCQDPT2/CASSCF (IV), в комплексах Gd3+ по сравнению с экспериментальным положением триплета (Tэксп) Комплекс Метод расчета триплетного возбужденного состояния Локализация Тэксп, эВ I II III IV Gd(Acac)3(H2O)2 3.45 3.45 3.25 3.10(T1) 4.02(T1) 4.09(T1) 3.41(S1) Acac Acac Acac Acac 3.22[30]; 3.17[31]; 3.138[32, 33] Gd(H2O)3Cl3Bpy 2.99 2.99 2.96 2.84(T1) 4.36(T1) 4.19(S1) Bpy Bpy Bpy 2.87 [8] Gd(H2O)3Cl3Phen 2.72 2.72 2.76 2.70(T1) 4.01(T1) 3.92(S1) Phen Phen Phen 2.68 [8] Gd(Acac)2Acac\*Bpy 3.68 3.560 3.25 3.16(T1) 3.77(T1) 3.98(T1) 3.99(T1) 3.42(S1) Acac Bpy Acac Acac Acac 3.22[30]; 3.17[31]; 3.138[32, 33] Gd(Acac)3Bpy\* 2.99 2.91 2.95 2.84(T1) 3.56(T1) 3.54(T1) 3.57(T1) 3.44(S1) Bpy Acac Acac Acac Bpy 2.87 [8] Gd(Acac)3Acac\*Phen 3.68 3.54 3.26 3.18(T1) 3.69(T1) 3.94(T1) 4.04(T1)

3.54(S1) Acac Phen Acac Acac Acac 3.22[30]; 3.17[31]; 3.138[32, 33] Gd(Acac)3Phen\*  
2.68 2.16 2.77 2.67(T1) 3.56(T1) 3.58(T1) 3.59(T1) 3.88(S1) Phen Acac Acac Acac  
Phen 2.68 [8] Как видно из табл. 1 при локализации возбуждения на одном и том же лиганде в различных комплексах наблюдаются близкие значения триплетного уровня, следовательно, возбуждение в комплексе, локализованное на одном из лигандов, практически не зависит от присутствия других лигандов в комплексе. Наименьшее значение триплетного уровня лиганда достигается в геометрии его триплетного возбуждения. Таблица 2 Значения низшего триплетного возбужденного состояния (эВ), рассчитанные с помощью TDDFT с использованием различных функционалов, в комплексах Gd<sup>3+</sup> Комплекс  
Использованный в TDDFT расчетах функционал Локализация PBE PBE0 BLYP  
V3LYP BHHLYP HFLYP Gd(Acac)3(H2O)2 3.01 3.01 3.01 3.03 3.05 3.72 Acac  
Gd(H2O)3Cl3Bpy 2.98 2.96 2.99 3.06 2.53 3.22 Bpy Gd(H2O)3Cl3Phen 2.90 2.69 2.91  
2.82 2.15 2.96 Phen Gd(Acac)3Bpy 3.04 3.14 3.03 2.97 3.04 3.15 3.05 3.08 3.07 2.51  
3.74 3.22 Acac Bpy Gd(Acac)3Phen 3.05 2.95 3.04 2.65 3.02 2.96 3.05 2.74 3.07 2.10  
3.74 2.92 Acac Phen Рис. 2 Оптимизированные геометрии основного состояния (а) и триплетных возбужденных состояний в случае локализации триплетного возбуждения на β-дикетоне Gd(Acac)2Acac\*Phen (б) и 1,10-фенантролине Gd(Acac)3Phen\* (в) Согласно проведенным расчетам полученные возбужденные триплетные уровни в комплексах Gd<sup>3+</sup> являются квазивырожденными по энергии с разницей ~0.1 эВ, следовательно, моделирование возбужденных состояний комплексов Ln<sup>3+</sup> необходимо проводить с использованием многоконфигурационных методов расчета. Выводы На основании сравнения полученных в ходе расчетов энергий возбужденных состояний с экспериментальными данными был выбран подход XMCQDPT2/CASSCF, который с наилучшей точностью описывает природу возбуждения в комплексах. Смоделированные низшие триплетные возбужденные состояния оказались лигандно-локализованными и квазивырожденными по энергии с разницей в ~0.1 эВ.