

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования**

**«КАЗАНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

На правах рукописи



РОМАНОВА КСЕНИЯ АНДРЕЕВНА

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
МЕЗОГЕННЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ(III)
В НАДМОЛЕКУЛЯРНО-ОРГАНИЗОВАННЫХ СОСТОЯНИЯХ И
ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ**

1.4.4. Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

доктора химических наук

Научный консультант:

доктор химических наук,

профессор Галяметдинов Ю. Г.

Казань – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ОСНОВНЫЕ ПОДХОДЫ К КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОМУ МОДЕЛИРОВАНИЮ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ Ln(III)	14
1.1 Особенности молекулярного строения комплексов Ln(III)	14
1.1.1 Кристаллическая структура комплексов Ln(III)	14
1.1.2 Анализ координационных полиэдров Ln(III).....	17
1.2 Отличительные черты квантово-химического моделирования комплексов Ln(III)	23
1.3 Теоретическая оценка фотофизических свойств комплексов Ln(III).....	30
1.3.1 Особенности процессов фотовозбуждения комплексов Ln(III).....	30
1.3.2 Теория Джадда–Офельта и связь с параметрами полиэдров	36
1.3.3 Квантово-химические расчеты энергий возбужденных состояний комплексов Ln(III)	39
1.3.4 Модели количественной оценки люминесценции соединений Ln(III)	43
1.4 Молекулярное моделирование надмолекулярной организации мезогенных соединений	45
1.5 Разработки в области моделирования мезогенных комплексов Ln(III)	50
1.6 Особенности создания и моделирования композиционных материалов на основе комплексов Ln(III)	53
1.7 Применение машинного обучения при изучении лантаноидсодержащих соединений и жидких кристаллов	58
ГЛАВА 2. ОПИСАНИЕ ОБЪЕКТОВ И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	64
2.1 Объекты исследования	64
2.2 Квантово-химические методы расчета	67
2.2.1 Квантово-химические подходы к моделированию молекулярного строения и геометрических параметров координационных соединений Ln(III).....	67
2.2.2 Моделирование надмолекулярной организации мезогенных комплексов Ln(III)	69

2.2.3 Квантово-химические подходы к моделированию энергий возбужденных состояний комплексов Ln(III).....	73
2.2.4 Квантово-химические подходы к моделированию молекулярного строения и свойств полимеров	74
2.2.5 Квантово-химические подходы к моделированию строения и электронных свойств полупроводниковых квантовых точек.....	75
2.3 Теоретические подходы к расчету параметров интенсивности люминесценции комплексов Ln(III)	76
2.4 Экспериментальные методы исследования.....	79
ГЛАВА 3. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕЗОГЕННЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ Ln(III).....	81
3.1 Моделирование молекулярного строения мезогенных моноядерных комплексов Ln(III)	81
3.2 Моделирование надмолекулярной организации мезогенных моноядерных комплексов Ln(III)	95
3.3 Расчет параметров координационных полиэдров мезогенных моноядерных комплексов Ln(III)	112
3.4 Моделирование молекулярного строения и надмолекулярной организации мезогенных биядерных комплексов Ln(III)	122
3.5 Влияние лигандного окружения и природы ионов Ln(III) мезогенных комплексов Ln(III) на их ЖК свойства	136
ГЛАВА 4. МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕЗОГЕННЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ Ln(III).....	150
4.1 Выбор метода расчета возбужденных состояний комплексов Ln(III)	150
4.2 Расчет возбужденных состояний в геометриях основного, синглетного и триплетного возбужденных состояний комплексов Ln(III)	152
4.3 Параметры полиэдров Вороного-Дирихле в геометриях триплетных возбужденных состояний.....	165
4.4 Расчет фотофизических параметров и квантового выхода люминесценции мезогенных моноядерных комплексов Ln(III)	167

4.5 Оценка эффективности люминесценции мезогенных биядерных комплексов Ln(III)	179
4.6 Влияние лигандного окружения и природы ионов Ln(III) мезогенных комплексов Ln(III) на эффективность их люминесценции.....	190
ГЛАВА 5. ИЗУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕЗОГЕННЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ Ln(III) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ.....	200
5.1 Моделирование молекулярного строения и оптических свойств ряда полимеров	200
5.2 Моделирование оптических свойств ряда полупроводниковых квантовых точек	204
5.3 Подбор полимеров и квантовых точек для создания эффективных люминесцентных материалов с мезогенными комплексами Ln(III)	211
5.4 Сравнение эффективности люминесценции мезогенных комплексов Ln(III) в материалах и растворах	215
5.5 Особенности процессов переноса энергии в материалах на основе мезогенных комплексов Ln(III)	229
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	243
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	247
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	251
ПРИЛОЖЕНИЕ	290

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Спектр потенциальных применений современных люминесцентных материалов, таких как неорганические фосфоры, органические люминофоры, комплексные и каркасные металлоорганические соединения, координационные соединения лантаноидов(III) (Ln(III)) и квантовые точки (КТ), охватывает создание элементной базы оптической микроэлектроники, систем визуализации информации, лазерных генераторов, светодиодов, преобразователей солнечной энергии и др. Соединения Ln(III) обладают также потенциалом для использования в качестве кубитов при построении квантовых процессоров. Привлекательность комплексов Ln(III) обусловлена монохроматическим излучением в диапазоне от УФ до ближнего ИК, существенным стоксовым сдвигом, пролонгированной кинетикой затухания возбужденных состояний. Способность к надмолекулярной организации жидкокристаллических (ЖК) комплексов Ln(III) открывает пути к созданию систем с управляемой поляризацией люминесценции. Важную роль играет возможность легкой ориентации молекул мезогенных (потенциально проявляющих ЖК свойства) комплексов Ln(III) под действием слабых магнитных и электрических полей с образованием одноосно ориентированных сред. Однако их широкое практическое применение ограничивается малой термической стабильностью и низкой механической прочностью. Для решения данных проблем соединения Ln(III) внедряют в инертные органо-неорганические матрицы с получением композиционных материалов. Комбинирование термостабильных мезогенных комплексов Ln(III) , полимеров и полупроводниковых КТ предоставляет путь к созданию перспективных материалов с улучшенными и варьируемыми характеристиками для разнообразных устройств оптоэлектроники и фотоники.

Несмотря на многочисленные экспериментальные сведения по физико-химическим свойствам комплексов Ln(III) , теоретические исследования их фотофизических параметров остаются фрагментарными. Применение квантово-химических методов обеспечивает доступ к ключевым данным о пространственном строении молекул и особенностях фотофизических процессов с их участием, позволяя прогнозировать соединения с желаемыми свойствами. Ввиду сложностей квантово-химического моделирования комплексов Ln(III) и изменчивости их свойств в

зависимости от строения, особенности подбора теоретических подходов и методов моделирования для разработки эффективных компонентов материалов на их основе недостаточно представлены в литературе, что и было реализовано в данной работе.

Степень научной разработанности проблемы. Несмотря на возрастающее число публикаций по квантово-химическому моделированию люминофоров различной природы, методические и теоретические аспекты моделирования моно- и биядерных комплексов Ln(III) и функциональных материалов на их основе, включающих КТ и полимеры, недостаточно разработаны. Попытки систематизировать экспериментально и теоретически установленные взаимосвязи между структурой и свойствами комплексов Ln(III) немногочисленны и зачастую касаются отдельных объектов. Этому препятствуют сложности моделирования соединений из-за присутствия тяжелого иона Ln(III) и большого числа атомов в молекулах, трудностей в теоретическом описании процессов их фотовозбуждения и оценки эффективности люминесценции, необходимости учета релятивистских эффектов, больших вычислительных затрат и др. В литературе ограниченно представлены примеры молекулярно-динамического моделирования соединений Ln(III) с использованием современных моделей машинного обучения. Для мезогенных комплексов Ln(III) квантово-химические исследования ранее ограничивались мооядерными соединениями с ограниченным кругом лигандов. Подбор компонентов для композиционных материалов на их основе осуществлялся затратным методом экспериментального скрининга при малом числе объектов. Таким образом, в настоящее время отсутствуют примеры целостного квантово-химического описания физико-химических закономерностей влияния лигандного окружения на фотофизические свойства мезогенных комплексов Ln(III) и их материалов.

Целью диссертационной работы является выявление физико-химических закономерностей между молекулярным строением, особенностями надмолекулярной организации и фотофизическими свойствами мезогенных β -дикетонатных комплексов Ln(III) с основаниями Льюиса в надмолекулярно-организованных состояниях и полимерных матрицах с использованием теоретических подходов и методов квантовой химии.

Задачи, решаемые для достижения поставленной цели:

1. Квантово-химическое моделирование молекулярного строения и ряда физико-химических свойств (энергии возбужденных состояний, ИК- и ЯМР-спектры, спектры

поглощения) мезогенных моно- и биядерных координационных соединений Ln(III) (La(III) , Ce(III) , Pr(III) , Nd(III) , Sm(III) , Eu(III) , Gd(III) , Tb(III) , Dy(III) , Ho(III) , Er(III) , Tm(III) , Yb(III) , Lu(III)) с замещенными β -дикетонами и основаниями Льюиса, сопоставление результатов моделирования с известными экспериментальными данными. Выявление влияния геометрических параметров молекул и строения лигандной оболочки исследуемых соединений на проявление ими ЖК свойств.

2. Моделирование надмолекулярной организации мезогенных комплексов Ln(III) с целью установления структурных факторов и параметров полиэдров Вороного-Дирихле, определяющих ЖК свойства и физико-химические параметры фазовых переходов в ЖК состояния и их сравнение с экспериментальными данными.

3. Установление основных направлений и эффективности процессов внутримолекулярного переноса энергии возбуждения в мезогенных моно- и биядерных координационных соединениях Ln(III) , расчет параметров интенсивности люминесценции и значений теоретического квантового выхода. Выявление влияния структурных факторов и строения лигандной оболочки исследуемых соединений на их фотофизические характеристики и эффективность люминесценции.

4. Моделирование молекулярного строения и ряда физико-химических свойств (энергии возбужденных состояний, ИК-спектры, спектры поглощения) некоторых сопряженных полимеров и сополимеров, в том числе проявляющих ЖК свойства, сравнение полученных данных с экспериментальными.

5. Выявление особенностей процессов межмолекулярного переноса энергии в композиционных материалах на основе мезогенных комплексов Ln(III) , КТ и полимеров с целью оценки влияния данных процессов на эффективность оптических свойств материалов.

6. Разработка подходов для квантово-химического моделирования компонентов композиционных материалов на основе мезогенных комплексов Ln(III) для обеспечения возможности управления их фотофизическими свойствами.

Научная новизна работы заключается в получении новых данных по влиянию природы ионов Ln(III) , их координационных полиэдров, лигандного окружения, природы заместителей в лигандах и других факторов на молекулярное строение и фотофизические свойства мезогенных моно- и биядерных координационных соединений Ln(III) , в том числе в надмолекулярно-организованных состояниях и полимерных матрицах. С

использованием комплексного подхода, включающего современные квантово-химические методы (теория функционала плотности с гибридными функционалами, с дисперсионными поправками и поправками Хаббарда, квазивыврожденная теория возмущений, *ab initio* молекулярная динамика, межатомные потенциалы машинного обучения и др.), впервые была предложена методология прогнозирования проявления мезогенными комплексами Ln(III) ЖК свойств и эффективных фотофизических свойств. В работе разработаны теоретические подходы к подбору компонентов люминесцентных композиционных материалов на основе мезогенных комплексов Ln(III), полупроводниковых КТ с d-элементами и сопряженных полимеров. Впервые проведены систематические исследования взаимосвязей между особенностями молекулярного строения, параметрами полиэдров Вороного-Дирихле, геометрическими характеристиками и особенностям надмолекулярной организации, параметрами фазовых переходов в ЖК состояния, люминесцентными характеристиками и значениями квантового выхода мезогенных комплексов Ln(III), а также рядом физико-химических свойств компонентов материалов и эффективностью их излучения. Установлены основные структурные факторы, влияющие на проявление комплексами Ln(III) ЖК свойств и эффективной люминесценции. Впервые особенности надмолекулярной организации мезогенных комплексов Ln(III) были изучены методами *ab initio* молекулярной динамики и молекулярной динамики с использованием межатомных потенциалов машинного обучения. По результатам моделирования были выявлены новые данные, расширяющие сведения о природе возбужденных состояний комплексов Ln(III), влиянии лигандного окружения на ЖК и фотофизические свойства мезогенных координационных соединений Ln(III).

Теоретическая и практическая значимость работы. На основе результатов квантово-химических расчетов и данных молекулярного моделирования предложены теоретические подходы к изучению молекулярного строения, надмолекулярной организации и фотофизических свойств мезогенных моно- и биядерных координационных соединений Ln(III) с различным лигандным окружением, в том числе проявляющих ЖК свойства, которые, наряду с методикой расчета возбужденных состояний и теоретических значений квантового выхода люминесценции, позволяют направленно моделировать и предсказывать фотофизические свойства комплексов до их синтеза, дорогостоящих и трудоемких экспериментальных физико-химических

исследований. Проведен анализ и оценка влияния строения лигандного окружения комплексов Ln(III), природы иона Ln(III) и межмолекулярных взаимодействий на проявление ЖК свойств, тип ЖК фаз, параметры фазовых переходов в ЖК состояния, фотофизические свойства и эффективность люминесценции соединений. На основе результатов моделирования предсказаны новые мезогенные комплексы Ln(III), которые могут потенциально продемонстрировать ЖК и эффективные люминесцентные свойства. Полученные теоретические результаты и разработанные методологические подходы сокращают материальные и временные затраты при поиске эффективных люминесцентных систем и создании оптических композиционных материалов с участием мезогенных комплексов Ln(III) и полупроводниковых КТ с d-элементами в полимерных матрицах и в надмолекулярно-организованных состояниях для применения в светодиодах, различных источниках света, устройствах отображения информации и т. д.

Полученные в работе результаты используются в дисциплинах и курсах лекций, преподаваемых автором на кафедре физической и коллоидной химии ФГБОУ ВО «КНИТУ» для студентов бакалавриата и магистратуры: «Физическая химия», «Цифровые технологии и искусственный интеллект в современном материаловедении», «Компьютерное моделирование нанокompозитных материалов», «Инструментальные методы исследования в химической технологии».

Методология и методы исследований. Изложенные в работе подходы включают квантово-химический расчет молекулярного строения, геометрических параметров, энергий возбужденных состояний, параметров координационных полиэдров, параметров интенсивности в рамках теории Джадда-Офельта, значений скоростей внутримолекулярного переноса энергии, теоретических значений квантового выхода люминесценции и других фотофизических свойств мезогенных моно- и биядерных координационных соединений Ln(III) с различным лигандным окружением, молекулярного строения и некоторых физико-химических свойств полимеров, в том числе проявляющих ЖК свойства, полупроводниковых КТ с d-элементами. Расчеты проводились методами DFT и TDDFT, в том числе с гибридными функционалами плотности, с учетом дисперсионных поправок и поправок Хаббарда, с помощью многоконфигурационных методов, метода самосогласованного поля полного активного пространства орбиталей, квазивыврожденной теории возмущений, *ab initio* молекулярной динамики, молекулярной динамики с использованием межатомных потенциалов

машинного обучения, полуэмпирических методов и моделей и др. Впервые представлены результаты моделирования мезогенных комплексов Ln(III) методами *ab initio* молекулярной динамики и молекулярной динамики с использованием межатомных потенциалов машинного обучения. Для оценки точности и достоверности результатов расчетов использовались экспериментальные данные рентгеноструктурного анализа, малоуглового рентгеновского рассеяния и дифференциальной сканирующей калориметрии, ИК и ЯМР-спектроскопии, спектры поглощения, экспериментальные значения энергий возбужденных состояний и квантового выхода люминесценции, ширина запрещенной зоны полупроводниковых материалов и др. Экспериментальные данные были получены самим автором, либо при его непосредственном участии, либо заимствованы из литературных источников.

На защиту выносятся:

1. Алгоритмы и подходы квантово-химического моделирования молекулярного строения и фотофизических свойств люминесцентных систем на основе мезогенных координационных соединений Ln(III), полупроводниковых КТ с d-элементами и сопряженных полимеров различной природы.
2. Моделирование молекулярного строения, геометрических параметров молекул и параметров координационных полиэдров моно- и биядерных комплексов Ln(III) с различным лигандным окружением, в том числе проявляющих ЖК свойства.
3. Моделирование надмолекулярной организации мезогенных комплексов Ln(III) методами *ab initio* молекулярной динамики и молекулярной динамики с использованием межатомных потенциалов машинного обучения.
4. Анализ результатов расчетов возбужденных состояний, параметров интенсивности в рамках теории Джадда-Офельта, значений скоростей внутримолекулярного переноса энергии возбуждения, теоретических значений квантового выхода люминесценции и других фотофизических свойств мезогенных комплексов Ln(III) с различным лигандным окружением.
5. Анализ влияния строения лигандного окружения комплексов Ln(III), природы иона Ln(III) и межмолекулярных взаимодействий на проявление ЖК свойств, тип ЖК мезоморфизма, параметры фазовых переходов в ЖК состояния, фотофизические свойства и эффективность люминесценции соединений.
6. Теоретические подходы и практические рекомендации к разработке и способам

управления люминесцентными системами и оптическими композиционными материалами с участием мезогенных координационных соединений Ln(III) и полупроводниковых КТ в надмолекулярно-организованных состояниях и полимерных матрицах на основе квантово-химического моделирования их молекулярного строения и фотофизических свойств.

Достоверность и обоснованность результатов. Рассчитанные геометрические параметры молекул, спектры поглощения, данные ИК- и ЯМР-спектроскопии, энергии возбужденных состояний и значения квантового выхода люминесценции, ширина запрещенной зоны полупроводниковых материалов согласуются с экспериментальными данными из литературы, полученными лично или совместно с сотрудниками кафедры физической и коллоидной химии ФГБОУ ВО «КНИТУ».

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях и школах: V, VI и VII Всероссийских молодежных школах-конференциях «Квантово-химические расчёты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул» (Иваново, 2011, 2013, 2015), VIII Международной научно-практической конференции «Современные научные достижения - 2012» (Прага, 2012), Первой всероссийской конференции по жидким кристаллам (Иваново, 2012), VIII Международной научно-практической конференции «Перспективные вопросы мировой науки» (София, 2012), 26th International Conference on Photochemistry (Лёвен, 2013), Казанских летних школах по хемоинформатике (Казань, 2013, 2017), 1-ой, 2-ой, 3-ей и 7-ой Школах-конференциях по атомистическому моделированию функциональных материалов (Москва, 2014, 2015, 2018), The 21st International Symposium on the Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds (Краков, 2015), XX Менделеевском съезде (Екатеринбург, 2016), XX, XXIII, XXIV и XXV Всероссийских конференциях «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2013, 2016-2018), XII Международной научно-практической конференции «Эффективные инструменты современных наук – 2016» (Прага, 2016), Международной школе-семинаре по компьютерному молекулярному дизайну (Казань, 2016), International Symposium on Novel Energy Nanomaterials, Catalysts and Surfaces for Future Earth – Material Research, Characterization and Imaging by In situ/Operando XAFS and X-ray Techniques (Токио, 2017), XII Всероссийской школе-конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных

систем» (Иваново, 2019), International Conference on Nanomaterials, Nanofabrication and Nanocharacterization (Олюдениз, 2020), Всероссийской конференции с международным участием «VII Российский день редких земель» (Казань, 2022), Всероссийских научных конференциях с международным участием «Жидкие кристаллы и «умные» наноматериалы» (Иваново, 2023-2026), IV Международной научно-технической конференции «Нанотехнологии и наноматериалы: современное состояние и перспективы развития» (Волгоград, 2024), II Научной конференции «Искусственный интеллект в химии и материаловедении» (Москва, 2025) и др.

Личный вклад автора. Диссертация является обобщением и систематизацией исследований автора в области квантово-химического моделирования мезогенных комплексов Ln(III), полупроводниковых КТ с d-элементами, сопряженных полимеров и функциональных материалов на их основе, проведенных в период 2010-2026 гг. Автору принадлежит ведущая роль в формулировании цели и задач диссертационного исследования, выборе подходов к их решению, анализе результатов и их обобщении, формулировке выводов и подготовке публикаций. Работы по квантово-химическому моделированию были выполнены автором диссертации лично. Экспериментальные данные были получены автором лично или при непосредственном участии. Вклад автора является решающим во всех разделах работы. Соавторы не возражают против использования результатов исследований в материалах диссертации.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 70 работ, в том числе 38 статей в журналах, входящих в перечень ВАК РФ, 2 монографии и 30 тезисов по докладам на конференциях различного уровня.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа общим объемом 333 страницы машинописного текста содержит 41 рисунок, 9 таблиц. Состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы из 352 наименований, приложения (26 таблиц, 17 рисунков).

Работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и поддержана грантами РНФ № 18-73-00100 (руководитель), 20-73-10091, 18-13-00112 и 14-13-00758, РФФИ № 18-33-00062 (руководитель), 18-03-00173, 16-03-00443, 15-03-02544, 15-03-01399, 14-03-00136 и 14-03-00109, государственными контрактами Министерства образования и науки РФ № 075-00021-26-00 и 075-01508-23-00, грантом

Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук № МК-7320.2016.3 (руководитель), грантами Благотворительного фонда Владимира Потанина № ГСГК-031/24 (руководитель) и ГСГК-0064/21 (руководитель), грантом Академии наук Республики Татарстан №10/2025-ПД-КНИТУ (руководитель). Вычислительные ресурсы были предоставлены ЦКПНО «Центр коллективного пользования вычислительными ресурсами МСЦ НИЦ КИ» (ранее «Межведомственный суперкомпьютерный центр Российской академии наук»), Суперкомпьютерным комплексом МГУ имени М.В. Ломоносова и Суперкомпьютерным центром Южно-Уральского государственного университета.

Автор выражает глубокую признательность профессору Галяметдинову Юрию Геннадьевичу за предложенную тему и поддержку на всех этапах научной работы. Автор благодарен всем сотрудникам кафедры физической и коллоидной химии ФГБОУ ВО «КНИТУ» за оказанную помощь в ходе выполнения данной работы.

ГЛАВА 1. ОСНОВНЫЕ ПОДХОДЫ К КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОМУ МОДЕЛИРОВАНИЮ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ Ln(III)

В данной главе систематизированы данные литературы относительно квантово-химических методов, наиболее часто используемых для теоретического исследования молекулярного строения и физико-химических свойств координационных соединений Ln(III), надмолекулярной организации мезогенных веществ. Приводится описание процесса фотовозбуждения комплексов Ln(III) и теоретических моделей, используемых для количественной оценки эффективности люминесценции комплексов. Приведен анализ текущих разработок и проблем в области создания композиционных материалов на основе Ln(III), особенностей моделирования фотофизических процессов с участием соединений Ln(III) и отдельных физико-химических свойств компонентов материалов.

1.1 Особенности молекулярного строения комплексов Ln(III)

1.1.1 Кристаллическая структура комплексов Ln(III)

Основные направления внедрения лантаноидсодержащих соединений в оптоэлектронике и фотонике включают получение солнечных элементов, оптических усилителей, устройств отображения информации, светодиодов, систем хранения информации, мономолекулярных магнитов, а в биомедицине в качестве систем биовизуализации, контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии и др.

Характерные фотофизические и магнитные свойства комплексов Ln(III), такие как интенсивная люминесценция, длительное время жизни возбужденных состояний, значительный Стоксов сдвиг, эффективная внутримолекулярная передача энергии и узкие полосы излучения, возникающие в результате электронных 4f-4f переходов, обусловлены не только особенностями электронного строения ионов Ln(III), но также природой лигандов и растворителем, образующими координационные связи с ионом Ln(III).

Молекулярное строение определяет свойства комплексов Ln(III), которые могут значительно изменяться в зависимости от незначительных трансформаций в строении. К примеру, контрастные агенты с гадолинием(III) (Gd(III)) в магнитно-резонансной

томографии требуют наличия, по крайней мере, одной молекулы воды, непосредственно координированной с ионом Gd(III) вблизи лиганда. Изменения в координационной сфере сказываются на анизотропии магнитных свойств Ln(III) в мономолекулярных магнитах, перемены в структуре лигандов влияют на степень окисления ионов Ln(III). Понимание особенностей строения и структуры соединений на атомном уровне необходимо для понимания свойств комплексов Ln(III) и разработки новых соединений с учетом желаемого поведения.

Особенности физико-химических свойств соединений Ln(III), влияние на свойства значительных радиусов ионов Ln(III), специфика процессов их комплексообразования с лигандами, а также существенные и варьируемые координационные числа ионов Ln(III) наиболее разнообразно проявляются при образовании β -дикетонатных комплексов состава Ln(β -дикетон)₃. Лиганды β -дикетоны при взаимодействии с ионами Ln(III) формируют координационно насыщенные соединения. Данные лиганды обладают высокими коэффициентами поглощения и повышенной эффективностью сенсibilизации люминесценции ионов Ln(III) в отличие от других лигандов. К примеру, комплексы Ln(III) с основаниями Шиффа характеризуются меньшей стабильностью и эффективностью люминесценции [1, 2].

Присоединение лигандов к Ln(III) зачастую сопряжено со встраиванием в его первую координационную сферу донорных частиц реакционной среды, таких как молекулы воды. Получение несольватированных комплексов Ln(III) становится возможным при функционализации лигандов объемными заместителями, обеспечивающими стерическую изоляцию центрального иона Ln(III) и блокирующими формирование межмолекулярных контактов.

Координационно-ненасыщенные трис-хелаты комплексы вида Ln(β -дикетон)₃ проявляют склонность к координации нейтральных донорных лигандов по типу оснований Льюиса (L), результатом чего является сборка разнолигандных координационных соединений состава Ln(β -дикетон)₃L_n, где n = 1, 2. Применение разнолигандных комплексов открывает возможности для направленной модификации их физико-химических параметров в широком диапазоне.

Метод рентгеноструктурного анализа (РСА) позволяет получить детальную информацию о характере упаковки молекул в кристаллической решетке и характере межмолекулярных взаимодействий, что способствует установлению корреляций между

строением, структурой и свойствами комплексов Ln(III) с различными лигандами и открывает возможности для целенаправленного создания соединений Ln(III) с требуемыми свойствами.

По данным РСА в кристаллической структуре комплексов $\text{Ln}(\beta\text{-дикетон})_3\text{Phen}$, где основание Льюиса Phen представляет собой 1,10-фенантролин, центральный ион Ln(III) координирует шесть атомов кислорода от трех β -дикетонатных лигандов и два атома азота от Phen. Координационный полиэдр в таких комплексах представляет собой искажённую квадратную антипризму. Замещение Phen на две молекулы воды практически не изменяет общую геометрию молекулы, что проявляется в схожих значениях длин связей и валентных углов в области координации β -дикетонов. Например, сходство геометрических параметров у комплексов $\text{La}(\text{Acac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{La}(\text{Acac})_3\text{Phen}$ (где Acac – 2,4-пентандион) обусловлено преимущественно ионным типом связи и природой центрального иона La(III) , считающегося самым слабым комплексообразователем среди Ln(III) [3, 4].

Для комплексов с объёмными органическими лигандами и лёгкими ионами (La(III) , Pr(III)) характерно образование наименее прочных связей и наличие нескольких геометрических типов молекул. Сравнительный анализ строения и геометрических параметров комплексов $\text{Ln}(\text{Acac})_3(\text{Phen})_2$ с различными ионами Ln(III) показывает, что наибольшие структурные изменения наблюдаются у комплексов с ионами, расположенными в начале ряда Ln(III) .

Экспериментально установлено наличие двух кристаллографически неравноценных молекул у $\text{La}(\text{Acac})_3(\text{Phen})_2$, $\text{Ce}(\text{Acac})_3(\text{Phen})_2$, $\text{La}(\text{Acac})_3\text{Phen}$ и $\text{Ce}(\text{Acac})_3\text{Phen}$, различающихся длинами связей и углами в координации β -дикетонов, а также взаимным расположением их плоскостей [5]. Эти различия превышают погрешности РСА и объясняются искажениями, возникающими при кристаллизации. Аналогичные эффекты были отмечены для $\text{Yb}(\text{Acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [6], тогда как для Pr(III) полиморфизм не был зафиксирован.

Рентгенофазовый анализ комплексов $\text{Ln}(\text{Acac})_3\text{Phen}$ (от Nd(III) до Lu(III)) выявил их изоморфизм, тогда как соединения с более лёгкими ионами (La(III) , Ce(III) , Pr(III)) оказались неизоморфными, что определяется особенностями упаковки молекул в кристалле. В ряду $\text{Ln}(\text{Acac})_3\text{Phen}$ ($\text{Ln} = \text{La(III)}$, Pr(III) , Nd(III)) отмечается снижение рентгенографической плотности, а при переходе от Nd(III) к Lu(III) – её увеличение, что

объясняет изоморфизм комплексов в ряду от Nd(III) к Lu(III) [4, 7].

Анализ длин связей Ln–O и Ln–N, радиусов ионов и валентных углов у Ln(Asac)₃Phen (Ln = La, Pr, Eu, Lu) показывает, что искажения геометрии возрастают от La(III) к Eu(III) [8]. Геометрические искажения в комплексах La(III) и Pr(III) в большей степени определяются упаковочными эффектами, а для ряда от Nd(III) к Lu(III) – внутримолекулярными факторами. Для длин связей Ln–O и Ln–N при переходе от La(III) к Lu(III) наблюдается уменьшение средних значений и увеличение валентных углов, что связано с ростом прочности связи металл–лиганд [7]. При этом геометрия лиганда Phen не подчиняется этой закономерности, что связано с её большей жёсткостью.

По данным PCA было обнаружено, что среднее значение длины связи Ln–O в структурах Ln(III) (Ln = La, Nd, Eu, Tb, Yb) с растворителями при координационных числах 7, 8 и 9 убывает с уменьшением радиуса иона Ln(III), но остается постоянным при смене растворителя [9]. С помощью моделирования методом DFT (функционалы плотности TPSSh и M06-2X) подобный результат был объяснен уменьшением координационного числа, что и оказывает компенсирующий эффект увеличению длины связи Ln–O при увеличении объема растворителя. В результате в экспериментах не наблюдались изменения величины средней длины связи Ln–O. Эти результаты были подтверждены сдвигами спектральных полос, полученных с помощью абсорбционной и люминесцентной спектроскопии, а также сравнением результатов моделирования с рассчитанными оптическими спектрами для Yb(III).

В ряду Ln(Asac)₃Phen наблюдается немонотонное изменение «рыхлости» упаковки молекул в кристалле, выражающееся в различии между объёмом молекулы (в приближении сферы) и реальным объёмом, приходящимся на одну молекулу в элементарной ячейке [8]. Это подтверждает вывод о доминирующем влиянии упаковочных факторов на искажения геометрии комплексов с ионами начала ряда Ln(III) и внутримолекулярных факторов – для комплексов от Eu(III) до Lu(III).

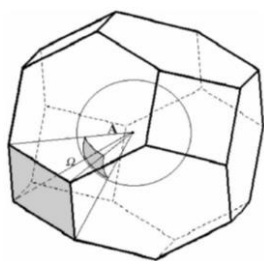
1.1.2 Анализ координационных полиэдров Ln(III)

Анализ распределения электронной плотности вокруг атомов, выполненный на основе экспериментальных данных PCA и квантово-химических расчётов, свидетельствует о том, что атомные домены в кристаллических структурах имеют форму,

существенно отличающуюся от сферической, и представляют собой многогранники. Для количественного описания формы атомных доменов и анализа строения координационных полиэдров комплексов Ln(III) широко применяется метод построения полиэдров Вороного-Дирихле (ПВД) [10].

Из анализа координационных полиэдров ионов Ln(III) в составе координационных соединений можно получить структурную информацию, связанную с люминесцентными, магнитными и координационными свойствами комплекса, определить координационное число, оценить степень и тип искажения полиэдра, симметрию координационного центра, хиральность, получить информацию об упаковке лигандов и др.

а)



б)

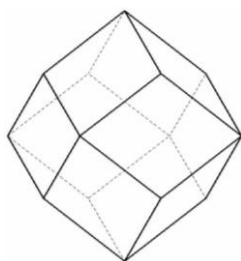


Рисунок 1.1.2.1 – Примеры

полиэдров Вороного-Дирихле [10]

основании. На рисунке 1.1.2.1 б также приведен ПВД для атома в гранецентрированной кубической решётке (ромбододекаэдр).

ПВД для определенного атома определяется как выпуклый многогранник, грани которого образованы плоскостями, проходящими через середины отрезков, соединяющих данный атом с его ближайшими соседями, и перпендикулярными этим отрезкам. Каждая грань полиэдра соответствует одному соседнему атому, а общее число граней равно координационному числу атома. Таким образом, каждая грань полиэдра соответствует одному парному взаимодействию между атомами, для количественного описания которого применяют следующие параметры: площадь общей грани (S) полиэдров соседних виртуальных атомов А и В; телесный угол (Θ), под которым данная грань видна из положения ядра любого из этих атомов; объём бипирамиды (V), основанием которой является общая грань, а «верхними» вершинами – ядра атомов А и В. Таким образом, химическая связь А–В в данном подходе представляется в виде бипирамиды, где в аксиальных позициях расположены ядра атомов, а в экваториальной плоскости – общая грань ПВД. Высота этой бипирамиды соответствует межатомному расстоянию $r(\text{A–В})$.

На рисунке 1.1.2.1 а представлен пример ПВД для виртуального атома А в объемно-центрированной кубической решетке (кубооктаэдр Федорова или усеченный октаэдр Архимеда). Телесный угол (Θ) заштрихованной грани полиэдра равен заштрихованному сегменту единичной сферы, отсеченному пирамидой с атомом А в вершине и гранью в

Необходимым условием равноценности связей А–В является постоянство $r(A-B)$ в полиэдре, а достаточным – одновременное постоянство $r(A-B)$ и $\Theta(A-B)$ в кристаллической структуре.

Численное значение Θ определяется как площадь сегмента единичной сферы, ограниченного пирамидой с вершиной в ядре атома А и основанием, совпадающим с гранью S его полиэдра. Сумма всех телесных углов, соответствующих парным взаимодействиям выбранного атома, составляет 4π стерадиан. Наличие взаимодействия между атомами А и В определяется по ненулевому значению телесного угла. Атомы окружения подразделяются на прямые соседи (центры отрезков А–В лежат на поверхности полиэдра атома А) и не прямые соседи (центры отрезков не принадлежат поверхности). Как правило, увеличение межатомного расстояния сопровождается уменьшением соответствующего телесного угла.

Основными характеристиками ПВД являются его объём ($V_{ПВД}$), число граней, смещение ядра атома относительно центра тяжести полиэдра ($D_{ПВД}$) и безразмерный (не зависящий от пространственного размера) второй момент инерции (G_3), нормированный на его объём.

Величина G_3 отражает степень несферичности или асимметрии ближайшего окружения атома в ПВД. Значение G_3 можно использовать для количественной оценки степени сферичности ПВД и однородности окружения центрального атома в полиэдре, поскольку сфера имеет минимальное значение G_3 среди всех трехмерных тел. Поскольку однородное расположение атомов по сфере обычно обусловлено ненаправленным характером межатомных связей (ионных, координационных или Ван-дер-ваальсовых), величина G_3 может служить полуколичественным критерием степени прямолинейности связи или, иными словами, вклада ковалентной/ионной составляющей связи. Как правило, рост металлических свойств элементов приводит к уменьшению G_3 и к увеличению однородности расположения атомов. Так, в моноядерных координационных соединениях с одинаковым координационным числом и окружающими атомами значения G_3 уменьшаются в группах периодической таблицы и увеличиваются с ростом степени окисления комплексообразующих атомов металла [10].

Параметр G_3 одновременно учитывает ряд характеристик, связанных со степенью искажения координационной сферы. Рост различий в межатомных расстояниях в координационном полиэдре центрального атома и деформация полиэдра приводят к

отклонению значения G_3 от минимального, характеризующего полиэдр с одинаковыми длинами связей в нем. К примеру, в случае зависимости G_3 от отношения высоты (c) к ребру основания (a) квадратно-призматического ПВД минимальное значение $G_3 = 0,08333$ соответствует $c/a = 1$, при котором все шесть расстояний в координационном многограннике одинаковы. Увеличение или уменьшение отношения c/a сопровождается тетрагональной деформацией октаэдра и, соответственно, появлением четырех более близких или дальних соседей в координационной оболочке атома; в результате параметр G_3 увеличивается [10].

В дополнение к перечисленным характеристикам применяют также радиус сферической области (домена) $R_{сд}$, который сопоставляют с обобщенным кристаллохимическим атомным радиусом, с ионным радиусом щелочных и щелочноземельных металлов, Ван-дер-ваальсовым и ионным радиусами неметаллов. В случае соединений $Eu(III)$ с координационными числами от 6 до 12 в окружении атомов кислорода типичные значения G_3 составляют порядка 0,082 при $R_{сд} = 1,43 \text{ \AA}$. Однако если вклад ненаправленных взаимодействий в общую энергию кристаллической системы увеличивается, то величина G_3 уменьшается. При исследовании серии кристаллических структур вида LnX_n было выявлено, что увеличение поляризуемости атомов, участвующих в межмолекулярных взаимодействиях, приводит к выравниванию сил меж- и внутримолекулярных взаимодействий и, в результате, к увеличению однородности кристаллической структуры [10].

Согласно анализу равномерного расположения точек в евклидовом пространстве в работе [11], в качестве критерия равномерности было предложено использовать величину K_c для покрытия пространства одинаковыми пересекающимися сферами с центрами в точках данной системы. Коэффициенты покрытия (K_c) и упаковки (K_p) пространства рассчитываются как отношение объема околосферической и внутренней областей ПВД, соответственно, к объему полиэдра. Согласно [11], минимальное значение K_c соответствует наиболее равномерной системе точек.

В кристаллохимическом анализе наряду с другими подходами применяется метод пересекающихся сфер, в рамках которого каждому атому приписывается определённый постоянный радиус, величина которого зависит от типа химических связей, образуемых данным атомом с его окружением. При этом сумма радиусов двух связанных атомов должна соответствовать экспериментально определённому межатомному расстоянию в

кристалле.

Для характеристики атомов также традиционно используют радиус Слейтера (R_C), который является фиксированной величиной для каждого элемента. Однако экспериментальные данные свидетельствуют о значительных различиях (до 0,8 Å) в межатомных расстояниях для однотипных связей в различных кристаллических структурах, что ставит под сомнение целесообразность системы дискретных кристаллохимических радиусов. Кроме того, в ряде случаев отсутствует чёткая граница между сильными и слабыми межатомными взаимодействиями, что привело к введению понятий специфических межатомных взаимодействий и вторичных связей, описывающих контакты на расстояниях, промежуточных между классическими химическими связями и Ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями.

В связи с этим для описания размеров атомов в кристалле более корректно использовать объём атомного домена или области пространства, включающей ядро атома. В современной кристаллографии каждому кристаллографически уникальному атому сопоставляется полиэдр Вороного-Дирихле, а структура кристалла представляется как совокупность таких полиэдров, полностью заполняющих пространство без наложений и пустот.

$V_{ПВД}$ атома в определённом валентном состоянии и при фиксированном окружении практически не зависит от координационного числа, что подтверждено анализом множества кристаллических структур. Это позволяет моделировать атом как деформируемую («мягкую») сферу с радиусом $R_{сд}$, объём которой равен объёму соответствующего полиэдра. Радиус сферического домена $R_{сд}$ является переменной величиной, зависящей от валентного состояния атома, природы и взаимного расположения окружающих атомов. Таким образом, если R_C характеризует размер изолированного атома, то $R_{сд}$ служит параметром для описания химически связанного атома в кристаллической структуре. Поэтому использование метода ПВД обеспечивает возможность объективного выявления и количественного анализа как сильных межатомных взаимодействий, лежащих в основе формирования химических связей, так и слабых, включая специфические и Ван-дер-ваальсовы взаимодействия, которые определяют организацию структуры на надмолекулярном уровне.

Однако применение идеализированных многогранников и точечных групп симметрии не всегда можно считать эффективным методом описания молекулярной

структуры и координационной геометрии, особенно при сопоставлении данных с реальными молекулярными структурами.

Применение подхода с операциями измерения непрерывной симметрии (CSoM) предоставляет возможность автоматического определения симметрии и критериев количественной оценки отклонений геометрии от симметрии. В то время как при определении симметрии и структуры соединений опытным путем могут быть допущены ошибки, при этом также нет единых мер сопоставления молекулярной структуры с молекулярными свойствами.

В методе CSoM оцениваются кратчайшие расстояния, на которые должны переместиться атомные координаты для построения многогранника с известной симметрией. Фактически производится измерение отклонения от точечной группы G , определяемое как евклидово расстояние между координатами оцениваемой структуры Q и координатами наилучшего выровненного G -симметричного многогранника. Отклонение $S(Q,G)$ определяется как среднее квадратичное расстояние между каждой вершиной k многогранников Q и P , наилучшим образом выровненных друг относительно друга применительно к $|Q_k - P_k|$ [12].

Метод CSoM позволяет количественно оценить симметрию любой структуры, которую можно описать как список точек в пространстве. Данный подход, в отличие от предыдущих вариантов, может быть использован в качестве инструмента определения молекулярной структуры, координационной геометрии и симметрии органических молекул, комплексов переходных металлов и соединений Ln . При этом данный инструмент не имеет ограничений, присутствующих в других методах, что позволяет проводить детальный анализ, например, фазовых переходов и люминесценции [13]. Данные, полученные методом CSoM, можно использовать для характеристики расщепления кристаллического поля и формы полос спектров излучения $Ln(III)$, степени отклонения от симметрии и молекулярных свойств.

Таким образом, современное развитие химии соединений $Ln(III)$ требует комплексного применения экспериментальных и теоретических методов для целенаправленного синтеза веществ с заданными свойствами. Однако исключительно экспериментальный подход малоэффективен из-за значительных временных и ресурсных затрат. Молекулярное моделирование становится актуальным инструментом для прогнозирования строения и свойств лантаноидсодержащих координационных

соединений до их синтеза. В следующей главе рассматриваются особенности применения методов моделирования для изучения структуры и физико-химических свойств комплексов.

1.2 Отличительные черты квантово-химического моделирования комплексов Ln(III)

Соединения, содержащие Ln, демонстрируют большое разнообразие в электронном строении и природе химических связей, образуемых с ближайшим окружением. Их квантово-химическое моделирование затрудняется сложностью электронной структуры редкоземельных элементов, а наличие коррелированных 4f-электронов вблизи валентной области превращает любой *ab initio* расчет в сложную задачу. В результате при моделировании таких соединений возникают значительные различия в рассчитанных величинах и скоростях сходимости компонентов вычислений.

В число ключевых эффектов, которые следует принимать во внимание при квантово-химическом моделировании соединений Ln, входят релятивистские эффекты, вызванные движением электронов вблизи ядер тяжелых атомов с релятивистскими скоростями, сравнимыми с долей скорости света. Эти эффекты представляют собой существенные поправки к нерелятивистским расчетам, которые могут влиять на форму и энергию орбиталей, а значит и на геометрию, спектральные характеристики и фотофизические свойства комплексов Ln(III).

В число релятивистских эффектов входят релятивистское сжатие и стабилизация по энергии внутренних s- и p-орбитали (включая 4f), в результате чего изменяются заселенность, энергия 4f-уровней Ln(III) и распределение плотности. Проявляются также «непрямые» эффекты на d- и f-орбитали, в том числе сжатие s- и p-электронов усиливает экранирование ядра для d- и f-электронов, что приводит к дестабилизации внешних d- и f-орбиталей, к расщеплению f-уровней, изменению химического сродства и особенностей взаимодействия ионов Ln(III) с ближайшими атомами в комплексах.

Для тяжелых элементов взаимодействие спина и орбитального движения становится соизмеримым с другими вкладами в энергию системы, что проявляется в тонкой структуре 4f-спектров, интенсивности и форме линий в оптических спектрах Ln(III). Для Ln(III) с большими зарядами ядер и близким расположением к ядру

4f-электронов влияние релятивистских эффектов проявляется особенно значительно. В результате при проведении расчетов без учета релятивизма нередко получаются некорректные энергии электронных переходов, наблюдается завышение длин связей Ln(III) с ближайшими атомами в координационной сфере (на 0,1–0,3 Å). При проведении расчетов без учета релятивистских поправок может наблюдаться неверное описание энергий 4f-уровней, искажения относительной стабильности катионов различной валентности (например, Eu(II)/Eu(III), Yb(II)/Yb(III)), ошибочная оценка энергии ионизации, процессов переноса заряда.

По вышеперечисленным причинам при описании возбужденных 4f-состояний и процессов переноса энергии в соединениях Ln(III) часто используют эффективные остовные потенциалы (ЕСР) и квазирелятивистские псевдопотенциалы, в которых ядро и часть внутренних электронов заменяются эффективным потенциалом, в который заранее встроены релятивистские поправки (например, LanL2DZ, SDD). В число их преимуществ входят резко сокращение числа базисных функций и возможность учитывать 4f-электроны на уровне «валентных» орбиталей. Однако в этом случае нет явного учета SOC и спин-орбитальные коррекции добавляются отдельно [14, 15].

Также применяют релятивистские базисные наборы, многоэлектронные гамильтонианы с учетом спин-орбитального взаимодействия (SOC), и др. Релятивистская природа электрона может учитываться на уровне гамильтониана зачастую с помощью уравнения Дирака или его обобщения. Волновая функция и функционал могут строить на основе четырехкомпонентного релятивистского гамильтониана Дирака–Кона–Шэма, который автоматически учитывает скалярно-релятивистскую часть, спин-орбитальное взаимодействие и другие релятивистские эффекты. В этом случае сложность вычислений существенно повышается и часть применяется в специализированных пакетах программ.

Применяют также «сжатый» двухкомпонентный вариант, в котором релятивистские эффекты и SOC частично скрыты в преобразованных гамильтонианах. Например, метод релятивистского гамильтониана Дугласа–Кролла–Хесса (DKH), регулярное приближение нулевого порядка (ZORA) и др. В ZORA-формализме для DFT гамильтониан переписывается таким образом, чтобы релятивистские поправки оказывались представлены в виде эффективной массы и спин-орбитального члена. После выполнения типичных DFT расчетов могут вводить спин-орбитальные поправки к полученным молекулярным орбиталям, что особенно актуально для описания 4f-спектров

Ln, «тонкой» структуры их энергетических уровней и расщепления линий в оптических и магнитных спектрах.

Количественно точные квантово-химические расчеты для соединений Ln(III) по-прежнему остаются сложной задачей из-за большого числа электронов, сильных релятивистских эффектов и зачастую их многоконфигурационного характера, обусловленного малым энергетическими зазорами между 4f, 5d и 6s атомными орбиталями ионов Ln(III).

Применение сложных методов, способных учитывать ключевые вклады в энергию в рамках одного расчета, подразумевает крайне высокие вычислительные затраты и может быть непосильной задачей для многоатомных соединений, содержащих Ln. Вместо этого применяют комбинированные аддитивные подходы, использующие широко варьирующиеся по скорости процедуры сходимости в одно- и многочастичных разложениях для компонентов различной природы. В таких подходах один большой расчет заменяется серией расчетов менее затратных с вычислительной точки зрения с использованием методов различной сложности с базисными наборами различного размера, что позволяет получить достаточно точную оценку для каждого компонента. В последние десятилетия было разработаны различные варианты комплексных вычислительных схем, направленных на достижение желаемой («химической») точности в определении молекулярных свойств и термодинамических параметров [16].

При применении большинства современных комплексных методологий можно почти всегда достичь заданной точности для молекул, состоящих из относительно легких элементов основных групп первых периодов периодической таблицы. Однако для соединений, содержащих переходные металлы, был установлен менее «жесткий» порог $\pm 3 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ ($\approx 0,130 \text{ эВ}$) [17]. Комплексный подход применяют при моделировании спектроскопических свойств соединений элементов основных групп и переходных металлов, в том числе равновесных структур и колебательных частот. При этом за пороговые значения отклонений были произвольно выбраны $\pm 0,005 \text{ \AA}$ для длин связей и $\pm 15 \text{ см}^{-1}$ для колебательных частот [16].

Для соединений Ln(III) точность, достигаемая с помощью комбинированных подходов, до сих пор недостаточно хорошо изучена. В обзоре [18], освещающем применение корреляционно-согласованного комбинированного подхода, утверждается, что совмещение расчетов, используемых в комбинированных подходах, позволяет

достигать прогнозов по вычислениям энергетических характеристик с точностью до 5 ккал·моль⁻¹ ($\approx 0,217$ эВ).

В расчетах с использованием высокоуровневого комбинированного подхода Феллера-Петерсона-Диксона (FPD) значений полных энергий атомизации для дигалогенидов и тетрагалогенидов церия погрешность расчетов составила ± 2 ккал·моль⁻¹ ($\approx 0,087$ эВ) [19], тогда как в последующем FPD исследовании для нескольких соединений Gd(III) оценка погрешности составила 3 ккал·моль⁻¹ ($\approx 0,130$ эВ) [20].

Основными компонентами FPD являются теория связанных кластеров с учетом однократных, двукратных и частично трехкратных электронных возбуждений (CCSD(T)) или метода конфигурационного взаимодействия со множественными исходными конфигурациями для случаев, требующих существенно многоконфигурационных волновых функций, поправок на корреляцию внешних, внутренних и валентных электронов, корреляцию высшего порядка, а также эффекты спин-орбитального взаимодействия. Роль каждого из этих эффектов в точном предсказании спектроскопических и термохимических свойств лантаноидсодержащих молекул пока недостаточно изучена. Эффекты корреляции высшего порядка в этих системах также недостаточно представлены в литературе, как и сходимость базисных наборов по величине эффектов спин-орбитального взаимодействия, в то же время значимость вклада корреляции внутренних электронов также все еще является предметом обсуждения.

Корреляционные эффекты электронов на внешних оболочках могут также вносить существенный вклад в результаты моделирования. В работе [21] было отмечено, что корреляцию 4d-электронов может играть крайне важную роль при описании соединений Ln(III) из-за компактности 4f-оболочки. Результаты вычислений в основном указывают на незначительный вклад корреляции в энергию атомизации: $\sim 0,2$ ккал·моль⁻¹ для CeF₂ и CeCl₂ [19], 0,4–0,5 ккал·моль⁻¹ для YbF, 0,9 ккал·моль⁻¹ для GdF и GdF₃ [20], 1,3 ккал·моль⁻¹ для CeF₄ и CeCl₄ [19]. Существуют примеры более значительного влияния корреляции внутренних электронов Ln на энергию диссоциации связи LnF (Ln = Nd, Lu): до 3 ккал·моль⁻¹ для энергии связи NdF и до 30 ккал·моль⁻¹ для энергии связи LuF [22].

По результатам моделирования соединений LnX (Ln = La, Eu, Yb, Lu; X = O, F, Cl, Br, I) эффекты от 4d оболочки Ln внесли вклад до 0,008 Å в значения длин связей Ln–X, до 5 см⁻¹ в частоты гармонических колебаний и порядка 1,4 ккал·моль⁻¹ в энергию диссоциации [23]. Эффекты остоотно-валентной корреляции учитывались в рамках метода

CCSD(T) с базисными наборами Sapporo-DK3-nZP-2012 для Ln и aug-cc-pwCVnZDK ($n = D, T, Q$) для других атомов с частичным учетом адаптации спина в волновой функции CCSD. Учет скалярных релятивистских эффектов осуществлялся с помощью гамильтониана DKH третьего порядка. Вклад корреляций более высокого порядка оценивался методом CCSDT(Q) с базисами aug-cc-pVnZ-DK ($n = D, T$) и Sapporo-DK3-nZP-2012 для Ln. Эффекты более высокого порядка оказались также далеко не пренебрежимо малы даже для систем, в которых преобладает одна базовая конфигурация, а именно порядка нескольких тысячных Å для длин связей, нескольких см^{-1} для частот колебаний и нескольких десятых $\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ для энергий диссоциации.

В системах со значительной нединамической корреляцией поправки более высокого порядка могут быть значительно больше, к примеру, в несколько десятков см^{-1} на одну колебательную частоту. Эффекты спин-орбитального взаимодействия второго порядка, как правило, невелики, хотя и не являются пренебрежимо малыми, особенно для соединений с тяжелыми атомами. Например, для LnBr_3 и LnI_3 поправка второго порядка спин-орбитального взаимодействия для длин связей и энергий диссоциации могут составлять 0,002 Å и 0,6 $\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$, соответственно. Окончательные результаты для величин длин связей, частот колебаний и энергий диссоциации будут вычислены с погрешностью в пределах 0,005 Å, 5 см^{-1} и 3 $\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$, соответственно [23].

Ввиду существенных вычислительных затрат при *ab initio* расчетах комплексов Ln(III) для их моделирования была разработана полуэмпирическая модель SMLC, которая успешно применяется при моделировании равновесных структур комплексов Ln(III) в основном состоянии с использованием полуэмпирических квантово-химических методов (RM1, PM6 и др.) [24, 25].

В рамках модели SMLC ион Ln(III) представляется в виде точечного заряда, расположенного в центре отталкивающего сферического потенциала. Данный полуэмпирический подход позволяет эффективно конкурировать с *ab initio* методами при моделировании геометрии координационного узла и обеспечивает достаточно точное описание лигандного окружения при значительно большей скорости вычислений. Средняя абсолютная погрешность метода SMLC/RM1 при определении длин связей между ионом Ln(III) и ближайшими к нему атомами лигандов составляет 0,065 Å для всех Ln(III), варьируясь от минимального значения 0,056 Å для Pm(III) и до 0,074 Å для Ce(III), что позволяет считать данный полуэмпирический метод удовлетворительно

параметризованным для всего ряда Ln(III). Данный метод также продемонстрировал хорошую точность в предсказании длин связей в координационном полиэдре катионов Ln, что предполагает его применение при проектировании люминесцентных комплексов Ln(III), металлоорганических каркасов и др.

DFT является часто применяемым при изучении лантаноидсодержащих молекул методом вследствие вычислительной эффективности. Для оксидов и фторидов Ln(III) выбор базисных наборов и методов учета релятивистских эффектов влияет на точность применяемых функционалов плотности [26, 27]. Для гидратированных соединений Ln(III) функционалы TPSS или B3LYP демонстрируют более высокую точность при их использовании в сочетании со штутгартским базисным набором и эффективными потенциалами ECP [28]. По результатам сравнения рассчитанной с помощью различных базисных наборов и функционалов плотности селективности при экстракции соединений Ln(III) комбинация функционала B3LYP и ECP продемонстрировала лучшее соответствие экспериментальным результатам в отношении селективности и энергий связывания четырех различных лигандов [29].

Применение гибридных функционалов (к примеру, wB97XD), включающих эмпирические поправки на дисперсию, с целью учета дисперсионных взаимодействий позволяет количественно оценить динамические процессы, включающие конфигурационные изменения и взаимные превращения изомеров [30].

В работе [31] были исследованы в общей сложности 198 комбинаций различных функционалов, базисных наборов и релятивистских приближений для оценки энергий диссоциации молекул оксидов, фторидов и бис(2-этилгексил)фосфатов Ln. Комбинация функционала плотности B3LYP, базисного набора Sapporo [32] и релятивистского приближения DKH позволила добиться наиболее точного воспроизведения значений энергии диссоциации, рассчитанных на уровне CCSDT(Q), при среднем абсолютном отклонении 1,3 ккал/моль. При расчетах более крупных молекулярных комплексов метод TPSSh/Sapporo-TZP/DKH показал наименьшее отклонение от 18 экспериментальных кристаллических структур при наименьшем отклонении (0,069 Å) для длин связей Ln–X. Этот подход позволил вычислить коэффициенты разделения для структур бис(2-этилгексил)фосфатов Ln(III), наиболее близкие к экспериментальным значениям. Подобные результаты объясняются тем, что функционал плотности TPSSh был разработан как неэмпирический метод и не имеет «предвзятости» по отношению к какой-

либо конкретной группе молекул, что приводит к хорошим результатам во многих областях химии переходных металлов и соединений Ln(III) [33-35].

Отличительные характеристики базисного набора Sapporo-TZP обусловлены дополнительными поляризационными функциями и пятью дополнительными f-функциями, что превышает стандартный тройной ζ -базисный набор. Выбор релятивистского метода DKH был обусловлен его применением при построении базисного набора Sapporo-TZP. Относительно DKH можно отметить его различия с методом ZORA в плане аппроксимации уравнения Дирака, хотя в работе [36] было отмечено, что эти два метода приводят к очень похожим молекулярным свойствам для двухатомных лантаноидсодержащих молекул и актиноидов.

Таким образом, более широкий базисный набор, в частности, с базисными функциями высокого углового момента, в сочетании с неэмпирическим гибридным функционалом плотности обеспечивает высококачественную вычислительную модель электронной структуры и геометрии двухатомных молекул Ln . В случае использования метода ZORA можно применить функционал BP86 с базисным набором SARC-TZVP, которые показали схожую точность по сравнению с предыдущим подходом при значительно меньших вычислительных затратах.

В работе [37] была произведена оценка влияния электронного обмена и корреляционного функционала, спин-орбитального взаимодействия (SOC) и поляризации орбиталей (OP) на результаты моделирования отдельных атомов Ln в сравнении с моделями, разработанными для учета сильных электронных корреляций, и «стандартной моделью» Ln , в которой электроны локализованы на основных 4f-состояниях без гибридизации с валентными электронами. В результате оказалось, что спин-орбитальное взаимодействие и поляризация орбиталей оказывает наибольшее влияние на расчет величин магнитных моментов, а для равновесных объемов, модулей объёмной упругости и магнитных моментов были выявлены физически верные тенденции. Подход GGA с OP продемонстрировал в целом наилучшие результаты, в то время как применение подходов для сильно коррелированных электронов, в том числе DFT с коррекцией на самообмен (SIC-DFT), DFT с параметром Хаббарда (U), DMFT и гибридных функционалов, позволило достичь лучшего воспроизводства отдельных свойств для некоторых Ln . Однако точность рассчитанных свойств не достигла уровня, наблюдаемого для более простых металлов в периодической таблице элементов, а электронные структуры неточно

воспроизводят спектры рентгеновского фотоизлучения. К примеру, свойства основного состояния Sm, полученные методом DFT + U, оказались менее точными по сравнению с моделью GGA + OP. Применение гибридного функционала HSE06 не улучшило описание магнитных свойств Sm, а общий магнитный момент оказался завышен. В зависимости от природы иона Ln(III) лучшее воспроизводство атомных объемов показал один из двух методов – SIC-DFT (для Sm и Tm) или GGA + OP (Gd, Tb и Dy). Для Ce, Pr и Nd результаты различались для α - и γ -фаз. В результате был сделан вывод, о том, что ни одна из выбранных теоретических моделей не смогла точно воспроизвести экспериментальные данные и нет наиболее предпочтительного подхода для расчета физических величин Ln.

Особенность метода GGA + OP заключается в отсутствии регулируемых параметров и возможность последовательной оценки полных энергий, что важно для термодинамического анализа. В случае DFT + U такая согласованность проблематична, поскольку параметр U будет неизбежно варьироваться между сплавами, соединениями и внешними условиям, очень сильно влияет на энергию системы. Метод SIC-DFT не требует гибких параметров и является более сложным подходом для реализации электронной структуры, что было сделано в сочетании с приближением атомных сфер (ASA). Однако метод ASA не обеспечивает достаточной точности для обработки открытых кристаллических геометрий Ln, неплотно упакованных структур с дефектами и примесями, влияет на электронный обмен и корреляции в плотноупакованных структурах. Подход GGA + OP также имеет недостатки в отражении особенностей спектров электронной структуры. Таким образом, сравнительные исследования демонстрируют высокую производительность мета-GGA и гибридных функционалов, но в целом анализ примеров моделирования молекул, содержащих Ln(III), не дает четкого представления о том, существуют ли однозначные подходы для описания их физико-химических свойств [38-40].

1.3 Теоретическая оценка фотофизических свойств комплексов Ln(III)

1.3.1 Особенности процессов фотовозбуждения комплексов Ln(III)

Теоретический анализ и изучение особенностей спектральных свойств Ln(III) сыграли важную роль в разработке лазерных, люминесцентных и сцинтилляционных

материалов, которые в настоящее время используются повсеместно. Разработанные в 1960-х годах методы анализа, появившиеся после публикаций высококачественных оптических спектров в 1950-х годах, стали эффективными благодаря развитию компьютерных технологий, сделавших возможными вычисления, требующие диагонализации больших матриц. Развитие теоретических подходов привело к ключевым достижениям в этой области, а именно к описанию точного оператора Гамильтона, позволяющего описывать энергетические уровни, и к созданию модели интенсивности переходов. Был разработан эффективный гамильтониан кристаллического поля для конфигурации $4f^n$, проведено его расширение до конфигурации $4f^{n-1}5d$, добавлены сверхтонкие и магнитные взаимодействия, включены данные о магнитном расщеплении для улучшения представления кристаллического поля и др. [1-4].

Комплексы Ln(III) легко отличимы от стандартных люминофоров по их характерным оптическим свойствам: большим временам жизни возбуждённых состояний, значительным Стоксовым сдвигам и узкой полосовой структуре излучения. Внешней электронной оболочке ионов Ln(III) соответствует конфигурация $4f^n 5s^2 5p^6$, где $n=0\div 14$ представляет число электронов на $4f$ -оболочке, определяющей химические и магнитные свойства иона Ln(III) . Спектральные характеристики ионов Ln(III) обусловлены электронными переходами между состояниями $4f$ -оболочки, которая экранирована от воздействия окружения заполненными $5s$ - и $5p$ -подуровнями. Это экранирование является причиной исключительно узких полос излучения, что недостижимо для подавляющего большинства других люминофоров. Именно возможность получения практически монохроматического излучения делает соединения Ln(III) незаменимыми в широком спектре оптоэлектронных и спектроскопических устройств [41–46].

Переходы, ответственные за излучение в ионах Ln(III) , относятся к $f-f$ -типу и являются строго запрещёнными по правилам чётности, что обуславливает крайне низкую интенсивность собственного поглощения ионов. Однако этот запрет частично снимается вследствие нарушения симметрии окружения иона Ln(III) под действием молекулярных колебаний и благодаря смешиванию с состояниями противоположной чётности, например, с $5d$, $6p$ и $6s$ -состояниями металла, лигандными орбиталями и состояниями с переносом заряда противоположной чётности [47].

Спектральные характеристики ионов Ln(III) являются специфичными и каждый ион демонстрирует характерную люминесценцию. Соединения Eu(III) излучают в красной области спектра, Sm(III) – в оранжевой, Dy(III) – в жёлтой, Tb(III) – в зелёной, Tm(III) – в синей, тогда как Pr(III) , Nd(III) , Ho(III) , Er(III) и Yb(III) дают излучение в ИК диапазоне. Исключение составляют La(III) и Lu(III) с $4f^0$ и $4f^{14}$ -конфигурациями, соответственно, у которых f – f -переходы отсутствуют, что лишает их люминесценции [41–45].

Время жизни возбужденных состояний ионов Ln(III) , как правило, велико и составляет микросекунды в случае фосфоресценции и микросекунды при флуоресценции. Поэтому люминесценцию Ln(III) легко обнаружить в режиме с временной задержкой. Кроме того, Ce(III) и некоторые двухвалентные ионы Ln(II) (например, Eu(II)), демонстрируют широкое, но широко регулируемое d – f излучение [1, 2, 3].

Координация анионов к ионам Ln(III) модифицирует эффективный радиус $4f$ -оболочки и инициирует Штарковское расщепление $4f^n$ энергетических уровней. Такое расщепление обусловлено влиянием кристаллического поля лигандов, которое снимает вырождение состояний иона Ln(III) . Энергетическое положение и структура расщеплённых состояний несут информацию о геометрии ближайшего координационного окружения иона Ln(III) , что делает их удобным спектроскопическим инструментом для структурного анализа [47].

Интенсивность прямого поглощения f – f -переходов в ионах Ln(III) крайне мала, однако в комплексах с органическими лигандами интенсивность люминесценции Ln(III) значительно возрастает благодаря взаимодействию возбуждённых состояний лигандов с состояниями иона Ln(III) . Следовательно, эффективность люминесценции комплексов Ln(III) определяется прежде всего свойствами лигандов, обладающих высокими коэффициентами экстинкции. Фотопоглощение происходит на органических лигандах с хромофорными группами в УФ-области, а затем энергия передаётся на один из резонансных уровней иона Ln(III) . В ходе этого механизма, называемого «эффектом антенны», реализуется последовательность стадий: поглощение фотона лигандом $\rightarrow$ перенос энергии $\rightarrow$ возбуждение иона Ln(III) . Открытие этого эффекта принадлежит Б. Вейсману (1942 г.), а его дальнейшее подтверждение связано с работами Р. Е. Вана и Г. А. Кросби [48].

Согласно литературным данным, доминирующим каналом сенсibilизированного

переноса энергии в комплексах Ln(III) является триплетный уровень лиганда [49-52]. Хотя перенос энергии с синглетных состояний также теоретически возможен, он считается менее интенсивным из-за малого времени жизни, за исключением соединений Nd(III) и Er(III), для которых канал внутримолекулярного переноса энергии с участием синглетных возбужденных уровней лигандов может вносить определённый вклад.

Вероятность безызлучательной дезактивации в Ln(III) определяется величиной энергетического зазора между резонансным акцепторным уровнем, на который осуществляется перенос энергии с лиганда, и нижним уровнем основного мультиплета. Чем больше этот интервал, тем меньший вклад вносят безызлучательные релаксационные процессы и менее существенны потери энергии. Наибольшие энергетические зазоры характерны для Eu(III) ($\Delta E = 12300 \text{ см}^{-1}$ для перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$) и Tb(III) ($\Delta E = 14800 \text{ см}^{-1}$ для перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$), что обуславливает высокую излучательную эффективность данных ионов, подтвержденную экспериментальными данными [53].

Ключевой фотофизической характеристикой является квантовый выход, определяемый через отношение числа испущенных фотонов к числу поглощённых. Он составляет величину ниже единицы из-за конкуренции безызлучательных процессов и описывается формулой $Q = k_1/(k_1+k_2)$, где k_1 и k_2 – константы скорости излучательной и безызлучательной дезактивации, соответственно. Экспериментально различают абсолютный квантовый выход (интегральная интенсивность люминесценции) и относительный квантовый выход, определяемый путём сравнения с эталонным образцом с известным Q . Относительный квантовый выход рассчитывается как отношение интегральных интенсивностей максимумов спектров излучения исследуемого соединения и стандарта.

Время жизни возбуждённого состояния соответствует среднему времени нахождения молекулы в неравновесной электронной конфигурации до её релаксации в основное состояние. Квантовый выход и время жизни зависят от совокупности факторов, определяющих константы скорости переходов, включая относительное расположение энергетических уровней, геометрию молекулы, присутствие тяжёлых атомов, внешние параметры (температура, давление), природу растворителя и др. Низкая вероятность излучательного перехода или высокая конкуренция со стороны внутренней конверсии могут приводить к подавлению флуоресценции. Таким образом, люминесценция в комплексах Ln(III) является многоступенчатым процессом, включающим

последовательность процессов с соответствующими константами скоростей на каждом из них (рисунок 1.3.1.1).

Диаграмма Яблонского (рисунок 1.3.1.1) широко используется для визуализации и анализа процессов поглощения и испускания при возбуждении молекулы [53]. При поглощении фотона молекула переходит из основного состояния S_0 в возбуждённое синглетное состояние S_2 (или S_1) с высоким избытком колебательной энергии. Процесс поглощения происходит за время порядка 10^{-15} с. Затем следует быстрая колебательная релаксация (за 10^{-12} – 10^{-14} с), сопровождающаяся передачей избыточной энергии в виде колебаний в окружающую среду и релаксацией на нижний колебательный уровень состояния S_2 . Далее через внутреннюю конверсию с константой скорости k_{IC} (характерное время 10^{-5} – 10^{-7} с) осуществляется переход на уровень S_1 . Суммарная скорость безызлучательных процессов, приводящих к заселению S_1 , как правило, настолько высока, что конкуренция со стороны других физических каналов практически отсутствует.

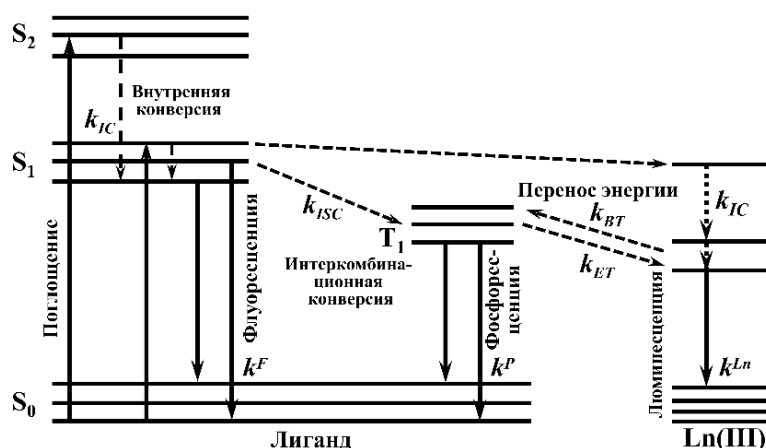


Рисунок 1.3.1.1 – Диаграмма Яблонского с обозначением процессов внутримолекулярного переноса энергии в соединениях Ln(III)

После заселения синглетного состояния S_1 молекула может дезактивироваться по нескольким альтернативным путям. Излучательный переход $S_1 \rightarrow S_0$, известный как флуоресценция, характеризуется константой скорости k_F и временами жизни 10^{-6} – 10^{-9} с. При малом энергетическом зазоре между S_1 и T_1 возможна интеркомбинационная конверсия (k_{ISC} , $\sim 10^{-8}$ с), приводящая к переносу населённости на триплетный уровень.

Дезактивация триплетного состояния T_1 в основное происходит через фосфоресценцию (k_P) с характерными временами 10^{-6} – 10^2 с для органических молекул

[54]. Флуоресценция чувствительна к внешним факторам: растворителю, наличию тушителей и реакциям в возбуждённых состояниях. Фосфоресценция в обычных условиях затруднена, поскольку длительное время жизни T_1 увеличивает вероятность его тушения через внутреннюю конверсию, столкновения молекул и фотохимическую деградацию. В случае комплексов $Ln(III)$ все перечисленные стадии происходят с участием лигандной оболочки. Далее осуществляется перенос энергии с лиганда на ион металла (k_{ET}). Ион $Ln(III)$ после возбуждения может обратно передать энергию на лиганд (k_{BT}), релаксировать за счет безызлучательного перехода на нижний уровень или испустить квант света (k_{Ln}).

Таким образом, люминесцентная эффективность комплексов $Ln(III)$ зависит от заселённости возбуждённых уровней и относительного вклада безызлучательных процессов. Поскольку энергетический перенос в таких системах осуществляется главным образом через триплетные состояния органических лигандов, все распространённые количественные модели базируются на энергии T_1 уровня в роли ключевого параметра. Поэтому эффективность сенсibilизации люминесценции зависит от энергетического зазора между T_1 лиганда и резонансным уровнем иона $Ln(III)$. Поскольку T_1 уровень чувствителен к электронному строению лиганда, модификация последнего позволяет целенаправленно изменять спектрально-люминесцентные свойства комплекса $Ln(III)$ [55].

Для эффективной интеркомбинационной конверсии энергетический зазор между состояниями S_1 и T_1 должен составлять примерно 5000 см^{-1} [55]. При этом оптимальный перенос энергии на $Eu(III)$ достигается при $\Delta E(T_1 - {}^5D_0) = 2500\text{--}3500\text{ см}^{-1}$, а для $Tb(III)$ – при $\Delta E(T_1 - {}^5D_4) = 2500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ [50]. Отклонение от указанных интервалов ведёт к снижению эффективности переноса (при увеличении зазора) или к активации обратного переноса (при его уменьшении).

Перенос энергии в координационных соединениях $Ln(III)$ подчиняется двум механизмам: обменному (модель Декстера [56]) и диполь-мультипольному, основным вариантом которого является диполь-дипольный механизм (модель Фёрстера [57]). Обменный вариант реализации переноса энергии требует перекрывания волновых функций лиганда и иона $Ln(III)$, включает двойной электронный переход. Диполь-дипольный механизм, напротив, связан с взаимодействием переходных дипольных моментов возбуждённого состояния лиганда и 4f-орбиталей $Ln(III)$ [43].

Синглетный перенос на ион Ln(III) происходит преимущественно через диполь-дипольное взаимодействие, что объясняется ионным характером связи и эффективным экранированием 4f-электронов внешними оболочками [58]. Для переноса энергии с участием триплетного возбуждения на Ln(III) доминирующим является обменный механизм. Для биядерных комплексов межйонный перенос, как показано в работах [55, 59], осуществляется по диполь-дипольному механизму при условии, что донорный ион имеет меньшее время жизни и большую энергию возбуждения при комнатной температуре, чем акцепторный ион.

Таким образом, внутримолекулярный перенос энергии в комплексах Ln(III) , определяемый энергетическим зазором между возбужденными состояниями лиганда и излучательным уровнем иона Ln(III) , является многостадийным и включает различные механизмы, что отражается в наборе констант скоростей (рисунок 1.3.1.1). Спектроскопические параметры ионов Ln(III) могут быть количественно описаны в рамках теории Джадда–Офельта.

1.3.2 Теория Джадда–Офельта и связь с параметрами полиэдров

Для анализа интенсивностей f–f-переходов в ионах Ln(III) традиционно применяется теория Джадда–Офельта [60, 61], позволяющая рассчитывать излучательные характеристики 4f-оболочки, включая вероятности спонтанного излучения, времена жизни возбужденных состояний, коэффициенты переходов, силы осцилляторов и квантовые выходы. В основе теории лежит приближение, согласно которому энергии возбужденных электронных конфигураций значительно превосходят энергию мультиплетов. Это позволяет использовать единый набор параметров для описания всех f–f-переходов. Согласно теории, сила осциллятора вынужденного электрического дипольного перехода пропорциональна сумме произведений параметров Джадда–Офельта Ω_2 , Ω_4 и Ω_6 (рисунок 1.3.2.1) [62].

Основное преимущество данного подхода заключается в возможности анализа спектральных интенсивностей с использованием всего трёх параметров (Ω_2 , Ω_4 и Ω_6), вместо расчёта сил осцилляторов для каждой отдельной полосы поглощения, число которых может достигать 8–10.

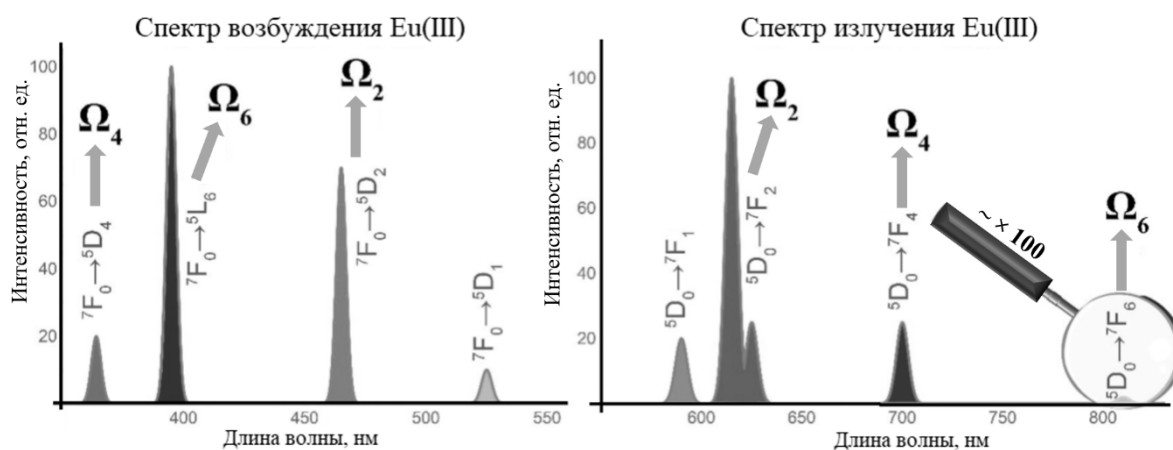


Рисунок 1.3.2.1 – Схемы параметризации в рамках теории Джадда-Офелята с использованием спектров возбуждения и излучения иона Eu(III) [62]

Каждый из параметров Ω_λ ($\lambda = 2, 4, 6$) несёт специфическую физико-химическую информацию. Параметр Ω_2 характеризует «сверхчувствительные» переходы, интенсивность которых зависит от кристаллической структуры и локального окружения иона Ln(III) [63]. Кроме того, Ω_2 реагирует на разность энергий между электронными состояниями иона. Параметр Ω_6 , в свою очередь, чувствителен к изменениям электронной плотности 4f- и 5d-оболочек.

Усиление переноса σ -электронной плотности от лиганда сопровождается снижением 5d-электронной плотности иона, что ведёт к уменьшению Ω_6 ; следовательно, уменьшение Ω_6 является индикатором роста ковалентности связи Ln–лиганд. Высокие значения Ω_2 указывают на существенную ковалентность и низкую симметрию локального окружения иона Ln(III). Параметр Ω_4 зависит одновременно от энергий состояний $4f^n$ и $4f^{n-1}5d^1$, от плотности 4f- и 5d-оболочек и от характера химических связей иона Ln(III) с атомами окружения [64, 65]. Рост колебательных амплитуд связей Ln–O сопровождается увеличением Ω_4 и Ω_6 , что позволяет предположить обратную корреляцию этих параметров с жёсткостью среды, окружающей ион Ln(III).

Параметры Джадда, определяемые из спектров поглощения, представляют собой практически единственный инструмент для оценки вероятностей оптических переходов как в процессах поглощения из возбуждённых состояний, так и в излучательных процессах. Согласно теории, разрешёнными по четности становятся f–f-переходы с $\Delta J \leq \lambda$ ($\lambda = 2, 4, 6$; J – квантовое число полного углового момента), что происходит за счёт нечётной составляющей кристаллического поля.

Между параметрами Джадда–Офельта и геометрическими характеристиками полиэдров Вороного–Дирихле установлены определённые корреляции. Наиболее явная связь прослеживается между Ω_2 и параметром G_3 : высокие значения Ω_2 характерны для систем с существенной асимметрией локального окружения иона Ln(III) , при этом количественная мера сферичности G_3 возрастает с увеличением указанной асимметрии. Таким образом, рост Ω_2 коррелирует с увеличением G_3 .

Изучение концентрационных рядов кристаллов выявило монотонное уменьшение параметров Ω_2 , Ω_4 и Ω_6 с ростом содержания ионов Ln(III) . Данный эффект может быть связан с усилением ковалентности связей Ln –лиганд, обусловленным увеличением числа дефектов и проявлением концентрационного тушения [66]. Анализ зависимости степени ковалентности связи от радиуса сферического домена ($R_{\text{сд}}$) показывает, что при повышении степени окисления атома А наблюдается закономерное уменьшение $R_{\text{сд}}$. Для фиксированной степени окисления снижение $R_{\text{сд}}$ наблюдается с ростом электроотрицательности соседних атомов В, что связано с ослаблением ковалентности связи А–В и усилением переноса электронной плотности от атома А к атомам В.

Повышение ковалентности связи Ln –О сопровождается ростом Ω_2 и снижением Ω_4 и Ω_6 . В результате устанавливаются следующие количественные соотношения: Ω_2 прямо пропорционален $R_{\text{сд}}$ и разности $(R_{\text{сд}} - R_{\text{с}})$ и обратно пропорционален $(R_{\text{с}} - R_{\text{сд}})$; для Ω_4 и Ω_6 зависимости носят противоположный характер – они обратно пропорциональны $R_{\text{сд}}$ и $(R_{\text{сд}} - R_{\text{с}})$ и прямо пропорциональны $(R_{\text{с}} - R_{\text{сд}})$. При этом была отмечена обратная корреляция между Ω_2 и длиной связи Ln –О, а также предполагается прямая связь между жёсткостью связи Ln –О и площадью грани [67]. Для количественной оценки жёсткости локального окружения могут быть привлечены силовые константы и данные ИК-спектроскопии.

Однако теория Джадда–Офельта не даёт физического объяснения природы f-f-переходов и их чувствительности к лигандному окружению. Часто она не обеспечивает удовлетворительного согласия для интенсивностей переходов поглощения ионов Ln(III) , особенно при совместном анализе поглощения и люминесценции. Причина заключается в значительном влиянии возбуждённых конфигураций, энергии которых в соединениях Ln(III) оказываются близкими к энергиям мультиплетов, причём это влияние усиливается с уменьшением энергетического зазора. Кроме того, теория неприменима к системам с высокой симметрией окружения иона Ln(III) [68]. Существуют

модификации теории [69-71], учитывающие вклад возбуждённых конфигураций, что позволяет повысить точность расчётов.

1.3.3 Квантово-химические расчеты энергий возбужденных состояний комплексов Ln(III)

Моделирование фотофизических процессов в комплексах Ln(III) при поглощении света затруднено совокупностью факторов: спецификой электронного и молекулярного строения, оптическими свойствами, присутствием тяжелого иона, высоким атомным составом и квазивыврожденностью лиганд-локализованных возбужденных состояний. В то же время понимание механизмов фотовозбуждения и зависимостей между структурой молекул, их излучательной способностью и эффективностью люминесценции является необходимым базисом для целенаправленного конструирования люминесцентных материалов на основе Ln(III) с заданными характеристиками.

В координационных соединениях ион Ln(III) выполняет двойную функцию – акцептора и излучателя энергии, причём его возбуждение инициируется через лигандное окружение. В связи с этим ключевым параметром при отборе комплексов Ln(III) для молекулярной оптоэлектроники служит эффективность внутримолекулярного переноса энергии, которая ограничивается энергетическим соотношением между возбуждёнными уровнями излучающего иона, лигандов и полимерной матрицы.

Присутствие узких 4f–4f-полос в люминесцентных спектрах комплексов Ln(III) обусловлено экранирующим действием внешних 5s- и 5p-оболочек по отношению к 4f-орбиталям. Положение этих полос не зависит от природы лигандов и является постоянным для всех соединений иона Ln(III) одного вида. Энергии возбуждённых состояний Ln(III) определяются природой Ln(III) и могут быть взяты из экспериментальных данных для свободных ионов, информация по которым значительно доступнее, чем неэмпирические расчёты [1-4]. Таким образом, основным способом управления свойствами лантаноидсодержащих соединений остаётся модификация их лигандного окружения.

Возбуждённые состояния в комплексах Ln(III) преимущественно локализованы на отдельных лигандах и имеют $\pi \rightarrow \pi^*$ природу [1-4]. Эти состояния практически не зависят от природы центрального иона и от других лигандов в координационной сфере. В

частности, для комплексов с одинаковым лигандом соответствующие полосы в спектрах возбуждения и излучения проявляют лишь незначительные отличия. Кроме того, теоретически установлено, что низшие триплетные возбуждения в основном состоянии комплексов сосредоточены именно на лигандах [99, 100].

Применение модели SMLC для расчета возбужденных состояний, а также ИК- и УФ-спектров комплексов Ln(III) в ряде случаев сопровождается существенными погрешностями, что делает ее непригодной для получения количественно достоверных результатов. На основании рассчитанных энергий возбужденных состояний в работах [72, 73] были предложены различные механизмы внутримолекулярного переноса энергии в комплексах Ln(III) и разработаны кинетические модели для определения скоростей переноса энергии и вычисления теоретических значений квантовых выходов люминесценции. Однако авторы указанных исследований отмечают, что положения возбужденных состояний, полученные с помощью полуэмпирических моделей, значительно расходятся с экспериментальными данными. В связи с этим при расчете скоростей переноса энергии с лиганда на металл, осуществляемого с участием возбужденных уровней лигандов и состояний с переносом заряда, авторы использовали непосредственно экспериментальные значения вместо теоретических [74].

В ряде исследований для расчета триплетных уровней, локализованных на лигандах в комплексах Ln(III), применялся метод теории функционала плотности (DFT) [75-77]. Для описания иона Ln(III) использовались квазирелятивистские псевдопотенциалы [78, 79], тогда как расчет триплетных возбужденных состояний преимущественно выполнялся методом теории возмущений, зависящим от времени (TDDFT) [80]. Аналогичный подход (DFT) был реализован и в работах [76, 77].

При использовании TDDFT, как правило, наблюдается систематическое занижение энергий возбужденных состояний, что особенно характерно для случаев, сопровождающихся переносом заряда. Данный эффект, вероятно, обусловлен свойственной DFT недооценкой относительной стабильности высокоспиновых конфигураций и тенденцией к генерации избыточных делокализованных распределений заряда, наблюдаемой даже при частичном учете хартри-фоковского обменного взаимодействия [81].

Использование модели SMLC для вычисления энергий возбуждённых состояний, а также ИК- и УФ-спектров комплексов Ln(III) нередко сопровождается значительными погрешностями, что исключает возможность получения количественно надёжных результатов. На основе рассчитанных величин энергий возбуждённых состояний в работах [72, 73] были количественно описаны механизмы внутримолекулярного переноса энергии в комплексах Ln(III) и разработаны кинетические модели для оценки скоростей переноса и теоретических значений квантового выхода люминесценции. Однако сами авторы отмечают, что положения возбуждённых уровней, предсказываемые полуэмпирическими моделями, существенно расходятся с экспериментом. Поэтому при расчёте скоростей переноса энергии с лиганда на металл, включающего возбуждённые уровни лигандов и состояния с переносом заряда, в результате использовались экспериментальные, а не теоретические значения [74].

В ряде работ для моделирования локализованных на лигандах триплетных уровней в комплексах Ln(III) применялся метод DFT [75–77]. Ион Ln(III) описывался с помощью квазирелятивистских псевдопотенциалов [78, 79], тогда как триплетные возбуждённые состояния рассчитывались преимущественно методом TDDFT [80]. Аналогичный подход на основе DFT был реализован в работах [76, 77]. При использовании TDDFT обычно наблюдается систематическое занижение энергий возбуждённых состояний, особенно в случаях, сопровождающихся переносом заряда. Этот эффект, вероятно, обусловлен присущей DFT недооценкой стабильности высокоспиновых конфигураций и склонностью к избыточной делокализации зарядовых распределений, что сохраняется даже при частичном учёте хартри-фоковского обмена [81].

В силу перечисленных ограничений расчёты на основе DFT зачастую не обеспечивают корректного описания локализации возбуждённых состояний. Моделирование с использованием метода TDDFT, помимо систематического занижения энергий возбуждённых состояний, не позволяет рассчитывать процессы с двукратным возбуждением и ридберговские состояния [82].

Корректное описание квазивыврожденных по энергии возбужденных состояний и получение достоверных результатов при расчете электронно-возбужденных уровней соединений различной сложности, включая системы со сложным строением, обеспечивается применением многоконфигурационных методов квантовой химии.

Метод CASSCF (complete active space self-consistent field) на протяжении

длительного времени признан точным инструментом для исследования электронной структуры сложных молекулярных систем, где одноконфигурационные подходы неприменимы. Особое значение метод приобретает при анализе низколежащих квазивыврожденных возбуждённых состояний [83, 84].

Как указано в работе [85], расчёты методом CASSCF позволяют предсказывать локальные квазивыврожденные триплетные состояния даже в геометрии основного состояния при условии локализации обеих однократно занятых орбиталей на одном лиганде.

Впоследствии геометрии каждого из таких состояний могут быть оптимизированы независимо для достижения корректно локализованного минимума. Учитывая, что лиганд-локализованные возбужденные состояния в комплексах Ln(III) могут характеризоваться квазивыврожденностью по энергии, в настоящем исследовании были выполнены расчеты с применением многоконфигурационного метода CASSCF.

Результаты расчётов методом CASSCF традиционно рассматриваются как качественная основа для методов многоконфигурационной теории возмущений, что обеспечивает высокую точность при моделировании как органических хромофоров [86, 87], так и неорганических люминофоров [88]. Комбинирование волновых функций, полученных в рамках метода CASSCF, и дальнейшая коррекция полученных с их помощью энергий возбужденных состояний методом XMCQDPT2 продемонстрировало хорошие результаты для ряда комплексов Eu(III) [89]. Модификация метода MCQDPT [90], предложенная А. А. Грановским с формированием метода XMCQDPT2 [91], обеспечивает достаточно надёжные данные, особенно в области конических пересечений и квазипересечений потенциальных поверхностей. В работе [89] авторы использовали с использованием метода XMCQDPT2 установили локализацию возбуждения на каждом из четырёх лигандов в комплексах Eu(III) с 1-(2-тиенил)-4,4,4-трифтор-1,3-бутандионом и основаниями Льюиса, а также рассчитали низшие триплетные возбуждённые уровни.

Таким образом, моделирование соединений Ln(III) и систем со значительным спин-орбитальным взаимодействием связано с квазивыврожденным электронным основным состоянием, а электронная структура таких состояний носит многодетерминированный характер. Квантово-химические вычисления энергий возбуждённых состояний комплексов Ln(III) требуют компромисса между точностью, корректным описанием природы возбуждения и вычислительными затратами.

Несмотря на разнообразие доступных квантово-химических методов, информация о возможностях теоретического прогнозирования фотофизических свойств таких систем остаётся ограниченной. Присутствие тяжёлого иона Ln(III) и квазивыврожденность лиганд-локализованных возбуждённых состояний значительно усложняют изучение природы фотофизических процессов, индуцированных светопоглощением в этих соединениях. Тем не менее, установление природы возбуждения и корреляций между структурой и излучательными характеристиками является необходимым условием для целенаправленного конструирования люминесцентных материалов на основе Ln(III).

1.3.4 Модели количественной оценки люминесценции соединений Ln(III)

Для количественного описания кинетики флуоресценции β -дикетонатных комплексов Ln(III) разработан ряд математических моделей, в основе которых лежит предположение о стационарности протекающих процессов [92]. В рамках данных подходов используется система кинетических уравнений, включающая вероятности элементарных актов поглощения, излучения и безызлучательной дезактивации.

Указанные модели находят применение при изучении внутримолекулярного переноса энергии в комплексах Eu(III) и Tb(III), а также для построения диаграмм энергетических уровней [49, 93]. На основе кинетических параметров поглощения составляется система скоростных уравнений, описывающих поглощение и испускание, что позволяет вычислять квантовый выход люминесценции. Результаты расчётов с использованием подобных уравнений позволили изучить взаимосвязи между положением триплетного уровня лиганда и квантовым выходом, а также оценить температурную зависимость эффективности излучения [93].

Первая теоретическая модель внутримолекулярного переноса энергии в комплексах Ln(III) с органическими лигандами была предложена G. F. de Sá и др. [94]. В последующих работах [95, 96] авторы учитывали вклады диполь- 2λ -польного, диполь-дипольного и обменного механизмов переноса энергии с возбуждённых уровней лиганда на резонансные состояния иона Ln(III). Однако во многом эта кинетическая модель опирается на полуэмпирические квантово-химические расчёты, что вносит значительные погрешности в результаты. В связи с этим разработчики методики часто заменяют теоретические значения возбуждённых уровней на экспериментальные при расчёте

скоростей переноса. В работах [72, 73] на основе рассчитанных энергетических уровней были предложены альтернативные варианты описания механизмов переноса и кинетических моделей для определения скоростей переноса и квантовых выходов.

На первом этапе геометрия комплекса оптимизируется в рамках полуэмпирической модели молекулярных орбиталей, при этом химические связи в комплексах Ln(III), имеющие ионный характер, моделируются с помощью модели центрального потенциала SMLC. Соответствующая параметризация с использованием гауссовых функций была достигнута путем первоначального воспроизведения известной структуры нескольких комплексов Eu(III) [94] и быстро распространилась на другие ионы Ln(III), а в настоящее время параметры стали доступны для всего ряда от La(III) до Lu(III) [24, 25].

Затем энергии и переходные моменты возбужденных состояний лиганд рассчитываются с использованием метода частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием с одноконфигурационным взаимодействием (INDO/S-CI). Несмотря на использование чисто ионной модели, рассчитанные и экспериментальные электронные спектры обычно находятся в достаточно хорошем согласии. Также широко используются более сложные методы расчета энергий триплетных состояний, например, CASSCF, *ab initio* методы или TDDFT.

Далее значение квантового выхода рассчитывается с учетом кинетической модели, включающей дифференциальные выражения для скоростей переноса. Скорости переноса выражаются в рамках теории Ферми, которая предполагает справедливость приближения Борна-Оппенгеймера. Кинетическая модель учитывает изменение заселенности уровней в рамках приближения стационарного состояния. Решение системы уравнений выполняется методом Рунге-Кутты с адаптивными шагами интегрирования, и теоретическая величина квантового выхода определяется по формуле:

$$Q = \frac{A \cdot \eta_j}{\phi \cdot \eta_i}, \quad (1.3.1)$$

где A обозначает сумму скоростей излучательных и безызлучательных процессов; η_i и η_j – заселенности энергетических уровней лиганда и иона Ln(III), участвующие в переносе энергии (в долях от единицы); ϕ представляет собой скорость накачки в фотонах/с.

Внутримолекулярный перенос энергии с участием синглетных состояний лигандов считается менее значительным, поскольку константа скорости процесса с их участием на

порядок меньше константы скорости флуоресценции и на несколько порядков меньше константы скорости интеркомбинационной конверсии. Вследствие существенно больших значений констант скоростей процессов переноса энергии из триплетных состояний лигандов считается, что заселенности $^5D_1$ и $^5D_0$ уровней иона Eu(III) примерно одинаковы.

Данная модель требует оценки некоторых параметров, таких как скорости безызлучательного распада при внутренней конверсии в состояниях Ln(III) или времени жизни донорного состояния (состояний) при температуре, при которой происходит перенос. Но, тем не менее, рассчитанные по методике [94-96] значения квантового выхода хорошо согласуются с экспериментальными величинами (в пределах 20%). Впоследствии модель была усовершенствована, и научной группой под руководством R. Freire создана компьютерная программа с открытым доступом для всей процедуры вычислений [64].

Вместе с тем большинство существующих моделей ограничиваются учётом лишь энергетического положения триплетного уровня, не учитывая сопутствующие механизмы переноса энергии с участием других состояний и не обеспечивая полной количественной оценки излучательных характеристик Ln(III).

Следовательно, выбор квантово-химических методов и теоретических моделей, обеспечивающих надёжное прогнозирование излучательной эффективности лантаноидсодержащих комплексов, является практически значимой и актуальной задачей.

1.4 Молекулярное моделирование надмолекулярной организации мезогенных соединений

Молекулы мезогенного вещества, т. е. соединения способного существовать в жидкокристаллическом (ЖК) состоянии, должны иметь асимметричную (вытянутую или дискообразную) форму. Это заставляет их выстраиваться в определенном порядке под действием внешних факторов. Мезогенные соединения делятся на термотропные и лиотропные: у термотропных возникновение ЖК фаз определяется изменением температуры, при этом молекулы могут иметь пластинчатую, диско- или палочкообразную форму; для лиотропных ЖК, помимо определённого температурного диапазона, необходим ещё и характерный интервал концентраций растворителя.

В зависимости от степени пространственной упорядоченности и подвижности

молекул выделяют различные типы ЖК фаз. Классификация ЖК веществ на нематические и смектические типы определяется общей симметрией молекул. В нематической фазе молекулы ориентированы преимущественно вдоль одного направления, задаваемого единичным вектором (директором), но их относительное расположение в пространстве остаётся беспорядочным. В смектических фазах молекулы организуются в слоистую структуру, где плоскости расположения межслоевой координации могут быть смещены по разным направлениям, что приводит к делению смектических мезофаз на подтипы А, В, С и др. Например, в смектической А фазе молекулы ориентированы перпендикулярно плоскости слоя [97].

Металломезогены содержат атом металла, что придает жидким кристаллам магнитные свойства. В то время как другие ЖК вещества управляются электричеством, для управления ориентацией металломезогенов можно использовать магнитное поле [98].

Для теоретического описания надмолекулярной организации и изучения фазовых переходов в ЖК состояния могут быть задействованы крупнозернистые (coarse-grained) модели, в которых молекулярная система представляется не на уровне отдельных атомов, а в виде ансамбля взаимодействующих фрагментов или атомных группировок. Такой подход требует учёта как межмолекулярных, так и внутримолекулярных взаимодействий для обеспечения адекватного описания структурных характеристик системы.

Вместе с тем использование крупнозернистого представления сопряжено с риском возникновения погрешностей при расчёте термодинамических параметров и характеристик фазовых переходов, а также возможным искажением детальной структуры ЖК мезофаз. Это особенно критично в случае анализа влияния молекулярного строения и особенностей координационного окружения в комплексах металлов на проявление различных ЖК полиморфных модификаций.

Применение атомистических моделей в рамках методов молекулярной механики (ММ) позволяет минимизировать систематические ошибки, присущие крупнозернистым подходам, обеспечивая более детальное и корректное описание структурных и энергетических характеристик системы. При этом результаты моделирования существенно зависят от выбора силового поля, описывающего межчастичные взаимодействия в системе. Большинство хорошо апробированных силовых полей (CHARMM, GROMOS, AMBER, и др.) были разработаны в первую очередь для биологических объектов, органических молекул простого строения (ММ3, ММ4 и др.),

простых жидкостей (OPLS, OPLS-AA и др.), то есть специальным образом не настроены для описания ЖК веществ.

В литературе представлены отдельные случаи разработки специализированных силовых полей для мезогенных соединений, основанных на данных *ab initio* квантово-химических расчётов. Одним из примеров является гибридное силовое поле, созданное для моделирования сегнетоэлектрических жидких кристаллов, при параметризации которого особое внимание уделялось корректному воспроизведению молекулярной геометрии и потенциальных барьеров внутреннего вращения. В процессе его построения были использованы константы силового поля Dreiding, параметры Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий из силового поля OPLS-AA, заряды, полученные полуэмпирическим методом AM1, а также результаты оптимизации геометрии молекул на уровнях теории возмущений Мёллер-Плессета второго порядка (MP2) и метода Хартри-Фока (HF). В рамках данного подхода мезогенные молекулы подвергались фрагментации на составные части, что накладывало ограничения на точность описания межмолекулярных взаимодействий [99, 100].

В работе [101] метод молекулярной динамики был использован для сравнительной оценки применимости ряда широко распространённых силовых полей при моделировании поведения ЖК эластомеров. Для идентичной модельной системы поочерёдно применялись поля Dreiding, PCFF и SciPCFF, а результаты моделирования сопоставлялись с экспериментальными данными.

Среди существующих подходов наиболее высокая степень согласия с экспериментальными данными по теплофизическим и вязкоупругим свойствам, включая стационарные значения плотности, температуру фазового перехода и вязкоупругие характеристики, была достигнута при использовании силового поля SciPCFF. На основе данного поля в дальнейшем проводилась оценка стабильности и способности к восстановлению формы в ЖК системах в рамках четырёхэтапного протокола моделирования эффекта памяти формы в условиях растяжения. Анализ молекулярных конфигураций выполнялся после этапов релаксации и повторного нагрева, что выявило характерное при термомеханическом запоминании формы поведение ЖК системы, а также подтвердило применимость выбранного силового поля для прогнозирования свойств и разработки ЖК полимеров. Вместе с тем в проведённых расчётах не учитывались различные мезоморфные состояния соединений, что ограничивает их

применимость для корректного описания ЖК фаз [99, 100].

Недостающие параметры для параметризации силовых полей могут быть получены из DFT расчётов, что открывает возможность моделирования изотропной, нематической и кристаллической фаз мезогенных соединений, в том числе с привлечением машинно-обучаемых межатомных потенциалов, построенных на данных DFT моделирования.

В рамках диссипативной динамики частиц (DPD) для моделирования поведения ЖК веществ часто применяется модель «идеально жёстких стержней» [102, 103]. Этот подход преимущественно используется для молекул с жёстким каркасом, тогда как для других систем применяется более сложная «жёстко-гибкая» модель [104], предполагающая наличие в молекуле как жёстких фрагментов, индуцирующих ЖК упорядочение, так и гибких цепей, способных принимать конформацию статистического клубка. Такая архитектура обуславливает микрофазовое расслоение, формирование ЖК надмолекулярной организации и, как следствие, разнообразие морфологических состояний [105].

В большинстве случаев существующие теоретические модели предсказывают фазовые переходы при температурах, превышающих температуру перехода из изотропной жидкости в упорядоченную ЖК фазу. Лишь в отдельных работах описаны расчёты фазовых диаграмм, характерных для ЖК молекул [104, 106], но при этом были проанализированы эффекты, обусловленные конкретной молекулярной конфигурацией в объёме ЖК расплава.

Для разработки подходов, направленных на расширение температурных интервалов существования мезофаз, повышение устойчивости ЖК фаз и управление фазовым состоянием многокомпонентных систем, необходимо более детальное изучение кинетических механизмов фазообразования и морфологических закономерностей жидких кристаллов. Примером многомасштабного моделирования ЖК молекул служат работы [106, 107], в которых для одного из наиболее известных нематических жидких кристаллов – 4-циано-4'-N-пентилбифенила (5CB) – было использовано комбинированное атомистическое описание с применением упрощённых моделей без перехода к макроскопическому уровню.

В работе [108] в ходе MD моделирования 5CB анализировалось влияние изменений формы молекул на фазовое ЖК поведение. Результаты моделирования продемонстрировали, что анизотропия геометрии молекул возрастает в нематической

фазе, при этом молекулы принимают более вытянутые конформации по мере агрегации. Разнообразие молекулярных конфигураций определялось выбранными для расчета средой и условиями, в которые погружали молекулу, в том числе температурой и количеством молекул. Время релаксации молекул в нематической фазе превышало случаи расчета изолированных молекул. По результатам моделирования распределение по формам молекул было связано с фазовой анизотропией, а формирование и стабильность ЖК фаз поддерживались разнообразными межмолекулярными контактами. Изменение распределения форм молекул влияло на фазовый переход из нематического жидкого кристалла в изотропную жидкость, а форма молекул зависела от сил взаимодействий и притяжения между ними.

В диссертационной работе Москвина Д. О. были изучены особенности надмолекулярной организации и фазового состояния некоторых мезогенных соединений, в том числе гексагептилокситрифенилена и производных триазола, в нематической и колончатой гексагональной мезофазах с помощью метода MD [109]. По величинам рассчитанных эффективных зарядов атомов были дополнены представленные в литературе силовые поля ММ, применяемые в основном для биологических молекул.

В большинстве работ, посвящённых MD моделированию комплексов Ln(III), исследование фазового поведения и ЖК свойств не проводилось [110–118]. Классическая MD в основном применялась для изучения кинетики обменных процессов с участием молекул воды и ионов Ln(III), энергетических параметров их гидратации, структурных особенностей и механизмов комплексообразования в различных средах [110–113], связывания Tb(III) с пептидными аналогами [114], адсорбции соединений Ln(III) на полимерных поверхностях [115] и взаимодействия с липидными бислоями [116]. Средние расстояния между молекулами воды и ионами Ln(III), полученные из MD расчётов, удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными [117]. В рамках моделирования с использованием крупнозернистого представления строения соединений Ln(III) и MD изучалось поведение сенсорной матрицы на основе комплекса «белок/Ln(III)». В результате анализ полученных данных моделирования позволил охарактеризовать конформационные перестройки белка и внутримолекулярный перенос энергии, ответственный за сенсibilизацию флуоресценции Tb(III) [118].

Таким образом, на начало диссертационного исследования отсутствовали универсальные и хорошо параметризованные силовые поля для моделирования жидких

кристаллов произвольного строения, особенно координационных соединений Ln(III) сложной геометрии. Известные силовые поля не обеспечивали надёжного прогноза фазового поведения, термодинамических параметров и температур переходов для большинства ЖК систем, а успехи в этой области носили фрагментарный характер.

Таким образом, значительная часть исследований посвящена разработке и применению методов молекулярного моделирования для соединений Ln(III), обладающих относительно простым молекулярным строением в сравнении с лантанидомезогенами. При этом данные о надмолекулярной организации комплексов Ln(III) остаются весьма ограниченными. В тех случаях, когда отдельные физико-химические характеристики могут быть надёжно описаны в рамках конкретного вычислительного подхода, изучение процессов с участием комплексов Ln(III) требует комбинирования нескольких методов. В частности, для реалистичного описания надмолекулярной организации и фазового поведения лантанидомезогенов применим подход *ab initio* MD в сочетании с другими расчётными схемами. Однако систематических исследований, достаточных для построения универсальных силовых полей, учитывающих специфику строения и поведения таких соединений и позволяющих проводить крупномасштабное моделирование систем с большим числом молекул, до настоящего времени не выполнено.

1.5 Разработки в области моделирования мезогенных комплексов Ln(III)

Первые работы в области квантово-химического моделирования лантаноидсодержащих металлomezогенов были выполнены сотрудниками кафедры физической и коллоидной химии ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» Ф.К. Гайнуллиной и М.В. Стрелковым.

Ф.К. Гайнуллиной был проведён анализ корреляций между структурными характеристиками координационных соединений Cu(II) с основаниями Шиффа и их физико-химическими параметрами (включая дипольный момент) с использованием полуэмпирических методов (PM3, ZINDO и др.) и теории функционала плотности с функционалами PBE и B3LYP [119, 120].

Для комплексов Ln(III) с основаниями Шиффа, характеризующихся сложным

строением, моделирование осуществлялось в рамках метода ММ. В гомологическом ряду салицилальдиминатов Cu(II) увеличение анизотрии, обусловленное удлинением углеводородного радикала, сопровождалось снижением температуры просветления и расширением температурного интервала существования мезофазы при числе углеродов в радикале от 8 до 12. Результаты моделирования геометрии потенциально мезогенных комплексов d-элементов с основаниями Шиффа продемонстрировали, что соединения Zn(II) и Ni(II) с тетраэдрической либо искаженной конфигурацией хелатного узла характеризуются недостаточной для проявления ЖК свойств анизотрией. В то время как ЖК поведение комплексов меди(II) обусловлено их высокой анизотрией, которая, в свою очередь, является следствием плоско-квадратного строения координационного узла [119].

Для комплексов Nd(III) с основаниями Шиффа и нитрат-анионом в качестве противоиона была выявлена немонотонная зависимость мезоморфных характеристик от длины углеводородного радикала. Увеличение анизотрии при удлинении алкильного заместителя приводит к повышению температуры просветления и расширению температурного интервала существования мезофазы для начальных членов гомологического ряда, тогда как для высших гомологов наблюдается снижение указанных параметров [120].

ЖК поведение координационных соединений Ln(III) в значительной степени определяется объемом противоиона (Cl^- , NO_3^- , NCS^- , BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^-$ и др.). При увеличении объема противоиона температура фазового перехода из мезофазы в изотропную жидкость проявляет тенденцию к снижению. Исключение составляют комплексы с перфторалкилсульфатными противоионами, для которых температура просветления не зависит от их объема. Сравнительный анализ рассчитанных молекулярных геометрий координационных соединений Ln(III) и экспериментально определенных геометрических параметров формируемых ими мезофаз позволил заключить, что в ЖК состоянии имеет место взаимное проникновение алкильных цепей из одного смектического слоя в другой [119].

Научные исследования Стрелкова М. В. были направлены на оценку влияния строения мезогенных комплексов Ln(III) с β -дикетонами и замещенным 2,2'-бипиридином в роли основания Льюиса (рисунок 1.5.1) на проявление ими ЖК свойств методом DFT [121, 122]. В упомянутых работах были представлены результаты

моделирования строения лантаноидсодержащих металломезогенов, выполненные с использованием метода DFT, функционала PBE и данных PCA для модельных комплексов Ln(III) и лигандов. На основе результатов моделирования единичных молекул была предложена схема молекулярной упаковки в смектических слоях. Было продемонстрировано отсутствие корреляции между анизотрией молекул комплексов и ионным радиусом Ln(III). При удлинении алкильного радикала в комплексах Ln(CPDK_{3-R})₃Vpy₁₇₋₁₇ (рисунок 1.5.1) наблюдалось монотонное снижение анизотрии молекул симбатно четно-нечетной альтернации температур фазовых переходов из нематической фазы в изотропную жидкость.

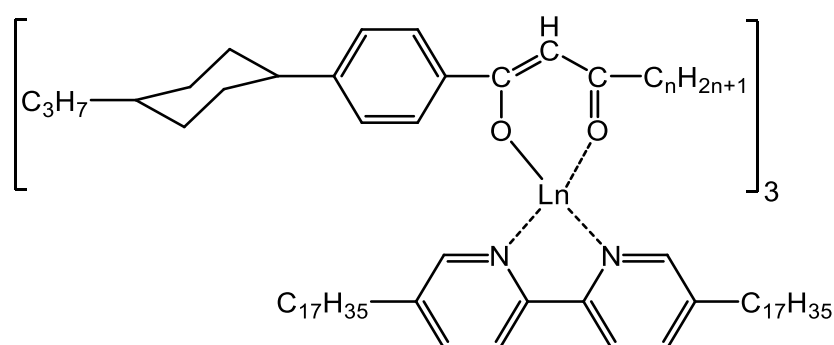


Рисунок 1.5.1 – Структурная формула комплексов Ln(CPDK_{3-R})₃Vpy₁₇₋₁₇, где Ln = La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Dy, Ho, Tm, Lu; R = C_nH_{2n+1}–, n = 1÷8 [120]

Ранние работы по квантово-химическому моделированию лантаноидсодержащих металломезогенов были ограничены кругом лигандов, особенно в случае мезогенных β-дикетонатных комплексов Ln(III) (рисунок 1.5.1). Изучение взаимосвязей между природой и длиной заместителей в лигандах могло бы позволить воздействовать не только на особенности молекулярного строения и анизотропию межмолекулярных взаимодействий, процессы надмолекулярной организации молекул и формирования ЖК мезофаз, но и особенности протекающих в соединениях фотофизических процессов, что, в итоге, определяет эффективность их люминесценции. Не менее перспективны варианты модификации строения и свойств соединений Ln(III) путем их комбинирования с наночастицами или внедрения в инертные и органо-неорганические матрицы, такие как полимеры, золь-гель стекла, жидкие кристаллы. Хотя подобные исследования представлены в литературе для различного рода люминофоров [123], координационных соединений и полимеров с Ln(III) [124], их адаптация к изучению влияния

межмолекулярных взаимодействий на фотофизические свойства не только мезогенных, но и в целом комплексов Ln(III) в литературе представлена ограничено. Также мало информации о влиянии эффектов ближнего и дальнего порядков, вызванных взаимодействиями между молекулами, на излучательные свойства и динамику возбужденных состояний лантаноидсодержащих металломезогенов.

1.6 Особенности создания и моделирования композиционных материалов на основе комплексов Ln(III)

Композиционные материалы на основе проводящих полимеров, допированные соединениями Ln(III) в качестве излучающих центров, представляют собой перспективный класс функциональных систем для применения в современных устройствах молекулярной оптоэлектроники. Основным преимуществом комплексов Ln(III) по сравнению с другими люминофорами является возможность целенаправленного изменения цвета излучения путём выбора конкретного иона Ln(III).

Комбинирование ионов Ln(III) и лигандной оболочки позволяет формировать излучение любой требуемой спектральной области, включая белое [125]. К примеру, источники белого света были получены путём сочетания комплексов Eu(III), проявляющих красное излучение, с органическими лигандами, включающими флуорофор кумарина, излучающий в синей области спектра, и флуорофор родамина 6G, излучающего зелёный свет [126].

В работе [127] была продемонстрирована генерация белого света в гибридных материалах на основе цеолита NaX, сенсibilизированного ионами Eu(III) и Tb(III), инкапсулированными в его полостях. Однако белое излучение наблюдалось лишь при температуре 77 К. В качестве матрицы в работе [128] была использована аминоклина, допированная комплексами Eu(III) и Tb(III) с 1,2,4,5-бензолтетракарбоксилатом.

Одним из оригинальных подходов к созданию белых излучателей является применение комплекса Eu(III) с β -дикетонами и 1,10-фенантролином, по периферии которого расположены карбазольные функциональные группы [129]. Тем не менее, промышленное использование таких материалов ограничивается недостаточно высокой квантовой эффективностью их люминесценции, что обусловлено кристаллизацией и агрегацией молекул Ln(III) при повышенных концентрациях, их неомогенным

распределением в полимерной матрице, наличием структурных дефектов и самогашением люминесценции. Массовая доля комплексов Ln(III) в смесях с проводящими полимерами обычно не превышает 10% [130]. В полимерных плёнках часто наблюдается излучение как от ионов Ln(III), так и от проводящего полимера, что указывает на недостаточную эффективность межмолекулярного переноса энергии, снижение квантового выхода и ухудшение цветопередачи оптического материала на их основе.

ЖК комплексы Ln(III) обладают рядом преимуществ по сравнению с известными коммерческими аналогами и другими лантаноидсодержащими люминофорами, включая высокую фото- и термостабильность, низкие температуры ЖК фазовых переходов, устойчивость к кристаллизации и хорошую растворимость в органических растворителях [131, 132]. Наличие в их структуре длинных алкильных заместителей обеспечивает формирование оптически прозрачных, малодефектных плёнок с коэффициентом светопропускания до 99%, что позволяет рассматривать данные пленочные материалы как перспективные фотостабильные оптические носители и компоненты прозрачных органических светодиодов и световых панелей.

Равномерное распределение лантанидомезогенов в проводящих и оптически активных полимерах способствует снижению эффекта концентрационного тушения и позволяет увеличить эффективную концентрацию излучающих ионов.

Распределение комплексов Ln(III) в полимерных матрицах часто приводит к ряду изменений фотофизических характеристик Ln(III). Эти изменения могут возникать из-за взаимодействий между комплексами Ln(III) и полимерами, которые приводят к структурным искажениям, изменяя скорость внутримолекулярного переноса энергии с лиганда на Ln(III), непосредственно влияя на его сенсibilизацию [133, 134].

Классические спектроскопические методы могут дать ценные первоначальные представления о фотофизических свойствах люминесцентных пленок, однако они не могут объяснить механизмы и особенности процессов на атомном и субатомном уровнях. В таких случаях теоретические и вычислительные инструменты могут предложить подробную информацию и более глубокое понимание процесса. Получаемая при этом информация дополняется результатами моделирования комплексов Ln(III), требующего надежного уровня теории, учитывающего релятивистские эффекты для точного описания сложной природы Ln(III). Однако на подобном уровне теории можно рассматривать

только координационное соединение, ведь при внедрении комплексов Ln(III) в полимерную матрицу размер моделируемой системы может достигать сотен и тысяч атомов, что делает полномасштабное релятивистское моделирование для всей системы невозможным.

Моделирование фотолюминесцентных пленок комплекса Eu(III) с 1,3-дифенил-1,3-пропандионом (DBM), диспергированного в полимерных матрицах полиметилметакрилата (PMMA) и поливинилиденфторида, включало расчет молекулярной геометрии комплекса Eu(III) методом DFT, а полимерного окружения – полуэмпирическим методом GFNn-хТВ [134]. Полимеры были подобраны исходя из требуемых для создания пленок механических и спектроскопических свойств.

Применение подобного гибридного подхода позволило избежать упрощений, характерных для классических силовых полей в ММ. В работе [134] отмечался многократный рост величины общего квантового выхода от 6,4 % для комплекса $[\text{Eu}(\text{DBM})_4]^-$ до 40,0 и 21,0 % при диспергировании 2 мас. % комплекса в полимерных матрицах PMMA и поливинилиденфторид, соответственно. Подобное усиление излучательных свойств было объяснено ростом искажений в симметрии Eu(III). При этом изменения параметра Джадда-Офельта Ω_2 указывали на усиление угловых деформаций в координационном полиэдре, что предположительно ослабляет ограничения, накладываемые правилами отбора для перехода $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$.

По результатам моделирования было выявлено, что при диспергировании комплекса в поливинилиденфториде по сравнению с PMMA происходит искажение длин связей Eu–O, в том числе наблюдаются угловые и линейные деформации, из-за более плотной упаковки полимерных цепей вокруг молекул комплекса. Подобные структурные искажения приводят к повышению энергии триплетного состояния лиганда, что напрямую влияет на эффективность переноса энергии от лиганда на ион Ln(III) и квантовый выход люминесценции. Эта гипотеза в работе [134] авторами подтверждалась экспериментально и теоретически измеренными тенденциями в скоростях излучательного затухания. Также по мере увеличения концентрации комплекса в полимере наблюдался рост значений скоростей прямого переноса энергии из триплетных состояний лигандов на Eu(III), что играет решающую роль в заселенности $^5\text{D}_0$ уровня иона и влияет на квантовый выход.

Анализ взаимодействий в композиционном материале на основе неорганических

люминофоров $\text{SrY}_2\text{O}_4:\text{Ce(III/IV)}$ и $\text{SrY}_2\text{O}_4:\text{Eu(III)}$, диспергированных в матрице РММА, был проведен путем молекулярного моделирования процессов на границе раздела между люминофором и полимером с помощью функционала PBE [135].

Оптимизация структуры систем была выполнена с использованием квантово-химической модели «сильной» связи (tight-binding), вычисления силовых постоянных на основе теоремы Гельмана-Фейнмана, а для расчета фотофизических свойств Ln(III) использовались простая модель перекрытия и модели перекрытия связей с использованием силовых констант при подгонке эффективной поляризуемости. Теоретический анализ позволил визуализировать взаимодействия между люминофорами и полимером, в том числе определить ближайшие к окружению ионов Ln(III) группы полимера, выявить структурные деформации в композите, зависящие от соотношения люминофора и РММА, а также их влияние на фотофизические параметры Ln(III) .

В работе [136] метод MD был применен для изучения влияния стереорегулярности полимера на хелатирование Ln(III) и термодинамики связывания полиметакриловой кислоты с различным содержанием изотактических и синдиотактических диад в присутствии ионов Ln(III) . Моделирование полимер-ионных взаимодействий в сочетании с изотермической титрационной калориметрией продемонстрировали различия в термодинамике связывания Ln(III) с полимером, а именно взаимосвязь между изменениями энтальпии и энтропии процессов в зависимости от гибкости полимерной цепи. Более жесткие цепи характеризовались иными термодинамическими параметрами связывания.

В композиционных материалах на основе лантаноидсодержащих соединений энергия возбуждения может передаваться от полимерной матрицы, в которой генерируются экситоны, к лигандному окружению. При фотовозбуждении полимер переходит в синглетное состояние, которое затем может дезактивироваться через флуоресценцию либо интеркомбинационную конверсию в триплетное состояние, в случае которого затем может происходить межмолекулярный перенос энергии на резонансные уровни лигандов комплекса.

Лиганды, пространственно расположенные между полимером и ионом Ln(III) , препятствуют прямому возбуждению иона. Отсутствие резонанса между уровнями полимера и иона Ln(III) из-за значительной разницы энергий исключает межмолекулярный перенос. Поэтому именно лигандное окружение передаёт энергию на

резонансные уровни иона Ln(III) в ходе внутримолекулярного процесса. На заключительном этапе ион Ln(III) релаксирует безызлучательно на нижний мультиплет и излучает фотон.

Для реализации диполь-дипольного переноса (по Фёрстеру) необходимо перекрывание полос излучения полимера и поглощения комплекса. Обменный механизм (по Декстеру) определяется соотношением энергетических уровней донора и акцептора и степенью перекрывания орбиталей. Таким образом, эффективность меж- и внутримолекулярного переноса в полимерных композитах на основе Ln(III) определяется взаимным расположением возбуждённых уровней иона Ln(III) , лигандов и полимерной матрицы.

При применении результатов квантово-химического моделирования с целью подбора компонентов для создания композиционных материалов, необходимо учитывать не только соотношение энергий возбуждённых уровней полимера и лигандного окружения в зависимости от природы иона Ln(III) , но и возможность применения других люминофоров, в число которых могут входить полупроводниковые КТ. Также следует учитывать расстояние между донором и акцептором энергии фотовозбуждения (R).

На эффективность резонансного переноса энергии существенно влияет межмолекулярное расстояние R , причём обменный и диполь-дипольный механизмы демонстрируют различный вид зависимости от этого расстояния. Обменный механизм Декстера характеризуется экспоненциальной зависимостью скорости переноса от R и сохраняет высокую эффективность лишь при R , не превышающих $10 \text{ \AA}$ [56]. Диполь-дипольный механизм Фёрстера, напротив, действует на больших расстояниях, однако его эффективность убывает пропорционально R^{-6} [57].

Обменный механизм предполагает двойной электронный переход и поэтому требует существенного перекрывания орбиталей донора (молекулы-сенситизатора, лигандов, полимера) и акцептора (люминофора, ионов Ln(III)). Диполь-дипольный механизм обусловлен взаимодействием дипольного момента триплетного состояния лиганда с индуцированным дипольным моментом на $4f$ -орбиталях Ln(III) и представляет собой пространственный перенос, в большей степени зависящий от перекрывания спектров излучения донора и поглощения акцептора.

Таким образом, оптоэлектроника и фотоника с применением лантаноидсодержащих соединений находятся в стадии активного развития, включая

направления здравоохранения и производства экологически чистой энергии. Несмотря на то, что данные области науки и техники подвержены рыночным колебаниям из-за резких изменений цен и развития новых технологий, ряд люминофоров для светодиодов по-прежнему содержат Ln, преимущественно в роли «красных» люминофоров, в подсветке ЖК дисплеев. В результате исследования в этой области будут активно продолжаться, особенно в отношении наноструктурированных систем с целью эффективной модуляции фотофизических свойств и повышения яркости. Среди быстро развивающихся приложений выделяются также биосенсорика, биовизуализация и люминесцентная термометрия при значительном потенциале люминесцентных биозондов на основе Ln. Захватывающие результаты были получены в оптическом лазерном охлаждении и квантовой обработке информации, относящихся к оптическим вычислениям, квантовым технологиям, разработке криогенных детекторов [1, 2, 4]. Понимание точного механизма миграции и преобразования энергии в этих сложных системах, безусловно, поможет дальнейшему прогрессу в этих областях. Перечисленные области нуждаются не только в разработке материалов, но и в теоретическом моделировании, подобно процессам переноса энергии в комплексах с органическими лигандами.

1.7 Применение машинного обучения при изучении лантаноидсодержащих соединений и жидких кристаллов

Вычислительные затраты *ab initio* методов, непосредственно использующих теорию электронного строения, становятся чрезмерно высокими для многих исследований аморфных твердых веществ, конденсированных фаз жидкостей, наноструктурированных материалов и других объектов сложного молекулярного строения. Популярные вычислительные методы, такие как DFT, а также *ab initio* расчеты, полезны, но часто недостаточно информативны для решения столь важных задач. Неразрешенной проблемой остается необходимость точного описания коррелированных электронных взаимодействий, широко распространенных в жидких кристаллах и материалах на их основе. Композиционная, конфигурационная и функциональная неоднородность молекулярной структуры жидких кристаллов препятствует проведению их моделирования квантово-химическими методами.

Зачастую при работе с многоатомными системами используют классические

силовые поля (FF), такие как CHARMM или Amber. Их основное преимущество заключается в способности заменить дорогостоящие и сложные электронные структуры классическими выражениями энергии. Однако необходимые для моделирования параметры доступны лишь для ограниченного числа элементов, что ограничивает их применение в междисциплинарных исследованиях.

Современное развитие вычислительных подходов и *ab initio* квантово-химических методов позволяет проводить крупномасштабные расчеты, которые ранее были неосуществимы с высокой квантовой точностью. Методы машинного обучения (ML) представляют собой перспективный инструмент для молекулярного прогнозирования без необходимости явного решения уравнения Шрёдингера. Их применение достигло значительных успехов в различных приложениях, включая исследования лантаноидсодержащих систем [137-141].

Модели ML обычно обучают на малых молекулах, но при этом их могут использовать для предсказания энергии больших молекулярных систем, что приводит к потере точности и росту погрешностей расчета по мере увеличения размеров системы. Точная настройка нейронных сетей (NN) позволяет разрабатывать подходы для точного и переносимого неэмпирического прогнозирования энергий при различных молекулярных масштабах.

Подходы ML могут достичь химической точности прогнозирования корреляционной энергии в приближении метода MP2 в периодической суперячейке при использовании базовых моделей, изначально обученных на малых молекулах [142]. Однако подходы на основе NN в настоящее время ограничены общим отсутствием переносимости от одной химической системы к другой, а также значительными вычислительными затратами и усилиями, которые необходимо затрачивать на разработку и оценку потенциалов для каждой конкретной системы [143, 144].

Вычислительно эффективные аналитические модели в виде силовых полей и эмпирических межатомных потенциалов уже достаточно продолжительное время применяются с различной точностью для решения отдельных задач, хотя ещё и не могут сравниться с DFT при исследовании реакций и фазовых переходов. ML-ориентированные силовые поля преобразили атомистическое моделирование материалов, обеспечив возможность проведения расчетов на *ab initio* уровне в широких временных и пространственных масштабах.

Применение машинно-обучаемых межатомных потенциалов (MLIP) позволяет преодолевать проблемы высоких вычислительных затрат в DFT и относительно низкой точности классической крупномасштабной MD, что способствует осуществлению более эффективного и точного моделирования в исследованиях и проектировании материалов.

Проведение исследований с использованием MLIP позволяет ускорить дорогостоящие квантово-химические расчеты и решать задачи в рамках требуемых временных и пространственных масштабов, которых невозможно достичь с использованием квантово-химических методов. К примеру, применение глубоких потенциалов (Deep Potential или DP) ускоряет расчёты в 4–18 раз при минимальной потере точности и возможности моделирования систем до 100 миллионов атомов. При этом ошибки в расчете энергии составляют менее 10 мэВ/атом, а при расчете сил – менее 100 мэВ/Å [145].

Разработка MLIP включает этапы сбора данных, создания дескрипторов структуры материала, выбора алгоритма машинного обучения и использование доступного программного обеспечения. Применяемые для обучения MLIP данные получают из открытых материаловедческих баз (Materials Project, AFLOW), *ab initio* MD, адаптивной выборки, метадинамики и генерации структуры по нормальным модам. К дескрипторам предъявляют требования инвариантности, непрерывности, компактности и вычислительной эффективности. При этом могут использоваться атом-центрированные симметричные функции, кулоновские матрицы, атомно-кластерное разложение, графовые дескрипторы и др. Среди широко используемых моделей MLIP выделяют нейронные сети, графовые нейронные сети, полиномиальные потенциалы, потенциалы гауссовской аппроксимации, трансформерные архитектуры и др. [146].

В число основных областей применения MLIP в материаловедении относятся задачи по изучению процессов фазовых переходов в материалах, поиску структур, прогнозирования свойств материалов и разработки предварительно обученных универсальных моделей. MLIP также используются для ускорения поиска структуры кристаллов и границ зёрен, предсказания механических свойств (модуль упругости, предел прочности) и фононных характеристик материалов.

В число объектов, при изучении которых уже достаточно широко используются MLIP, входят металлы и их сплавы [147], материалы для технологий памяти нового поколения (например, GeSbTe [148]), наноструктуры, полимеры и органические

молекулы с применением крупнозернистого представления строения соединений, твердые электролиты и анодные материалы, в том числе процессы на границе раздела фаз в них [149].

Применение машинного обучения при моделировании соединений Ln(III) включает примеры изучения их сплавов и расплавов, статических и динамических свойств Ln(III) вблизи температур плавления [150], ионов Ln(III) в расплавах их солей. Внедрение интерпретируемых вычислительных подходов для обработки электронных структур позволяет получать результаты в направлениях с ограниченными экспериментальными данными, когда сложное строение электронной оболочки с незаполненными электронами объектов исследования препятствуют широкому внедрению подходов машинного обучения.

Метод регрессии гауссовых процессов был применен на количественный анализ взаимосвязей между электронными характеристиками изолированных лигандов терпиридинового типа, ионов An и Ln, и величинами, полученными в результате квантово-химических расчетов с целью идентификации характеристик лигандов, определяющих селективность An и Ln на уровне взаимодействия металл–лиганд [151]. Подобный подход позволил авторам спрогнозировать селективности An и Ln на основе дескрипторов электронной структуры для предсказания свободных энергий образования комплексов с лигандами и интерпретировать различия в селективности ионов.

MLIP используются при изучении фундаментальных аспектов фазовых переходов и классических молекулярных кристаллов с точностью, сопоставимой с DFT [152]. В работе [153] инструменты машинного обучения применялись для разработки крупномасштабных потенциалов для изучения хиральных анизотропных эффективных взаимодействий. С помощью полученных потенциалов авторам удалось точно воспроизвести экспериментально наблюдаемые структуры в жидких кристаллах при моделировании во временных и размерных масштабах, значительно превышающих диапазон мелкомасштабных континуальных моделей, с целью дальнейшего прогнозирования и предсказания поведения и динамики систем. Примеры по внедрению машинного обучения и MLIP в исследования комплексов Ln(III) в литературе не были найдены.

Среди основных достоинств MLIP выделяют близкую к DFT точность при вычислительных затратах, сопоставимых с классической MD, что позволяет

моделировать системы, содержащие до 100 миллионов атомов. В число универсальных предобученных моделей входят PFP, M3GNet, CHGNet и MACE-MP-0, которые могут работать с широким кругом кристаллических и молекулярных систем. Основным недостатком специализированных MLIP является их узкая применимость только к тем материалам и условиям, которые были включены в обучающую выборку.

В числе других недостатков MLIP выделяют их ограниченную переносимость, в результате которой при выходе за область обучающей выборки модель может давать физически неверные результаты, и генерализацию MLIP на новые химические составы или фазы, не присутствовавшие в обучении. Точность MLIP ограничена качеством исходных DFT-данных, выбором функционала и сходимостью. Также при их подборе возникает проблема выбора между точностью и сложностью модели, т. к. чрезмерно сложные потенциалы могут переобучаться и терять вычислительную эффективность. Для решения этих проблем в настоящее время предлагается создание стандартных наборов данных, использование регуляризации, ансамблевых методов и архитектур, масштабируемых как трансформеры.

Перспективы развития MLIP включают также совершенствование дескрипторов с трёхчастичными вкладами, учётом магнетизма, автоматизацию специализации, дальнейшее ускорение и использование предобученных трансформерных моделей. Развитие области моделирования с применением MLIP требует унификации форматов данных, интеграции с активным обучением и создания моделей, покрывающих всю периодическую таблицу, что сделает их доступными для моделирования широкого круга объектов.

Таким образом, существующий объем экспериментальных и теоретических данных о природе и характеристиках комплексов Ln(III) не подкреплён в достаточной мере теоретическими подходами прогнозирования их молекулярного строения и фотофизических свойств, однозначно закреплёнными в литературе методами их квантово-химического моделирования, особенно в области предсказания ЖК и люминесцентного поведения лантаноидсодержащих мезогенных соединений.

Накопленный значительный объем практических сведений по фотофизическим свойствам соединений с различным лигандным окружением и по их внедрению в полимерные матрицы требует теоретического объяснения наблюдаемых при этом эффектов, что практически не представлено в литературе. Такое положение дел связано с

серьезными вычислительными затратами при квантово-химическом моделировании подобных систем ввиду присутствия тяжелого иона Ln(III) вкупе с большим количеством атомов в лигандном окружении, а сильная зависимость свойств подобных соединений от малейших изменений в молекулярном строении делают такие расчеты нетривиальной задачей.

Подбор подходов и инструментов моделирования, способных обеспечить высокую точность в определении молекулярных свойств лантаноидсодержащих соединений и функциональных материалов на их основе, в том числе предполагающих гибкость в выборе уровня теории и подходов, используемых для описания каждого компонента, является актуальным направлением в физикохимии люминесцентных материалов.

ГЛАВА 2. ОПИСАНИЕ ОБЪЕКТОВ И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

В качестве объектов исследования выступили моно- и биядерные мезогенные комплексы Ln(III) (La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III), Er(III), Tm(III), Yb(III), Lu(III)) с замещенными β-дикетонами и основаниями Льюиса (замещенным 2,2'-бипиридином (Вру_{n-m}), 1,10-фенантролином (Phen) и др.), представленные на рисунке 2.1.1. Представленные на рисунке 2.1.1 и упоминаемые по ходу обсуждения алкильные заместители имеют нормальное строение.

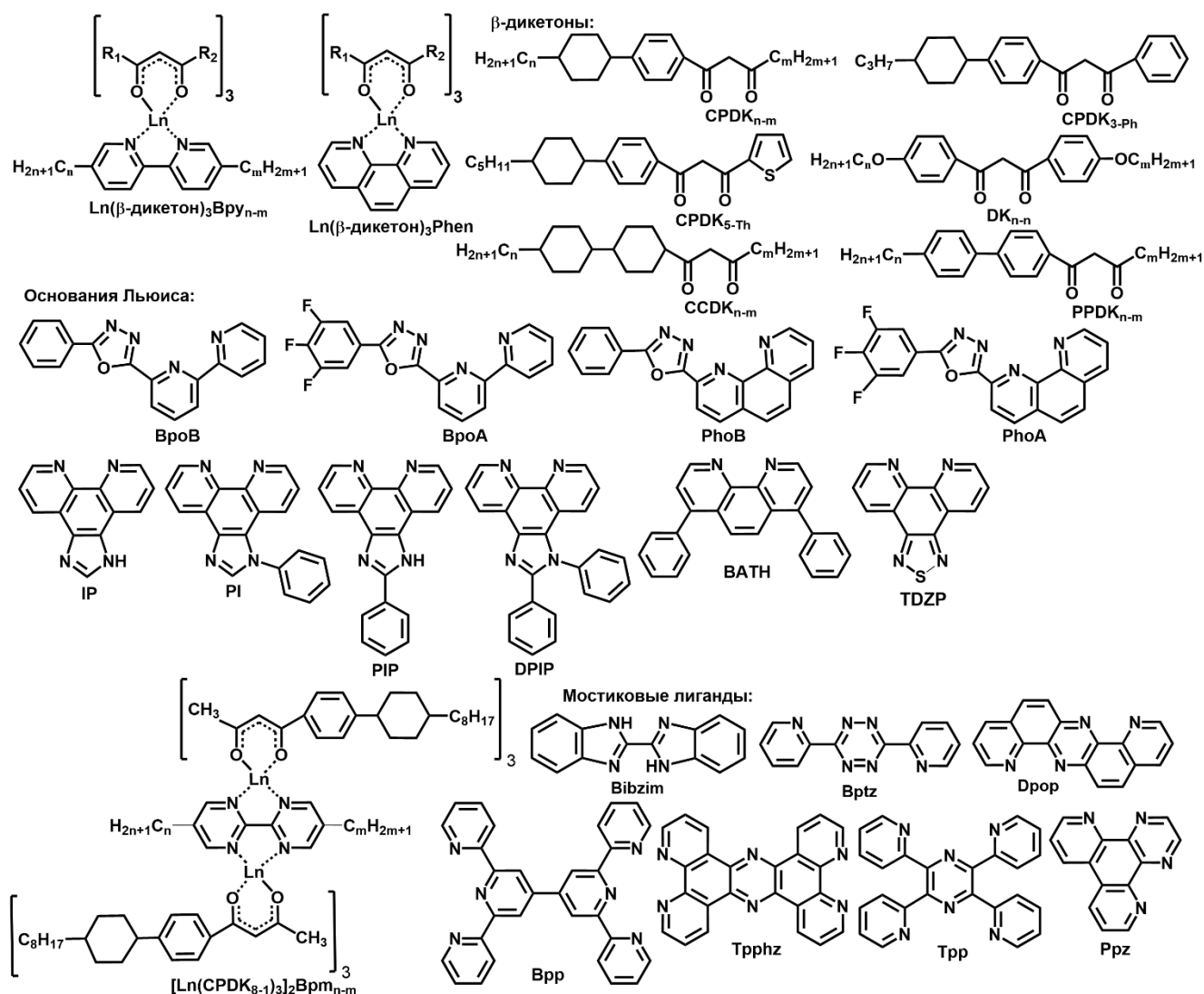


Рисунок 2.1.1 – Структурные формулы изученных моно- и биядерных мезогенных комплексов Ln(III) и их лиганды

Мезогенные координационные соединения Ln(III) , рассмотренные в настоящей работе, были экспериментально получены сотрудниками кафедры физической и коллоидной химии ФГБОУ ВО «КНИТУ» [121, 154]. Ключевая особенность металломезогенов, содержащих Ln(III) , заключается в сочетании эффективных люминесцентных характеристик, ЖК свойств и магнитной восприимчивости. Для данных соединений в процессе охлаждения до температур ниже комнатной характерен переход в стеклообразное состояние, при котором сохраняется исходная надмолекулярная организация, сформированная в ЖК фазе, при этом регистрируются как смектические, так и нематические типы упорядочения молекул. Нематическая фаза данных веществ отличается пониженной вязкостью и повышенной способностью к ориентации, что создает предпосылки для регулирования интенсивности люминесценции данных координационных соединений [155]. Выраженная термостойкость позволяет указанным веществам сохранять структурную целостность в условиях многократных термоциклов. Возможность переориентации молекул под действием внешнего магнитного поля в различных направлениях обосновывает перспективность их применения в оптоэлектронных устройствах различного назначения [98, 156].

В работе были также использованы модельные комплексы Ln(III) , молекулярное строение которых было извлечено из Кембриджского банка структурных данных с экспериментальными сведениями PCA, со следующими заместителями R_1 и R_2 в β -дикетонах на рисунке 2.1.1: Acac ($\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$), Hfac ($\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CF}_3$), TFacac ($\text{R}_1 = \text{CH}_3$, $\text{R}_2 = \text{CF}_3$), Fod ($\text{R}_1 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{R}_2 = \text{C}_3\text{F}_7$), Bzac ($\text{R}_1 = \text{CH}_3$, $\text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_5$ (фенил)), Btfa ($\text{R}_1 = \text{CF}_3$, $\text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_5$), DBM ($\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_5$), TTA ($\text{R}_1 = \text{CF}_3$, $\text{R}_2 = \text{C}_4\text{H}_9$ (2-тиенил)), TAP ($\text{R}_1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}_2 = \text{C}_4\text{H}_9$), NTA ($\text{R}_1 = \text{CF}_3$, $\text{R}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_7$ (2-нафтил)), включая основания Льюиса ТОРО (триоктилфосфин оксид), ТРРО (трифенилфосфин оксид) и РОРО (тетраэтилметилendifосфонат).

В числе полупроводниковых КТ с d-элементами рассматривались различные варианты наночастиц, в том числе типа «ядро/оболочка» и «ядро/оболочка/оболочка» (CdS , CdSe , CdSe/ZnS , CdSe/CdS , CdTe/CdSe , CdSe/ZnSe/ZnS и др.) преимущественно сферической формой, либо образцы поверхности КТ с кристаллографической плоскостью (001) при различном числе монослоев в оболочке и ядре КТ, различные поверхностные агенты (триоктилфосфиноксид, гексадециламин, 1-октантиол и др.), используемые при их синтезе.

Для моделирования были выбраны сопряженные полимеры (рисунок 2.1.2), используемые в устройствах оптоэлектроники, различные ЖК полимеры и сополимеры, в том числе поли(п-фенилен-винилен) (PPV), политиофен (PT), поли(9-винилкарбазол) (PVK), полифлюорен (PFO), поли [2-метокси-5-(2-этилгексилокси)-1,4-фениленвинилен] (МЕН-PPV), поли [(9,9-дигексилфлуорен-2,7-диил)-альт-(2,5-диметил-1,4-фенилен)] (PF-DMB), поли [2,5-бис(гексидецилокси)-п-фенилен] (С-PPP), поли [2,5-бис(гексидецилокси)-1,4-фенилен-ил-1,4-фенилен] (Р-PPP), поли [2-(6-циано-6-метил-гептилокси)-1,4-фенилен] (CN-PPP) и др., применяющиеся в качестве матриц для функциональных материалов, в том числе при внедрении полупроводниковых КТ [157-162].

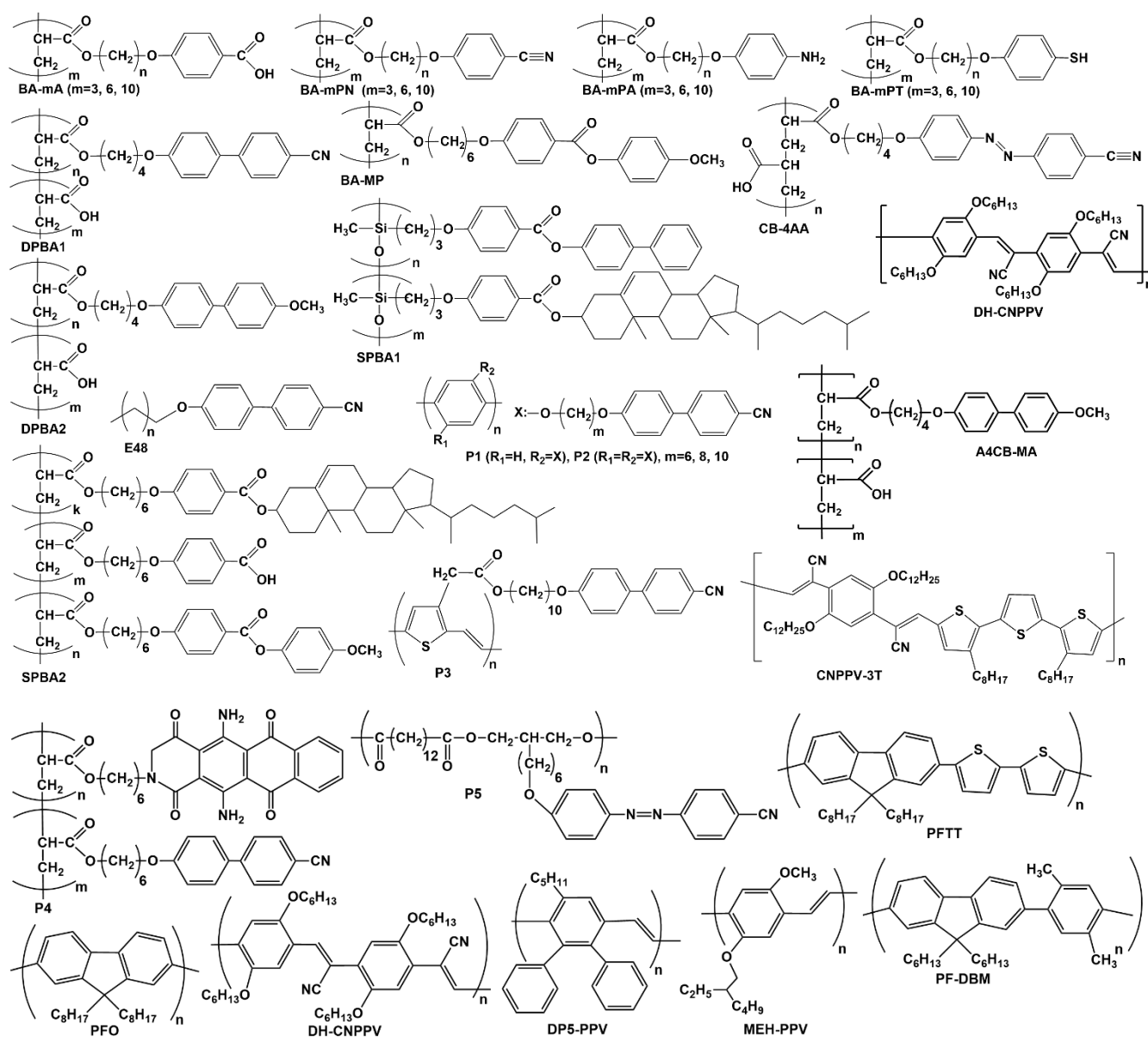


Рисунок 2.1.2 – Изученные сопряженные полимеры и сополимеры

Фотохромные ЖК сополимеры получают методом радикальной сополимеризации мезогенных и фотохромных мономеров, что обеспечивает возможность включения в макромолекулу фрагментов хромофоров (например, в сополимере P2). Данные сополимеры демонстрируют превосходную стабильность и оптическую эффективность при образовании смесей полимеров с люминофорами. Подбор полимеров и сополимеров производился исходя из химической структуры и природы их функциональных групп.

2.2 Квантово-химические методы расчета

В ходе выполнения квантово-химических расчетов были задействованы вычислительные мощности следующих организаций: ФГБОУ ВО «КНИТУ», ЦКПНО «Центр коллективного пользования вычислительными ресурсами МСЦ НИЦ КИ» (ранее «Межведомственный суперкомпьютерный центр Российской академии наук»), Суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова (суперкомпьютер «Ломоносов») [163], а также Суперкомпьютерного центра Южно-Уральского государственного университета (суперкомпьютеры «СКИФ Урал», «СКИФ-Аврора ЮУрГУ» и «Торнадо ЮУрГУ»).

2.2.1 Квантово-химические подходы к моделированию молекулярного строения и геометрических параметров координационных соединений Ln(III)

Для оптимизации геометрии молекул модельных комплексов Ln(III), мезогенных моно- и биядерных комплексов Ln(III) (рисунок 2.1.1) в основном состоянии применялся метод DFT. Моделирование осуществлялось с использованием обменно-корреляционного функционала плотности PBE [164], релятивистских базисных наборов rL11 для Ln(III) и rL1 для остальных атомов. Данные базисы являются аналогами корреляционно-согласованных поляризационных дважды валентно-расщепленных базисных наборов Даннинга cc-pVDZ и cc-pCVDZ, соответственно [165]. При применении данных базисных наборов мультиплетность комплексов La(III) составляла 1, Ce(III) - 2, Pr(III) - 3, Nd(III) - 4, Sm(III) - 6, Eu(III) – 7 и т. д. Расчеты проводились без учета симметрии молекул комплексов в газовой фазе в программе Priroda 06 [166]. Точность сходимости SCF соответствовала $3 \cdot 10^5$ эВ, значение градиента, при котором

завершалась оптимизация, составляло $3 \cdot 10^{-6}$ эВ/Å.

Выбор метода расчета, базисного набора и функционала плотности основывался на сравнении рассчитанных геометрических параметров молекул с экспериментальными данными РСА, а в случае межслоевых расстояний при надмолекулярной организации в ЖК фазах – с результатами малоуглового рентгеновского рассеяния (в разделах 3.1 и 3.2).

На начальном этапе осуществлялась оптимизация геометрий лигандов и модельных комплексов Ln(III), схожих по составу и строению координационных полиэдров к исследуемым соединениям. Далее в оптимизированных геометриях молекул модельных соединений осуществлялась замена лигандов или заместителей в них на лиганды, придающие исследуемым мезогенным комплексам Ln(III) ЖК свойства. В результате были сформированы исходные геометрии мезогенных комплексов для запуска процесса оптимизации геометрии. Оптимизация геометрий молекул комплексов в основном состоянии также выполнялась методом DFT с функционалом PBE в программе ORCA 5.0.4 [167-169] в газовой фазе без ограничений симметрии. Для учета релятивистских эффектов ионов Ln(III) в этом случае использовался релятивистский базис SARC-ZORA-TZVP, для других атомов – ZORA-def2-TZVP. Использовалась плотная интеграционная сетка (ключевое слово «DefGrid3») и критерии плавной сходимости (ключевое слово «SlowConv»). При DFT оптимизации геометрий комплексов Ln(III) с функционалом PBE в программном пакете Gaussian 16 [170] применяли квазирелятивистские *4f-in-core* псевдопотенциалы ECP-MWB («small-core») с соответствующими базисными наборами [78, 79] для Ln(III) и базис 6-31G(d,p) для других атомов. Все процессы оптимизации выполнялись с применением «жесткого» критерия сходимости для расчетов SCF. Дисперсионная поправка к DFT была включена с использованием формулировки D3 Гримме. Полуэмпирические расчеты геометрий биядерных мезогенных комплексов были предварительно перед проведением DFT расчетов выполнены методом SMLC/RM1 [24, 25] с использованием программы MORAC 2016 [171].

Определение типов координационных полиэдров комплексов Ln(III) в программе SHAPE 7.4 [172-174] было основано на вычислениях наименьших отклонений положений атомов в оптимизированных геометриях полиэдров от вершин идеальных эталонных многогранников. Анализ полиэдров в рамках метода полиэдров Вороного-Дирихле проводился в структурно-топологическом программном пакете ToposPro V. 5.5.3.1 [175].

Для подтверждения точности результатов моделирования геометрии проводились расчеты значений химических сдвигов ЯМР (метод GIAO, PBE/rL11, rL1) и колебательных частот ИК-спектра (PBE/rL11, rL1) в программе Priroda 06, которые сравнивали с экспериментальными данными. Для корректировки рассчитанных значений колебательных частот в области $500\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ использовался корректирующий множитель, близкий к единице (0,990), при корректировке рассчитанных величин в области $2500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ множитель составил 0,980. В ходе моделирования химических сдвигов ЯМР, спектров поглощения и геометрий молекул мезогенных комплексов Ln(III) под влиянием среды полимеров учет влияния соответствующих экспериментам растворителей и среды полимера осуществлялся с помощью модели IEFPCM.

2.2.2 Моделирование надмолекулярной организации мезогенных комплексов Ln(III)

Оптимизированные геометрии отдельных молекул комплексов использовались для подготовки соответствующих кристаллических конфигураций, включавших одну молекулу моно- или биядерного мезогенного комплекса Ln(III) в элементарной ячейке. При построении исходной элементарной ячейки учитывались длина и ширина молекулы, при этом длинная молекулярная ось соответствовала кристаллической оси *a*. Начальные конфигурации ячеек были оптимизированы методом DFT с использованием функционала PBE с разложением волновых функций по базису плоских волн метода проекционных присоединенных плоских волн PAW (PBE+D3/PAW) [176] с пороговой энергией 600 эВ в программе VASP 6.4.2 [177-181]. Помимо атомных координат и электронной конфигурации, оптимизировался также объем элементарных ячеек, что привело к кристаллической организации молекул с плотной упаковкой. Критерий сходимости для полной энергии системы соответствовал 10^{-5} эВ. Процесс релаксации ячейки проводился пока остаточная сила на каждом атоме не составляла менее 10^{-6} эВ/Å. Скалярные релятивистские эффекты учитываются в потенциалах PAW посредством поправок массы-скорости и Дарвина. Сетки k-точек для интегрирования по зоне Бриллюэна были сгенерированы с помощью автоматизированного «K-Point Grid Server». Сетки с одной k-точкой вдоль длинной оси оказалось недостаточно из-за квазиодномерной геометрии системы, существенно вытянутой в одном из направлений. Для обеспечения адекватной

плотности выборки был использован параметр MINDISTANCE=25 Å, что привело к плотности приблизительно 1000 k-точек/атом. Дисперсионные взаимодействия учитывались в рамках поправки Гримме D3 с функцией демпфирования Бекке-Джонсона.

После оптимизации элементарных ячеек для соединений выполнялись расчеты методом *ab initio* молекулярной динамики (AIMD) с использованием ансамбля NVT с термостатом Нозе-Хувера при температурах, соответствующих фазовым переходам комплексов в ЖК состояния. Моделирование AIMD для каждой системы проводилось в течение 20 пс с временным шагом 0,5 фс.

Для проведения последующего молекулярно-динамического (MD) моделирования были построены суперячейки, включающие несколько молекул комплексов, которые были предварительно подвержены релаксации по атомным координатам и объемам ячеек с использованием нескольких современных машинно-обучаемых потенциалов межатомного взаимодействия (MLIP) вида UMA с версиями oc20-td3, omat-td3, omc-vdw-builtin и omol [182]. Также были применены MLIP на основе графовых нейронных сетей: eqV2-M [183], orb-d3-v2 [184], SevenNet-l3i5 [185], mace-mp-0b2 [186, 187], mace-mp-0b3 [186, 187], mace-mpa-0 [186, 187], PET-MAD (версии mad-td3, oam-td3, omatres-td3 и omad-td3) [188]. Расхождения между силами взаимодействия, вычисленными методом DFT и с применением MLIP, соответствовали спецификациям и контрольным оценкам нейронных сетей [189, 190], точность определения сил составляла не более 0,1 эВ/Å. Моделирование методом MD выполнялось с использованием ансамбля NPT при давлении 1 бар и в диапазоне температур 300–600 К с применением термостата Берендсена в течение 1 нс с шагом по времени 1 фс, температурный шаг составлял 5 К.

MD моделирование биядерных комплексов Ln(III) проводилось при давлении 1 бар и предполагаемых температурах переходов комплексов в ЖК состояния в программных продуктах VASP 6.4.2 (ансамбль NPT, AIMD) и LAMMPS [191] (ансамбль NVT) для предварительно прошедших релаксацию суперячеек, включающих одну, две или три молекулы биядерного комплекса. MD расчеты проводились в течение 2 пс с временным шагом по времени 0,5 фс в VASP 6.4.2 и в течение 5 пс с шагом по времени 0,025 фс в программе LAMMPS.

Применение MLIP на основе графовых нейронных сетей (GNN) с архитектурой обмена сообщениями отличается балансом между эффективностью данных и точностью прогнозирования. Межатомные потенциалы вида mace-mp представляют собой

универсальные фундаментальные межатомные потенциалы, обученные с использованием набора данных с траекториями релаксации Materials Project (тренировочный набор MPtrj [192]), который охватывает 89 элементов и порядка 1,58 миллиона структур из 146000 материалов (включая Ln и их соединения). Полученная контрольная точка mase-mp была использована для прогнозирования стабильности материалов в рамках бенчмарка Matbench Discovery [190]. Межатомный потенциал SevenNet-l3i5 также был обучен на обширном наборе данных MPtrj и впоследствии протестирован по способности моделировать системы, содержащие более 100000 атомов. Модель eqV2-M была в основном обучена на наборе данных Open Materials 2024 (OMat24) [193] из 101 миллиона структур, включая Ln, затем доработана на MPtrj и подмножестве набора данных Alexandria, успешно протестирована на бенчмарке MatBench Discovery. Для обучения orb-d3-v2 также использовались наборы данных MPtrj, Alexandria из 30,5 миллиона структур, включая лантаноидсодержащие соединения [194] и OMat24.

Часть из примененных GNN не учитывает точно дальнотяствующие взаимодействия, за исключением orb-d3-v2, которая реализует поправки D3. Поэтому в случае NN вида mase принудительное добавление нелокального обменно-корреляционного функционала (vdW-DF3) выполнялось на уровне классической MD. При этом в расчетах использовались несколько поколений моделей mase: mase-mp-0b2, mase-mp-0b3 (плюс vdW-DF3) и mase-mp-a-0 (плюс vdW-DF3). Последние версии отличаются улучшенной стабильностью вовремя MD моделирования за счет использования эффекта отталкивания ядер, регуляризации отталкивания для высокого давления и нескольких дополнительных примеров обучения при высоком давлении. Модели второго поколения примечательны тонкой настройкой. Для материаловедения модель mase-mp-a-0 была обучена на расширенном наборе данных, демонстрируя превосходную точность на тестах MatBench [186, 187] и значительные улучшения по сравнению с предыдущими моделями в прогнозировании свойств материалов. Модель mase-mp-0b2 была улучшена за счет более качественной обработки межатомных взаимодействий, что обеспечило компромисс между скоростью и точностью. В версии mase-mp-0b3 улучшения были направлены на поддержание стабильности в MD моделировании. Обученная на расширенном наборе данных модель mase-mp-a-0 отличается наилучшей точностью в прогнозировании свойств материалов и улучшенной стабильностью при высоком давлении особенно при изучении органических материалов,

может использоваться для обработки уникальных процессов образования химических связей и электронных структур органических соединений [195].

PET-MAD MLIP имеют архитектуру GNN на основе трансформеров, разработанную для эквивариантного прогнозирования энергий и сил на основе атомных структур. Данный межатомный потенциал, обученный на основе больших и разнообразных наборов данных, справляется с задачами общего назначения на высоком уровне при меньшем количестве параметров и структур по сравнению с моделями, специфичными для конкретных областей, такими как UMA или MACE. Его ключевые преимущества включают неограниченность (отсутствие ограничений симметрии, выходящих за рамки эквивариантности), масштабируемое обучение и высокую переносимость [196]. UMA представляет собой семейство универсальных MLIP, обученных на порядке 500 миллионов атомных структур из наборов данных OMol25 (для молекул), OMat24 (для материалов), OC20 (для катализа), OMC25 (для молекулярных кристаллов) и ODAC25 (для металлоорганических каркасных структур). UMA превосходно обобщает данные в различных областях химии без тонкой настройки, позволяя проводить MD моделирование, релаксацию и прогнозирование свойств (энергий, сил, напряжений и др.).

На основе литературных данных в ходе сравнительного анализа точности моделирования, стабильности получаемых структурных данных и вычислительных затрат выбранных моделей машинного обучения можно отметить следующее. Модель eqV2-M достигает современной точности моделирования при моделировании свойств материалов, демонстрируя меньшие среднеквадратичные ошибки в прогнозируемых энергиях и силах, превосходя многие современные модели, включая модели mase-mp и orb-d3-v2 [183]. Она обеспечивает стабильность в ходе MD моделирования даже сложных систем благодаря надежному обучению модели на обширных неравновесных данных, что позволяет ей лучше других MLIP прогнозировать силы и избегать артефактов моделирования. Модель orb-d3-v2 демонстрирует хорошее соответствие в расчетах фазовых диаграмм и оптических свойств относительно эталонных данных DFT, но показывает большие ошибки и меньшую стабильность в некоторых MD расчетах по сравнению с eqV2-M [184]. Например, orb-d3-v2 демонстрирует нестабильность в расчетах профилей энергии и объема для сложных каркасных структур [197], что ограничивает ее надежность, несмотря на преимущества в скорости. Нейронная сеть

SevenNet-l3i5 фокусируется на достижении высокой точности за счет включения высших сферических гармоник и лучшего учета угловых зависимостей в атомных системах, что подтверждено данными проекта Materials Project [192]. Она обеспечивает стабильные результаты MD моделирования за счет улучшенного представления угловых характеристик, но может быть более ресурсоемкой для больших систем [185]. Модели mase-mp обеспечивают высокую точность прогнозирования стабильности систем и оценки энергии на основе кристаллических данных, но, как правило, имеют несколько меньшую прогностическую мощность по сравнению с eqV2-M, что частично объясняется различиями в размере обучающего набора данных и сложности модели [186, 187]. Эти модели демонстрируют хорошую общую стабильность MD моделирования с несколько ограниченной применимостью из-за размера набора данных. Однако eqV2-M является более ресурсоемкой с точки зрения вычислений из-за своей глубокой архитектуры и большого количества параметров, но выигрывает от масштабируемых реализаций, позволяющих эффективно использовать графические процессоры. Модель orb-d3-v2 отличается меньшей точностью при большей скорости за счет «легкой» архитектуры, что делает ее подходящей для крупномасштабных моделирований, но менее точной для задач высокой точности. Модель SevenNet-l3i5 требует больших вычислительных затрат из-за наличия сферических гармоник более высокого порядка, что увеличивает сложность вычислений. Модели mase-mp обеспечивают баланс между умеренной вычислительной стоимостью и масштабируемостью за счет оптимизации под широкий спектр задач, связанных со стабильностью кристаллических систем.

2.2.3 Квантово-химические подходы к моделированию энергий возбужденных состояний комплексов Ln(III)

Для квантово-химических вычислений энергий низших возбужденных состояний (триплетных (T_1) и синглетных (S_1)) моно- и биядерных мезогенных комплексов Ln(III), из лигандов которых были исключены алкильные и насыщенные заместители, не оказывающие существенного влияния на поглощающие свойства лигандного окружения, был предложен многоконфигурационный *ab initio* подход XMCQDPT2/CASSCF, построенный на квазивыврожденной теории возмущений второго порядка. Расчеты проводились в программе Firefly v. 8.2.0 [198, 199]. Выбор активного пространства для

CASSCF расчетов зависел от типа лигандов: для каждого β -дикетона и Вру (при $n=m=0$ на рисунке 2.1.1) были задействованы по одной ВЗМО и НВМО; для лигандов Phen, BATH, TDZP, ВроА, ВроВ, PhoА и PhoВ – по две орбитали каждого типа. В расчётах методом SA-CASSCF с активным пространством (8;8) включались основное состояние (S_0) и по четыре однократно возбужденных состояний T_1 и S_1 . При увеличении активного пространства до (10;10) число состояний T_1 и S_1 возрастало до пяти каждого типа. На этапе моделирования методом XMCQDPT2 выполнялся учёт 34 низших синглетов (включая S_0) и 34 низших триплетов. В качестве стартовых орбиталей были использованы натуральные орбитали, полученные CIS расчетом с усреднением по четырем состояниям. Расчеты проводились в геометриях основного, триплетного и синглетного возбужденных состояний. Для Ln(III) во всех случаях использовались скалярные квазирелятивистские *4f-in-core* псевдопотенциалы ECP-MWB «большого ядра» («large-core») с соответствующими базисными наборами [78, 79], а для других атомов – базис 6-31G(d,p). Многоконфигурационные методы позволяют с одинаковой точностью рассматривать синглетные и триплетные состояния, что имеет решающее значение для дальнейшей разработки темы исследования при вычислениях матричных элементов спин-орбитального взаимодействия с целью теоретической оценки анизотропии магнитной восприимчивости комплексов Ln(III).

Экспериментальные значения энергий триплетных возбуждений определялись по спектрам флуоресценции комплексов Gd(III), содержащих требуемые лиганды и характеризующихся достаточно выраженной полосой излучения. При необходимости учета эффектов влияния заместителей на геометрию координационных полиэдров дополнительно привлекался подход TDDFT/PBE0, которому предшествовала релаксация молекулярной геометрии лигандно-локализованных возбужденных состояний методом CIS.

2.2.4 Квантово-химические подходы к моделированию молекулярного строения и свойств полимеров

Квантово-химические расчеты молекулярной геометрии и ИК-спектров мономерных звеньев полимеров и образцов полимерных цепочек из различного числа мономерных звеньев (трех, пяти, семи) выполнялись методами DFT с применением

функционалов PBE, PBE1PBE, B3LYP, DSD-PBEP86(fc)-D2 и HSEH1PBE, HF, MP2 и MP4 с базисным набором 6-31G(d,p). Моделирование спектров поглощения осуществлялись методом TDDFT. При расчете ИК-спектров и спектров поглощения учитывалось влияние соответствующих экспериментам растворителей моделью IEFPCM.

Для вычисления энергий возбуждённых состояний был применён комплекс вычислительных подходов, включающий методы CIS, TDDFT, CASSCF и XMCQDPT2/CASSCF [200]. В рамках метода CIS расчёты выполнялись как для равновесной геометрии основного состояния, так и для оптимизированных геометрий возбуждённых состояний. Активное орбитальное пространство в CASSCF расчётах составляло (6;6). Вычислительная процедура предусматривала оптимизацию геометрии возбуждённых состояний методом SS-CASSCF, после чего на основе полученной геометрии выполнялся расчёт энергий низших возбуждённых состояний методом SA-CASSCF и последующая корректировка методом XMCQDPT2.

2.2.5 Квантово-химические подходы к моделированию строения и электронных свойств полупроводниковых квантовых точек

Моделирование строения и электронных свойств полупроводниковых КТ выполнялось в программе Gaussian 16 методом HSEH1PBE/LANL2DZ. Результаты расчетов геометрических параметров элементарных ячеек и образцов (001) поверхности, ширины запрещенной зоны и зонных диаграмм КТ сопоставлялись с экспериментальными и литературными данными.

При моделировании КТ в периодических граничных условиях в программе VASP 6.4.2 применяли метод DFT+U приближения обобщенных градиентов (GGA) с использованием функционала PBE с разложением волновых функций по базису плоских волн метода проекционных присоединенных плоских волн PAW при максимальной кинетической энергией плоских волн 600 эВ. Расчеты проводились для элементарных ячеек и образцов (001) поверхности КТ с различным числом монослоев в оболочке и ядре КТ типа «ядро/оболочка» и «ядро/оболочка/оболочка». Согласно экспериментальным исследованиям строения КТ, частицы в ядре имеют геометрические параметры, совпадающие с кристаллическим строением объемного материала [201]. Поэтому при расчетах образцов поверхностей КТ с кристаллографической плоскостью (001) нижние

1-2 монослоя, определяющие строение ядра КТ, были зафиксированы и не подвергались в ходе моделирования изменениям, их длины связей были заимствованы из оптимизированных элементарных ячеек. Для интегрирования по зоне Бриллюэна был выбран набор k-точек на сетке $8 \times 8 \times 6$ с использованием метода Монкхорст-Пак. Процесс релаксации ячейки, включая ее объем, проводился пока остаточная сила на каждом атоме не была ниже 10^{-5} эВ·пм⁻¹. Для учета электрон-корреляционных эффектов для каждого d-элемента были подобраны параметры Хаббарда [202].

Схожим образом осуществлялась оптимизация геометрии (001) поверхности КТ и образцов поверхностей с молекулами полимеров и поверхностных агентов, закрепленными на поверхности с помощью атомов металлов. Энергии донорно-акцепторных связей, формирующихся между поверхностными атомами металлов на поверхности КТ и атомами функциональных групп молекул полимеров или поверхностных агентов, вычислялись через разность между полной энергией КТ, на поверхности которой закреплена молекула, энергией КТ со свободной поверхностью и энергией изолированной молекулы агента или полимера.

2.3 Теоретические подходы к расчету параметров интенсивности люминесценции комплексов Ln(III)

Параметры интенсивности люминесценции комплексов Ln(III) (Ω_2 , Ω_4 , Ω_6) были определены в соответствии с теорией Джадда-Офельта [60, 61]. Расчеты фотофизических свойств, скоростей внутримолекулярного прямого (W_{ET}) и обратного (W_{BT}) переноса энергии возбуждения с возбужденных уровней лигандов на резонансные уровни мультиплетов Ln(III), скоростей излучательного (A_{rad}) и безызлучательного (A_{nrad}) переходов, эффективности сенсibilизации (η_{sens}), теоретических значений квантового выхода люминесценции (Q) и других характеристик эффективности люминесценции комплексов проводились в рамках вычислительного подхода, включающего полное описание процесса поглощения света лигандным окружением комплексов, переноса энергии и излучения ионов Ln(III) [52, 95, 96, 203, 204]. В данном подходе учитываются вклады диполь- 2λ -польных, диполь-дипольных и обменных механизмов в перенос энергии от возбужденных уровней лигандов до резонансных уровней Ln(III). Вычисления осуществлялись в программе LUMPAC 2.0 [205] с использованием энергий

возбужденных состояний, полученных полуэмпирическим методом ZINDO/S в программе ORCA 5.0.4. Среднее отклонение рассчитанных значений теоретического квантового выхода от экспериментальных данных по абсолютному квантовому выходу составило для мооядерных мезогенных комплексов 3,91% [206].

При определении скорости прямого переноса энергии с возбужденных уровней лигандов на резонансные уровни иона Ln(III) (W_{ET} , c^{-1}) учитывался вклад обменного (W_{ET}^{em} , c^{-1}) и мультиполярного (W_{ET}^{mm} , c^{-1}) механизмов, последний из которых был представлен суммой диполь- 2^λ польного (W_{ET}^{mp} , c^{-1}) и диполь-дипольного (W_{ET}^{dd} , c^{-1}) механизмов при ранге тензорного оператора $\lambda = 2, 4, 6$:

$$W_{ET} = W_{ET}^{mm} + W_{ET}^{em} = W_{ET}^{mp} + W_{ET}^{dd} + W_{ET}^{em}. \quad (2.3.1)$$

Вычисления значений скоростей переноса энергии и последующих величин квантового выхода на их основе выполнялись в программе LUMPAC 2.0 по следующим формулам:

$$W_{ET}^{mp} = \frac{2 \cdot \pi}{\hbar} \cdot \frac{e^2 \cdot S_L}{(2 \cdot J + 1) \cdot G} \cdot F \cdot \sum_{\lambda} \gamma_{\lambda} \langle \alpha' J' \| U^{(\lambda)} \| \alpha J \rangle^2,$$

$$W_{ET}^{dd} = \frac{8 \cdot \pi}{3 \cdot \hbar} \cdot \frac{e^2 \cdot (1 - \sigma_0)^2}{(2 \cdot J + 1) \cdot R_L^4} \cdot F \cdot \langle \alpha' J' \| S \| \alpha J \rangle^2 \cdot \sum_m \left\langle \varphi \left| \sum_k \mu_z(k) s_m(k) \right| \varphi' \right\rangle^2,$$

$$W_{ET}^{em} = \frac{4 \cdot \pi}{\hbar} \cdot \frac{e^2 \cdot S_L}{(2 \cdot J + 1) \cdot G \cdot R_L^6} \cdot F \cdot \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda}^{ed} \langle \alpha' J' \| U^{(\lambda)} \| \alpha J \rangle^2, \quad (2.3.2)$$

где $\hbar$ – приведенная постоянная Планка ($1,0546 \cdot 10^{-34}$ Дж·с); e – заряд электрона ($1,6022 \cdot 10^{-19}$ Кл); S_L – сила электрического дипольного перехода $\varphi \rightarrow \varphi'$ в лиганде, Дж·см³; J и J' – квантовые числа полного углового момента Ln(III) при f-f переходе; G – мультиплетность исходного состояния лиганда; F – зависящий от температуры фактор, включающий сумму по факторам Франка-Кондона, см; γ_{λ} – параметр, определяемый при помощи ширины полосы поглощения возбужденного уровня лиганда на полувысоте; $\langle \alpha' J' \| U^{(\lambda)} \| \alpha J \rangle^2$ – приведенный матричный элемент тензорного оператора $U^{(\lambda)}$; $U^{(\lambda)}$ – соответствующие

матричные элементы редуцированных тензорных операторов при $\lambda = 2, 4, 6$; α и α' – спектроскопические составляющие 4f уровня Ln(III) до и после переноса энергии; σ_0 – постоянная экранирования заполненных уровней 5s и 5p Ln(III) при $\lambda = 0$; R_L – расстояние от Ln(III) до лиганда по данным квантово-химических расчетов геометрий возбужденных триплетных состояний комплексов Ln(III); $\langle \alpha' J' \| S \| \alpha J \rangle^2$ – приведенный матричный элемент тензорного оператора S ; $\sum_m \langle \varphi | \sum_k \mu_z(k) s_m(k) | \varphi' \rangle^2$ – элемент матрицы, рассчитываемый из волновых функций молекулярных орбиталей; μ_z – компонент электрического дипольного оператора лиганда; s_m – сферический компонент спинового оператора лиганда при $m = 0, \pm 1$; $\Omega_\lambda^{\text{ed}}$ – параметры интенсивности в рамках теории Джадда-Офелта с учетом вынужденных электрических дипольных вкладов, см^2 .

Определение скорости обратного переноса энергии ($W_{\text{BT}}, \text{с}^{-1}$) осуществлялось через произведение скорости прямого переноса на фактор Больцмана:

$$W_{\text{BT}} = W_{\text{ET}} \cdot e^{-\frac{|\Delta|}{k_B T}}, \quad (2.3.3)$$

где Δ – разность между значениями энергий донорного и акцепторного уровней в процессе переноса энергии, см^{-1} ; k_B – постоянная Больцмана ($0,695 \text{ см}^{-1}/\text{K}$); T – комнатная температура, K.

Рассчитанные скорости переноса энергии подставлялись в систему дифференциальных уравнений, описывающих динамику заселённости (η) электронных состояний лигандов и Ln(III), а также учитывающих процессы поглощения света, безызлучательного переноса энергии и люминесценции:

$$\frac{d\eta_i}{dt} = - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N k_{ij} \cdot \eta_i + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N k_{ji} \cdot \eta_j, \quad (2.3.4)$$

здесь индексы i и j относятся к возбужденным состояниям лиганда и Ln(III), соответственно, между которыми осуществляется перенос энергии. Величины k_{ij} и k_{ji} представляют собой константы скоростей прямого и обратного переноса энергии между уровнями i и j . В стационарном приближении производные заселённости по времени обращаются в нуль, что позволяет свести систему дифференциальных уравнений к

системе алгебраических уравнений, допускающей как аналитическое, так и численное решение.

Численное интегрирование системы дифференциальных уравнений выполнялось методом Рунге–Кутты 4-го порядка с адаптивным шагом. Начальные условия задавались следующим образом: при $t = 0$ заселённость основного состояния полагалась равной единице, тогда как заселённости всех возбуждённых уровней принимались нулевыми. Полное время расчета составляло порядка 0,01 с, при этом начальный шаг интегрирования выбирался как величина, обратная максимальной константе скорости переноса ($\sim 10^8 \text{ с}^{-1}$). В результате расчета были получены временные зависимости заселённостей уровней, выходящие на стационарный режим за время $10^{-6} - 10^{-5} \text{ с}$.

Стационарные значения заселённостей основного состояния лиганда ($\eta(S_0)$) и излучающего уровня (η_{Ln}) иона Ln(III) ($^5D_0$ для Eu(III)), полученные из решения системы уравнений, использовались для расчета теоретического квантового выхода люминесценции согласно выражению:

$$Q = \frac{A \cdot \eta_{Ln}}{\varphi \cdot \eta(S_0)}, \quad (2.3.5)$$

где A – суммарная вероятность спонтанных излучательных переходов иона Ln(III) ($^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ при $J = 0 \div 4$ для Eu(III)).

Оценка теоретических значений времён жизни возбуждённых состояний проводилась следующим образом. По достижении стационарного режима интегрирование системы дифференциальных уравнений возобновлялось при $\varphi = 0$, что позволяло рассчитать кинетические кривые заселённостей уровней в отсутствие внешнего возбуждения. Время жизни конкретного состояния определялось как интервал времени, за который его заселённость уменьшается в e раз, что соответствует подходу, используемому при анализе экспериментальных кривых затухания люминесценции.

2.4 Экспериментальные методы исследования

Оптические свойства твёрдофазных образцов мезогенных комплексов Eu(III) регистрировались в идентичных экспериментальных условиях с применением спектрофлуориметра Perkin-Elmer LS-45, укомплектованного волоконно-оптическим

модулем для анализа твёрдых проб. Спектры возбуждения измерялись при длине волны излучения 616 нм, тогда как спектры люминесценции – при длине волны возбуждения 380 нм. Спектры поглощения были получены на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 950.

Абсолютный квантовый выход ($Q_{\text{абс}}$) комплексов в твёрдом состоянии определялся в соответствии со стандартным протоколом с использованием специализированной измерительной установки, включающей интегрирующую сферу с диаметром 105 мм и внутренним покрытием из MgO, светодиодный источник возбуждения (380 нм, 10 мВт) и фотоумножитель ФЭУ-62 в качестве детектора. Спектральные диапазоны выбирались с помощью светофильтров. Калибровка спектральной чувствительности фотокатода и настройка установки проводились с использованием эталонного люминофора Люмоген 630 (5-(4-диметиламино)бензилиденбарбитуровая кислота), абсолютный квантовый выход которого равен 62 %. Исследуемые образцы и эталон прессовались в кюветы в виде дисков из дюралюминия диаметром 10 мм и толщиной 2 мм с цилиндрическим углублением (диаметр 8 мм, глубина 0,5 мм). Кювета размещалась вблизи центра интегрирующей сферы.

Измерения спектров поглощения, возбуждения и люминесценции, а также абсолютного квантового выхода проводились для кристаллических образцов при температуре 25°C.

ИК-спектры были получены на ИК-Фурье-спектрометре ALPHA-T S/N 102706 (Bruker) в диапазоне 400–4000 см^{-1} с разрешением 4 см^{-1} для порошкообразных образцов комплексов Ln(III), спрессованных в таблетку с бромидом калия. Экспериментальные химические сдвиги ЯМР комплексов, полученные в среде хлороформа, были заимствованы из публикаций [132, 207, 208].

ГЛАВА 3. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕЗОГЕННЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ Ln(III)

3.1 Моделирование молекулярного строения мезогенных моноядерных комплексов Ln(III)

Экспериментальные данные о молекулярном строении мезогенных комплексов Ln(III) крайне ограничены. Единственные доступные экспериментальные данные РСА были получены для мезогенных комплексов $\text{Ln}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Phen}$ ($\text{Ln} = \text{La(III)}, \text{Sm(III)}, \text{Eu(III)}, \text{Tb(III)}$) и опубликованы для комплекса Eu(III) в работе [209]. Присутствие длинных алкильных заместителей в строении лигандов других мезогенных координационных соединений Ln(III) (например, в Br_{n-m}) препятствуют выращиванию монокристалла, необходимого для экспериментального изучения их молекулярных структур методом РСА. В результате квантово-химическое моделирование становится единственным доступным источником информации об их молекулярном строении.

Исходная геометрия мезогенных моноядерных комплексов Ln(III) для процесса оптимизации была получена путем замены лигандов или части их заместителей в модельных комплексах Ln(III) из Кембриджского банка структурных данных [210] на лиганды, благодаря которым мезогенные соединения приобретают ЖК свойства. По результатам сравнения рассчитанных энергетических характеристик было установлено, что наиболее энергетически выгодной является перекрестная ориентация объемных заместителей в соседних β -дикетонатных лигандах, при которой не возникает дополнительных стерических затруднений (рисунок 3.1.1). Разница в энергиях между изомерами с различной ориентацией заместителей в лигандах при этом составляет не более 15 кДж/моль и, к примеру, для $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Phen}$ находится в диапазоне 2,43–11,43 кДж/моль (таблицы П1 и П2, Приложение) [211]. Сравнение с доступными экспериментальными данными РСА для комплексов $\text{Ln}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Phen}$ ($\text{Ln} = \text{La(III)}, \text{Sm(III)}, \text{Eu(III)}, \text{Tb(III)}$) [209] также подтвердило расположение заместителей в β -дикетонах по типу «крест-накрест» (таблицы П1 и П2, Приложение).

Несмотря на то, что рассматриваемые комплексы Ln(III) демонстрируют различное ЖК поведение, их координационные полиэдры принадлежат к точечной группе симметрии C_1 , что типично для комплексов Ln(III) с координационным числом

равным 8 [212].

Оптимизация геометрии выявила существенные искажения координационных полиэдров, обусловленные стерическими взаимодействиями от концевых заместителей лигандов (рисунок 3.1.1). Анализ конфигурации координационных полиэдров мезогенных комплексов Ln(III) показал, что их тип в большей мере зависит от природы β -дикетона и заместителей в нем, в то время как основание Льюиса и заместители в нем в большей мере определяют степень искажения и отклонения полиэдра от модельного. К примеру, полиэдры комплексов $\text{Ln}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Bpy}_{17-17}$ соответствуют слегка искаженной квадратной антипризме (SAPR-8, симметрия D_{4d}), в то время как полиэдры комплексов $\text{Ln}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Bpy}_{17-17}$, $\text{Ln}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Phen}$, $\text{Ln}(\text{CPDK}_{3-\text{Ph}})_3\text{Bpy}_{n-m}$ относятся к искаженному треугольному додекаэдру (TDD-8, симметрия D_{2d}) [211, 213]. Последующие расчеты в элементарных ячейках, в периодических граничных условиях и методом MD подтвердили неизменность этих типов полиэдров под влиянием температуры и соседних молекул.

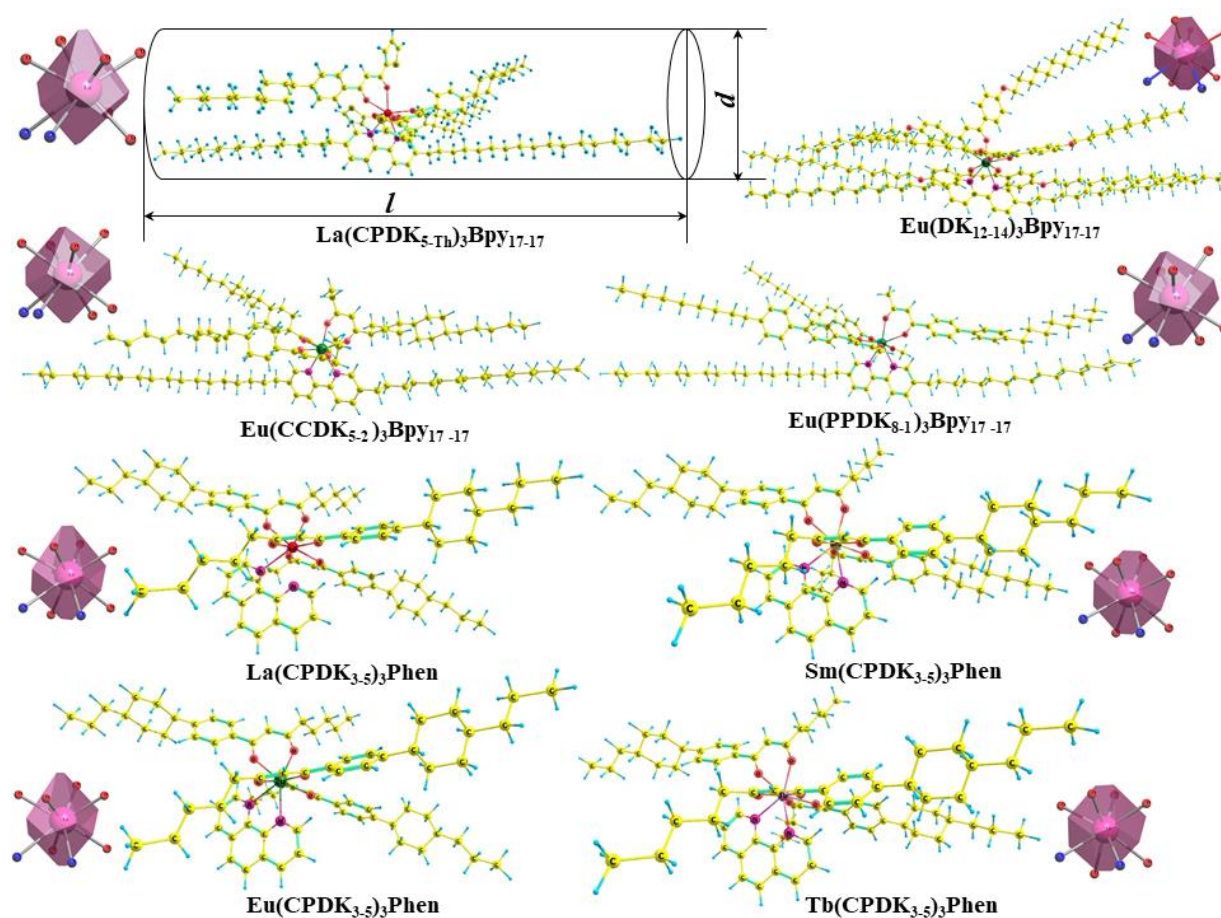


Рисунок 3.1.1 – Оптимизированные методом РВЕ/гL11, гL1 геометрии некоторых мезогенных комплексов Ln(III) и их ПВД

По результатам сравнения геометрий молекул мезогенных комплексов Ln(III) с различным лигандным окружением, увеличение ионного радиуса Ln(III) , как правило, приводило к уменьшению длин связей $\text{Ln} - \text{O}$, $\text{Ln} - \text{N}$ и росту величин углов NLnN [214]. При замене β -дикетона CPDK_{3-5} на $\text{CPDK}_{5-\text{Th}}$ и $\text{CPDK}_{3-\text{Ph}}$ длины связей $\text{Ln}-\text{N}$ в комплексах с Вру_{17-17} уменьшаются на 0,20–0,13 Å. Средняя длина связи $\text{Ln}-\text{O}$ в комплексах с CPDK_{3-5} и DK_{12-14} на 0,1 Å превышает значение у комплексов с другими β -дикетонами, что можно объяснить стерическими затруднениями, вызванными более разветвленной геометрией CPDK_{3-5} и DK_{12-14} с длинными алкильными заместителями, что препятствует более тесной координации лигандов [206].

Сравнение геометрических параметров мезогенных комплексов $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-\text{Ph}})_3\text{Вру}_{n-m}$ с различной длиной углеводородных заместителей $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-$ и $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}-$ ($n, m = 0, 1, 8 \div 19$) в основании Льюиса Вру_{n-m} (таблица ПЗ, Приложение), согласуются с данными аналогичных модельных комплексов Eu(III) . Средние длины связей $\text{Eu}-\text{O}$ и $\text{Eu}-\text{N}$ отклоняются от значений модельных соединений на 0,1 Å для полуэмпирически рассчитанных геометрий и почти совпадают в случае геометрий, рассчитанных методом $\text{PBE}+\text{D3}/\text{PAW}$ в элементарных ячейках. В оптимизированных методом DFT геометриях молекул углы в координационной сфере Eu(III) совпадают с углами для модельных соединений с разницей в несколько градусов, что отражает влияние стерических пространственных затруднений, вызванных объемными заместителями в лигандах, и межмолекулярных взаимодействий внутри элементарных ячеек. В полуэмпирически оптимизированных геометриях наблюдались более значительные отклонение ($\sim 10^\circ$) углов OEuO в рамках одного β -дикетона, что можно объяснить наличием громоздких заместителей в β -дикетоне $\text{CPDK}_{3-\text{Ph}}$ и особенностями полуэмпирического подхода $\text{SMC}/\text{RM1}$, которые отмечались в исследованиях других мезогенных и модельных комплексов Ln(III) [215, 216]. Таким образом, наибольшие расхождения между рассчитанными геометрическими параметрами мезогенных соединений и значениями модельных комплексов были выявлены по результатам расчетов полуэмпирическим методом $\text{SMC}/\text{RM1}$. Геометрии молекул, полученные с помощью полуэмпирической оптимизации, оказались более симметричными по сравнению со структурами, рассчитанными методом DFT в элементарных ячейках.

Аналогичная координация и лигандное окружение в $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-\text{Ph}})_3\text{Вру}_{n-m}$, в том числе в случае $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-\text{Ph}})_3\text{Вру}$ при $n=m=0$ в составе Вру_{n-m} на рисунке 2.1.1, привели к

одному типу полиэдра – треугольному додекаэдру, в то время как модельные комплексы Eu(III) с Vру соответствуют другому многограннику – квадратной антипризме. Соответственно, замена $\text{CPDK}_{3-\text{Ph}}$ вместо модельных β -дикетонов в строении комплексов Eu(III) , определяющих проявление ЖК свойств, приводит к изменению типа полиэдра и искажению его симметрии. Изменение длины заместителей в Vру_{n-m} в диапазоне $n, m = 0, 1, 8 \div 19$ оказывает влияние на искажение геометрии полиэдра и на степень его отклонения от модельного.

В таблице ПЗ Приложения приведены результаты расчетов меры непрерывной формы (S_{CSHM}) для многогранников в программе SHAPE. Эти значения были определены как разность векторов вершин из набора точек (позиций атомов) исследуемого полиэдра относительно вершин идеальных эталонных многогранников. После полуэмпирической и DFT-оптимизации геометрий тип многогранника оставался неизменным для каждого комплекса. Тем не менее, отклонения от идеальных эталонных геометрических конфигураций стали более выраженными в результате конфигурационных изменений, обусловленных взаимодействиями в кристаллической упаковке. Примечательно, что оптимизированные геометрии комплексов, содержащих лиганды Vру_{8-8} , Vру_{9-9} , Vру_{11-11} , Vру_{13-13} , Vру_{16-16} и Vру_{19-19} , продемонстрировали меньшие отклонения от идеального эталонного многогранника по сравнению с другими комплексами. Оптимизация в элементарных ячейках привела к большему геометрическому сходству с эталонными многогранниками. Например, для комплекса $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-\text{Ph}})_3\text{Vру}_{12-1}$ перенос геометрии молекулы в элементарную ячейку и оптимизация кристаллической конфигурации привели к изменению параметра S_{CSHM} с 1,659 до 1,126.

В таблице 3.1.1 приведены основные геометрические параметры оптимизированных различными методами геометрий комплексов $\text{Ln}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Phen}$ в сравнении с единственно доступными для мезогенных комплексов Ln(III) экспериментальными данными PCA в соответствии с нумерацией атомов на рисунке 3.1.2 и модельными комплексами Ln(III) : $\text{La}(\text{Acac})_3\text{Phen}$, $\text{Sm}(\text{DBM})_3\text{Phen}$, $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$, $\text{Tb}(\text{DBM})_3\text{Phen}$ и трис(1-фенил-3-метил-4-(трет-бутилацетил)пиразол-5-онато-О,О')-(1,10-фенантролин)-тербия(III). Для комплекса $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Phen}$ в таблице 3.1.1 представлены PCA результаты для двух экспериментально измеренных симметрично независимых молекул (I и II) в ячейке. В первой строке для комплекса $\text{La}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Phen}$ вместо данных PCA представлены результаты моделирования методом AIMD [211].

Таблица 3.1.1

Геометрические параметры оптимизированных геометрий комплексов $\text{Ln}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Phen}$, полученных методами PBE/rL11, rL1 и SMLC/RM1, в сравнении с экспериментальными данными PCA и модельными комплексами $\text{Ln}(\text{III})$

№	Атомы	Метод	$\text{Ln}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Phen}$						Модельные комплексы			
			La(III)	$\text{La}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Phen}$	Sm(III)	Eu(III) I	Eu(III) II	Tb(III)	La(III)	Sm(III)	Eu(III)	Tb(III)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Длины связей, Å												
1	Ln–O1	PCA	–	2,499	2,387	2,480	2,476	2,332	2,528	2,406	2,382	2,388
		PBE/rL11, rL1	2,483	2,618	2,361	2,473	2,473	2,369	–	–	–	–
		SMLC/RM1	2,556	–	2,439	2,448	2,448	2,406	–	–	–	–
2	Ln–O2	PCA	–	2,337	2,477	2,411	2,407	2,335	2,451	2,341	2,348	2,328
		PBE/rL11, rL1	2,465	2,623	2,460	2,408	2,408	2,340	–	–	–	–
		SMLC/RM1	2,554	–	2,436	2,446	2,446	2,403	–	–	–	–
3	Ln–O3	PCA	–	2,436	2,397	2,413	2,476	2,334	2,474	2,363	2,362	2,292
		PBE/rL11, rL1	2,478	2,622	2,378	2,391	2,391	2,311	–	–	–	–
		SMLC/RM1	2,548	–	2,433	2,443	2,443	2,401	–	–	–	–
4	Ln–O4	PCA	–	2,450	2,475	2,471	2,418	2,317	2,463	2,375	2,332	2,358
		PBE/rL11, rL1	2,437	2,606	2,454	2,449	2,449	2,367	–	–	–	–
		SMLC/RM1	2,547	–	2,434	2,443	2,443	2,402	–	–	–	–
5	Ln–O5	PCA	–	2,457	2,479	2,398	2,490	2,318	2,499	2,376	2,335	2,396
		PBE/rL11, rL1	2,478	2,620	2,455	2,364	2,364	2,399	–	–	–	–
		SMLC/RM1	2,556	–	2,438	2,447	2,447	2,405	–	–	–	–

Продолжение табл. 3.1.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
6	Ln–O6	PCA	–	2,542	2,390	2,476	2,485	2,343	2,428	2,379	2,366	2,287
		PBE/rL11, rL1	2,468	2,619	2,382	2,404	2,404	2,318	–	–	–	–
		SMLC/RM1	2,554	–	2,438	2,447	2,447	2,404	–	–	–	–
7	Ln–N1	PCA	–	2,867	2,549	2,549	2,475	2,556	2,665	2,635	2,643	2,576
		PBE/rL11, rL1	2,785	2,683	2,690	2,686	2,686	2,586	–	–	–	–
		SMLC/RM1	2,666	–	2,555	2,555	2,555	2,536	–	–	–	–
8	Ln–N2	PCA	–	2,770	2,548	2,551	2,530	2,579	2,733	2,687	2,639	2,581
		PBE/rL11, rL1	2,798	2,704	2,679	2,677	2,677	2,592	–	–	–	–
		SMLC/RM1	2,650	–	2,548	2,551	2,551	2,529	–	–	–	–
Углы, °												
9	O1LnO2	PCA	–	71,1	60,38	58,62	58,97	71,62	69,83	71,53	70,60	73,91
		PBE/rL11, rL1	69,71	64,08	62,36	61,20	61,20	70,92	–	–	–	–
		SMLC/RM1	60,73	–	62,03	61,02	61,02	61,13	–	–	–	–
10	O3LnO4	PCA	–	73,99	59,86	59,48	60,38	71,70	69,32	71,66	72,33	74,84
		PBE/rL11, rL1	70,47	65,96	61,34	61,26	61,26	73,56	–	–	–	–
		SMLC/RM1	61,00	–	62,37	62,56	62,56	61,46	–	–	–	–
11	O5LnO6	PCA	–	59,40	61,10	59,62	57,98	73,55	69,16	70,78	71,24	73,04
		PBE/rL11, rL1	69,67	64,35	62,34	61,25	61,25	71,45	–	–	–	–
		SMLC/RM1	60,67	–	62,10	61,29	61,29	61,15	–	–	–	–
12	N1LnN2	PCA	–	61,28	64,99	64,76	65,42	63,52	59,69	61,19	61,94	63,99

Продолжение табл. 3.1.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
		PBE/rL11, rL1	58,84	60,85	64,95	60,85	60,85	62,56	–	–	–	–
		SMLC/RM1	62,76	–	64,91	64,68	64,68	65,18	–	–	–	–
13	N1LnO1	PCA	–	70,87	73,34	84,32	88,55	68,88	72,05	73,11	76,58	72,07
		PBE/rL11, rL1	73,41	83,22	72,23	79,65	79,65	72,34	–	–	–	–
		SMLC/RM1	76,19	–	76,74	77,42	77,42	77,61	–	–	–	–
14	N1LnO3	PCA	–	65,07	79,00	78,19	85,61	77,08	80,56	74,16	81,29	78,18
		PBE/rL11, rL1	76,26	76,50	78,45	79,97	79,97	76,43	–	–	–	–
		SMLC/RM1	78,59	–	77,16	77,92	77,92	77,95	–	–	–	–
13	N1LnO5	PCA	–	92,05	80,34	75,23	86,13	73,69	70,70	73,89	68,81	72,98
		PBE/rL11, rL1	71,93	72,05	78,23	75,59	75,59	73,43	–	–	–	–
		SMLC/RM1	76,76	–	75,27	74,94	74,94	75,85	–	–	–	–
14	N2LnO2	PCA	–	100,34	80,19	76,29	84,44	75,76	72,60	83,16	79,42	77,78
		PBE/rL11, rL1	80,51	73,79	81,45	74,15	74,15	78,34	–	–	–	–
		SMLC/RM1	73,59	–	73,45	73,40	73,40	73,84	–	–	–	–
15	N2LnO4	PCA	–	131,21	161,68	161,16	137,75	149,47	152,64	152,60	148,03	148,41
		PBE/rL11, rL1	156,08	157,31	159,35	156,88	156,88	154,32	–	–	–	–
		SMLC/RM1	157,82	–	154,96	155,23	155,23	155,84	–	–	–	–
16	N2LnO6	PCA	–	74,53	77,86	81,12	75,31	75,11	81,26	73,69	71,22	73,36
		PBE/rL11, rL1	71,74	72,12	75,34	80,13	80,13	71,34	–	–	–	–
		SMLC/RM1	69,06	–	70,50	70,51	70,51	70,90	–	–	–	–

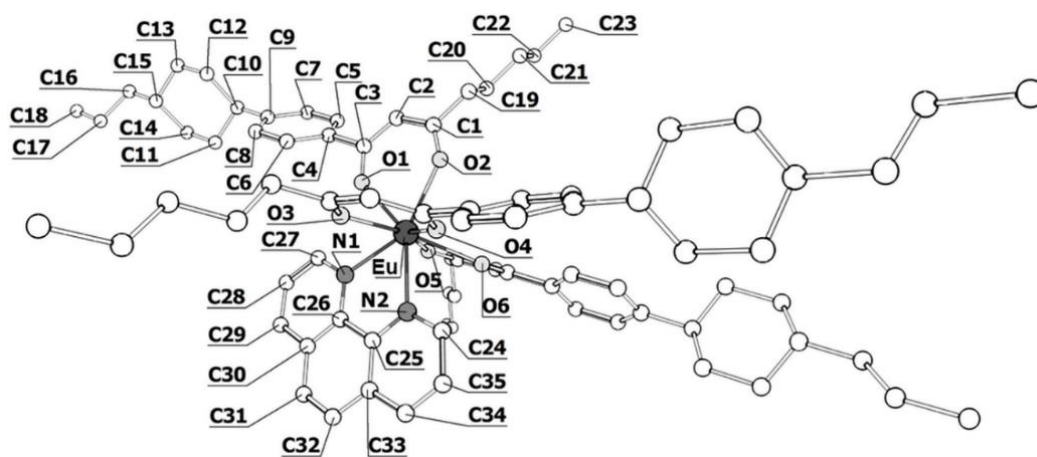


Рисунок 3.1.2 – Оптимизированная геометрия мезогенного комплекса $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Phen}$ с указанием порядковых номеров некоторых атомов

Рассчитанные значения длин связей и углов в координационных сферах ионов $\text{Ln}(\text{III})$ находятся в типичном диапазоне для модельных комплексов $\text{Ln}(\text{III})$ со схожим лигандным окружением. В качестве примера в таблице 3.1.1 приведены значения геометрических параметров оптимизированных геометрий комплексов $\text{Ln}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Phen}$, полученных методами PBE/rL11, rL1 и SMLC/RM1, в сравнении с экспериментальными данными PCA и модельными соединениями $\text{Ln}(\text{III})$. В ходе оптимизации геометрий отдельных молекул влияние соседних молекул на геометрию отдельного комплекса не учитывалось, поэтому в процессе моделирования симметрия молекул возрастала. Это приводит к устранению искажений молекулярной геометрии, возникающих при упаковке молекул в кристалл. В результате координационные полиэдры мезогенных комплексов и модельных соединений соответствуют одному типу – слегка искаженной квадратной антипризме, как и полиэдры экспериментальных структур комплексов $\text{Ln}(\text{III})$, полученных методом PCA. Степень отклонения полиэдров от вершин эталонных многогранников возрастает в ряду ионов $\text{Sm}(\text{III}) - \text{Tb}(\text{III}) - \text{Eu}(\text{III}) - \text{La}(\text{III})$. Поэтому $\text{La}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Phen}$ характеризуется большим искажением полиэдра и асимметрией в расположении лигандов, и, как следствие, менее плотной и упорядоченной упаковкой в мезофазе и меньшими температурами фазовых переходов.

Наибольшие различия между геометрическими параметрами молекул с различной природой иона $\text{Ln}(\text{III})$ наблюдались в случае оптимизации геометрий молекул комплексов методом DFT, чем при использовании полуэмпирического метода SMLC/RM1, который приводил в результате расчета к меньшему разбросу геометрических параметров и более симметричной геометрии молекулы в расположении лигандов (таблица 3.1.1). В

результате SMLC/RM1 расчетов у мезогенных и модельных комплексов Ln(III) наблюдалось изменение типа полиэдра с квадратной антипризмы на треугольный додекаэдр, по сравнению с экспериментальными геометриями молекул по данным РСА. При этом отклонения полиэдров от квадратной антипризмы оказались также довольно малы и соизмеримы с отклонениями от додекаэдра. Оптимизация полуэмпирическим подходом экспериментальных структур РСА мезогенных и модельных комплексов также привела к трансформации полиэдра в треугольный додекаэдр. Таким образом, полуэмпирический подход SMLC/RM1 может изменять тип полиэдра даже в процессе расчетов экспериментальных структур.

Геометрические параметры оптимизированных молекул комплексов Ln(III) оказались сопоставимы с параметрами модельных соединений. К примеру, средние длины связей Ln–O мезогенных комплексов в таблице 3.1.1 варьируются в небольшом диапазоне 2,32–2,56 Å и аналогичны экспериментальным данным модельных комплексов в интервале от 2,30 до 2,50 Å. Длины связей Ln–N мезогенных комплексов в диапазоне 2,53–2,80 Å схожи со значениями 2,58–2,73 Å модельных соединений. Длины связей для рассчитанных молекул и экспериментально полученных структур методом РСА различаются в пределах 0,1–0,2 Å из-за влияния межмолекулярных взаимодействий при упаковке молекул в кристаллические структуры. Средние рассчитанные углы в координационной сфере Ln(III) соответствуют экспериментальным с разницей в несколько градусов и имеют большее отклонение от модельных соединений, имеющих более простое строение лигандов. Замена Sm(III) на Eu(III) приводит к небольшому увеличению длин связей Ln–O (на 0,12 Å). Длина связи Ln–N в комплексе Sm(III) на 0,1 Å превышает значение у комплекса Eu(III).

Наибольшие отклонения между рассчитанными и экспериментальными значениями наблюдаются для углов NLnO между Phen и β-дикетонами, что можно объяснить влиянием соседних молекул и эффекта молекулярной упаковки в кристалле. В ходе AIMD моделирования комплексов в элементарных ячейках данные эффекты имели еще большее значение, так что некоторые углы NLnO отклонялись от данных DFT в среднем на 20° [211]. Экспериментально установленная структура комплекса Tb(III) отличается существенным углом поворота (на 67°) одного из алкильных заместителей C₅H₁₁– из плоскости β-дикетона, по сравнению с 19° у соседнего лиганда. Подобный эффект не наблюдается в рассчитанной структуре. Таким образом, метод DFT

(PBE/rL1,rL11) продемонстрировал лучшее соответствие экспериментальным параметрам по сравнению с полуэмпирическим подходом SMLC/RM1 (таблица 3.1.1).

Для оценки точности квантово-химических расчетов методом DFT было произведено сравнение экспериментальных и рассчитанных геометрических параметров x (длин связей) молекулярных геометрий модельных комплексов Ln(III) (таблица П4 в Приложении) с помощью анализа регрессионных уравнений вида $x_{\text{эксп}} = a \cdot x_{\text{расч}} + b$, в которых коэффициенты a и b были выбраны методом наименьших квадратов. В качестве примера рассмотрим результаты статистической обработки рассчитанных длин связей и данных PCA в виде корреляционных уравнений для модельных комплексов Nd(TTA)₃Vpy (3.1.1), Eu(TTA)₃Vpy (3.1.2), Ho(NTA)₃Vpy (3.1.3) и Yb(NTA)₃Vpy (3.1.4):

$$x_{\text{эксп}} = 0,9996 \cdot x_{\text{расч}} + 0,0176 \quad (R^2 = 0,9750; n = 165) \quad (3.1.1),$$

$$x_{\text{эксп}} = 1,0458 \cdot x_{\text{расч}} - 0,1229 \quad (R^2 = 0,9714; n = 165) \quad (3.1.2),$$

$$x_{\text{эксп}} = 1,0727 \cdot x_{\text{расч}} - 0,1599 \quad (R^2 = 0,9511; n = 201) \quad (3.1.3),$$

$$x_{\text{эксп}} = 1,0753 \cdot x_{\text{расч}} - 0,1492 \quad (R^2 = 0,9348; n = 201) \quad (3.1.4).$$

В представленных уравнениях R^2 – коэффициент детерминации; n – количество параметров, включенных в корреляцию. По полученным корреляционным уравнениям и значениям R^2 вблизи единицы можно считать, что использованная в расчете методика позволяет предсказывать геометрию комплексов Ln(III) с достаточной степенью точности.

Структурный анализ оптимизированных геометрий ЖК комплексов Ln(CPDK_{5-Th})₃Vpy₁₇₋₁₇ с различными ионами Ln(III) (La(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Ho(III), Er(III), Yb(III), Lu(III)) (рисунок 3.1.3) показал, что координационный полиэдр большинства комплексов представляет собой слегка искаженный треугольный додекаэдр (таблица П4, Приложение). В то время как полиэдры модельных комплексов Ln(III) и ЖК комплексов с ионами Sm(III) и Er(III) соответствуют квадратной антипризме. ЖК комплексы с ионами Sm(III) и Er(III) также по результатам расчетов характеризуются меньшими искажениями молекулярной геометрии и полиэдров

по сравнению с модельными соединениями, что будет позднее отмечено в ходе обсуждения характеристик ПВД комплексов в разделе 3.3.

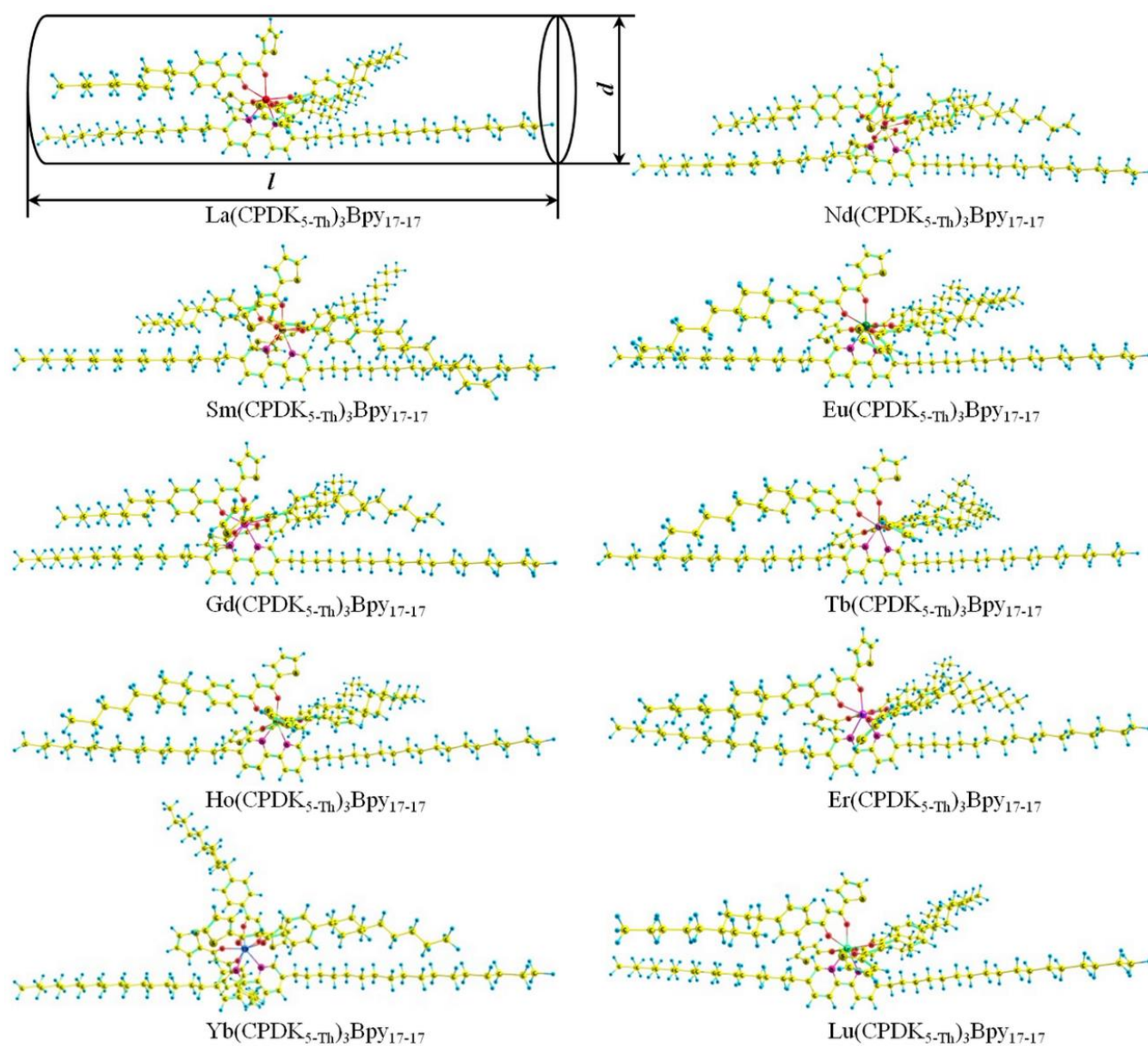


Рисунок 3.1.3 – Оптимизированные методом PBE/rL11, rL1 геометрии ЖК комплексов $\text{Ln}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Bpy}_{17-17}$

Полученные результаты позволяют предположить, что наличие длинных алкильных заместителей в лигандном окружении ионов $\text{Ln}(\text{III})$ в мезогенных комплексах играет решающую роль в определении геометрии координационного полиэдра.

По результатам полуэмпирических расчетов у комплексов $\text{Ln}(\text{III})$ $\text{Ln}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Bpy}_{17-17}$ были отмечены малые вариации длин связей ($\text{Ln}-\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$ и $\text{Ln}-\text{N}$) в координационной сфере разных ионов $\text{Ln}(\text{III})$, что предполагает схожую геометрию

молекул независимо от Ln(III). В то время как оптимизация геометрий молекул с использованием метода DFT приводила к несколько различным геометрическим параметрам в координационной сфере Ln(III) в зависимости от положения лигандов. Еще большие изменения параметров и отклонения от средних значений наблюдались после оптимизации геометрий комплексов в элементарных ячейках с использованием метода MD (таблицы П4 и П5, Приложение).

Структурные параметры DFT оптимизированных геометрий молекул Ln(CPDK_{5-Th})₃Vru₁₇₋₁₇ (таблица П4, Приложение) находятся в пределах типичного диапазона для модельных комплексов Ln(III) со схожими по строению лигандами. Средние длины связей Ln–O в оптимизированных геометриях всех изученных комплексов находятся в диапазоне от 2,48 до 2,26 Å, что согласуется с экспериментальными значениями (2,43–2,27 Å) для модельных комплексов Ln(III). Длины связей Ln–N также согласуются с экспериментальными значениями. Например, в случае комплекса Ho(III) значение 2,49 Å сопоставимо со значением 2,52 Å для модельного соединения Ho(III). Углы OLnO отличаются друг от друга в пределах 7°, в то время как NLnO – не более чем на 4° между ЖК и модельными комплексами. Рассчитанные длины связей Ln–N в исследуемых комплексах на 0,1–0,2 Å превышают значения у модельных соединений, тогда как углы NLnN – на 2–3°. Увеличение ионного радиуса Ln(III) в ряду Ln(CPDK_{5-Th})₃Vru₁₇₋₁₇ приводит к уменьшению длины связи Ln–N и увеличению углов NLnN.

Природа заместителей в β-дикетонах также оказывает влияние на искажения геометрии координационного узла Ln(III) и степень его отклонения от модельного полиэдра. Наибольшие различия были отмечены в результате перехода от лиганда CCDK_{n-m} к CPDK_{n-m} в комплексах при замене насыщенного циклического заместителя C₆H₁₀– в β-дикетоне на фенилен –C₆H₄– (рисунок 3.1.4). К примеру, комплекс Eu(CPDK₃₋₇)₃Phen продемонстрировал наибольшие геометрические искажения полиэдра по сравнению с другими соединениями после DFT оптимизации в элементарной ячейке и MD моделирования, что может быть следствием усиления межмолекулярных и π-π-взаимодействий между заместителями в лигандах. Это различие будет более подробно рассмотрено в контексте характеристик ПВД и параметров люминесценции в последующих разделах.

В таблице П5 Приложения представлен сравнительный анализ геометрических

параметров молекул комплексов $\text{Ln}(\text{CPDK}_{3-7})_3\text{Phen}$ и $\text{Ln}(\text{CCDK}_{5-2})_3\text{Phen}$, рассчитанных полуэмпирическим методом SMLC/RM1, в ходе DFT оптимизации методом PBE/rL11, rL1 и после моделирования кристаллических конфигураций в элементарных ячейках с помощью DFT метода PBE+D3/PAW. Рассчитанные длины связей и углы хорошо согласуются с экспериментальными данными для модельных соединений со схожим лигандным окружением. Например, средние длины связей $\text{Ln}-\text{O}$ для оптимизированных комплексов варьируются от 2,33 до 2,45 Å, что соответствует экспериментальным значениям 2,34–2,36 Å для модельных комплексов $\text{Ln}(\text{III})$. Углы NLnN варьируются в пределах 3° , в то время как расхождение в углах NLnO между исследуемыми и модельными соединениями не превышает 4° . Хотя в таблице П5 Приложения представлены усредненные значения, в ходе оптимизации методом PBE/rL11, rL1 были выявлены меньшие вариации этих параметров в зависимости от природы лигандов.

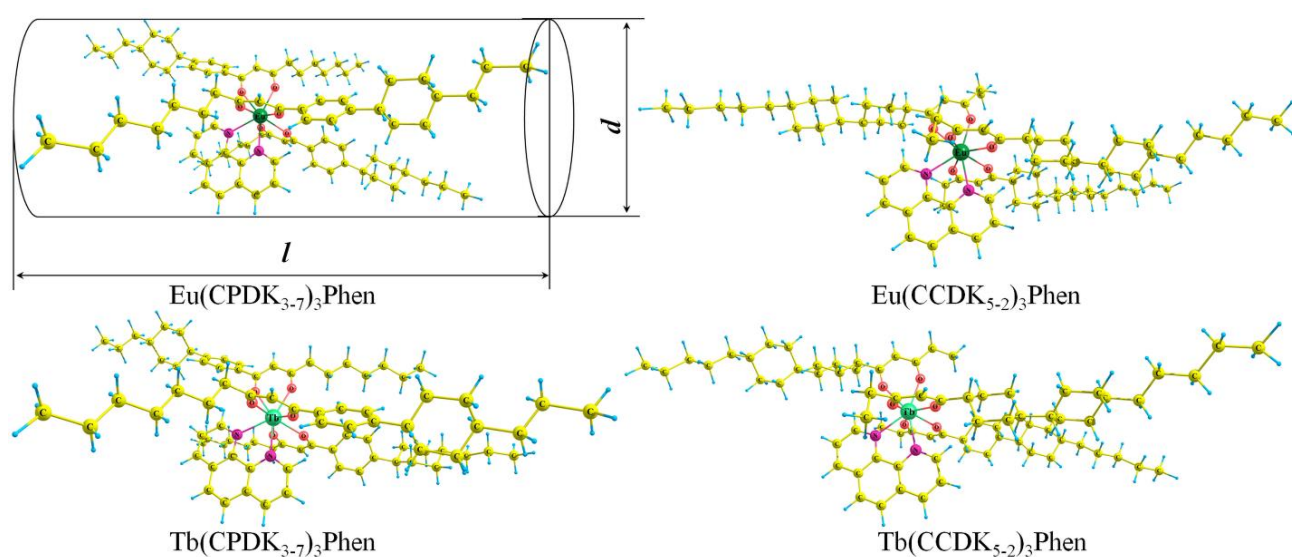


Рисунок. 3.1.4 – Оптимизированные методом PBE/rL11, rL1 геометрии мезогенных комплексов $\text{Ln}(\text{III})$

Более выраженные отклонения от средних значений наблюдались в расчетах методом SMLC/RM1. Оптимизация полуэмпирическим методом привела к схожим длинам связей $\text{Ln}-\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$ и $\text{Ln}-\text{N}$, независимо от лигандов. При этом наблюдалось значительное уменьшение углов OLnO в β -дикетонах примерно на 10° по сравнению с исходной геометрией и результатами DFT. Для углов NLnN с Phen изменения составили около 4° . Таким образом, полуэмпирически рассчитанные полиэдры комплексов

оказались более симметричными, что будет в последующих разделах отмечено по значениям параметра G_3 в рамках метода ПВД. Несмотря на отмеченные вариации геометрические параметры, все рассчитанные величины остаются в пределах типичного диапазона для модельных соединений Ln(III) .

Для определения соответствия оптимизированных геометрий молекул комплексов локальному минимуму на поверхности потенциальной энергии выполнялись расчеты матрицы вторых производных полной энергии системы по координатам ядер (гессиан). Критерием соответствия полученной структуры локальному минимуму служило отсутствие мнимых частот нормальных колебаний.

Для подтверждения надежности результатов моделирования молекулярных геометрии также проводились расчеты значений химических сдвигов ЯМР (метод GIAO, PBE/rL11, rL1) и колебательных частот ИК-спектра (PBE/rL11, rL1), которые сравнивали с экспериментальными данными. Для корректировки рассчитанных значений колебательных частот в области $500\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ использовался корректирующий множитель, близкий к единице (0,990), при корректировке рассчитанных величин в области $2500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ множитель составил 0,980 (рисунок П1 и таблица П6 в Приложении). Химические сдвиги были рассчитаны с относительной погрешностью 3% по сравнению с экспериментальными данными (таблицы П7 и П8 в Приложении) [211].

В качестве примера в Приложении на рисунке П1 приведено сравнение рассчитанных и экспериментальных ИК-спектров комплексов La(III) и Eu(III) , которые хорошо согласуются друг с другом в диапазонах $400\text{--}4000$ и $0\text{--}600\text{ см}^{-1}$, что подтверждает выбор моделей полиэдров из Кембриджской базы структурных данных и успешную оптимизацию геометрии молекул комплексов.

В ИК-спектрах комплексов Ln(III) наибольший интерес представляют колебания связей центрального иона Ln(III) , а именно Ln-O и Ln-N , которые проявляются в диапазоне частот $100\text{--}700\text{ см}^{-1}$. По результатам сравнения было отмечено очень близкое совпадение частот колебаний связей Ln-N и Ln-O в рассчитанных и экспериментальных данных. Например, на экспериментально полученном ИК-спектре комплекса $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Phen}$ колебания при 206 и 317 см^{-1} (204 и 317 см^{-1} в расчетах) соответствуют Eu-O , а при 416 и 463 см^{-1} (415 и 462 см^{-1} в расчетах) – связи Eu-N , соответственно. Валентные колебания связи La-N в $\text{La}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Vru}_{17-17}$ были экспериментально обнаружены при длине волны 456 см^{-1} и при 448 см^{-1} в рассчитанном спектре.

Рассчитанные симметричные и асимметричные валентные колебания связей C–C в бензольном кольце при 1532 и 1590 см^{-1} хорошо согласуются с опытными значениями 1515 и 1592 см^{-1} , соответственно. Колебания C–H связи в циклогексане и в метиленовых группах были определены по результатам расчетов при 2844 и 2913 см^{-1} , соответственно, и измерены при 2851 и 2921 см^{-1} . Веерные колебания C–C связи и асимметричные валентные колебания C–O в β -дикетоне при 756 и 1317 см^{-1} согласуются с экспериментальными значениями 762 и 1355 см^{-1} . Асимметричные колебания C–N связи в Вру₁₇₋₁₇ были экспериментально обнаружены при 1446 см^{-1} и при 1443 см^{-1} в результатах моделирования. Как видно из полученных данных, примененный DFT метод моделирования равновесной геометрии молекул мезогенных комплексов Ln(III) обеспечивает приемлемую точность.

Такие факторы, как природа центрального иона Ln(III), взаимодействия между ионом Ln(III) и лигандами, потенциал кристаллического поля и особенности строения координационного полиэдра, могут оказывать существенное влияние на магнитные свойства мезогенных комплексов Ln(III). В работе [217] была изучена взаимосвязь между типом координационного полиэдра различных комплексов вида Ln(LH)₃(NO₃)₃ (где LH – основание Шиффа) и их магнитной анизотропией при комнатной температуре, т.е. разницей между параллельной и перпендикулярной директору магнитного поля магнитной восприимчивостью. Авторы отметили влияние природы иона Ln(III) и степени искажения полиэдров на знак и величину магнитной анизотропии. Поскольку магнитная восприимчивость высокосимметричных полиэдров изотропна, то магнитная анизотропия обращается в ноль при отсутствии искажений. В настоящий момент можно предположить, что ввиду особенностей строения и наличия искажений полиэдров, исследуемые мезогенные комплексы Ln(III) могут проявлять значительную магнитную анизотропию при комнатной температуре, а молекулы комплексов могут легко выравниваться даже в слабом внешнем магнитном поле.

3.2 Моделирование надмолекулярной организации мезогенных моноядерных комплексов Ln(III)

Механизмы регулирования свойств жидких кристаллов в основном связаны с их молекулярной самоорганизацией, обусловленной анизотропными взаимодействиями,

формой молекул и ее «жесткостью». Мезогены часто имеют анизометрическую форму с жесткими ядрами и гибкими хвостами, что имеет решающее значение для формирования упорядоченных фаз за счет преимущественного выравнивания молекул вдоль определенных направлений. В результате ЖК фазы возникают в результате тонкого баланса между особенностями молекулярной геометрии, межмолекулярных взаимодействий и внешних воздействий, которые определяют самосборку и фазовое ЖК поведение.

Анизотропия межмолекулярных взаимодействий, зависящих от взаимной ориентации и формы взаимодействующих молекул, дисперсионные силы, водородные связи и дипольные взаимодействия определяют упаковку и ориентацию молекул, способствуя достижению определенной степени упорядоченности в одном или двух измерениях (рисунок 3.2.1).

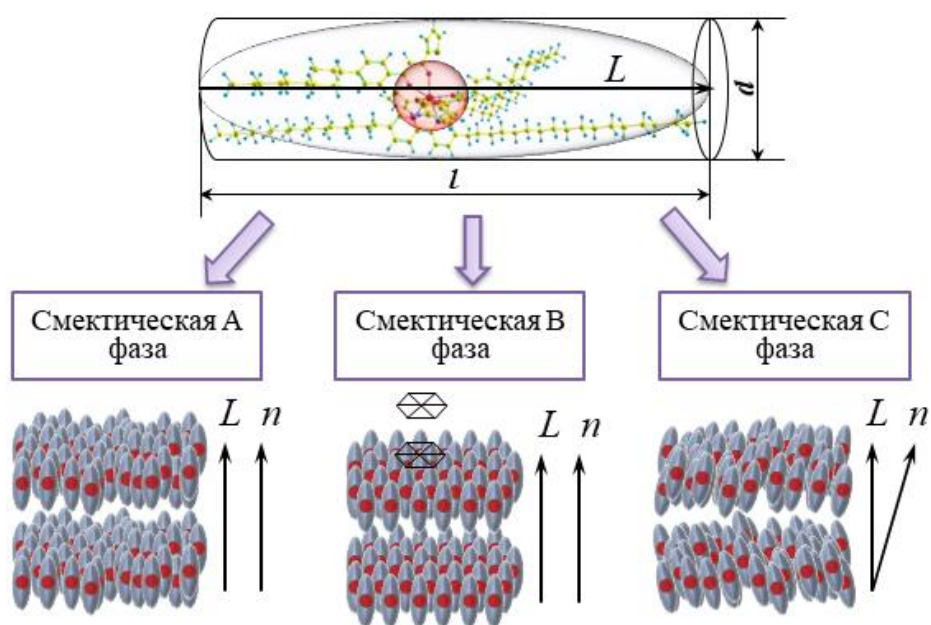


Рисунок 3.2.1 – Строение смектических мезофаз А, (SmA), В (SmB) и С (SmC)

Термотропные жидкие кристаллы образуют мезофазы главным образом за счет температурно-индуцированных изменений молекулярного порядка. Энтальпийные и энтропийные факторы определяют мезофазные переходы, на которые влияют упаковка молекул и условия окружающей среды. Поэтому на следующем этапе были проведены исследования надмолекулярной организации молекул комплексов Ln(III) для учета влияния окружающей среды и соседних молекул на процесс их самоорганизации в ЖК мезофазах.

Моделирование строения и особенностей надмолекулярной организации мезогенных комплексов Ln(III) в различных фазовых и ЖК-состояниях методами AIMD и MD, в том числе с использованием MLIP, проводилось целью установления структурных факторов, геометрических параметров молекул, определяющих ЖК свойства и физико-химические параметры фазовых переходов.

Включение длинных алкильных заместителей в лигандное окружение комплексов Ln(III) увеличивает геометрическую анизотропию молекул, которая является ключевым критерием для прогнозирования ЖК поведения соединений до синтеза. Геометрическая анизотропия, также известная как анизометрия, может быть количественно оценена через отношение длины молекулы к диаметру фигуры вращения вдоль длинной молекулярной оси (l/d) (рисунок 3.2.1). Для органических жидких кристаллов отношение l/d обычно колеблется от 4 до 8, тогда как для ЖК комплексов Ln(III) , согласно опубликованным данным по квантово-химическому моделированию геометрий отдельных молекул методом DFT [122, 132, 206, 207, 211, 214, 215], соответствует диапазону 2,5–3,5. К примеру, значения анизометрии оптимизированных методом DFT (PBE/rL11, rL1) ЖК комплексов $\text{Ln}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Vru}_{17-17}$ (таблица П4, Приложение) находятся в пределах этого ожидаемого диапазона, с максимумом 2,97 для комплекса Eu(III) и минимумом 2,52 для комплекса Sm(III) .

В смектических мезофазах А и В стержнеобразные молекулы упорядочены в слои (рисунок 3.2.1). Длинные молекулярные оси L ориентированы параллельно нормали к слою n . Различие заключается в упорядочении центров масс молекул внутри слоя. В смектической фазе А центры масс молекул разупорядочены, тогда как центры масс молекул в смектической фазе В характеризуются гексагональным порядком.

В смектической мезофазе С между L и n существует угол. Согласно геометрическим параметрам (таблица П4, Приложение), комплекс $\text{La}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Vru}_{17-17}$ демонстрирует большие отклонения углов и длин связей от модельных соединений. Это может объяснить присутствие только в этом соединении среди изученных комплексов смектической мезофазы В, согласно экспериментальным данным [218], которая характеризуется более упорядоченным гексагональным распределением молекул. В то время как мезофазы комплексов $\text{LnCPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Vru}_{17-17}$ с другими ионами Ln(III) были идентифицированы в основном как смектические А (SmA) [218].

Для оценки влияния молекулярного строения и межмолекулярных взаимодействий

на надмолекулярную организацию мезогенных комплексов были построены элементарные ячейки комплексов Ln(III) в периодических граничных условиях. Оптимизированные геометрии отдельных молекул были использованы для построения кристаллических конфигураций комплексов в гексагональных элементарных ячейках, поскольку этот тип элементарной ячейки обеспечивает ожидаемый порядок молекул в слоях ЖК мезофаз [219-221]. Затем элементарной ячейки были оптимизированы как по положениям атомов, так и по размерам ячеек с использованием DFT метода с функционалом PBE-PAW. В качестве примера в таблице П9 Приложения приведены начальные и оптимизированные параметры элементарных ячеек ЖК комплексов $\text{Ln}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Bpy}_{17-17}$, а полученные в результате оптимизации геометрии молекул комплексов на рисунке 3.2.2.

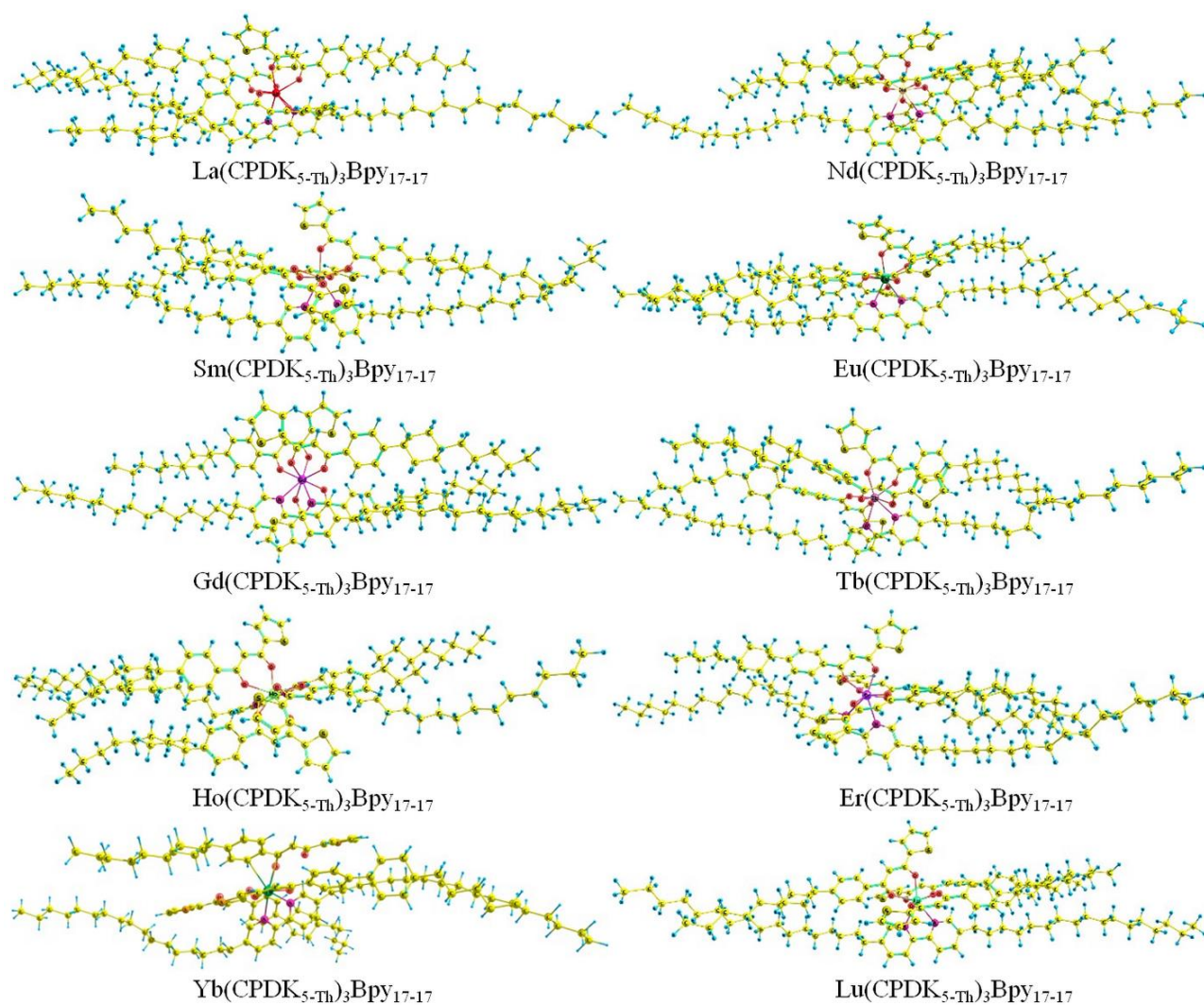


Рисунок 3.2.2 – Оптимизированные методом PBE+D3/PAW геометрии ЖК комплексов $\text{Ln}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Bpy}_{17-17}$

Оптимизация геометрии комплексов в элементарных ячейках методом PBE+D3/PAW привела к значительным изменениям конфигураций длинных алкильных заместителей, более плотной по сравнению с исходной упаковкой молекул (таблица П9, Приложение) и сжатию координационной сферы и, следовательно, к увеличению значений анизотропии геометрии (l/d) (таблица П4, Приложение) от 2,99 для комплекса $\text{Eu}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Vru}_{17-17}$ до 3,56 для комплекса $\text{Gd}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Vru}_{17-17}$. В комплексах $\text{Ln}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Vru}_{17-17}$ наибольший вклад в анизометрию вносит лиганд Vru_{17-17} . Таким образом, значения анизотропии геометрии оказались выше порогового значения 2,5 для всех комплексов вне зависимости от центрального иона $\text{Ln}(\text{III})$ ($\text{La}(\text{III})$, $\text{Nd}(\text{III})$, $\text{Sm}(\text{III})$, $\text{Eu}(\text{III})$, $\text{Gd}(\text{III})$, $\text{Tb}(\text{III})$, $\text{Ho}(\text{III})$, $\text{Er}(\text{III})$, $\text{Yb}(\text{III})$, $\text{Lu}(\text{III})$), поэтому все комплексы $\text{Ln}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Vru}_{17-17}$ демонстрируют ЖК-мезоморфизм, что подтверждается их экспериментальными исследованиями [218]. Согласно приведенным в таблице П4 в Приложении значениям геометрической анизотропии, ее величины незначительно изменяются в ряду $\text{Ln}(\text{III})$ без определенной зависимости. Для $\text{La}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Vru}_{17-17}$ структурные параметры, полученные из результатов MD моделирования при температуре 143 °C, соответствующей фазовому переходу из кристаллической фазы (Cr) в смектическую мезофазу В (SmB), составили 45,60 и 17,24 Å для параметров l и d , и 2,64 для анизометрии [211].

Оптимизированные кристаллические конфигурации комплексов были дополнительно изучены с помощью моделирования методом MD с использованием нескольких MLIP при давлении 1 бар и диапазоне температур 300–600 К, соответствующих условиям их фазовых переходов в ЖК состояния [218]. Некоторые результаты MD моделирования приведены на рисунке 3.2.3. Колебания энергии и температуры при применении всех MLIP были приблизительно одинаковыми и в пределах допустимых значений из-за малых размеров моделируемых систем. Плотность системы при нагреве увеличивалась почти линейно.

В случае комплексов $\text{Eu}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Vru}_{17-17}$ и $\text{Yb}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Vru}_{17-17}$ расчеты с использованием MLIP orb-d3-v2 привели к значительной деформации структуры полиэдров таким образом, что основание Льюиса Vru_{17-17} или β -дикетон были вырваны с помощью одного из координирующихся к иону $\text{Ln}(\text{III})$ атомов из координационного узла. Следовательно, orb-d3-v2 не смог точно охарактеризовать молекулярную структуру исследуемых координационных соединений $\text{Ln}(\text{III})$. Примечательно, что среди

протестированных нейронных сетей только orb-d3-v2 учитывает дальние взаимодействия, что остается исключением, не устраняющим общие ограничения MLIP.

Добавление нелокального обменно-корреляционного функционала к еще одному виду применённых при MD моделировании моделей машинного обучения mase привело к меньшему искажению координационных полиэдров. Тем не менее, в расчетах с использованием MLIP mase-mp-0b3+df3 две связи Eu–O или одна связь Yb–O с атомами кислорода β-дикетонатов были искажены, а карбонильные функциональные группы –C=O отклонены из координационного полиэдра на более чем 10° (отмечено красными пунктирными стрелками на рисунке 3.2.3).

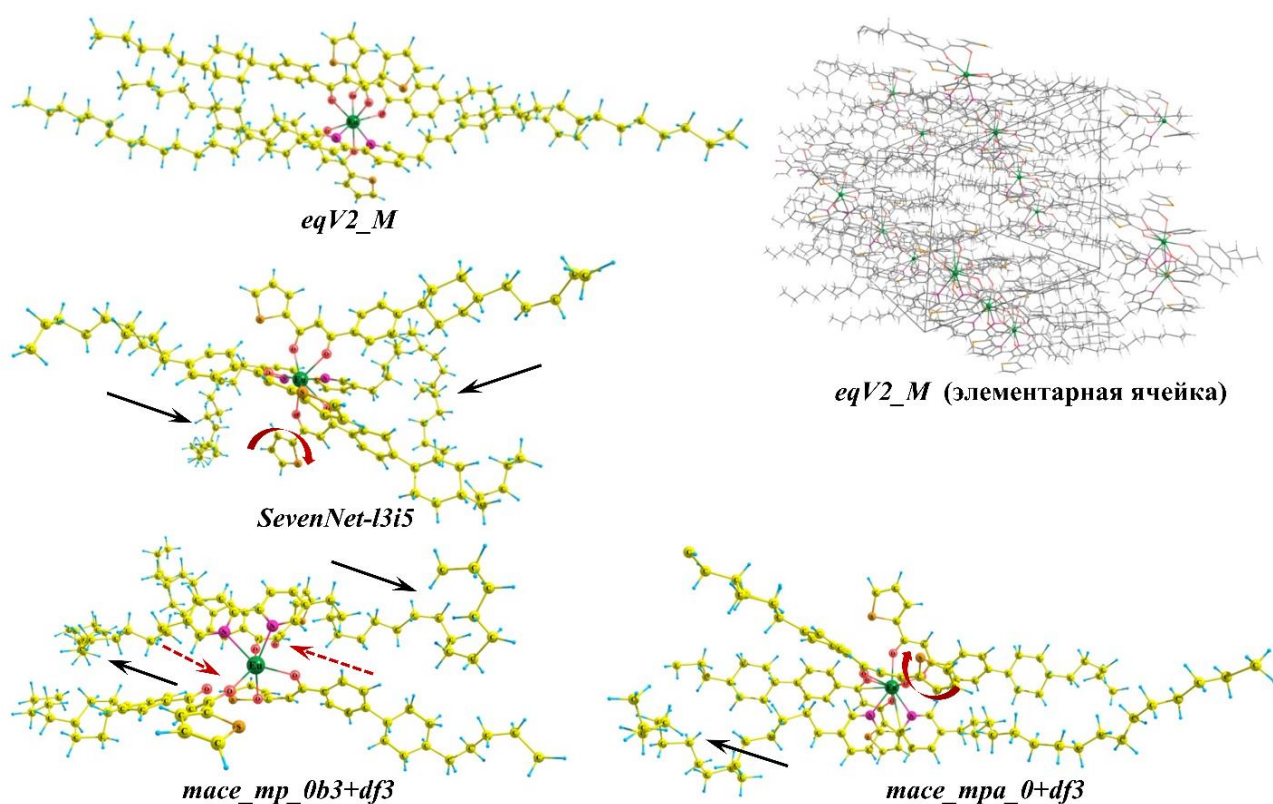


Рисунок 3.2.3 – Некоторые полученные после MD моделирования с использованием нескольких MLIP геометрии молекул комплекса $\text{Eu}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Vru}_{17-17}$ и пример элементарной ячейки

В ходе моделирования с использованием моделей машинного обучения eqV2-M, SevenNet-l3i5 и других mase MLIP координация лигандов и строение полиэдров сохранялись. Тем не менее, после расчетов с использованием mase и SevenNet-l3i5, тиофеновые заместители в двух β-дикетонах CPDK_{5-Th} оказались вывернуты на 180° (отмечено красными стрелками на рисунке 3.2.3), что не соответствует

экспериментальным данным РСА модельных соединений со схожим строением и РСА для мезогенных комплексов $\text{Ln}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Phen}$. В том числе произошли значительные изменения конфигурации алкильных заместителей в Vru_{17-17} (отмечены черными стрелками на рисунке 3.2.3).

Таким образом, MLIP eqV2-M наиболее точно описывает строение мезогенных комплексов $\text{Ln}(\text{III})$ при их изучении методом MD. Кроме того, расчеты с помощью eqV2-M не привели к столь существенному изменению конфигураций алкильных заместителей по сравнению с другими моделями машинного обучения. В результате алкильные заместители сохранили вытянутую геометрию, а молекулы – стержнеобразную форму, характерную для молекул ЖК соединений, которая ближе к экспериментальным данным РСА. Поэтому в таблице П4 Приложения результаты представлены для eqV2-M.

При моделировании с использованием MLIP eqV2-M флуктуации по температуре и энергии были несколько выше, хотя и не критически завышены. Параметры элементарной ячейки, полученные с помощью разных MLIP, сопоставимы друг с другом (таблица П9, Приложение). Результаты моделирования с использованием различных моделей машинного обучения различаются в основном изменениями размеров элементарных ячеек a , b и c , хотя все расчеты привели к практически идентичным значениям углов ячеек α , β и γ .

В качестве вероятных причин более точного представления с помощью MLIP eqV2-M молекулярной геометрии рассматриваемых комплексов $\text{Ln}(\text{III})$ можно отметить следующее. Данная модель включает ряд архитектурных инноваций, таких как улучшенные эквивариантные слои передачи данных, которые эффективно улавливают вращательные симметрии и дальнедействующие взаимодействия [183]. В отличие от SevenNet-l3i5 и mase-mp, модель eqV2-M была предварительно обучена на основе более обширных и разнообразных наборов данных, включая обучающий набор OMat24 [193], наборы данных MPtrj [192] и Alexandria [194], и обогащена обширными конфигурациями, в том числе неравновесных состояний, что обеспечивает ей надежную обобщающую способность. Модель была разработана для работы с большим количеством параметров и использует специализированные протоколы обучения, которые улучшают прогнозирование сил, что крайне важно для точной динамики и стабильности моделируемых систем. Сочетание архитектурной глубины, масштаба обучающих данных и индуктивных смещений, основанных на физических принципах, позволяет eqV2-M

превосходить модели с меньшим количеством параметров или менее полными обучающими данными [183].

Таким образом, сравнение результатов MD расчетов с использованием различных MLIP продемонстрировало, что модели машинного обучения позволяют проводить моделирование ЖК комплексов Ln(III) с точностью *ab initio* подходов [215]. Наилучшее соответствие ожидаемой молекулярной геометрии исследуемых комплексов и их надмолекулярной организации экспериментальным данным PCA [209] было обеспечено версиями MLIP eqV2-M, PET-MAD (omatres-td3) и UMA (omol). Наилучшие результаты по вычислительной эффективности продемонстрировал потенциал PET-MAD, имеющий архитектуру графовой нейронной сети на основе трансформеров, разработанную для эквивариантного предсказания энергий и сил атомных структур.

Организация молекул в мезофазах сопровождалась взаимным проникновением длинных алкильных заместителей лигандов из соседних слоев (рисунок 3.2.4) в результате после оптимизации длины векторов элементарных ячеек *a* значительно уменьшались (в среднем на 6–12 Å), векторы *b* и *c* оставались практически неизменными (таблицы П9–11, Приложение).

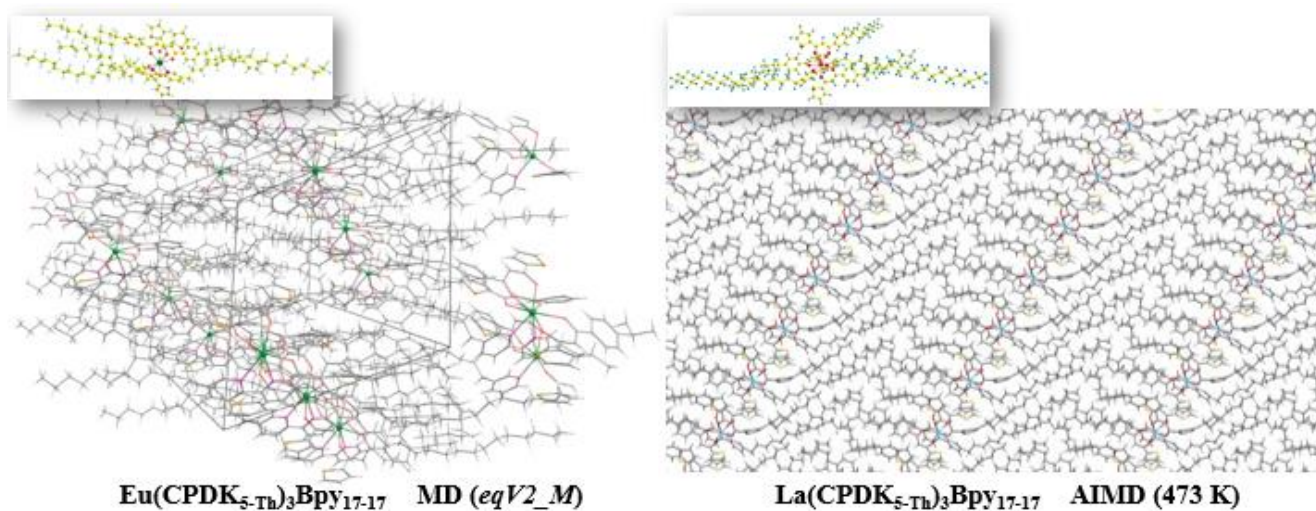


Рисунок 3.2.4 – Геометрии молекул комплексов Ln(CPDK₅-Th)₃Bpy₁₇₋₁₇ и их надмолекулярная организация после MD и AIMD расчетов

В ходе AIMD расчетов при нагреве наблюдался незначительный рост средних длин связей Ln–O и Ln–N в среднем на 0,02–0,07 Å (таблица П12, Приложение). При этом четких тенденций в зависимости от температуры не наблюдалось. В качестве меры

ориентации лигандов использовались углы между плоскостью $\beta\text{с}$ ионов Ln(III) и векторами, проходящими через атомы кислорода β -дикетонов ($\theta(\text{OO})$) и атомы азота оснований Льюиса ($\theta(\text{NN})$). К примеру, при росте температуры у $\text{La}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Vru}_{17-17}$ наблюдалось значительное изменение в ориентации одного из β -дикетонов и угла $\theta(\text{OO})$ от $53,7$ до $73,9^\circ$, в то время как другие CPDK_{3-5} изменили ориентацию в пределах $2-7^\circ$.

Для углов $\theta(\text{NN})$ у $\text{La}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Vru}_{17-17}$ была отмечена зависимость от температуры и уменьшение от 45° до 43° и 36° при повышении температуры от 349 К до 367 К и 407 К (таблица П12, Приложение). Следует отметить, что были отмечены довольно большие стандартные отклонения для углов ($\sim 9^\circ$). Таким образом, лиганды не претерпевают резких изменений в ориентации, однако могут довольно сильно колебаться вокруг своего положения.

В комплексе $\text{La}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Vru}_{17-17}$ один из β -дикетонов и основание Льюиса значительно поменяли свою ориентацию при нагреве, а углы $\theta(\text{OO})$ и $\theta(\text{NN})$ изменились $\sim$ на $15,6^\circ$ и $41,4^\circ$. Таким образом, основание Льюиса существенно меняет ориентацию относительно иона La(III) с учетом температурных эффектов. При этом были отмечены достаточно малые стандартные отклонения для значений углов. По-видимому, геометрия молекул комплексов за счет лигандов $\text{CPDK}_{5-\text{Th}}$ остается более жесткой, чем в случае $\text{La}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Vru}_{17-17}$. Наибольшие изменения углов $\theta(\text{OO})$ и $\theta(\text{NN})$ (и стандартные отклонения) наблюдались у $\text{La}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Phen}$ в диапазоне $10-33^\circ$. Такие значительные изменения в ориентации лигандов могут объяснить отсутствие каких-либо ЖК фазовых переходов в комплексе. При этом угол $\theta(\text{NN})$ у этого комплекса имеет минимальное значение (11°) по сравнению с другими соединениями, т. к. основание Льюиса в основном в ходе AIMD расчетов находилось в плоскости ионов La(III) , что возможно из-за отсутствия алкильных заместителей в Phen [211].

Наименьшие расстояния между ионами La(III) в рассчитанных соседних слоях молекул сравнивались с опубликованными экспериментальными параметрами межслоевого расстояния, т. е. расстояния между соседними слоями молекул в мезофазах, измеренными методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Рассчитанное и экспериментальное значения межслоевого расстояния для комплекса $\text{La}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Phen}$ при температуре фазового перехода в мезофазу SmB составили $29,7$ и $37,0\text{ \AA}$, соответственно [211, 218]. Расхождение между значениями может быть обусловлено выбранной в расчете гексагональной кристаллической решеткой, высокой симметрией

молекулярной организации, достигаемой в расчете, а также усреднением всех расстояний вблизи одного иона Ln(III) при экспериментальном определении. По результатам AIMD расчетов расстояния La-La в соседних слоях для $\text{La(CPDK}_{3-5}\text{)}_3\text{Vpy}_{17-17}$ и $\text{La(CPDK}_{5-\text{Th}}\text{)}_3\text{Vpy}_{17-17}$ составили 25,3 и 31,0 Å, соответственно, и незначительно отличаются от экспериментальных значений (31,0 и 37,0 Å) с учетом большей степени взаимного проникновения заместителей лигандов в рассчитанных структурах, погрешностей экспериментальных и теоретических методов, высокой симметрии в моделируемой организации молекул.

Теоретическая оценка параметров межслоевого расстояния проводилась также путем вычисления расстояния между плоскостями, образованными ионами La(III) , что соответствует высоте оптимизированной элементарной ячейки. Такой подход учитывает угол относительного положения плоскостей молекул в соседних слоях. В результате рассчитанные параметры межслоевого расстояния составили 25,0 и 29,7 Å для $\text{La(CPDK}_{3-5}\text{)}_3\text{Vpy}_{17-17}$ и $\text{La(CPDK}_{5-\text{Th}}\text{)}_3\text{Vpy}_{17-17}$, соответственно (таблица П13, Приложение) [211]. Данные значения незначительно отличаются от ранее упомянутых кратчайших расстояний La-La . Таким образом, организация молекул в кристаллическую конфигурацию или в ЖК фазе сопровождается взаимным проникновением длинных алкильных заместителей лигандов из соседних слоев, образованием водородных связей вида $\text{C-H}\cdots\text{O}$ и $\text{C-H}\cdots\text{N}$, а также множественными межмолекулярными взаимодействиями вида π - π , $\text{C-H}\cdots\pi$ и т. д.

Межмолекулярные взаимодействия, вызванные особенностями строения лигандного окружения ионов Ln(III) , определяют их ЖК свойства, условиях фазовых переходов, оптические свойства и эффективность излучения. К примеру, в работе [222] межлигандные π - π -стекинг-взаимодействия способствовали переносу хиральности от точечной хиральности вспомогательного лиганда на металлические центры, что привело к образованию оптически активных комплексов Eu(III) . В изученных мезогенных комплексах Ln(III) были отмечены схожие эффекты.

Для оценки влияния межмолекулярных взаимодействий на особенности надмолекулярной организации комплексов в периодических граничных условиях были изучены комплексы с различными заместителями в лигандах. К примеру, на рисунке 3.2.5 представлены оптимизированные геометрии комплексов $\text{Ln(CPDK}_{3-7}\text{)}_3\text{Phen}$ и $\text{Ln(CCDK}_{5-2}\text{)}_3\text{Phen}$, полученные в результате DFT моделирования в элементарных ячейках

и их ПВД. Начальные и конечные параметры элементарных ячеек после DFT расчетов и MD моделирования ячеек с различным числом молекул с использованием MLIP UMA (oc20-td3, omat-td3, omc-vdw-builtin, omol) и PET-MAD (mad-td3, oam-td3, omatres-td3, omad-td3) приведены в таблице П10 Приложения.

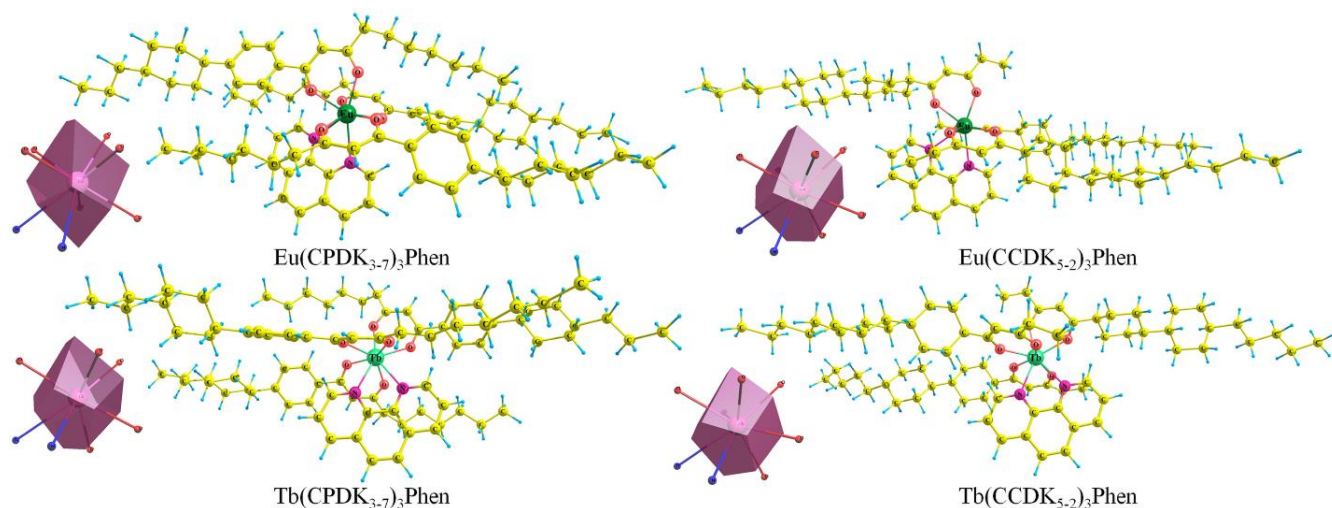


Рисунок 3.2.5 – Оптимизированные геометрии комплексов Ln(III), полученные в результате DFT (PBE+D3/PAW) моделирования в элементарных ячейках и их ПВД

После PBE+D3/PAW оптимизации элементарных ячеек наблюдалось значительное сжатие объемов ячеек, при этом длины векторов a , b и c уменьшились на 6–19 Å, 14–21 Å и 16–26 Å, соответственно (таблица П10, Приложение). Данное сжатие ячеек соответствует уплотнению упаковки молекул, при котором наблюдается взаимное проникновение длинных алкильных заместителей лигандов в соседние слои, что продемонстрировано на рисунке 3.2.6.

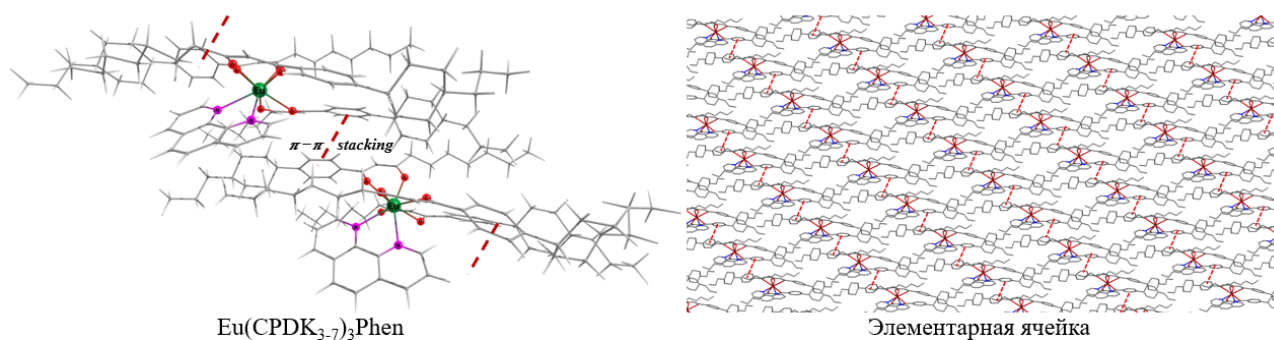


Рисунок 3.2.6 – Пример π – π взаимодействий между заместителями в β -дикетонах $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3.7})_3\text{Phen}$ в элементарной ячейке после MD моделирования

Для проверки результатов MD моделирования были рассчитаны кратчайшие межслоевые расстояния Ln–Ln в рассчитанных структурах. Рассчитанные расстояния для комплексов Eu(CPDK₃₋₇)₃Phen, Tb(CPDK₃₋₇)₃Phen, Eu(CCDK₅₋₂)₃Phen и Tb(CCDK₅₋₂)₃Phen составили 21,9, 25,4, 22,0 и 24,3 Å, соответственно. Значение для Eu(CPDK₃₋₇)₃Phen достаточно хорошо согласуется с экспериментальным межслоевым расстоянием 20,7 Å, определенным методом малоуглового рентгеновского рассеяния для структурно подобного мезогенного комплекса La(CPDK₃₋₇)₃Phen [211]. Незначительное отклонение может быть связано с более высокой степенью конфигурационных изменений лигандов и их объемных заместителей при моделировании и ограничениями выбранных подходов расчета, в том числе гексагональной решеткой с высокой симметрией. Моделирование элементарных ячеек с большим числом молекул привело к большим значениям расстояний, к примеру для Tb(CPDK₃₋₇)₃Phen расстояние между ионами Tb(III)–Tb(III) составило 30,3 Å. Применение альтернативных методов моделирования, таких как крупномасштабные модели или динамический метод Монте-Карло, привело бы к менее точному учету и описанию электронной структуры и координационного окружения комплексов, критически важных для изучения их ЖК и оптических свойств.

Анализ изменения параметра геометрической анизотропии (l/d) при моделировании в периодических граничных условиях и MD расчетах при температурах фазовых переходов дает представление о поведении ЖК мезофаз. Исследования мезогенных комплексов Ln(III) с помощью AIMD и MD показали, что системы, демонстрирующие значительные изменения l/d в ходе моделирования, обладают высокой молекулярной гибкостью, что указывает на склонность к образованию нескольких мезофаз [211, 215]. Напротив, системы с минимальными изменениями l/d демонстрируют более ограниченное и менее разнообразное ЖК-поведение. Соединения, не показывающие изменений l/d при моделировании с учетом окружения в периодических граничных условиях, обычно не проявляют ЖК-свойств.

Оптимизация геометрий мезогенных комплексов Ln(III) в периодических граничных условиях вызывает значительные конфигурационные изменения молекул, особенно у длинных алкильных заместителей, что приводит к более плотной упаковке молекул комплексов и сжатию координационной сферы. К примеру, при переходе от полуэмпирически (SMLC/RM1) оптимизированных геометрий к результатам PBE+D3/PAW моделирования в ячейках был обнаружен существенный рост показателя

молекулярной анизотропии l/d , значения которого возросли от 3,01 до 4,39 для $Tb(CCDK_{5-2})_3Phen$ и от 1,75 до 2,89 для $Tb(CPDK_{3-7})_3Phen$ (таблица П5, Приложение). Для комплекса $Eu(CPDK_{3-7})_3Phen$ параметры l и d при смене методики моделирования уменьшились на 0,60 и 8,71 Å, соответственно, увеличив отношение l/d с 1,65 до 3,33 (на 1,68), что соответствует геометрическим критериям ЖК состояния. Меньшее увеличение l/d наблюдалось для других соединений: на 1,14, 1,09 и 1,38 для $Tb(CPDK_{3-7})_3Phen$, $Eu(CCDK_{5-2})_3Phen$ и $Tb(CCDK_{5-2})_3Phen$, соответственно. Данные изменения можно объяснить влиянием соседних молекул на конфигурацию лигандов и, в частности, длинных алкильных заместителей в $CPDK_{3-7}$ (большой эффект по сравнению с другими лигандами и $CCDK_{5-2}$).

Таким образом, основными структурными детерминантами геометрической анизотропии являются β -дикетоны. Более короткие заместители $C_5H_{11}-$ и C_2H_5- в $CCDK_{5-2}$ более эффективно увеличивают параметр анизотропии, чем более длинные $C_7H_{15}-$ и C_3H_7- в $CPDK_{3-7}$. Этот эффект можно объяснить одновременным увеличением как длины l , так и, в большей степени, ширины d молекулы, что приводит к меньшему эффекту в случае $CPDK_{3-7}$. Тем не менее, рассчитанные отношения l/d для всех комплексов $Ln(CPDK_{3-7})_3Phen$ и $Ln(CCDK_{5-2})_3Phen$ превышают требуемый порог в 2,5, ранее упомянутый для лантаноидсодержащих мезогенов, что согласуется с их экспериментально подтвержденными ЖК свойствами [214]. Таким образом, моделирование с одной молекулой в элементарной ячейке обеспечивает достаточную модель для учета существенных эффектов окружающей среды на конфигурацию молекулы.

Радиальные функции распределения после MD моделирований с использованием различных MLIP (рисунки П2 и П3 Приложения) имеют несколько пиков, указывающих на средние межатомные расстояния: для связи $Ln-O$ пики располагаются в диапазоне $\sim 2,3-2,5$ Å, для связи $Ln-N$ – $\sim 2,6-2,8$ Å. Ширина пиков отражает температурное разупорядочение во время MD моделирования, которое аналогично для различных MLIP. Угловые радиальные функции распределения характеризуют геометрию координационного полиэдра, в то время как широкие пики характеризуют гибкие лиганды и искаженные полиэдры. Углы $OLnO$ в двух диапазонах ($60-90^\circ$ внутри одного лиганда и $130-160^\circ$ между двумя лигандами или соседними молекулами в суперячейке) соответствуют октаэдрическому типу и тригональной призме. Разброс значений углов

OLnO и OLnN указывает на искажения вида Яна-Теллера или асимметрию геометрии ближайшего окружения Ln(III) и коррелирует с параметром Джадда-Офельта Ω_2 .

Таким образом, различные MLIP (omol, omad-td3, omatres-td3) дают схожие положения пиков и характеристики радиальной функции распределения. Сдвиги пиков коррелируют с отмеченными ранее отклонениями длин связей. Следовательно, MLIP могут быть успешно применены для моделирования координационных соединений Ln(III) и упаковки мезофаз в ЖК комплексах Ln(III). Колебания температуры, потенциальной и кинетической энергии в ходе MD моделирования с MLIP оставались сопоставимыми и находились в пределах допустимых характеристик MLIP, что объясняется небольшими размерами моделируемых систем (рисунки П4-П6, Приложение).

Например, в случае комплекса $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-7})_3\text{Phen}$ сравнение длин связей Eu–N и Eu–O, полученных в результате MD моделирования с использованием MLIP вида UMA (oc20-td3, omat-td3, omc-vdw-builtin, omol) и PET-MAD (mad-td3, oam-td3, omatres-td3, omad-td3), с геометрическими параметрами модельных и других мезогенных комплексов Ln(III) выявило отклонения геометрических параметров относительно данных PBE+D3/PAW расчетов в элементарных ячейках и модельных соединений (таблица П5, Приложение). В модельных и мезогенных комплексах Eu(III) длины связи Eu–N входят в диапазоны 2,58–2,64 Å и 2,61–2,67 Å, соответственно. Расстояния между атомами Eu–O для модельных и мезогенных комплексов соответствуют 2,34–2,36 Å и 2,33–2,38 Å.

При оптимизации ячейки, включавшей две молекулы $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-7})_3\text{Phen}$, с использованием MLIP oc20-td3 длины связей Eu–N (2,84–2,85 Å) и средняя длина связи Eu–O (2,45 Å) оказались завышенными, как и в случае с потенциалом oam-td3, при применении которого длины связей Eu–N и Eu–O соответствовали диапазону 2,72–2,73 Å и значению 2,42 Å, соответственно. Меньшее отклонение геометрических параметров Eu–N и Eu–O наблюдалось при использовании потенциала omat-td3 (2,71–2,74 Å и 2,40 Å). В случае оптимизации суперячейки с использованием MLIP omc-vdw-builtin расстояние Eu–N (2,67–2,69 Å) оказалось лишь незначительно завышенным, в то время как средняя длина связи Eu–O (2,51 Å) была значительно завышена. Релаксация с omad-td3 привела к незначительному занижению длин связей Eu–N (2,59–2,63 Å) и типичному значению средней длины связи Eu–O (2,33 Å).

По результатам MD моделирования $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-7})_3\text{Phen}$ с учетом температурных

эффектов наблюдались лишь незначительные изменения средних длин связей и углов в первой координационной сфере иона Eu(III) (рисунок ПЗ, Приложение). Средние значения длин связей Eu-O и Eu-N увеличились на 0,01–0,24 Å, при этом наибольшее изменение этих параметров (на 0,08 и 0,24 Å) было отмечено при использовании в расчетах MLIP *omatres-td3*. Средние значения углов OEuO , NEuN и NEuO возросли на 0,28–4,21°, 0,56–2,34° и 3,59–4,86°, соответственно, с наибольшими изменениями при MLIP *omatres-td3* (на 3,59°, 4,81° и 4,86°).

В ходе MD моделирования наблюдались незначительные колебания параметра анизотропии геометрии l/d . Релаксация с *mad-td3* привела к повышению параметра l/d с 3,33 до 3,44, что можно объяснить межмолекулярными взаимодействиями, влияющими на конфигурацию лигандов в молекуле и, в частности, алкильных цепей в CPDK_{3-7} . MD моделирование выявило искажения в координационном полиэдре, характеризующиеся изменением параметров ПВД (таблица П5, Приложение), особенно в случае применения MLIP *omad-td3*. Эти вызванные температурным воздействием на геометрию системы искажения ближайшего окружения иона Eu(III) , вероятно, определяют его молекулярную упаковку и проявление ЖК свойств.

Параметры элементарных ячеек, полученные в результате MD моделирования, в целом согласуются с параметрами ячеек, полученных в результате PBE+D3/PAW оптимизации кристаллических конфигураций (таблица П10, Приложение). Наиболее выраженное сокращение параметров ячеек наблюдалось во время релаксации с использованием MLIP *os20-td3* и при MD расчетах с потенциалом *omol*. После релаксации с использованием MLIP параметры ячеек a , b и c уменьшились на 0,6–0,8 Å, что связано со взаимным проникновением длинных алкильных заместителей β -дикетонных в соседние слои молекул, что можно заметить на рисунках 3.2.6 и 3.2.7.

MD расчеты с использованием потенциала *omad-td3* продемонстрировали наибольшие искажения полиэдра и значительные конфигурационные изменения алкильных заместителей в β -дикетонах (рисунок 3.2.7). Применение потенциалов *omatres-td3* и *omol*, напротив, привело к получению молекулярных геометрий, близких к результатам *ab initio* расчетов и экспериментальным данным PCA [209] для конфигураций лигандов в комплексах и параметров полиэдров. Наибольшие межслоевые расстояния $\text{Eu(III)}\text{--Eu(III)}$, измеренные после MD моделирования, составили 28,54 Å (*omol*), 25,61 Å (*omad-td3*) и 25,25 Å (*omatres-td3*), что согласуется с экспериментально

измеренной величиной 31,0 Å, определенной методом малоуглового рентгеновского рассеяния [211, 218]. Расхождения между вычисленными и экспериментальными расстояниями Ln–Ln могут быть обусловлены усиленным переплетением заместителей в моделируемых конфигурациях.

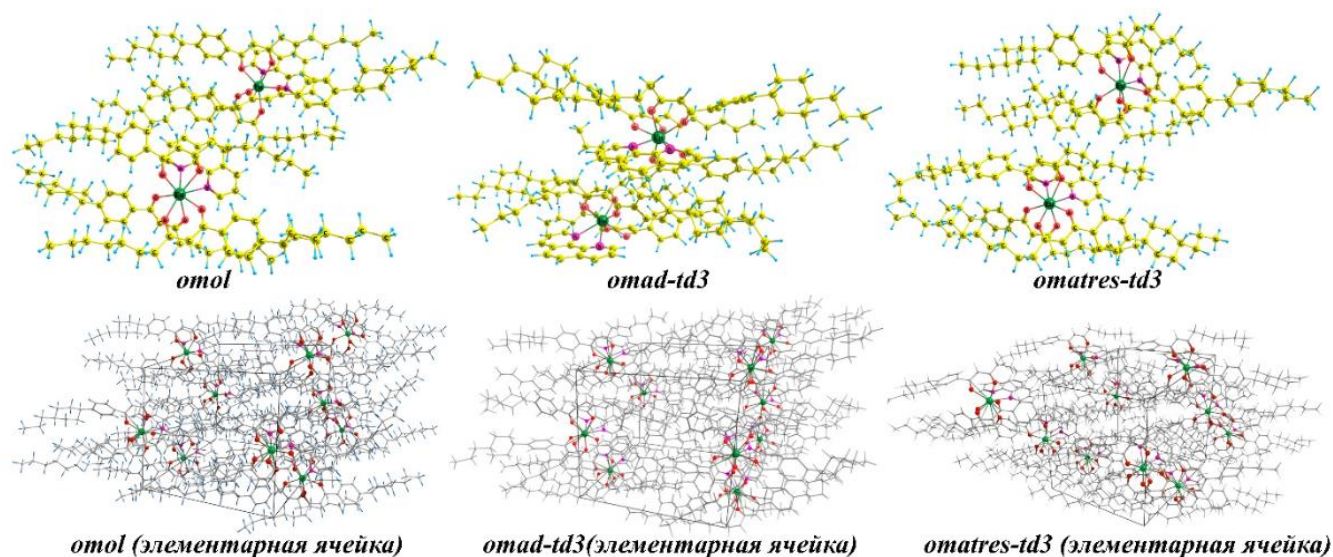


Рисунок 3.2.7 – Геометрии молекул и примеры суперячеек после MD моделирования $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-7})_3\text{Phen}$ при 300 К с различными MLIP

Таким образом, наилучшее соответствие ожидаемой структуре молекул и их надмолекулярной организации было обеспечено версиями MLIP *omatres-td3* (PET-MAD), *omad-td3* (PET-MAD) и *omol* (UMA). Расчеты с другими MLIP привели к значительному искажению полиэдров, завышению значений длин связей Eu–N и Eu–O на 0,1–0,2 Å при применении потенциала *oam-td3* и трех версий MLIP UMA (*oc20-td3*, *omat-td3*, *omc-vdw-builtin*) или к занижению значений длин связей Eu–N и Eu–O на 0,1–0,2 Å при использовании MLIP PET-MAD (*mad-td3* и *omad-td3*).

Модели MLIP *omatres-td3*, *omad-td3* и *omol* более точно воспроизводят координационный полиэдр Eu(III), хотя все восемь моделей MLIP вызывают сопоставимые конфигурационные изменения в геометрии лигандов и незначительные расхождения в длинах связей. Эти модели превосходно предсказывают структуры комплексов Ln(III) благодаря их специализированному обучению и архитектурным преимуществам для предсказания поведения лантаноидсодержащих систем. Они были специально обучены на наборах данных DFT, содержащих координационные соединения

Ln , используют TD3 для надежной оптимизации координационных полиэдров и комплексов с высокими координационными числами, применяют архитектуры GNN, учитывают уникальную электронную структуру и слабые эффекты кристаллического поля систем с Ln . Версии UMA также обучались на наборе данных OMol25 с более чем 100 миллионами структур DFT ($\omega\text{B97M-V/def2-TZVPD}$), включающей комплексы Ln с β -дикетонами, комплексы с высокими координационными числами, что позволяет учесть искажения Яна-Теллера и эффекты лигандного поля, типичные для Ln(III) [182].

Варианты PET-MAD *omatres-td3* и *omad-td3* были доработаны на наборах данных, содержащих координационные соединения Ln с акцентом на полиэдрах с высокой координацией (координационное число 8-10) и электростатических взаимодействиях вида лиганд–металл [188, 196]. Оптимизация с помощью этих моделей учитывает релятивистские эффекты, а обучение с подкреплением *td3* (используемое во всех трех моделях) рассматривает релаксацию структуры как непрерывную оптимизацию. Это систематически сходится к глобальным минимумам координационных полиэдров Ln , где лантанидное сжатие требует точного радиального масштабирования, а локализация f -орбиталей – точного учета короткодействующего отталкивания. В моделях UMA эквивариантные сферические гармоники отражают расщепление кристаллического поля, в то время как MLIP PET-MAD содержат неограниченные ребра, которые моделируют асимметричные поля лигандов, что критически важно для Ln .

По результатам дифференциальной сканирующей калориметрии для комплексов Ln(III) были отмечены нетипичные особенности ЖК поведения. Например, в ряду $\text{Ln}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Vru}_{17-17}$ было установлено, что тепловые эффекты фазового перехода из кристаллического состояния в смектическую мезофазу ($\text{Cr} \rightarrow \text{Sm}$) уменьшаются с ростом порядкового номера Ln(III) при уменьшении радиуса иона [218]. Однако тепловые эффекты перехода из смектической мезофазы в изотропную жидкость ($\text{Sm} \rightarrow \text{I}$) остаются относительно постоянными в ряду. Для комплексов с ионами Ln(III) меньшего радиуса, такими как Ho(III) , Er(III) , Yb(III) и Lu(III) , пики плавления в экспериментальных данных дифференциальной сканирующей калориметрии не были обнаружены [218].

Тепловые эффекты фазовых переходов для этих комплексов были определены как практически равные нулю, а ЖК мезофазы были получены непосредственно из исходных стеклообразных аморфных или псевдомезоморфных состояний. В то же время разница в температурах фазовых переходов для комплексов с этими ионами оказалась выше, чем

для комплексов La(III), Nd(III), Sm(III) и Eu(III). В качестве возможной причины такого различного фазового поведения в работе [218] было отмечено незначительное изменение координационной сферы, влияющее на молекулярную упаковку в кристаллическом состоянии. Поэтому для объяснения наблюдаемых экспериментальных зависимостей были исследованы структурные особенности координационных полиэдров комплексов Ln(III) с использованием подхода ПВД.

3.3 Расчет параметров координационных полиэдров мезогенных моноядерных комплексов Ln(III)

Как было отмечено ранее, строение лигандной оболочки является основным фактором, определяющим ЖК и оптические свойства мезогенных комплексов Ln(III), в то время как центральный ион Ln(III) и его первая координационная сфера оказывают значительное влияние на магнитное и люминесцентное поведение. Специфические взаимодействия вида Ln(III)–Ln(III) и Ln(III)–лиганд, потенциал кристаллического поля и геометрия полиэдров совместно определяют магнитную анизотропию [206, 211].

Метод полиэдров Вороного-Дирихле (ПВД) [223, 224] позволяет детально охарактеризовать координационную сферу иона Ln(III), оценить влияние окружающей среды и межмолекулярных взаимодействий. В работе метод ПВД был использован для анализа координационных полиэдров ионов Ln(III) в ЖК комплексах, их геометрических особенностей, влияния окружения и сил межмолекулярных взаимодействий на ЖК и фазовое поведение. ПВД комплексов Ln(III) представляют собой выпуклые многогранники, поверхности которых формируются плоскостями, проходящими перпендикулярно через середины связей Ln–O и Ln–N. Вычисления параметров ПВД осуществлялось для геометрий отдельных молекул комплексов, для структур, полученных после расчетов в периодических граничных условиях, а также после моделирования методами AIMD и MD.

В качестве примера на рисунке 3.3.1 представлены ПВД ЖК комплексов Ln(CPDK_{5-Th})₃Vru₁₇₋₁₇ после оптимизации методом MD в элементарных ячейках. Соответствующие параметры ПВД, рассчитанные для оптимизированных геометрий, приведены в таблице 3.3.1.

Таблица 3.3.1

Характеристики ПВД ЖК комплексов $\text{Ln}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Vru}_{17-17}$ до (Исх. геометрия) и после оптимизации различными методами с характеристиками фазовых переходов в ЖК состояния [218]

№	Ln(III)	Метод	$V_{\text{ПВД}}, \text{\AA}^3$	$R_{\text{сд}}, \text{\AA}$	G_3	Фазовые переходы	$\Delta H, \text{кДж/моль}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	La(III)	Исх. геометрия	13,93	1,493	0,0817	$\text{Cr} \rightarrow \text{SmB} (143^\circ\text{C})$ $\text{SmB} \rightarrow \text{I} (200^\circ\text{C})$	35,2 11,8	57
		SMLC/RM1	14,70	1,520	0,0817			
		PBE/rL11,rL1	12,86	1,454	0,0847			
		PBE+D3/PAW	13,58	1,480	0,0818			
2	Nd(III)	Исх. геометрия	14,05	1,497	0,0883	$\text{Cr} \rightarrow \text{SmA} (157^\circ\text{C})$ $\text{SmA} \rightarrow \text{I} (230^\circ\text{C})$	18,0 6,6	73
		SMLC/RM1	13,72	1,485	0,0814			
		PBE/rL11,rL1	13,25	1,468	0,0824			
		PBE+D3/PAW	13,02	1,459	0,0824			
3	Sm(III)	Исх. геометрия	11,74	1,410	0,0824	$\text{Cr} \rightarrow \text{SmA} (152^\circ\text{C})$ $\text{SmA} \rightarrow \text{I} (228^\circ\text{C})$	22,4 8,7	76
		SMLC/RM1	12,78	1,450	0,0815			
		PBE/rL11,rL1	12,03	1,400	0,0813			
		PBE+D3/PAW	12,17	1,427	0,0816			
4	Eu(III)	Исх. геометрия	12,87	1,454	0,0892	$\text{Cr} \rightarrow \text{SmA} (158^\circ\text{C})$ $\text{SmA} \rightarrow \text{I} (234^\circ\text{C})$	23,2 8,6	76
		SMLC/RM1	12,86	1,453	0,0813			

1	2	3	4	5	6	7	8	9
		PBE/rL11,rL1	12,44	1,437	0,0823			
		PBE+D3/PAW	12,27	1,431	0,0838			
		eqV2-M	13,71	1,485	0,0853			
5	Gd(III)	Исх. геометрия	11,90	1,416	0,0823	Cr → SmA (152°C) SmA → I (233°C)	2,1 5,9	81
		SMLC/RM1	12,19	1,428	0,0812			
		PBE/rL11,rL1	11,81	1,413	0,0812			
		PBE+D3/PAW	11,81	1,413	0,0820			
6	Tb(III)	Исх. геометрия	11,72	1,409	0,0822	Cr → SmA (156°C) SmA → I (236°C)	4,3 8,1	80
		SMLC/RM1	12,27	1,431	0,0813			
		PBE/rL11,rL1	12,58	1,443	0,0813			
		PBE+D3/PAW	11,99	1,420	0,0824			
7	Ho(III)	Исх.	11,18	1,387	0,0818	Cr → SmA (153°C) SmA → I (236°C)	0 8,3	83
		SMLC/RM1	11,67	1,407	0,0812			
		PBE/rL11,rL1	11,91	1,417	0,0812			
		PBE+D3/PAW	11,18	1,387	0,0813			
8	Er(III)	Исх.	11,33	1,393	0,0816	Cr → SmA (152°C) SmA → I (232°C)	0 7,9	80
		SMLC/RM1	11,84	1,414	0,0812			
		PBE/rL11,rL1	11,02	1,381	0,0812			
		PBE+D3/PAW	11,19	1,388	0,0826			

Продолжение табл. 3.3.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
9	Yb(III)	Исх.	11,99	1,420	0,0900	Cr → SmA (141°C) SmA → I (226°C)	0,5 8,7	85
		SMLC/RM1	11,26	1,391	0,0814			
		PBE/rL11,rL1	10,79	1,371	0,0812			
		PBE+D3/PAW	12,50	1,440	0,0902			
10	Lu(III)	Исх.	10,66	1,365	0,0821	Cr → SmA (157°C) SmA → I (222°C)	0 9,6	81
		SMLC/RM1	11,38	1,395	0,0812			
		PBE/rL11,rL1	11,09	1,383	0,0813			
		PBE+D3/PAW	10,58	1,362	0,0818			

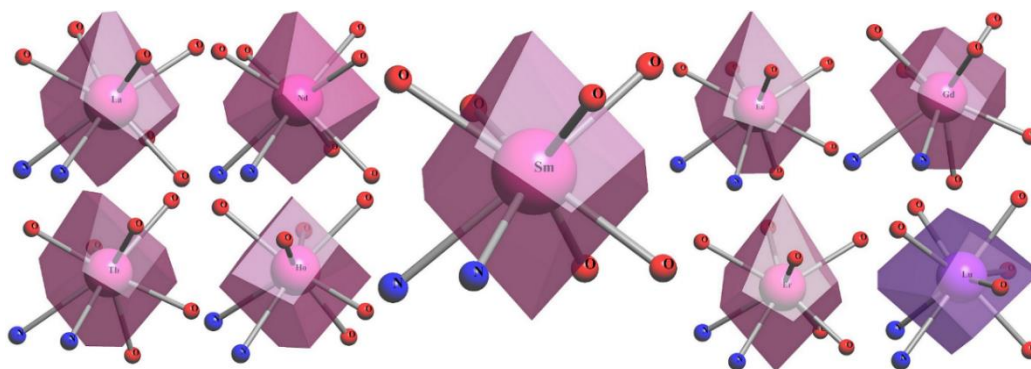


Рисунок 3.3.1 – ПВД оптимизированных геометрических структур ЖК комплексов $\text{Ln}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Bpy}_{17-17}$ после MD моделирования

В экспериментальных исследованиях ЖК свойств комплексов $\text{Ln}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Bpy}_{17-17}$ было отмечено, что температуры плавления комплексов явным образом не зависят от радиуса иона $\text{Ln}(\text{III})$ [218]. Тем не менее, при переходе от $\text{Nd}(\text{III})$ к $\text{Er}(\text{III})$ в температурном диапазоне от 141 до 158°C наблюдается зигзагообразное изменение температур фазовых переходов (рисунок 3.3.2, таблица 3.3.1). Переходы в изотропную жидкость для комплексов происходят при температурах 222–236°C, за исключением комплекса $\text{La}(\text{III})$, для которого температура перехода составляет 200°C. При этом в экспериментальных исследованиях этих соединений наблюдался интересный эффект [218]. Для комплексов с легкими ионами $\text{Ln}(\text{III})$ ($\text{La}(\text{III})$, $\text{Nd}(\text{III})$, $\text{Sm}(\text{III})$ и $\text{Eu}(\text{III})$) значения тепловых эффектов фазовых переходов из кристаллического состояния в смектическую мезофазу составляют от 18 до 35,2 кДж/моль и представляют плавление частично кристаллизованных состояний.

При охлаждении комплексы замерзают в стеклообразное состояние без кристаллизации, которое при последующем нагревании частично кристаллизуется перед переходом к плавлению. В процессе нагревания ЖК комплексы $\text{Ln}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Bpy}_{17-17}$ сначала претерпевают переход из кристаллического состояния (Cr) в смектические мезофазы A (SmA) или B (SmB), а затем в изотропную жидкость (I) [218]. Температуры фазовых переходов и соответствующие тепловые переходы приведены в таблице 3.3.1. На рисунке 3.3.2 показаны зависимости температур фазовых переходов и геометрических параметров молекул после релаксации молекулярной геометрии комплексов $\text{Ln}(\text{III})$ методом MD.

Анализ корреляционной матрицы, рассчитанной с использованием температур фазовых переходов (для переходов $\text{Cr} \rightarrow \text{Sm}$ и $\text{Sm} \rightarrow \text{I}$), объемов ПВД ($V_{\text{ПВД}}$) и

геометрической анизотропии (l/d) из таблицы 3.3.1 и рисунка 3.3.2 показал прямую корреляцию между значениями $V_{\text{ПВД}}$ и l/d .

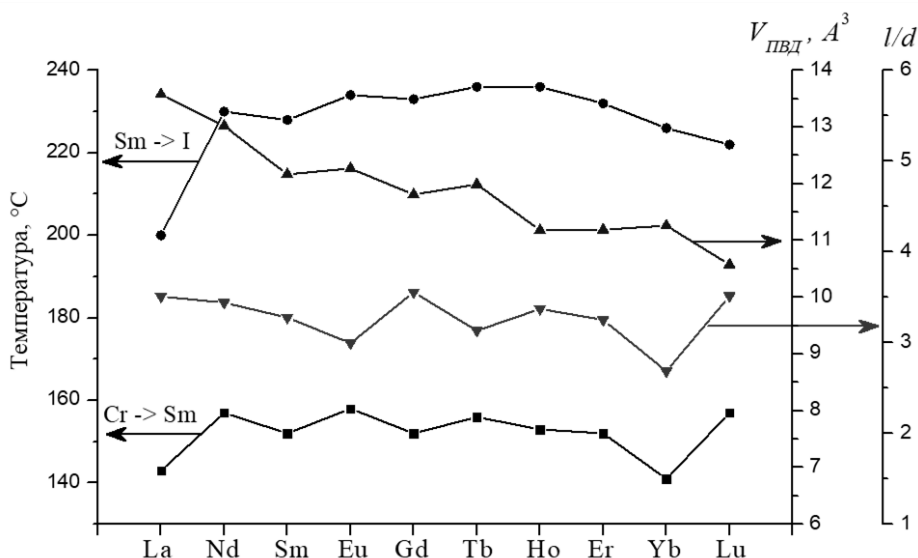


Рисунок 3.3.2 – Температуры фазовых переходов [218] и геометрические параметры ЖК комплексов $\text{Ln}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Vpy}_{17-17}$

Для температур фазового перехода $\text{Cr} \rightarrow \text{Sm}$ наблюдалась положительная корреляция со значениями (l/d) и отрицательная корреляция с $V_{\text{ПВД}}$. Также была обнаружена отрицательная зависимость для температур перехода $\text{Sm} \rightarrow \text{I}$ от $V_{\text{ПВД}}$ и отношения l/d . Корреляции между параметрами были проанализированы на предмет линейных зависимостей с использованием коэффициента Пирсона. При низких значениях параметра (до 0,2944) корреляции между исследуемыми параметрами считались нелинейными [215].

Асимметрию координационного окружения иона $\text{Ln}(\text{III})$ можно количественно оценить с помощью параметра G_3 , представляющего собой нормированный второй момент инерции ПВД [10]. Этот параметр служит мерой искажения координационной сферы, учитывает природу, химический состав и энергию межмолекулярных взаимодействий с ближайшим окружением иона $\text{Ln}(\text{III})$. Кроме того, G_3 отражает природу химической связи и ее ковалентный или ионный характер. Низкие значения G_3 указывают на симметричное распределение атомов лигандов вокруг центрального иона и высокую сферичность его координационной сферы, тогда как высокие значения G_3 предполагают значительную асимметрию в расположении лигандов, часто связанную с усилением

ковалентного характера связей лигандов с ионом.

Для ионов Ln(III) в комплексах с более простым лигандным окружением (например, в модельных комплексах Ln(III)) типичные значения G_3 варьируются от 0,081 до 0,085 [224, 225]. В оптимизированных геометриях мезогенные комплексы Ln(III) демонстрируют близкие значения G_3 (0,0812–0,0847, таблица 3.3.1). Комплексу La(III) соответствует самое высокое значение G_3 (0,0847), характеризующее наибольшую, по сравнению с другими комплексами $\text{Ln}(\text{CPDK}_{5-\text{Tb}})_3\text{Vru}_{17-17}$, асимметрию лигандного окружения, который возможно является структурным фактором, объясняющим образование только этим комплексом в серии смектической мезофазы В. Далее наблюдается постепенное снижение G_3 в ряду комплексов Ln(III) при переходе от La(III) до Lu(III) , что согласуется с уменьшением искажения координационного полиэдра. Примечательно, что комплекс Sm(III) демонстрирует одно из самых низких значений G_3 (0,0816), что соответствует эффекту сжатия Ln(III) , дополнительно подтверждаемому систематическим снижением G_3 в ряду элементов одной группы периодической таблицы (таблица 3.3.1).

Объем ПВД ($V_{\text{ПВД}}$) определяется природой и валентным состоянием центрального иона Ln(III) , а также электроотрицательностью и координационным окружением атомов лигандов [223, 224, 226]. Все исследованные соединения демонстрируют сопоставимые значения $V_{\text{ПВД}}$ (11–13 $\text{\AA}^3$, таблица 3.3.1), что можно объяснить их аналогичным лигандным окружением и идентичными атомами, образующими координационные связи с Ln(III) . Для характеристики атомных доменов в определенном окружении и оценки межмолекулярных взаимодействий также используют радиус сферических доменов ($R_{\text{сд}}$), который определяется как радиус сферы с объемом, эквивалентным $V_{\text{ПВД}}$ [227]. К примеру, комплексы Eu(III) и Tb(III) с лигандами CPDK_{3-7} и Phen (таблица П5, Приложение) отличаются меньшими значениями параметров $V_{\text{ПВД}}$ и $R_{\text{сд}}$ по сравнению с комплексами Eu(III) и Tb(III) с другим β -дикетоном (CCDK_{5-2}), что может быть связано с более однородным расположением лигандов в координационной сфере Ln(III) , ее более высокой симметрией и более сильными межмолекулярными взаимодействиями в конденсированной фазе, что оказывает влияние на эффективность их люминесценции и будет отмечено в следующей главе.

Согласно данным таблицы 3.3.1 наблюдается систематическое уменьшение как $R_{\text{сд}}$, так и $V_{\text{ПВД}}$ (примерно на 14%) в ряду $\text{Ln}(\text{CPDK}_{5-\text{Tb}})_3\text{Vru}_{17-17}$ при переходе от

комплекса La(III) к Lu(III). Примечательно, что изменения параметров ПВД коррелируют с температурами фазовых переходов (рисунок 3.3.2). Например, замещение иона La(III) на Nd(III) в $\text{Ln}(\text{CPDK}_{5-\text{Tb}})_3\text{Vru}_{17-17}$ приводит к повышению температур фазовых переходов, а также сопровождается увеличением $R_{\text{сд}}$ и $V_{\text{ПВД}}$. Напротив, комплекс Sm(III) характеризуется меньшими значениями этих параметров, которые далее возрастают для комплекса Eu(III). Последовательная взаимосвязь между характеристиками ПВД и фазовым поведением сохраняется для остальных комплексов Ln(III), при этом самые высокие значения $R_{\text{сд}}$ и $V_{\text{ПВД}}$ соответствуют соединениям, демонстрирующим наиболее высокие температуры фазовых переходов (например, Nd(III) и Tb(III)). В отличие от них, комплекс Yb(III) с самыми низкими температурами фазовых переходов обладает наименьшими значениями $V_{\text{ПВД}}$ ($10,79 \text{ \AA}^3$) и $R_{\text{сд}}$ ($1,371 \text{ \AA}$).

Комплексы с ионами Ho(III), Er(III), Yb(III) и Lu(III), обладающими меньшими ионными радиусами, демонстрируют самые низкие значения $V_{\text{ПВД}}$ (таблица 3.3.1). Эта тенденция может быть объяснена более равномерным распределением в координационном полиэдре лигандов и более высокой степенью его сферичности. Такие структурные особенности могут способствовать быстрым фазовым переходам, что согласуется с экспериментально наблюдаемым отсутствием обнаруживаемых термодинамических признаков этих процессов [218]. Кроме того, наименьшие значения $R_{\text{сд}}$ для комплексов Ho(III), Er(III), Yb(III) и Lu(III) указывают на усиление межмолекулярных взаимодействий между комплексом и окружающей средой, что может способствовать наблюдаемому увеличению температур фазовых переходов.

Несмотря на ключевую роль лигандов в формировании ЖК свойств комплексов Ln(III), такие факторы, как межмолекулярные взаимодействия, межионные взаимодействия, влияние кристаллического поля лигандов и структурных особенностей полиэдров, также вносят значительный вклад в мезоморфизм и особенности магнитного поведения соединений. Согласно [154, 226], в металломезогенах с основаниями Шиффа природа иона Ln(III) критически определяет параметры кристаллического поля и магнитные характеристики. Даже при идентичных лигандах ориентация молекул в магнитном поле зависит от конкретного иона Ln(III). Геометрия полиэдра, в свою очередь, тоже влияет на параметры кристаллического поля, что обуславливает анизотропию свойств. Полиэдры исследованных в данной работе мезогенных комплексов Ln(III) представляют собой слегка искаженный додекаэдр и квадратную антипризму,

тогда как в работе [228] сообщается, что комплексы с ионами Dy(III), Tb(III) и Tm(III), схожими лигандным окружением и типом полиэдра демонстрируют максимальную магнитную анизотропию. Эти наблюдения подчеркивают критическую роль как центрального иона Ln(III), так и его координационной сферы в определении анизотропии мезогенных комплексов Ln(III).

Таким образом, детальный анализ ПВД выявил систематические вариации параметров полиэдров и особенностей строения координационного окружения в мезогенных комплексах Ln(III) с различной природой иона Ln(III). Например, в ряду $\text{Ln}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Vru}_{17-17}$ комплекс $\text{La}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Vru}_{17-17}$, отличающийся более искаженным координационным полиэдром (более высокое значение G_3), уникальным образом демонстрирует смектическую мезофазу В. Изменения параметров ПВД коррелируют с экспериментально наблюдаемыми температурами фазовых переходов, что указывает на то, что даже незначительные искажения в координационной сфере ионов Ln(III) оказывают существенное влияние на их фазовое и ЖК поведение.

Подробный анализ ПВД выявил систематические изменения параметров полиэдров в ряду ионов Ln(III). Изменения параметров ПВД коррелируют с экспериментально наблюдаемыми температурами фазовых переходов в ЖК состоянии, что указывает на то, что даже незначительные искажения в координационной сфере иона Ln(III) оказывают существенное влияние на его фазовое поведение [215]. К примеру, комплекс $\text{La}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Vru}_{17-17}$, отличающийся более искаженным координационным полиэдром и более высоким значением G_3 (0,0847 по сравнению с 0,0812–0,0824 у других $\text{Ln}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Vru}_{17-17}$), уникальным образом демонстрирует в экспериментальных исследованиях смектическую В мезофазу, в то время как комплексы с другими ионами Ln(III) имеют смектическую А мезофазу.

Рассчитанные параметры ПВД для структур, полученных в результате расчетов методами AIMD и MD, помогли оценить силы межмолекулярных взаимодействий. Было обнаружено, что безразмерный нормированный второй момент инерции G_3 коррелирует с числом ЖК фаз, демонстрируемых комплексами. Одни из наименьших значений G_3 соответствуют комплексам $\text{Ln}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Vru}_{17-17}$ (0,0819 в случае комплекса La(III)) [211]. Замена β -дикетона CPDK_{3-5} на $\text{CPDK}_{5-\text{Th}}$ приводит к небольшому увеличению G_3 (до 0,0847 для комплекса La(III)) и к заметно большей асимметрии в расположении лигандов, что, возможно, объясняется эффектом π - π взаимодействий между гетероциклическими

заместителями C_4H_3S- в $CPDK_{5-Th}$. Повышение неоднородности в распределении молекул в кристаллической структуре также может быть результатом роста доли ненаправленных взаимодействий в общей энергии кристаллической решетки, поддерживающих формирование ЖК структуры.

Значения параметра G_3 , как правило, уменьшаются при повышении температуры, что можно объяснить изменениями в энергиях тепловых движениях молекул и сил межмолекулярных взаимодействий [226]. В случае моделирования мезогенных комплексов $Ln(III)$ повышение температуры от 0 К до температур переходов в ЖК-фазы привело к росту G_3 . Подобный эффект может указывает на усиление искажений в окружении $Ln(III)$ вследствие влияния температурных эффектов. Менее значительный рост G_3 на 2–3% наблюдался при сравнении значений, полученных для структур в результате AIMD расчетов при различных температурах. Например, в случае комплекса $La(CPDK_{5-Th})_3Vру_{17-17}$ параметр G_3 изменился от 0,0847 при 0 К до 0,0886 и 0,0911 при температурах 416 и 473 К переходов из кристаллической фазы в смектическую и затем в изотропную жидкость. При этом была замечена определенная тенденция. Комплексы с наименьшими средними значениями G_3 по результатам AIMD моделирования (например, 0,0855 для $La(CPDK_{3-5})_3Vру_{17-17}$) проявляют при нагреве последовательно две ЖК фазы (нематическую и смектическую), комплексы с несколько большими значениями G_3 (0,0911 у $La(CPDK_{5-Th})_3Vру_{17-17}$) одну смектическую фазу, а наибольшие значения G_3 (0,0954 у $La(CPDK_{5-Th})_3Phen$) соответствовали комплексам без ЖК свойств. Значительные величины G_3 могут указывать на уменьшение направленных межмолекулярных взаимодействий, что приводит к отсутствию ЖК свойств у комплексов.

При сравнении объемов ПВД ($V_{ПВД}$) комплексов с различными лигандами, но одинаковыми ионами $Ln(III)$, были отмечены схожие значения $V_{ПВД}$ в оптимизированных геометриях кристаллических конфигураций вследствие схожей природы изученных лигандов и ближайших атомов в координационной сфере $Ln(III)$ (шесть атомов кислорода от трех β -дикетонных и двух атомов азота от оснований Льюиса), а также идентичных ионов $Ln(III)$ в соседних молекулах. При нагревании до температур фазовых переходов $V_{ПВД}$ увеличивался за счет усиления интенсивности тепловых колебаний.

Радиус сферы ($R_{сд}$), объем которой равен $V_{ПВД}$, используется в качестве одномерной характеристики атомов в определенном окружении. Так как ионы $Ln(III)$ в рассматриваемых комплексах находятся в одинаковой степени окисления и окружены

схожими атомами, значения параметра $R_{\text{сд}}$ в оптимизированных кристаллических конфигурациях комплексов оказались сильно похожи. Поскольку этот параметр отражает изменение энергии межмолекулярных взаимодействий между молекулой и ее окружением, он незначительно увеличивался при температурах фазовых переходов. При этом наибольшие значения $R_{\text{сд}}$ наблюдались у комплексов, не проявляющих ЖК свойств. Например, 1,560 Å у $\text{La}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Phen}$ по сравнению с 1,520 Å у $\text{La}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Bpy}_{17-17}$. Из-за небольших изменений параметра $R_{\text{сд}}$ в ходе MD и AIMD расчетов полиэдры ионов $\text{Ln}(\text{III})$ в рассматриваемых комплексах можно представить в виде легко деформируемых сфер постоянного объема.

Таким образом, в работе была продемонстрирована роль природы иона $\text{Ln}(\text{III})$ и геометрии его координационного полиэдра в проявлении ЖК свойств и параметров фазовых переходов в ЖК состояния, в настройке потенциальной магнитной и оптической анизотропии свойств соединений. По результатам анализа приведенных данных было продемонстрировано, что в случае комплексов с одинаковой природой иона $\text{Ln}(\text{III})$ ЖК свойства соединения будут определяться его лигандным окружением, анизотропией межмолекулярных взаимодействий, потенциалом кристаллического поля, структурными особенностями координационной сферы иона $\text{Ln}(\text{III})$ и параметрами его полиэдра.

3.4 Моделирование молекулярного строения и надмолекулярной организации мезогенных биядерных комплексов $\text{Ln}(\text{III})$

Биядерные комплексы $\text{Ln}(\text{III})$, включающие два различных иона $\text{Ln}(\text{III})$, используются для усиления люминесценции одного из ионов $\text{Ln}(\text{III})$ посредством процессов переноса энергии возбуждения со второго $\text{Ln}(\text{III})$. Например, в комплексах, содержащих $\text{Tb}(\text{III})$, энергия возбуждения, поглощенная лигандным окружением, может передаваться иону $\text{Tb}(\text{III})$, который впоследствии действует как донор, сенсibiliзируя второй, акцепторный ион $\text{Ln}(\text{III})$. Хотя ионы $\text{Gd}(\text{III})$ спектроскопически инертны из-за их стабильного основного состояния $^8\text{S}_{7/2}$, они могут служить структурными спейсерами в комплексах и благодаря их координации посредством мостиковых лигандов можно облегчить и варьировать пути переноса энергии к расположенному рядом люминесцентному центру $\text{Ln}(\text{III})$. Экспериментальные исследования показали, что в биядерных комплексах эффективность внутримолекулярного переноса энергии может

быть существенно повышена за счёт использования сопряжённых полиазиновых мостиковых лигандов, которые также играют ключевую роль в формировании надмолекулярных структур. Такие лиганды легко координируются с ионами Ln(III) посредством ковалентных связей, образуемых за счёт неподелённых электронных пар атомов азота. К числу наиболее распространённых мостиковых лигандов, применяемых в синтезе биядерных комплексов Ln(III), относятся 2,2'-бипиридин (Bpm), 2,3,5,6-тетракис(2-пиридил)пиразин (Трр) [229] и 3,6-бис(2-пиридил)-1,2,4,5-тетразин (Bptz) [230], а также некоторые другие мостиковые лиганды, представленные на рисунке 2.1.1.

В качестве объектов исследования в работе были выбраны биядерные мезогенные комплексы Ln(III) с различными ионами (La(III), Eu(III), Tb(III)) и мостиковыми лигандами. β -дикетонатные лиганды были заимствованы из состава мооядерных мезогенных комплексов Ln(III), экспериментально подтвердивших наличие ЖК свойств. Такие лиганды могут определять как появление ЖК свойств у мезогенных комплексов Ln(III) [214, 231–233], так и тип их мезофазы [211].

Использованные в работе мостиковые лиганды обеспечивают различные типы пространственного расположения координационных центров ионов Ln(III) относительно плоскости мостикового лиганда (рисунок 3.4.1).

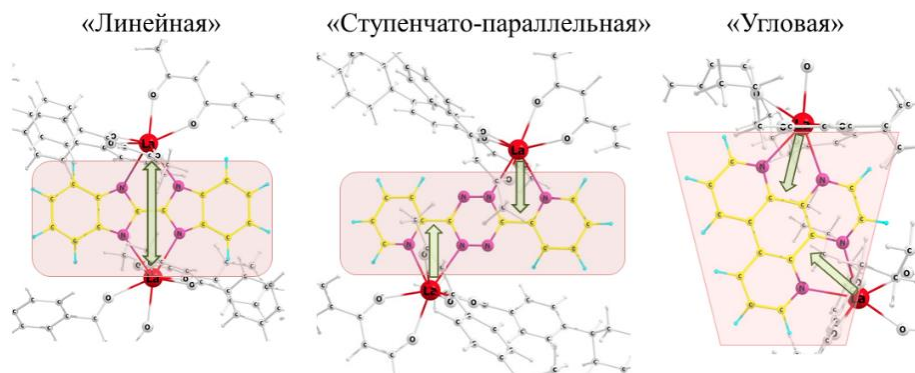


Рисунок 3.4.1 – Ориентация координационных центров ионов La(III) в биядерных комплексах относительно плоскости мостиковых лигандов

При «линейном» типе плоскость, проходящая через два иона Ln(III), совпадает с плоскостью мостикового лиганда, а координационные центры Ln(III) расположены друг напротив друга. «Ступенчато-параллельная» ориентация характеризуется смещённым расположением центров Ln(III). При «линейной» (комплексы с TrpPhz, Bpp, Trp) или «ступенчато-параллельной» (комплексы с Bptz, Dppp) взаимном расположении

координационных центров β -дикетоны и их заместители размещаются как над, так и под плоскостью мостикового лиганда примерно параллельно друг другу. «Угловой» тип отличается расположением координационных центров под углом друг к другу (комплекс с Prpz) и представляет собой существенно иную конфигурацию по сравнению с двумя предыдущими. Такое расположение приводит к более разветвленной геометрии молекул комплексов, к более низким значениям геометрической анизотропии и, следовательно, к вероятно отсутствию ЖК свойств.

Координационные числа ионов Ln(III) в биядерных мезогенных комплексах составляют восемь либо девять (в случае соединений с Vpp и Tpp). В координационную сферу ионов Ln(III) включены шесть атомов кислорода от трех β -дикетонов и два (Vpm, Bibzim, Bptz, Dpor, Prpz, Trphz) либо три (Vpp, Tpp) атома азота мостиковых лигандов. Подобная типичная координация лигандов по 8 атомам приводит к образованию полиэдров, характерных для комплексов Ln(III). Так в комплексах с мостиковыми лигандами Vpm, Bibzim, Dpor, Prpz и Trphz тип координационного полиэдра представлен треугольным додекаэдром (TDD-8, D_{2d} симметрия), а у комплекса с Bptz является квадратной антипризмой (SAPR-8, D_{4d} симметрия). После DFT оптимизации методом PBE+D3/PAW в элементарных ячейках тип полиэдров у комплексов не изменился, однако степень искажения и отклонения от идеальных эталонных геометрических конфигураций стали более выраженными из-за конфигурационных изменений, вызванных эффектами кристаллической упаковки.

В координационную сферу ионов Ln(III) в комплексах с Vpp и Tpp входят три атома азота от мостиковых лигандов, поэтому данные комплексы отличаются типом координационного полиэдра. Полиэдры комплексов с Vpp и Tpp соответствуют двухкратному повернутому бикуполу Джонсона J26 (JGBF-8, симметрия D_{2d}) и наращенному сферически-релаксированному кубу (CCU-9, симметрия C_{4v}). После оптимизации геометрии молекулы комплекса с Tpp в элементарной ячейке тип полиэдра изменился на сферически-наращенную квадратную антипризму (CSAPR-9, симметрия C_{4v}). При этом у биядерных комплексов с Vpp и Tpp отмечались наибольшие отклонения положений атомов полиэдра от вершин идеальных эталонных многогранников, чем в случае комплексов, координирующих мостиковые лиганды по двум атомам азота.

Исходные геометрии полиэдров ионов Ln(III) были заимствованы из Кембриджской базы данных [210] на основе экспериментальных данных РСА для

аналогичных модельных биядерных комплексов со схожим лигандным окружением. Затем β -дикетоны в модельных соединениях были заменены на лиганды, который придают мезогенным комплексам Ln(III) ЖК свойства, и соответствующие мостиковые лиганды. Для расчетов были выбраны изомеры с перекрестным расположением объемных алкильных заместителей в β -дикетонах.

На рисунке 3.4.2 в качестве примера приведены полученные в результате оптимизации геометрии некоторых мезогенных биядерных комплексов La(III), ряд геометрических параметров которых представлен в таблице 3.4.1 в сравнении с модельными соединениями. В таблице 3.4.1 приведены средние арифметические величины длин химических связей (Ln–O, C–O, Ln–N), углов между ионом Ln(III) и атомами O в одном β -дикетоне (OLnO), углов между атомом N, ионом Ln(III) и ближайшим атомом O в β -дикетоне (NLnO).

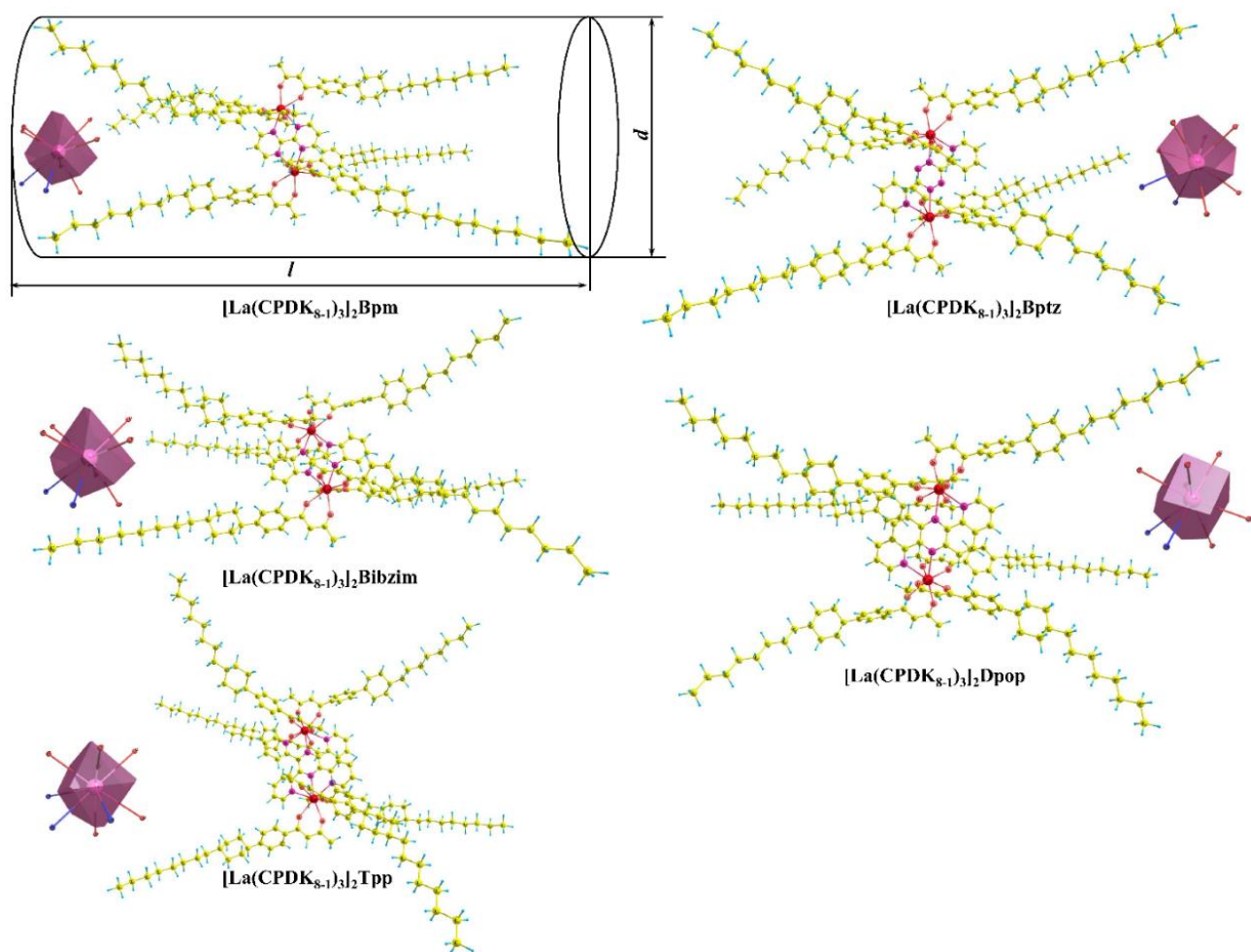


Рисунок 3.4.2 – Оптимизированные методом PBE/rL11, rL1 геометрии некоторых из мезогенных биядерных комплексов Ln(III) и их ПВД

Таблица 3.4.1

Некоторые геометрические параметры (длины связей приведены в ангстремах, углы – в градусах) и параметры ПВД ($V_{\text{ПВД}}$, $R_{\text{сд}}$, G_3) мезогенных биядерных комплексов La(III) в сравнении с модельными соединениями

№	Комплекс, условия расчета	Метод	Ln–O	C–O	Ln–N	OLnO	NLnN	NLnO	l, Å	d, Å	l/d	$V_{\text{ПВД}}, \text{Å}^3$	$R_{\text{сд}}, \text{Å}$	G_3
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	[La(CPDK ₈₋₁) ₃] ₂ Bpm	Исх. геометрия	2,35	1,26	2,61	71,4	62,4	73,4	42,59	23,90	1,78	–	–	–
		SMLC/RM1	2,55	1,26	2,68	61,0	61,5	69,3	41,91	19,14	2,19	14,92	1,527	0,0825
		PBE+D3/PAW	2,48	1,28	2,67	69,0	62,7	66,2	43,61	15,26	2,86	13,72	1,485	0,0829
			2,46	1,28	2,78	68,2	58,2	67,2				15,04	1,531	0,0900
		350 K AIMD (VASP)	2,53	1,29	2,83	68,2	54,8	69,8	42,52	14,86	2,86	16,14	1,568	0,0895
			2,44	1,29	2,96	68,9	54,1	61,2				15,58	1,549	0,0915
		370 K AIMD (VASP)	2,49	1,28	2,83	68,3	55,7	69,3	43,35	15,40	2,82	15,68	1,553	0,0938
			2,46	1,29	2,97	68,6	54,5	63,8				14,88	1,526	0,0845
		350 K, 1 молекула MD (LAMMPS)	2,51	1,30	2,82	70,3	57,7	63,2	42,84	14,83	2,89	15,49	1,547	0,0869
			2,47	1,27	2,82	69,8	55,6	71,5				15,22	1,537	0,0866
		350 K, 3 молекулы MD (LAMMPS)	2,50	1,29	2,81	67,9	56,3	75,7	40,95	14,99	2,73	14,28	1,505	0,0835
			2,47	1,28	2,81	67,3	56,5	66,9				16,71	1,586	0,0860
		350 K, 4 молекулы MD (LAMMPS)	2,53	1,27	2,74	72,0	57,8	65,9	43,08	15,01	2,87	14,55	1,515	0,0829
			2,55	1,26	2,74	63,1	57,2	74,2				15,19	1,536	0,0850

Продолжение табл. 3.4.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
2	[La(CPDK ₈₋₁) ₃] ₂ Bptz	Исх. геометрия	2,36	1,27	2,62	71,6	61,9	73,7	39,30	23,74	1,66	–	–	–
		SMLC/RM1	2,55	1,27	2,72	60,8	61,5	69,9	38,82	22,18	1,75	15,17	1,536	0,0826
		PBE+D3/PAW	2,45	1,28	2,83	69,0	58,5	66,1	42,81	17,53	2,44	13,86	1,490	0,0825
			2,46	1,28	2,76	69,8	57,6	67,8				13,76	1,487	0,0829
3	[La(CPDK ₈₋₁) ₃] ₂ Bibzim	Исх. геометрия	2,35	1,26	2,61	71,5	74,3	71,2	42,94	23,91	1,80	–	–	–
		SMLC/RM1	2,55	1,27	2,68	60,9	66,0	69,4	42,29	21,99	1,92	14,83	1,524	0,0821
		PBE+D3/PAW	2,48	1,28	2,74	68,1	63,2	65,2	41,80	15,31	2,73	14,44	1,511	0,0847
			2,50	1,28	2,75	67,5	64,6	64,4				14,60	1,516	0,0840
4	[La(CPDK ₈₋₁) ₃] ₂ Dpop	Исх. геометрия	2,36	1,27	2,65	71,6	63,8	72,8	39,47	24,81	1,59	–	–	–
		SMLC/RM1	2,55	1,26	2,69	60,7	62,2	72,2	39,15	26,82	1,46	14,79	1,523	0,0818
		PBE+D3/PAW	2,45	1,28	2,84	68,2	58,4	65,0	40,10	18,16	2,21	14,23	1,503	0,0835
			2,45	1,28	2,86	69,7	58,3	68,3				13,98	1,494	0,0828
5	[La(CPDK ₈₋₁) ₃] ₂ Tpp	Исх. геометрия	2,36	1,27	2,72	71,6	58,7	59,2	44,09	33,07	1,33	–	–	–
		SMLC/RM1	2,57	1,26	2,71	60,1	61,2	65,3	42,85	40,02	1,07	14,48	1,512	0,0813
		PBE+D3/PAW	2,48	1,28	3,01	68,9	56,1	66,8	44,43	25,70	1,73	14,56	1,515	0,0829
			2,41	1,29	3,42	70,4	57,7	64,2				15,57	1,549	0,0896
6	[Eu(NTA) ₃] ₂ Bpm	PCA [234]	2,36	1,26	2,61	71,6	62,4	73,4	26,2	20,7	1,27	11,80	1,412	0,0813
		SMLC/RM1	2,45	1,27	2,55	61,2	63,9	70,7	25,1	19,1	1,31	12,99	1,458	0,0818

Продолжение табл. 3.4.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
7	[Eu(DBM) ₃] ₂ Bpm	PCA [210]	2,34	1,27	2,68	71,8	60,4	72,9	23,1	16,5	1,40	11,92	1,417	0,0819
		SMLC/RM1	2,44	1,27	2,56	61,6	63,8	71,6	21,5	14,3	1,50	12,93	1,456	0,0817
8	[Yb(TTA) ₃] ₂ Bptz	PCA [235]	2,27	1,26	2,54	74,6	64,0	70,9	19,4	12,7	1,53	10,68	1,366	0,0823
		SMLC/RM1	2,34	1,27	2,49	62,6	66,4	71,9	20,2	13,5	1,50	11,43	1,398	0,0816
9	[Gd(TTA) ₃] ₂ Bptz	PCA [235]	2,34	1,26	2,62	72,9	62,1	71,1	21,6	13,6	1,59	11,73	1,409	0,0824
		SMLC/RM1	2,40	1,27	2,57	61,9	64,8	72,0	21,0	13,6	1,54	12,49	1,439	0,0818

Экспериментальные исследования молекулярного строения мезогенных комплексов Ln(III) ограничены из-за невозможности вырастить монокристалл вследствие присутствия в структуре молекул длинных алкильных заместителей в лигандах. При этом для мезогенных биядерных комплексов Ln(III) отсутствуют как-либо экспериментальные данные о строении и данные РСА. Поэтому точность примененной методологии моделирования была подтверждена путем сравнения рассчитанных и экспериментальных молекулярных геометрий модельных биядерных комплексов Ln(III).

Адекватность выбранного для моделирования биядерных комплексов подхода оценивалась с помощью анализа линейных уравнений регрессии вида $x_{\text{эксп}} = a \cdot x_{\text{расч}} + b$, где x представляет собой определенный геометрический параметр из экспериментальных ($x_{\text{эксп}}$) и рассчитанных ($x_{\text{расч}}$) данных. Коэффициенты a и b определялись методом наименьших квадратов. Статистический анализ выявил корреляционные зависимости между полученными в результате моделирования длинами связей и экспериментальными данными РСА, описываемые для модельных комплексов [Eu(NTA)₃]₂Vpm (3.4.1), [Eu(DBM)₃]₂Vpm (3.4.2), [Yb(TTA)₃]₂Vptz (3.4.3) и [Gd(TTA)₃]₂Vptz (3.4.4) следующими уравнениями:

$$x_{\text{эксп}} = 1,0600 \cdot x_{\text{расч}} - 0,1267 \quad (r = 0,9850; n = 405) \quad (3.4.1);$$

$$x_{\text{эксп}} = 1,1008 \cdot x_{\text{расч}} - 0,2046 \quad (r = 0,9839; n = 417) \quad (3.4.2);$$

$$x_{\text{эксп}} = 1,0538 \cdot x_{\text{расч}} - 0,1153 \quad (r = 0,9867; n = 303) \quad (3.4.3);$$

$$x_{\text{эксп}} = 1,0399 \cdot x_{\text{расч}} - 0,0888 \quad (r = 0,9867; n = 303) \quad (3.4.4);$$

где r – коэффициент корреляции; n – количество параметров, использованных для анализа. Полученные корреляционные уравнения подтверждают, что использованный подход предсказывает геометрию биядерных комплексов Ln(III) с достаточной точностью.

Для дальнейшей DFT оптимизации кристаллических конфигураций оптимизированные геометрии молекул были помещены в гексагональные элементарные ячейки с последующей PBE+D3/PAW оптимизацией по атомным координатам, размерам

и объемам ячеек. Соответствующие исходные и оптимизированные параметры элементарной ячейки приведены в таблице П14 Приложения, а полученные оптимизированные структуры изображены на рисунке 3.4.3. Для дальнейших MD моделирований были построены суперячейки с 3 и 4 молекулами комплексов с использованием оптимизированных геометрий молекул из полученных в результате оптимизации кристаллических конфигураций.

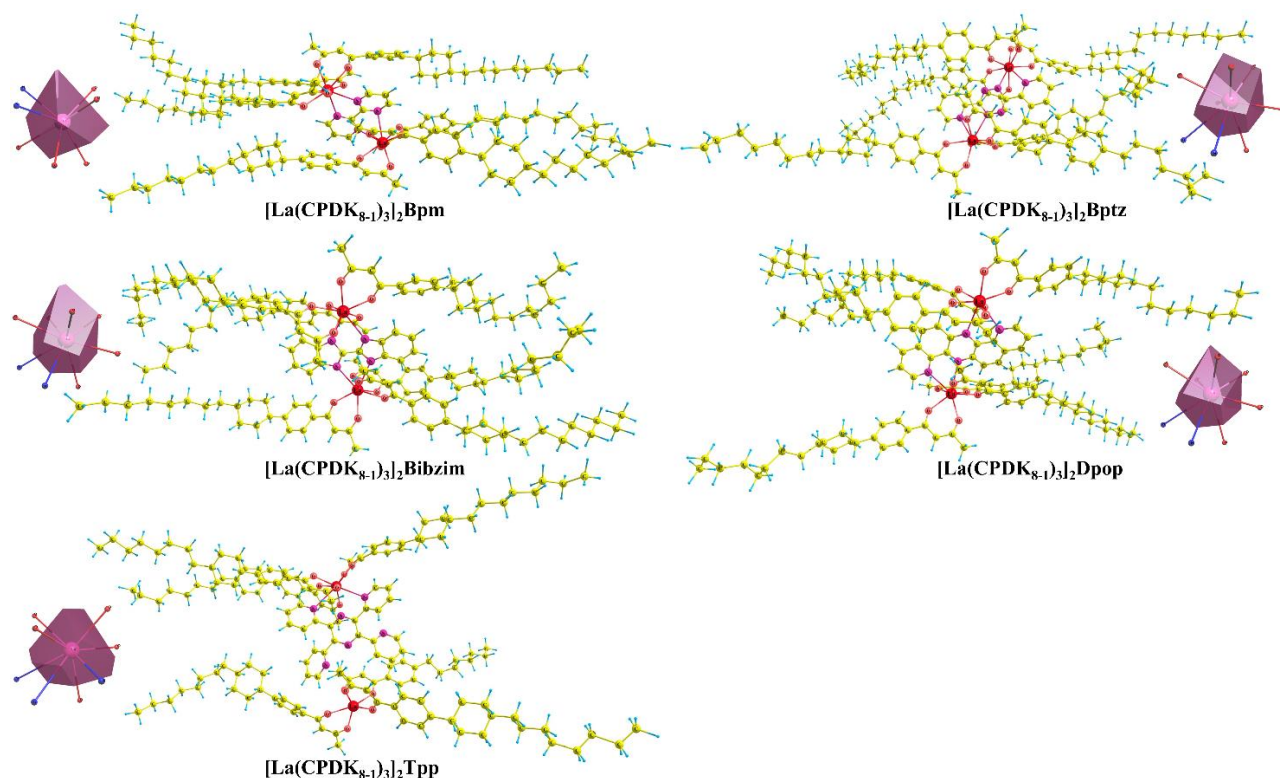


Рисунок 3.4.3 – Оптимизированные методом PBE+D3/PAW геометрии некоторых мезогенных биядерных комплексов La(III) и их ПВД

DFT моделирование отдельных молекул в элементарных ячейках в программе VASP методом PBE+D3/PAW привело к некоторым различиям в параметрах полиэдров отдельных ионов Ln(III) в молекулах биядерных комплексов. Поэтому в качестве примера в таблице 3.4.1 приведены две строки с параметрами для каждого из ионов La(III) в одной молекуле биядерного комплекса. При использовании полуэмпирического подхода SMLC/RM существенных различий между геометрическими параметрами полиэдров ионов La(III) не наблюдалось, поэтому в таблице 3.4.1 приведены средние значения.

Геометрические параметры, длины связей и углы в координационной сфере La(III) в биядерных мезогенных комплексах (таблица 3.4.1) соответствуют параметрам,

приведенным для модельных соединений, и согласуются с данными для мооядерных мезогенных комплексов La(III), содержащих схожие β-дикетоны [211, 214, 231, 232, 233]. Средние длины связей La–O составляют порядка 2,55–2,57 Å и 2,41–2,50 Å в оптимизированных геометриях молекул, полученных полуэмпирическим подходом (SMLC/RM1) и при DFT моделировании (PBE+D3/PAW) в элементарных ячейках. Эти значения отличаются от модельных соединений на 0,07–0,20 Å. Средние значения длин связей La–N в диапазонах 2,68–2,72 Å и 2,67–2,86 Å схожим образом различаются с параметрами модельных комплексов. Углы в молекулах, оптимизированных методом DFT, точно совпадают с модельными в пределах нескольких градусов, разница вызвана присутствием объемных заместителей в лигандах и межмолекулярных взаимодействий в элементарных ячейках. В то же время для значений углов OLaO в полуэмпирических структурах наблюдалось значительное различие около 8 градусов, вызванное также наличием громоздких заместителей в β-дикетоне CPDK₈₋₁ в отличие от более простого строения лигандов в модельных комплексах.

Таким образом, в процессе оптимизации стерические затруднения, вызванные заместителями в β-дикетонах, привели к незначительным искажениям координационных полиэдров ионов Ln(III). Наибольшие различия между рассчитанными геометрическими параметрами и модельными комплексами наблюдались при использовании полуэмпирического подхода SMLC/RM1, даже для самих модельных комплексов. Геометрии молекул, полученные с помощью SMLC/RM1 подхода, оказались более симметричными и мало измененными по сравнению с исходными и экспериментально наблюдаемыми структурами PCA, при этом длины связей в координационной сфере ионов Ln(III) были практически идентичными вне зависимости от положения лигандов.

Далее с целью оценки влияния локального окружения и межмолекулярных взаимодействий на надмолекулярную организацию молекул и вероятность проявления биядерными комплексами ЖК свойств осуществлялось MD моделирование с использованием оптимизированных кристаллических конфигураций комплексов. Некоторые примеры снимков из траекторий молекулярной динамики приведены на рисунке 3.4.4. На протяжении всего моделирования флуктуации энергии и температуры оставались в пределах допустимых пороговых значений, что объясняется ограниченными размерами исследуемых систем. Было замечено, что плотность системы увеличивается приблизительно линейно с температурой.

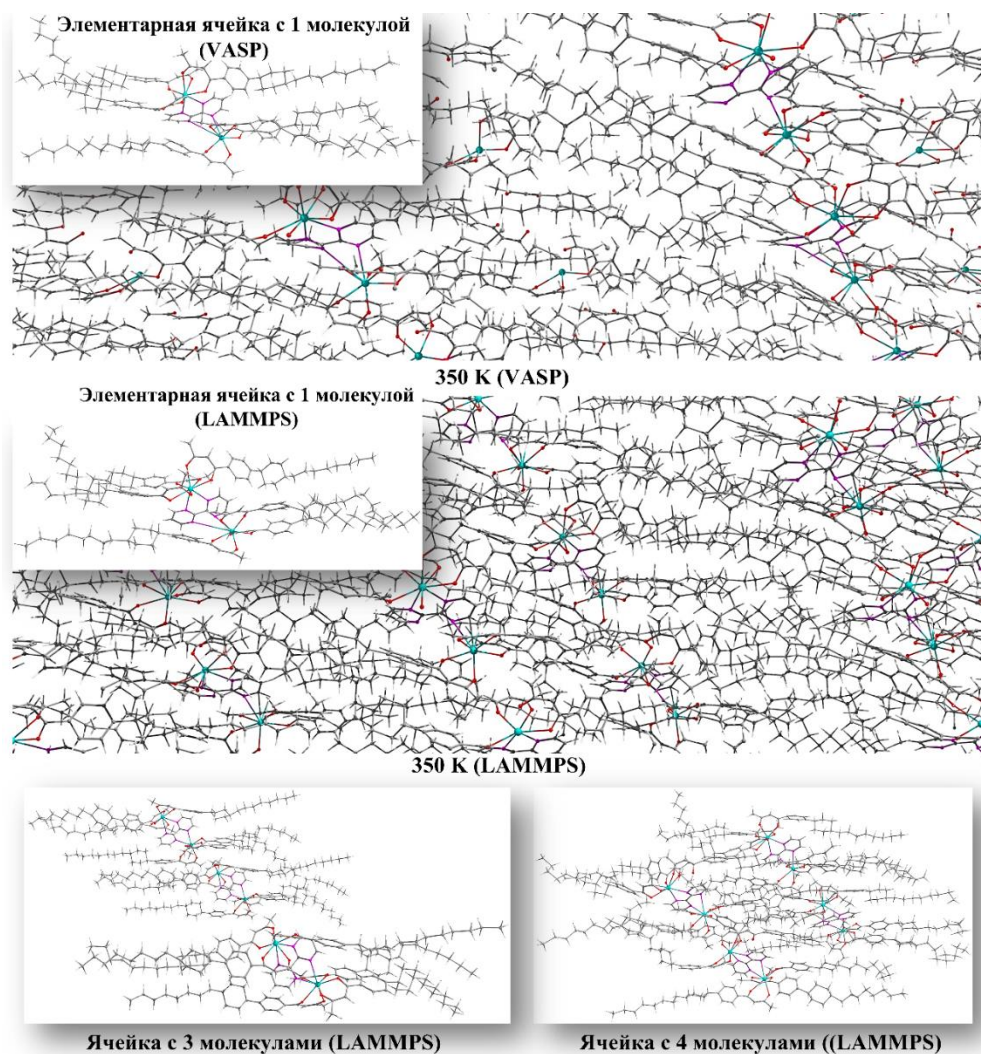


Рисунок 3.4.4 – Полученные в результате MD моделирования геометрии кристаллических конфигураций комплекса $[\text{La}(\text{CPDK}_{8-1})_3]_2\text{Vpm}$ (вид со стороны (001))

По результатам MD моделирования была выявлена незначительная деформация координационных полиэдров в комплексах. В качестве примера в таблице 3.4.1 приведены рассчитанные геометрические параметры для $[\text{La}(\text{CPDK}_{8-1})_3]_2\text{Vpm}$ в элементарных ячейках с различным числом молекул после MD моделирования при различных температурах, подобранных в соответствии температурными интервалами проявления ЖК свойств мезогенными комплексами $\text{Ln}(\text{III})$. Параметры элементарных ячеек, полученные из AIMD расчетов в VASP при нескольких температурах и в ходе MD моделирования в LAMMPS для систем с различным числом частиц, соотносятся с параметрами, полученными из PBE+D3/PAW расчетов кристаллических конфигураций комплексов в элементарных ячейках (таблица П14, Приложение).

После MD моделирования длины векторов элементарных ячеек a заметно

уменьшились (на 11 – 24 Å), как и вектора b и c – на 8 – 14 Å и 6 – 19 Å, соответственно (таблица П14, Приложение). Таким образом, организация молекул биядерных комплексов в мезофазе может сопровождаться взаимным проникновением длинных алкильных заместителей лигандов из соседних слоев, что можно отметить и на рисунке 3.4.4. Для полученных MD конфигураций молекул комплексов было измерено кратчайшее расстояние между ионами Ln(III) в соседних слоях, которые из-за отсутствия экспериментальных данных по биядерным мезогенным комплексам сопоставляли с экспериментально измеренными параметрами межслоевого расстояния для мезогенных моноядерных комплексов. В результате по результатам расчетов кратчайшие расстояния La–La (в соседних слоях молекул) составили 25,3, 27,8 и 31,0 Å при 350, 360 и 370 К, соответственно, что сопоставимо с экспериментальным значением 31,0 Å для моноядерного комплекса La(III) с аналогичными β-дикетонами, обладающего ЖК свойствами [211].

Анализ параметров анизотропии геометрии l/d осуществлялся путем усреднения значений для молекул комплексов через каждые 0,05 пс, начиная с 1 пс, отведенной для уравнивания системы (таблица 3.4.1). Высокая вариативность значений анизотропии в MD расчетах при различных температурах свидетельствует о подвижности молекул комплексов и косвенно позволяет предполагать существование нескольких ЖК мезофаз. Ранее взаимосвязь между проявлением ЖК свойств и изменениями l/d в ходе PBE+D3/PAW и MD расчетов была установлена у мезогенных моноядерных комплексов Ln(III) [211]. Комплексы с незначительными изменениями значений анизотропии в ходе моделирования в периодических граничных условиях демонстрируют меньшее количество возможных мезофаз, а именно отсутствие нематической мезофазы. Если значения показателя анизотропии геометрии остаются почти постоянными после расчетов в элементарных ячейках и MD расчетов из-за почти неизменных молекулярных осей, то такие соединения не проявляют ЖК свойств.

В приведенных в качестве примеров случаях в таблице 3.4.1 PBE+D3/PAW оптимизация элементарных ячеек привела к значительному уменьшению параметров l и d у $[\text{La}(\text{CPDK}_{8-1})_3]_2\text{Bpm}$ – на 1,5 и 4,0 Å ($l/d = 2,86$), соответственно (таблица 3.4.1). Эти параметры изменились еще более заметно для $[\text{La}(\text{CPDK}_{8-1})_3]_2\text{Trp}$, у которого отношение l/d достаточно невелико (1,73). В других комплексах значение анизотропии геометрии достигло параметра, определяющего проявление ЖК свойств: 2,86 для

$[\text{La}(\text{CPDK}_{8-1})_3]_2\text{Bpm}$, 2,44 для $[\text{La}(\text{CPDK}_{8-1})_3]_2\text{Bptz}$ и 2,73 для $[\text{La}(\text{CPDK}_{8-1})_3]_2\text{Bibzim}$. Этот эффект может быть связан с влиянием соседних молекул на конфигурацию лигандов, особенно на алкильные заместители в CPDK_{8-1} . В результате наблюдалось увеличение отношения l/d на 0,66 – 0,81.

При изменении температуры в ходе моделирования, размеров элементарных ячеек или числа молекул в них (1, 3 или 4 молекулы) в MD расчетах значения l/d оставались практически неизменными. Поэтому было решено, что для изучения влияния соседних молекул и окружения на поведение комплексов в состав элементарной ячейки вполне достаточно включить одну молекулу. Сравнение показателей анизотрии для единичных молекул и по данным MD моделирования продемонстрировало, что в ходе MD расчетов анизотропия геометрии молекул возрастает (от 2,19 до 2,82–2,89), молекулы при этом принимают более вытянутые конфигурации.

В ходе MD моделирования наблюдалось незначительное увеличение средних значений длин связей $\text{Ln}-\text{O}$ и $\text{Ln}-\text{N}$ на 0,09–0,30 Å; при этом четких тенденций в зависимостях от температуры не наблюдалось. Пример данных зависимостей приведен на рисунке П7 Приложения для $[\text{La}(\text{CPDK}_{8-1})_3]_2\text{Bpm}$.

Далее было сделано предположение, что изменения в координационных полиэдрах ионов $\text{Ln}(\text{III})$ в биядерных комплексах под влиянием температуры могут не только существенно влиять на их молекулярную упаковку в кристаллическом состоянии, но и охарактеризовать их фазовое поведение и возможность проявления ЖК свойств, как в случае моноядерных комплексов [211, 233]. Для количественной характеристики особенностей строения полиэдров и ближайшей координационной сферы ионов $\text{Ln}(\text{III})$ в биядерных комплексах был проведен анализ их полиэдров с использованием метода ПВД. Полученные в результате расчета параметры полиэдров приведены в таблице 3.4.1.

Параметры полиэдров для отдельных ионов $\text{Ln}(\text{III})$ в одной молекуле биядерного комплекса в случае полуэмпирически оптимизированных геометрий оказались схожи. В отличие от оптимизированных методом PBE+D3/PAW кристаллических конфигураций, у которых наблюдалось большее расхождение в параметрах ПВД между двумя ионами $\text{Ln}(\text{III})$, что отражает влияние кристаллической среды. Параметр G_3 служит количественным показателем несферичности или асимметрии ближайшего окружения иона $\text{Ln}(\text{III})$, степени искажения его координационной сферы и сил межмолекулярных взаимодействий. Для комплексов $\text{Ln}(\text{III})$ этот параметр обычно варьируется от 0,081 до

0,085, как и в случае исследуемых соединений, за исключением нескольких случаев чрезмерно сжатых полиэдров ионов Ln(III) в элементарных ячейках. Рассчитанные значения G_3 для биядерных комплексов La(III) , представленных в таблице 3.4.1, соответствуют этому диапазону и сопоставимы со значениями для моноядерных комплексов La(III) , проявляющих ЖК свойства [271-275].

Значения объемов полиэдров Вороного-Дирихле ($V_{\text{ПВД}}$) зависят от валентного состояния и природы иона Ln(III) , природы и электроотрицательности атомов лигандов в координационной сфере Ln(III) , образующих с ним связи. Для изученных биядерных мезогенных комплексов Ln(III) значения $V_{\text{ПВД}}$ демонстрируют близкие значения из-за схожей природы лигандного окружения и идентичных ближайших атомов O и N, окружающих ион Ln(III) . Радиусы сфер ($R_{\text{сд}}$), объемы которых эквивалентны $V_{\text{ПВД}}$, у мезогенных биядерных комплексов Ln(III) по величине сопоставимы с теми, что были ранее отмечены для моноядерных комплексов Ln(III) со смектическими мезофазами и аналогичными $V_{\text{ПВД}}$.

Несколько меньшее значение G_3 для комплекса La(III) с Trp характеризует более высокую степень сферичности окружения ионов La(III) . В то время как более высокие значения G_3 для соединений с мостиковыми лигандами Bpm, Bibzim и Bptz в их кристаллической структуре (таблица 3.4.1) характеризуют асимметрию в локальном окружении иона La(III) и, как следствие, возможность проявления у него ЖК свойств.

Анализ корреляционных матриц между параметрами анизотрии (l/d), $V_{\text{ПВД}}$ и $R_{\text{сд}}$ для модельных и мезогенных биядерных комплексов Ln(III) выявил отрицательные корреляции между этими параметрами. Поскольку эти матрицы были получены при анализе линейных регрессий с использованием коэффициентов корреляции Пирсона, наблюдаемые низкие коэффициенты корреляции (до 0,2862 для модельных комплексов и до 0,4249 для мезогенных соединений) предполагают, что взаимосвязи между этими переменными более сложны и, вероятно, нелинейны.

Рассчитанные биядерные комплексы Eu(III) имеют близкие $V_{\text{ПВД}}$ в диапазоне 12–13 Å³ и значения параметра G_3 , что обусловлено схожим строением лигандного окружения и составом координационной сферы ионов Eu(III) . Наибольшее значение параметра G_3 у $[\text{Eu}(\text{CPDK}_{5-1})_3]_2\text{Bptz}$ (0,0822) может указывать на значительные искажения геометрии полиэдра комплекса и на асимметрию в расположении лигандов. Схожие величины G_3 (0,0819) имеют комплексы $[\text{Eu}(\text{CPDK}_{5-1})_3]_2\text{Bpm}$ и $[\text{Eu}(\text{CPDK}_{5-1})_3]_2\text{Bibzim}$ с

наибольшими параметрами анизотрии. Наличие низкосимметричных полиэдров может привести к значительной магнитной анизотропии молекул комплексов и их высокой способности к ориентации в слабом внешнем магнитном поле. Наименьшие значения G_3 соответствуют комплексам $[\text{Eu}(\text{CPDK}_{5-1})_3]_2\text{Vpp}$ и $[\text{Eu}(\text{CPDK}_{5-1})_3]_2\text{Tpp}$, что характеризует высокую степень сферичности окружения ионов $\text{Eu}(\text{III})$ и вероятно слабые межмолекулярные взаимодействия ближнего порядка, что может привести к отсутствию ЖК свойств у данных соединений. Данные комплексы также отличаются наименьшими значениями анизотропии геометрии [236]. Среди комплексов вида $[\text{Eu}(\text{CPDK}_{n-m})_3]_2\text{Vpm}$ соединения с лигандами CPDK_{5-m} и CPDK_{8-m} с большей вероятностью могут быть склонны к формированию мезофаз из-за превышения показателей l/d значения 2,5 [237].

По результатам расчетов показатель анизотропии молекулярной геометрии превышает пороговое значение 2,5 для биядерных комплексов с лигандами Vpm , Bibzim и Vptz . На основе величин l/d , схожести параметров ПВД известным ЖК соединениям $\text{Ln}(\text{III})$, можно предположить, что биядерные комплексы $\text{Ln}(\text{III})$, включающие мостиковые лиганды Vpm , Bibzim и Vptz , также могут проявлять ЖК поведение. Следовательно, в то время как мостиковые лиганды в рассмотренных биядерных комплексах могут определять наличие ЖК свойств в мезогенных комплексах $\text{Eu}(\text{III})$, выбор определенного β -дикетона значительно влияет на эффективность поглощения света и квантовый выход люминесценции.

3.5 Влияние лигандного окружения и природы ионов $\text{Ln}(\text{III})$ мезогенных комплексов $\text{Ln}(\text{III})$ на их ЖК свойства

ЖК свойства соединений определяются сочетанием формы его молекул, их гибкости и характера межмолекулярных взаимодействий. В качестве основных параметров можно отметить отношение длины к ширине молекулы (l/d); жёсткость центральной части молекулы, плоская или вытянутая форма которой способствует направленной ориентации молекул и стабилизирует мезофазу; гибкость и длину алкильных заместителей, которые помогают формировать ЖК состояние, но при слишком большой длине или гибкости могут ухудшать упаковку; поляризуемость и дипольный момент, влияющие на межмолекулярные взаимодействия и температурный интервал мезофазы; способность к специфическим межмолекулярным взаимодействиям

(π - π -взаимодействия, водородные связи, Ван-дер-ваальсовы взаимодействия и др.). Для мезогенных координационных соединений Ln(III) в качестве ключевых факторов можно выделить высокую анизотропию геометрии молекул, наличие жёсткого координационного узла и гибких периферийных цепей, а также способность к анизотропной упаковке и к направленной межмолекулярной организации.

В качестве одного из основных критериев, позволяющих заранее прогнозировать проявление ЖК-свойств у мезогенных комплексов Ln(III) до их экспериментального получения, был выбран параметр анизотропии геометрии (анизометрии) молекул, рассчитанный через отношение длины молекулы к диаметру фигуры вращения вокруг ее длинной оси (l/d). Согласно результатам квантово-химических расчетов, параметр анизометрии должен составлять от 2,5 до 3,5 для геометрий единичных молекул, полученных методом DFT (PBE/ rL1 , rL11), для проявления комплексами ЖК свойств. Данный диапазон можно считать основным структурным фактором, по которому можно заранее прогнозировать наличие ЖК свойств у мезогенных комплексов Ln(III) , молекулярная геометрия которых была квантово-химически рассчитана в газовой фазе без учета симметрии полуэмпирическими, *ab initio* и DFT методами. При релаксации геометрий молекул в периодичных граничных условиях, MD и AIMD расчетов показатель анизометрии для ЖК комплексов существенно возрастает в среднем на 13% при 0 К и на 6,9 % при температурах фазовых переходов. В результате учет упаковки молекул дополнительно повышает параметр анизотропии геометрии до диапазона 2,8–4,0, подчеркивая роль межмолекулярных взаимодействий.

В ряду комплексов Ln(III) с одинаковым лигандным окружением параметр анизометрии не имеет определенной зависимости от радиуса иона Ln(III) . К примеру, у комплексов $\text{Ln}(\text{CPDK}_{5-\text{Tb}})_3\text{Vru}_{17-17}$ анизотропия геометрии достигает максимального значения (2,80) у комплекса Nd(III) и минимального (2,52) у комплекса Sm(III) .

Введение длинных алкильных заместителей в структуру лигандов увеличивает этот показатель по сравнению с модельными комплексами Ln(III) . Например, в таблице 3.1.1 показатели l/d у модельных комплексов La(III) , Sm(III) , Eu(III) и Tb(III) составляют 1,16, 1,03, 1,07 и 1,26, соответственно.

Наибольший вклад в показатель анизометрии у мезогенных комплексов Ln(III) вносит основание Льюиса (особенно Vru_{17-17}) и длина его алкильных заместителей, а в меньшей степени влияют концевые алкильные заместители в β -дикетонах (за

исключением DK_{n-m}). Например, параметр l/d у комплекса $Eu(CPDK_{3-5})_3Vру_{17-17}$, составляющий 2,81, существенно превышает значение у $Eu(CPDK_{3-5})_3Phen$ (1,95). Следовательно, показатель l/d у комплекса с $Phen$ не превышает минимальное пороговое значение, поэтому данный комплекс не проявляет ЖК свойств. Изменение природы заместителей в β -дикетонах не приводит к появлению ЖК свойств у комплексов $Ln(III)$ с $Phen$, при этом величины l/d у $Eu(CPDK_{5-Th})_3Phen$ и $Eu(CPDK_{3-Ph})_3Phen$ составляют 2,39 и 2,09, соответственно, в то время как у $Eu(CPDK_{5-Th})_3Vру_{17-17}$ и $Eu(CPDK_{3-Ph})_3Vру_{17-17}$ эти показатели 2,52 и 2,75 превышают минимальное значение.

Мезогенные комплексы $Ln(III)$ с наибольшими величинами анизотрии также проявляют наиболее разнообразные ЖК свойства. Так $Eu(CPDK_{3-5})_3Vру_{17-17}$ и $Eu(CPDK_{3-Ph})_3Vру_{17-17}$ проявляют две ЖК фазы – смектическую (Sm) и нематическую (N), в то время как комплекс $Eu(CPDK_{5-Th})_3Vру_{17-17}$ с меньшим показателем анизотрии имеет только смектическую мезофазу.

Наблюдаемое различие l/d у комплексов с одинаковым основанием Льюиса (например, $Phen$) зависит от длины и природы заместителей в β -дикетонах. При увеличении длины заместителей в β -дикетонах одновременно происходит как рост длины, так и в большей мере в некоторых случаях ширины молекулы, что в результате приводит к уменьшению величины l/d . В результате природа заместителей в β -дикетонах оказывает большее влияние на величину d . Так замена $CPDK_{3-5}$ на $CPDK_{5-Th}$ в комплексах с одинаковым основанием Льюиса оказывает большее влияние на значение d из-за громоздких заместителей C_4H_3S- в $CPDK_{5-Th}$. Наибольшее значение d для $Eu(CPDK_{3-5})_3Phen$ по сравнению с другими комплексами с $Phen$ приводит к наименьшему соотношению l/d . Комплекс $Eu(DK_{12-14})_3Vру_{17-17}$ демонстрирует смектический мезоморфизм и наименьший параметр анизотропии геометрии (2,19) среди изученных ЖК комплексов с $Vру_{17-17}$ из-за алкильных заместителей в DK_{12-14} . Большая длина заместителей $C_{12}H_{25}-$ и $C_{14}H_{29}-$ в DK_{12-14} по сравнению с другими β -дикетонами увеличивает как длину, так и ширину молекулы. Присутствие гибких алкильных заместителей $C_5H_{11}-$ в $CPDK_{3-5}$, в отличие от более жестких гетероциклических заместителей C_4H_3S- в $CPDK_{5-Th}$, уменьшает ширину молекулы.

Для мезогенных координационных соединений также важны устойчивость координационного узла, сохранение общей геометрии при изменении заместителей, пространственная организация лигандной оболочки и соотношение между продольным и

поперечным размером молекул. Иными словами, увеличение длины заместителей в лигандах ещё не гарантирует мезогенность, т. к. решающее значение имеет то, как именно заместители располагаются в пространстве.

Комплексы с β -дикетонами вида $\text{CPDK}_{\text{R1-R2}}$ отличает более «разветвленная» геометрия и, вероятно, меньшие силы дисперсионных взаимодействий, взаимодействий вида «лиганд–лиганд» и « Ln-Ln », что приводит к более низким температурам фазовых переходов, как, например, у комплекса $\text{La}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Vpy}_{17-17}$ по сравнению с другими ЖК комплексами La(III) . Геометрические параметры в координационной сфере у комплексов $\text{La}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Vpy}_{17-17}$ и $\text{La}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Vpy}_{17-17}$ также различаются. В комплексе $\text{La}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Vpy}_{17-17}$ длина связи La-N примерно на 0,2 Å превышает значение у комплекса с $\text{CPDK}_{5-\text{Th}}$, а угол NLaN меньше, в то время как длина связи La-O примерно на 0,1 Å короче. $\text{La}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Vpy}_{17-17}$ проявляет следующие фазовые переходы: $\text{Cr} \rightarrow \text{SmA}$ при 349 К, $\text{SmA} \rightarrow \text{N}$ при 367 К и $\text{N} \rightarrow \text{I}$ при 407 К. Для $\text{La}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Vpy}_{17-17}$ эти переходы происходят при 416 К ($\text{Cr} \rightarrow \text{Sm}$) и 473 К ($\text{Sm} \rightarrow \text{I}$) без промежуточной нематической фазы. В отличие от $\text{La}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Vpy}_{17-17}$, в котором может происходить π - π сопряжение между заместителями $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}^-$, комплекс $\text{La}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Vpy}_{17-17}$ формирует нематическую мезофазу из-за меньшего перекрытия молекул в ЖК фазе вследствие стерических затруднений, т. к. в том числе, согласно результатам MD моделирования, с повышением температуры и переходом в мезофазу может изменяться конфигурация алкильных заместителей в β -дикетонах, а также степень их взаимного проникновения. Таким образом, строение β -дикетонов и природа их заместителей может определять количество и тип ЖК фаз. В то время как основание Льюиса в целом определяет наличие ЖК свойств. В мезогенных комплексах Ln(III) с Phen β -дикетоны играют главную роль в жидкокристаллических свойствах, тогда как Phen в основном используется для усиления поглощательных и люминесцентных свойств комплексов.

AIMD расчеты при 0 К и в ходе нагревов до температур фазовых переходов из кристаллического состояния в ЖК, а затем в изотропную жидкость позволили выявить различия в изменениях параметров длины (l) и ширины (d) молекул, а также показателя анизотропии (l/d), в зависимости от наличия и отсутствия ЖК свойств у комплексов, а также числа проявляемых ими ЖК фаз. Так AIMD расчет при 0 К приводил к значительному уменьшению l и d молекул, особенно в случае комплексов с Vpy_{17-17} , проявляющих ЖК свойства. Например, значения l и d существенно уменьшились (на 4,0

и 2,0 Å) в случае $\text{La}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Вру}_{17-17}$ с двумя ЖК фазами (сметической и нематической), а для комплекса $\text{La}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Вру}_{17-17}$ с одной сметической фазой – на 2,3 и 3,3 Å, соответственно. При этом размеры молекул комплексов с Phen при их кристаллической организации практически не изменялись. К примеру, у комплекса $\text{La}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Phen}$ без ЖК свойств параметры l и d уменьшились всего лишь на 0,8 и 0,4 Å. Подобный эффект можно объяснить влиянием соседних молекул на конфигурацию лигандов, особенно в случае длинных алкильных заместителей в β -дикетонах (например, CPDK_{3-5}) и Вру_{17-17} . В результате AIMD расчета показатель анизотропии l/d возрос на 0,8 (от 3,1 до 3,9) для $\text{La}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Вру}_{17-17}$, проявляющего две ЖК фазы, а также на 0,15 и 0,10 для комплексов, имеющих одну ЖК фазу (для $\text{La}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Вру}_{17-17}$ от 2,58 до 2,73) и не обладающих ЖК свойствами (для $\text{La}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Phen}$ от 2,4 до 2,5). С повышением температуры при AIMD расчете значения показателя анизотропии l/d , как правило, уменьшались из-за более интенсивных тепловых колебаний молекул при нагреве. При этом наибольшее уменьшение на ~0,3 наблюдалось для комплексов с большим числом ЖК фаз. В случае $\text{La}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Phen}$ без ЖК свойств нагрев изменил показатель l/d на 0,05. Наименьшее значение показателя анизотропии геометрии у $\text{La}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Вру}_{17-17}$ составило 3,26 при температуре 367 К, соответствующей переходу в нематическую фазу, при которой наблюдается большая степень проникновения алкильных заместителей лигандов между соседними молекулами. Более высокое значение (3,39) было выявлено по результатам вычислений при температуре 407 К, соответствующей переходу в изотропный раствор. При 349 К показатель анизотропии составил 3,62, что соответствует сметической фазе. Высокая вариация значений показателя анизотропии молекулярной геометрии при различных температурах свидетельствует о высокой гибкости молекул и приводит к проявлению нескольких ЖК фаз при нагреве. Для $\text{La}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Вру}_{17-17}$ значения анизотропии изменялись в ходе AIMD расчета менее существенно – в диапазоне от 2,64 до 2,73 при нагреве от 0 до 473 К. Меньшие изменения значений анизотропии приводят к меньшему количеству возможных ЖК фаз, а именно к отсутствию нематической фазы, по сравнению с $\text{La}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Вру}_{17-17}$. Для $\text{La}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Phen}$ без ЖК свойств значения анизотропии были наименьшими (2,40–2,55) и в ходе AIMD расчета практически не изменялись.

Одной из задач, требовавшей привлечения методов моделирования была необходимость интерпретирования экспериментальных данных, представленных в

работе [207], с целью оценки влияния длины алкильного радикала в основании Льюиса Вру_{n-m} (n, m = 1, 8–19) на возникновение ЖК свойств комплексов Ln(III) и определение перспективных для будущего синтеза мезогенных комплексов Ln(III).

В качестве примера, на рисунке 3.5.1 представлены некоторые из оптимизированных геометрии мезогенных комплексов Eu(CPDK_{3-Ph})₃Вру_{n-m}. Согласно экспериментальным исследованиям [207], комплексы с Вру₁₀₋₁₀ и Вру₁₂₋₁₂ являются переходными соединениями на пути к ЖК поведению, в то время как соединения с Вру₁₇₋₁₇ и Вру₁₇₋₁ обладают ЖК свойствами. Оптимизированные геометрии молекул были помещены в элементарные ячейки и релаксированы с учетом влияния окружающей среды и соседних молекул методом DFT (PBE+D3/PAW).

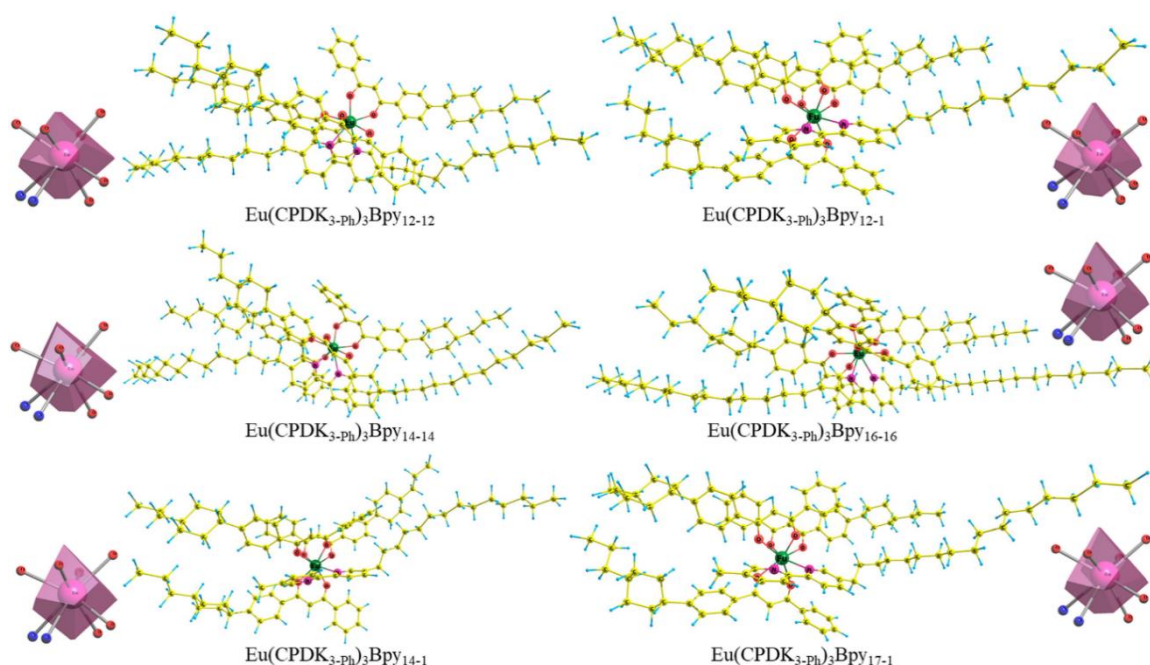


Рисунок 3.5.1 – Оптимизированные геометрии Eu(CPDK_{3-Ph})₃Вру_{n-m} и их ПВД, полученные в результате PBE+D3/PAW моделирования в элементарных ячейках

Схожее лигандное окружение приводит к образованию одного и того же типа полиэдра для Eu(CPDK_{3-Ph})₃Вру_{n-m} – слегка искаженного треугольного додекаэдра, в то время как полиэдры модельных комплексов Eu(III) с Вру соответствуют квадратной антипризме. Соответственно, введение заместителей в β-дикетоны и Вру_{n-m}, определяющих проявление ЖК свойств, приводит к изменению типа полиэдра и его искажению. Отклонения от идеальных эталонных геометрических конфигураций полиэдров стали также более выраженными в результате конфигурационных изменений,

вызванных взаимодействиями в кристаллической упаковке.

Значения анизотрии (l/d) для полуэмпирически оптимизированных геометрий комплексов Eu(III) с Вру_{14-14} , Вру_{15-15} , Вру_{16-16} , Вру_{17-17} , Вру_{18-18} , Вру_{19-19} , Вру_{13-1} , Вру_{14-1} , Вру_{15-1} , Вру_{16-1} , Вру_{17-1} , Вру_{18-1} и Вру_{19-1} входят в требуемый для проявления ЖК свойств интервал 2,5 – 3,2. Следовательно, в случае двух симметричных алкильных заместителей (когда $n = m$ в Вру_{n-m}) ЖК свойства можно ожидать у комплексов начиная с заместителей $\text{C}_{14}\text{H}_{29}-$ в Вру_{14-14} ($l/d = 2,49$), $\text{C}_{15}\text{H}_{31}-$ в Вру_{15-15} ($l/d = 2,64$) и так далее. При увеличении длины только одного заместителя (n), в то время как второй (m) является CH_3- , параметр анизотрии достигает порогового значения 2,5 для комплексов с Вру_{13-1} ($l/d = 2,46$), Вру_{14-1} ($l/d = 2,51$) и далее по мере роста одного из заместителей.

Увеличение молекулярной анизотрии может повысить температуру фазового перехода из неупорядоченного состояния в более упорядоченное ЖК состояние. Внешние стимулы, такие как свет, могут изменять форму молекулы, уменьшая анизотрию и вызывая фазовый переход [238]. Релаксация молекул в элементарных ячейках с учетом влияния окружающей среды и соседних молекул привела к уменьшению длины молекулы на 2–6 Å (например, для комплекса Eu(III) с Вру_{16-1} от 38,01 Å до 32,23 Å и увеличению ширины на 1–3 Å (например, для комплекса Eu(III) с Вру_{14-1} от 14,12 Å до 17,05 Å) (таблица ПЗ, Приложение). В результате параметры геометрической анизотропии достигают порогового значения 2,5 для структур с более длинными заместителями в случае лигандов Вру_{16-16} , Вру_{12-1} , Вру_{13-1} и Вру_{17-1} , в отличие от полуэмпирических данных.

Для оценки возможности теоретического прогнозирования значения l/d молекулярной анизотрии на основе длин алкильных заместителей (n и m) в лиганде Вру_{n-m} были построены различные корреляционные уравнения в рамках метода наименьших квадратов. Для анализа были использованы данные для 23 оптимизированных геометрий молекул комплексов. Наилучшие результаты с коэффициентом детерминации $R^2 = 0,9613$ были получены с помощью полиномиальной (квадратичной) модели, в рамках которой было построено уравнение (3.5.1), позволяющее связать параметры n , m и l/d друг с другом:

$$l/d = 2,2066 - 0,0905 \cdot n + 0,00197 \cdot n^2 - 0,0841 \cdot m^2 + 0,0897 \cdot n \cdot m. \quad (3.5.1)$$

Несимметричность окружения иона Eu(III) в комплексах в рамках метода ПВД можно оценить с помощью величины D . Для большинства ионов Eu(III) величины D оказались довольно малы $\sim 0,26$ (таблица ПЗ, Приложение), поскольку полуэмпирический подход использовался для отдельных молекул в газовой фазе без наложения ограничений симметрии, и, как следствие, влияние окружения не учитывалось. Как уже было ранее отмечено, использование полуэмпирического подхода SMLC/RM1 приводит к более симметричным полиэдрам и меньшим вариациям их геометрических параметров, длин связей и углов по сравнению с экспериментальными данными как для мезогенных, так и для модельных комплексов Ln(III) . Однако комплекс $\text{Eu(CPDK}_{3\text{-Ph}})_3\text{Vru}$ демонстрирует несколько более высокое значение D , равное $0,0314 \text{ \AA}$. Ненулевые значения параметра D также характеризуют асимметрию распределения электронной плотности вблизи Eu(III) . Более значимые значения D , превышающие данные для полуэмпирически рассчитанных структур, были получены при выполнении PBE+D3/PAW расчетов в элементарных ячейках из-за влияния соседних молекул и межмолекулярных взаимодействий. Наибольшее значение D ($0,0618$) было отмечено для комплекса с Vru_{14-14} , что объясняется структурными особенностями комплекса и, в частности, выраженным искажением ПВД иона Eu(III) , вызванным длиной заместителей в основании Льюиса.

Согласно экспериментальным данным [301], комплексы с лигандами Vru_{10-10} и Vru_{12-12} представляют собой переходные соединения, т. е. еще не имеют переходов в ЖК состояние, но уже демонстрируют промежуточную стадию перехода из аморфного состояния в смешанное, состоящее из изотропной жидкости и кристаллов, а затем в полностью изотропную жидкость. Комплекс $\text{Eu(CPDK}_{3\text{-Ph}})_3\text{Vru}_{14-14}$ не был получен экспериментально, но, учитывая наибольшие искажения полиэдра в нем, зафиксированные в расчетах, его также можно рассматривать как переходное соединение на пути к ЖК состоянию. Согласно значению параметра анизотрии l/d ($2,49$), которое приближается к пороговому значению $2,50$, существует вероятность того, что этот комплекс даже будет проявлять ЖК свойства. Следовательно, синтез такого соединения представляется наиболее перспективным среди всей серии рассчитанных соединений. Комплекс $\text{Eu(CPDK}_{3\text{-Ph}})_3\text{Vru}_{14-14}$ также демонстрирует одно из самых высоких значений параметра ПВД G_3 ($0,08233$). Только комплекс $\text{Eu(CPDK}_{3\text{-Ph}})_3\text{Vru}_{16-16}$ с еще более длинными заместителями в Vru_{16-16} имеет большее значение G_3 ($0,08254$). Различия в обозначенных значениях могут показаться незначительными, но могут служить одним из

инструментов для объяснения наблюдаемых различий в экспериментальном проявлении ЖК свойств в соединениях со схожим строением.

На основе численных значений показателя анизотрии и параметров полиэдров были предсказаны структуры комплексов $\text{Ln}(\text{CCDK}_{n-m})_3\text{Vpy}_{17-17}$, $\text{Ln}(\text{CCDK}_{n-m})_3\text{Phen}$, $\text{Ln}(\text{PPDK}_{n-m})_3\text{Vpy}_{17-17}$ и $\text{Ln}(\text{PPDK}_{n-m})_3\text{Phen}$ (рисунок 3.5.2), которые могут потенциально продемонстрировать ЖК свойства и наличие смектической мезофазы при определенной длине углеводородных заместителей.

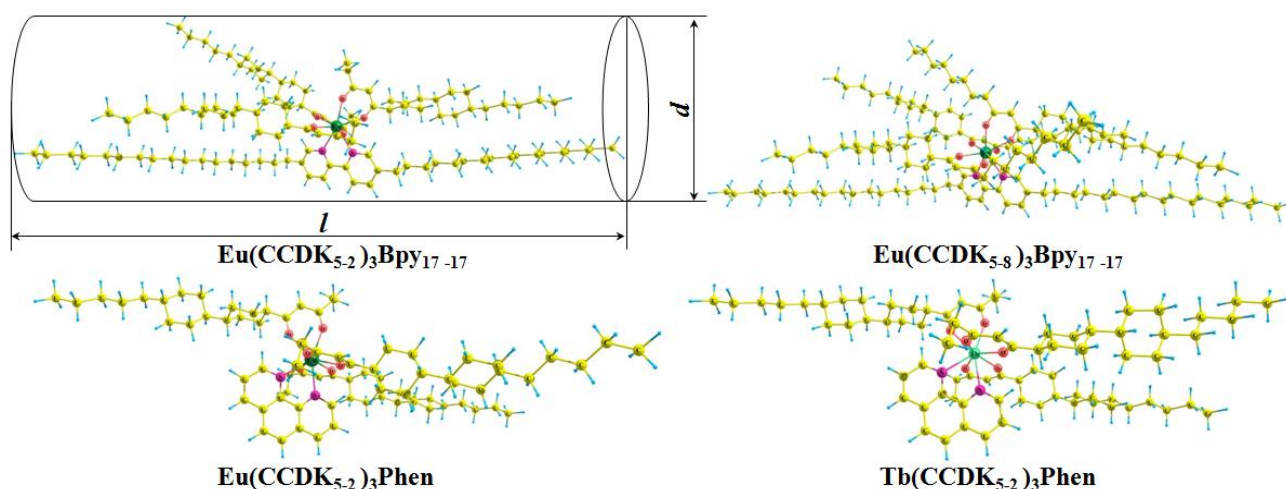


Рисунок 3.5.2 – Оптимизированные методом PBE/rL11, rL1 геометрии новых мезогенных комплексов $\text{Ln}(\text{III})$, где $\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}-$ и $n = 1-8$

Начиная с заместителей C_3H_7- и CH_3- при $n = 3$ и $m=1$ в $\text{Ln}(\text{CCDK}_{n-m})_3\text{Phen}$ и $\text{Ln}(\text{PPDK}_{n-m})_3\text{Phen}$ показатель анизотрии геометрии превышает пороговое значение 2,5, в то время как для комплексов с Vpy_{17-17} данное условие выполняется вне зависимости от длины заместителей в β -дикетонах и обеспечивается основанием Льюиса. Дальнейший рост длины заместителя $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}-$ в β -дикетоне CCDK_{5-m} (при $n = 5$) несущественно изменяет длину молекулы l , одновременно существенно увеличивая ширину d с последующим падением показателя анизотрии. Максимальная анизотропия геометрии (3,93) наблюдается у молекулы комплекса $\text{Eu}(\text{CCDK}_{5-3})_3\text{Vpy}_{17-17}$. При замене Vpy_{17-17} на Phen было отмечено как понижение l , так и снижение показателя l/d до 2,62 у $\text{Eu}(\text{CCDK}_{5-3})_3\text{Phen}$.

Результаты моделирования демонстрируют, что ЖК свойства наиболее вероятно экспериментально будут наблюдаться в мезогенных комплексах $\text{Ln}(\text{III})$ с коэффициентом

молекулярной анизотропии, превышающим 2,5 до 3,5 для молекул после расчетов RM1/SMLC и от 2,8 до 4,0 из исследований DFT в элементарных ячейках. При увеличении длины алкильного заместителя в лигандах одновременно происходит увеличение как длины, так и ширины молекулы. Уменьшение анизотропии молекул комплексов симбатно чёт-нечётной альтернации снижающихся значений температур фазовых переходов «нематическая фаза – изотропная жидкость». Анизотропия молекул незначительно меняется в ряду Ln(III) и определенной зависимости от радиуса иона Ln(III) не имеет.

При релаксации геометрий молекул в периодичных граничных условиях и моделировании методом AIMD показатель анизотропии для ЖК комплексов существенно возрастает – в среднем на 13% при 0 К и на 6,9 % при температурах фазовых переходов. В результате учет упаковки молекул в ходе AIMD расчетов повышает параметр анизотропии геометрии до диапазона 2,8–4,0, подчеркивая роль межмолекулярных взаимодействий и влияние соседних молекул на конфигурацию лигандов, особенно в случае присутствия длинных алкильных заместителей. AIMD моделирование при нагреве приводит к диапазону l/d от 2,7 до 3,7. При MD моделировании с MLIP показатель анизотропии возрастает в среднем на 15% и принимает значения в диапазоне 2,9–4,1.

Наибольший вклад в показатель анизотропии геометрии вносят алкильные заместители в основании Льюиса и концевые алкильные заместители в β -дикетонах. При замене замещенного Vru_{n-m} на Phen, длина комплекса значительно уменьшается, что влияет на параметр анизотропии. Комплексы с Phen демонстрируют наибольшие отклонения углов ориентации лигандов при учете температурных эффектов в ходе AIMD расчетов. Следовательно, присутствие Phen в качестве основания Льюиса в комплексах Ln(III) препятствует ЖК поведению. Таким образом, тип мезофазы определяется природой β -дикетона, в то время как от природы основания Льюиса зависит в целом наличие ЖК свойств.

С учетом температурных эффектов наименьшее среднее значение параметра G_3 ПВД ($\sim 0,085$) было получено для комплексов с несколькими ЖК фазами (N, Sm), что отражает усиление межмолекулярных взаимодействий. Чуть большие значения G_3 ($\sim 0,089$) были отмечены для комплексов с одной мезофазой (Sm). Наибольшие значения G_3 ($\sim 0,095$) были получены для комплексов без ЖК свойств, что указывает на значительную асимметрию в расположении лигандов.

Присутствие двух координационных полиэдров Ln(III) в молекулах мезогенных биядерных комплексов приводит к существенному увеличению ширины молекулы d , которая превышает соответствующий параметр для моноядерных аналогов на 7–10 Å, а для комплексов с DK₁₂₋₁₆ – более чем вдвое. Вследствие этого, согласно полуэмпирическим расчётам, значения параметра анизотрии для рассмотренных биядерных систем составили ожидаемо малые значения в интервале 1,07–2,19.

Длинные алкильные заместители в β -дикетоне DK₁₂₋₁₆ и значительный объём некоторых мостиковых лигандов (Trphz, Vpp) обуславливают увеличение как длины l , так и, в большей степени, ширины d молекулы, что приводит к снижению анизотрии геометрии. Наибольшие значения анизотрии были зафиксированы для биядерных комплексов с мостиковыми лигандами Vpm, Bibzim и Bptz.

В случае координации первого полиэдра Ln(III) с тремя β -дикетонами к лигандам Prpz и Dror исходное отношение l/d было достаточно высоким. Однако добавление второго координационного центра Ln(III) привело к значительному увеличению ширины молекулы. Таким образом, минимальные значения анизотрии соответствуют комплексам с угловой (Prpz) и ступенчато-параллельной (Dror, Bptz) ориентацией координационных центров Eu(III) относительно плоскости мостиковых лигандов [236].

Оптимизация элементарных ячеек методом PBE+D3/PAW и MD расчеты привели к значительным конфигурационным изменениям длинных алкильных заместителей в лигандах, их взаимному проникновению в слои молекул при надмолекулярной организации, что способствовало более плотной упаковке молекул. Это также привело к сжатию координационной сферы Ln(III) и сопутствующему увеличению молекулярной анизотрии до диапазона 1,73–2,86 (таблица 3.4.1).

Самое низкое соотношение l/d соответствовало комплексам с самым объемным мостиковым лигандом Trp. Это соединение также отличало самое большое расстояние между ионами La(III) (11,21 Å) в структурах, полученных методом DFT, в то время как расстояния «La – La» для комплексов с мостиковыми лигандами Vpm, Bptz, Bibzim и Dror составляли 6,56, 8,21, 6,88 и 8,42 Å, соответственно. Эти значения объясняют, почему комплекс [La(CPDK₈₋₁)₃]₂Vpm с «линейной» ориентацией координационных центров (рисунок 3.4.1) имеет наибольшее отношение l/d равное 2,86.

Значительные значения анизотрии (2,73) также соответствуют комплексу [La(CPDK₈₋₁)₃]₂Bibzim с «линейной» ориентацией координационных центров La(III)

относительно плоскости мостикового лиганда. Соединения с «ступенчато-параллельной» ориентацией и мостиковыми лигандами Bptz или Dpor имеют меньшие параметры анизотропии из-за ступенчатого расположения ионов Ln(III) и, как следствие, большей ширины молекулы.

Таким образом, в мезогенных биядерных комплексах Ln(III) основной вклад в длину молекулы вносят β -дикетоны, тогда как ширина молекулы и результирующее значение ее анизотропии в большей степени определяются мостиковыми лигандами. Рассчитанные значения l/d для комплексов с мостиковыми лигандами Bpm, Bptz и Bibzim превышают требуемый для проявления ЖК свойств порог в 2,5. При этом геометрическая анизотропия демонстрирует лишь незначительные вариации в ряду комплексов с различной природой ионов Ln(III) без заметных периодических тенденций. Параметр анизотропии сильно зависит от строения мостикового лиганда. «Линейные» мостиковые лиганды (Bpm, Bibzim) приводят к более высокой анизотропии, тогда как «ступенчато-параллельные» лиганды (Bptz, Dpor) – к более низким значениям из-за увеличения ширины молекулы.

Стоит отметить, что ширина молекулы биядерного комплекса Ln(III) может иметь меньшие значения в экспериментальных условиях мезофазы из-за межмолекулярных взаимодействий, в то время как длина останется практически неизменной, как было продемонстрировано в ходе MD моделирования комплексов. Подобное сжатие молекул мооядерных мезогенных комплексов Ln(III) приводит по результатам AIMD и MD моделирований при нагреве в ходе ЖК переходов к увеличению анизотропии, способствуя формированию молекулярной формы, благоприятной для образования мезофазы [211].

Биядерные комплексы вида $[\text{Eu}(\text{CPDK}_{n-m})_3]_2\text{Bpm}$ с β -дикетонами CPDK_{5-m} и CPDK_{8-m} больше других могут быть склонны к формированию ЖК мезофаз, так как их показатели анизотропии геометрии оказались ближе к пороговому значению 2,5, определяющему проявление ЖК свойств у мооядерных мезогенных комплексов Eu(III) со схожим лигандным окружением. При этом наибольший вклад в параметр анизотропии вносят длинные алкильные заместители в β -дикетонах и одновременное существенное увеличение длины обоих заместителей в лигандах $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-$ и $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}-$ приводит к большему росту ширины молекулы, чем длины, поэтому более предпочтительным является использование одного длинного заместителя при незначительной длине второго

(например, CPDK₅₋₁ или CPDK₈₋₁) [237].

Наименьшие значения анизотрии соответствуют комплексам с угловым (Prpz) и ступенчато-параллельным (Dpor, Bptz) расположением координационных центров ионов Eu(III) относительно плоскости мостиковых лигандов. В биядерных комплексах Ln(III) мостиковые лиганды не только координируют два иона Ln, но и действуют как эффективные хромофоры, способные непосредственно сенсibilизировать люминесценцию Ln. Выбор мостиковых лигандов определяет анизотропию геометрии, необходимую для проявления ЖК свойств.

Для мезогенных комплексов Ln(III) была отмечена также взаимосвязь между типом координационного полиэдра и величиной их магнитной анизотропии при комнатной температуре (разностью между магнитной восприимчивостью молекул при параллельной и перпендикулярной ориентации относительно директора приложенного магнитного поля). Природа иона Ln(III) и степень искажения полиэдров определяют знак и величину магнитной анизотропии.

Поскольку магнитная восприимчивость высокосимметричных полиэдров изотропна, их магнитная анизотропия равна нулю при отсутствии искажений. Следовательно, полиэдры с низкой симметрией в исследуемых мезогенных комплексах Ln(III) могут обуславливать их значительную магнитную анизотропию при комнатной температуре и легкую ориентацию даже в слабом внешнем магнитном поле.

Сравнение результатов моделирования комплексов с различным строением лигандной оболочки позволило сделать вывод о том, что ЖК свойства мезогенных комплексов Ln(III) определяются как параметром геометрической анизотропии, так и природой заместителей в лигандах и их взаимодействием друг с другом. Строение β -дикетонных и вид их заместителей в основном определяют количество и тип ЖК мезофаз, проявляемых мезогенным комплексом Ln(III), в то время как от природы основания Льюиса и его заместителей в целом зависит проявление комплексом ЖК свойств [211].

Таким образом, в работе была отмечена роль природы иона Ln(III) и геометрии его координационного полиэдра в проявлении ЖК свойств и параметров фазовых переходов в ЖК состояния, в настройке потенциальной магнитной и оптической анизотропии веществ. Хотя строение лигандной оболочки является основным фактором, определяющим ЖК и оптические свойства мезогенных комплексов Ln(III), центральный ион Ln(III) и его первая координационная сфера в том числе оказывают значительное

влияние на магнитное и люминесцентное поведение комплексов.

Специфические взаимодействия вида $\text{Ln(III)}\text{--Ln(III)}$ и $\text{Ln(III)}\text{--лиганд}$, потенциал кристаллического поля и геометрия полиэдров совместно определяют магнитную анизотропию. Метод ПВД позволил детально охарактеризовать координационную сферу ионов Ln(III) в мезогенных комплексах Ln(III) и оценить влияние на их строение окружения и межмолекулярных взаимодействий.

Полученные результаты расчетов позволили установить корреляции между геометрическими параметрами и особенностями координационных полиэдров комплексов и вероятностью проявления ими ЖК свойств. Было показано, что природа основания Льюиса и длина его заместителей существенно влияют на анизометрию молекул комплексов Ln(III) , тем самым воздействуя на их надмолекулярную организацию. Количественно была определена предельная длина алкильных заместителей в основании Льюиса, необходимая для получения ЖК свойств, и предсказаны новые соединения с прогнозируемым ЖК поведением.

ГЛАВА 4. МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕЗОГЕННЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ Ln(III)

4.1 Выбор метода расчета возбужденных состояний комплексов Ln(III)

Электронные переходы в комплексах Ln(III) формируются за счет $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов, что указывает на преимущественную локализацию возбуждённых состояний на органических лигандах [77, 85]. Для координационных соединений Ln(III), содержащих одинаковый лиганд, положения полос поглощения и излучения, относящихся к данному лиганду, характеризуются незначительными различиями [51, 52, 240]. Из этого следует, что положения возбуждённых уровней в данных соединениях практически не чувствительны к природе иона Ln(III) и других лигандов, входящих в координационную сферу.

Предварительные квантово-химические расчеты, выполненные методом CIS, подтвердили, что низшие триплетные состояния T_1 в комплексах Ln(III) локализованы на отдельных лигандах. Расчёты методом TDDFT с функционалом PBE для молекул комплексов с общим строением $Gd(\beta\text{-дикетон})_3Vru$ и $Gd(\beta\text{-дикетон})_3Phen$, содержащих различные лиганды, выявили наличие межлигандного переноса энергии в низших T_1 состояниях. Для минимизации вклада этого эффекта была проведена серия TDDFT расчётов с варьированием доли хартри-фоковского обменного взаимодействия при учёте электронной корреляции с использованием функционалов плотности PBE0, BLYP, CAM-B3LYP, B3LYP, BHHLYP и HFLYP, результаты которых приведены в таблице П15 Приложения. В результате переходов к гибридным функционалам наблюдалось закономерное снижение межлигандного переноса, причём средняя относительная погрешность в случае применения PBE0 составила около 0,10 эВ [241]. Тем не менее, все расчёты с использованием одноконфигурационных подходов (CIS и TDDFT) показали систематическое завышение энергетических значений. Кроме того, в рамках этих методов не удалось достичь чёткой локализации возбуждённых состояний на лигандах для полного набора исследованных комплексов (таблица П16, Приложение) [241, 242].

Поэтому в большинстве случаев расчеты для комплексов с упрощенным строением лигандного окружения (без насыщенных алкильных заместителей) выполнялись с помощью многоконфигурационного *ab initio* подхода XMCQDPT2/CASSCF, при

применении которого среднее отклонение рассчитанных энергий T_1 состояний мооядерных комплексов от экспериментальных составило 0,071 эВ [206], а для биядерных комплексов – 0,097 эВ [243].

Моделирование энергий возбуждённых состояний с учётом релаксации геометрии молекул в возбуждённом состоянии базировалось на подходе XMCQDPT2/CASSCF, в рамках которого исходная волновая функция генерируется на этапе CASSCF расчёта, а затем уточняется с использованием многоконфигурационной теории возмущений второго порядка, принимая во внимание эффекты динамической корреляции. На первом этапе проводилась оптимизация геометрий синглетных и триплетных возбуждённых состояний методом SS-CASSCF с усреднением по конкретному состоянию, которая сопровождалась характерными структурными изменениями определенного лиганда в комплексе, носящего возбуждение. Затем для фиксированной оптимизированной геометрии методом SA-CASSCF вычислялись вертикальные энергии триплетных и синглетных переходов, которые впоследствии корректировались на уровне XMCQDPT2. В результате расчёта методом SA-CASSCF формировался набор орбиталей, равноценно описывающих синглетные и триплетные возбуждения. Эти орбитали затем использовались в качестве стартового приближения для XMCQDPT2 вычислений, которые проводились отдельно для каждой спиновой мультиплетности. Оптимизация равновесной геометрии основного состояния комплексов также осуществлялась методом SS-CASSCF [241].

При моделировании энергий возбужденных состояний мооядерных мезогенных комплексов Ln(III) , когда требовалось полное представление строения лигандного окружения с целью оценки его влияния на искажения координационных полиэдров, применение многоконфигурационных подходов XMCQDPT2 и CASSCF для молекул, включающих порядка 300 атомов, не представлялось вычислительно выполнимым. Поэтому оптимизация геометрий возбужденных состояний выполнялась методом CIS, а вычисления энергий – методом TDDFT/PBE0 с использованием эмпирической дисперсионной корректирующей поправки (версия DFT-D4 с демпфированием Бекке-Джонсона) [244].

При XMCQDPT2/CASSCF расчете биядерных мезогенных комплексов Ln(III) с целью экономии вычислительных ресурсов применялся подход, согласно которому молекула комплекса разделялась на ряд отдельных молекулярных фрагментов. Ввиду

слабых взаимодействий лигандов между собой в координационных соединениях Ln(III), биядерные комплексы, содержащие семь органических лигандов, были разделены на молекулярные фрагменты с целью корректного воспроизведения электростатического влияния ионов Ln(III) на электронную структуру и геометрию каждого из лигандов. Многоконфигурационный подход применяется непосредственно к этим относительно небольшим фрагментам с приемлемыми вычислительными затратами. Пример подобного ХМCQDPT2/CASSCF расчета для модельного биядерного комплекса Eu(III) и Tb(III) с лигандами Асас и Врм приведен в таблице П17 Приложения и опубликован с обсуждением изменений в геометрических конфигурациях молекул в ходе релаксации геометрий возбужденных состояний методом SS-CASSCF в [241, 243]. В ходе TDDFT расчетов биядерных мезогенных комплексов Ln(III) с использованием функционала PBE0 разделение на отдельные молекулярные фрагменты не производилось для оценки влияния природы лигандов и длины заместителей в них на фотофизические свойства комплексов.

4.2 Расчет возбужденных состояний в геометриях основного, синглетного и триплетного возбужденных состояний комплексов Ln(III)

Процесс фотовозбуждения комплексов Ln(III) включает несколько отдельных этапов (рисунок 4.2.1), в том числе так называемый «антенный эффект», от которого зависит эффективность излучения соединений и внутримолекулярный перенос энергии возбуждения с лигандов на центральный ион Ln(III) [1-4]. При поглощении кванта света лиганд, находящийся в основном синглетном состоянии S_0 , переходит в синглетное возбуждённое состояние. Совпадение экспериментальных спектров поглощения и возбуждения комплексов Ln(III) с соответствующими спектрами отдельных лигандов [1-4, 51, 240], а также многочисленные экспериментальные и теоретические исследования [214, 233, 245] подтверждают, что в комплексах Ln(III) возбужденные состояния следует считать локализованными на отдельных лигандах. Далее за счет процессов внутренней конверсии и колебательной релаксации молекула достигает равновесного колебательного уровня низшего синглетного состояния S_1 и дна потенциальной ямы. В достигнутой геометрической конфигурации молекула способна дезактивироваться излучательным путем флуоресценции ($S_1 \rightarrow S_0$) или безызлучательно посредством интеркомбинационной

конверсии с переходом в ближайшее триплетное состояние ($S_1 \rightarrow T_1$). При этом синглет-триплетная конверсия является одной из лимитирующих стадий процесса помимо самого переноса энергии возбуждения с лиганда на ион Ln(III) , так как представляет собой запрещенный по спину переход. Затем происходит безызлучательная релаксация к локальному минимуму низшего триплетного состояния T_1 . Дальнейшая дезактивация системы может протекать по двум основным каналам: излучательно за счет фосфоресценции ($T_1 \rightarrow S_0$) или безызлучательно путем переноса энергии на ближайший резонансный уровень Ln(III) . Затем ион Ln(III) может вернуть энергию обратно на лиганд, излучательно релаксировать, демонстрируя при этом характерную для ионов Ln(III) люминесценцию, или безызлучательно на более низкий энергетический уровень. Поскольку релаксация возбужденных состояний осуществляется со скоростью, на несколько порядков превышающей процессы переноса энергии, моделирование энергий возбужденных состояний комплексов Ln(III) следует проводить с учетом оптимизации геометрий возбужденных состояний [241].

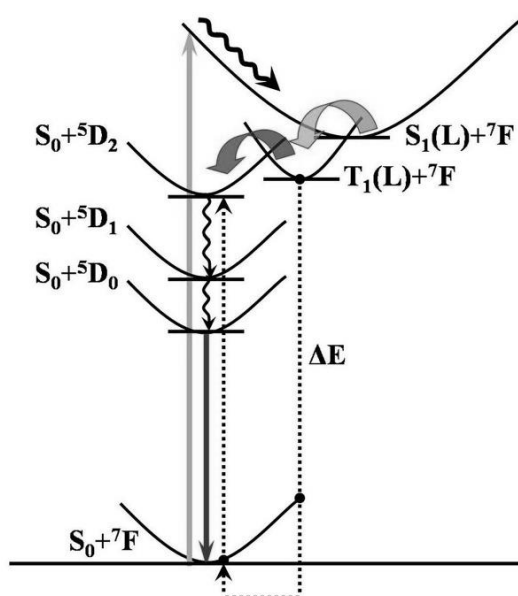


Рисунок 4.2.1 – Особенности процессов переноса энергии при фотовозбуждении комплексов Eu(III) [239]

В рамках изучения процессов фотовозбуждения мезогенных координационных соединений Ln(III) были выполнены расчёты энергий низших синглетных S_1 и триплетных T_1 возбуждённых состояний в геометриях, соответствующих основному состоянию, а также синглетному и триплетному возбужденным состояниям. Был

проведён анализ изменений геометрии молекул, сопровождающих эти переходы. Для количественной оценки влияния интеркомбинационной конверсии на эффективность излучения комплексов было выполнено квантово-химическое моделирование процесса возбуждения молекул из основного состояния в синглетное с последующей релаксацией. Оптимизация геометрии синглетного возбуждённого состояния методом SS-CASSCF приводила к локализации электронного возбуждения на одном из лигандов. При этом геометрические изменения затрагивали преимущественно лиганд, являющийся носителем возбуждения, тогда как геометрические параметры остальных лигандов оставались близки к параметрам в основном состоянии. Локализация возбуждения на β -дикетонатных лигандах сопровождалась более существенными деформациями их строения по сравнению с основаниями Льюиса. Наряду с изменением межатомных расстояний в β -дикетонах, наблюдалось значительное отклонение связей С–О, участвующих в координации ионов $Ln(III)$, из плоскости лиганда (до 20°). Во всех случаях локализации возбуждений на различных β -дикетонатных лигандах были зафиксированы однотипные деформации геометрии лигандов. При локализации возбуждения на Phen, Вру и его производных ($Вру_{n-m}$), а также других основаниях Льюиса, изменения сводились исключительно к модификациям длин связей без заметных искажений углов в лигандах (рисунок П8, Приложение).

В соответствии с эмпирическим правилом [55, 246] для обеспечения эффективной интеркомбинационной конверсии из синглетно-возбуждённого состояния лиганда в низшее триплетное состояние необходимо соблюдение условия по ширине энергетической щели между этими состояниями: $\Delta E(S_1 \rightarrow T_1) \geq 0,620$ эВ. Анализ исследованных комплексов показал, что наибольшую эффективность интеркомбинационной конверсии, и, как следствие, интенсивность люминесценции, следует ожидать от комплексов вида $Eu(CPDK_{n-m})_3Phen$. Для $Eu(CPDK_{n-m})_3Phen$ разница в энергиях возбужденных состояний $\Delta E(S_1 \rightarrow T_1)$ составила 0,550 эВ в случае возбуждения β -дикетона и 0,740 эВ при локализации возбуждения на Phen. Хотя величина энергетического зазора между состояниями S_1 и T_1 для β -дикетона меньше требуемого значения, в соединениях $Eu(CPDK_{n-m})_3Phen$ в целом реализованы условия для эффективной интеркомбинационной конверсии и меньшего вклада безызлучательных процессов по сравнению с другими мезогенными соединениями, представленными на рисунке 2.1.1. Наименьшей эффективностью данного процесса характеризуются

комплексы с Vru и Vru_{n-m} лигандами.

На следующем этапе работы для анализа влияния положения низшего триплетного уровня на эффективность люминесценции комплексов Ln(III) были вычислены значения энергий S_1 и T_1 в оптимизированных геометриях триплетных возбуждений. Оптимизация геометрий триплетного возбуждения также характеризовалась локализацией возбуждения на отдельных лигандах и их структурными изменениями по сравнению с основным состоянием. По результатам расчетов модельных комплексов было установлено, что первые три триплетных возбуждённых состояния локализованы на β -дикетонах, тогда как четвёртое по энергии состояние локализовано на основании Льюиса (таблица П18, Приложение).

Геометрические различия между основным и возбуждёнными состояниями являются ключевым фактором, определяющим эффективность внутримолекулярного переноса энергии и квантовый выход люминесценции. Сравнительный анализ геометрий возбужденных состояний комплексов Ln(III) выявил, что локализация возбуждения на идентичных лигандах в различных соединениях приводит к воспроизводимым и схожим структурным изменениям, энергиям возбужденных состояний. В частности, при локализации возбуждения на β -дикетонах наблюдаются более существенные изменения их геометрии по сравнению с основаниями Льюиса. Эти изменения затрагивают как длины химических связей (в среднем на $\sim 0,1 \text{ \AA}$), так и пространственную ориентацию заместителей: двугранные углы между плоскостями заместителей и связей C-O изменяются на $10\text{--}13^\circ$. В отличие от β -дикетонов, для Phen и схожих по строению с ним лигандов (IP , TDZP) характерна исключительно деформация длин связей при сохранении плоской геометрии [206]. Для лигандов Vru , Vru_{n-m} , BroA , BroB , PhoA и PhoB характерна более сложная деформация геометрии, включавшая не только изменение длин связей, но и значительное изменение планарности пиридиновых колец. В частности, один из атомов углерода в положении 5 пиридинового кольца в Vru выходит из плоскости лиганда на угол $\sim 20^\circ$ (рисунок П9, Приложение).

Возникающие в результате локализации триплетного возбуждения на Vru значительные структурные деформации могут приводить к существенному сдвигу энергетических минимумов основного и возбуждённого состояний. В ряде случаев это может приводить к квазипересечению потенциальных поверхностей. Как следствие, система станет способна релаксировать в основное состояние по безызлучательному

каналу, что приведет к тушению люминесценции. Напротив, жёсткая и плоская структура Phen и схожих по строению с ним лигандов (IP, PI, PIP, DIP, BATH, TDZP) при их координации с Ln(III) минимизирует безызлучательные потери в комплексах с данными лигандами, способствуя повышению эффективности излучения.

Таким образом, при фотовозбуждении комплексов Ln(III) наиболее выраженные геометрические изменения в сравнении с основным состоянием претерпевают β -дикетоны, в то время как основания Льюиса сохраняют более жёсткую структуру. Их структурная гибкость и способность к значительным геометрическим искажениям в возбуждённом состоянии являются определяющими факторами для эффективности всего фотофизического процесса. Поэтому можно заключить, что в механизме переноса энергии в комплексах Ln(III) с β -дикетонами и основаниями Льюиса главенствующую роль играют β -дикетон и их лабильная геометрия, способствующая эффективной интеркомбинационной конверсии. Данный вывод коррелирует с экспериментальными данными по спектрам фосфоресценции комплексов Gd(III). Спектры комплексов вида $\text{Gd}(\beta\text{-дикетон})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ и их аналогов с основаниями Льюиса $\text{Gd}(\beta\text{-дикетон})_3\text{Phen}$ и $\text{Gd}(\beta\text{-дикетон})_3\text{Вру}$ демонстрируют схожее положение экспериментального триплетного уровня, что подтверждает определяющий вклад β -дикетонов. В то же время важно отметить фундаментальное различие в механизмах генерации возбужденных состояний. В отличие от фотовозбуждения, при электрогенерации в органических светоизлучающих устройствах триплетные экситоны могут образовываться как на β -дикетоне, так и на основании Льюиса, что приводит к участию обоих лигандов в последующем процессе переноса энергии.

Для определения энергетических характеристик S_1 и T_1 возбуждённых состояний был применён многоступенчатый вычислительный подход, включающий метод SA-CASSCF с последующей энергетической корректировкой методом XMCQDPT2. Расчёты проводились для оптимизированных геометрий основного, синглетного и триплетного возбуждённых состояний. Полученные данные продемонстрировали высокую воспроизводимость значений энергий при локализации триплетных состояний на идентичных лигандах в различных координационных соединениях Ln(III) (таблица П19, Приложение) и на соседних β -дикетонах в рамках одного комплекса (таблица П20, Приложение).

Положения триплетных состояний, локализованных на лиганде Вру₁₇₋₁₇, в

комплексах $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Vru}_{17-17}$ и $\text{Eu}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Vru}_{17-17}$ незначительно различаются (на 0,03 эВ) и в случае проведения оптимизации геометрий возбуждённых состояний методом CIS и последующего расчета методом TDDFT. Результаты данных исследований для молекул мезогенных комплексов $\text{Eu}(\text{III})$ с различным строением лигандной оболочки приведены в таблице 4.2.1, в том числе сравнение теоретически рассчитанных величин квантового выхода (Q) с экспериментальными величинами абсолютного квантового выхода ($Q_{\text{абс}}$) [247]. Также в таблице 4.2.1 представлены рассчитанные энергии низших триплетных ($T_{1,\text{расч}}$) возбужденных состояний в сравнении с экспериментальными ($T_{1,\text{эксп}}$) в оптимизированных геометриях молекул комплексов при локализации возбуждения на различных лигандах, параметры ПВД ($V_{\text{ПВД}}$, $R_{\text{СД}}$, G_3) для этих геометрий, теоретические значения скоростей внутримолекулярного прямого ($W_{\text{ЕТ}}$) и обратного ($W_{\text{ВТ}}$) переноса энергии возбуждения, скоростей излучательных (A_{rad}) и безызлучательных (A_{nrad}) процессов. Аналогичная тенденция наблюдалась и при локализации возбуждений на β -дикетонах, например, возбуждений на $\text{CPDK}_{5-\text{Th}}$ в комплексах с различными основаниями Льюиса $\text{Eu}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Vru}_{17-17}$ и $\text{Eu}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Phen}$ в таблице 4.2.1. Для других типов β -дикетонов отмечались ещё меньшие различия. Это позволяет заключить, что энергии лигандно-локализованных возбуждённых состояний являются характеристическим свойством самого лиганда и демонстрируют слабую чувствительность к химической природе центрального иона $\text{Ln}(\text{III})$ (таблица П19, Приложение) и остальных лигандов в комплексе (таблица П20, Приложение). Экспериментальные значения триплетных уровней лигандов, найденные по спектрам фосфоресценции комплексов $\text{Gd}(\text{III})$, были представлены в работах [52, 241, 248].

Таким образом, фотовозбуждение $\text{Ln}(\text{III})$ представляет собой сложный многостадийный процесс, включающий несколько механизмов и констант скорости. По экспериментальным [95, 249] и теоретическим [214, 233, 243] исследованиям можно сделать вывод, что эффективность излучения мезогенных комплексов $\text{Ln}(\text{III})$ коррелирует с энергией низшего триплетного состояния лигандов. Энергетический зазор между триплетным уровнем лиганда и излучающим уровнем иона $\text{Ln}(\text{III})$ используется в качестве основного фактора, используемого при обсуждении и диагностике процессов переноса энергии в соединениях $\text{Ln}(\text{III})$ [1-4].

Таблица 4.2.1

Рассчитанные энергии триплетных возбужденных состояний, параметры ПВД и люминесценции мезогенных комплексов Eu(III)
в сравнении с экспериментальными данными

Состояние	Лиганд	T _{1,расч.}	T _{1,эксп.}	W _{ET} , с ⁻¹	W _{BT} , с ⁻¹	A _{rad} , с ⁻¹	A _{nrad} , с ⁻¹	Q, %	Q _{абс} , %	V _{ПВД} , Å ³	R _{сд} , Å	G ₃
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Eu(CPDK ₃₋₅) ₃ Вру ₁₇₋₁₇												
S ₀	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12,41	1,436	0,0817
T ₁	CPDK ₃₋₅	2,362	2,440	3,19·10 ⁹	3,47·10 ⁸	402,6	4359,3	8,7	11,0	13,25	1,468	0,0823
T ₁	Вру ₁₇₋₁₇	2,790	2,870	-	-	-	-	-	-	12,88	1,454	0,0813
Eu(CPDK ₃₋₅) ₃ Phen												
S ₀	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12,44	1,437	0,0813
T ₁	CPDK ₃₋₅	2,385	2,440	3,10·10 ⁹	2,13·10 ⁶	462,4	1323,3	26,4	30÷32	13,33	1,471	0,0822
T ₁	Phen	2,606	2,684	-	-	-	-	-	-	12,92	1,455	0,0811
Eu(CPDK _{5-Th}) ₃ Вру ₁₇₋₁₇												
S ₀	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12,37	1,435	0,0828
T ₁	CPDK _{5-Th}	2,192	2,260	3,83·10 ⁸	3,11·10 ⁴	555,5	3559,7	13,6	-	13,24	1,465	0,0833
T ₁	Вру ₁₇₋₁₇	2,803	2,870	-	-	-	-	-	-	12,92	1,455	0,0824

Продолжение табл. 4.2.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Eu(CPDK _{5-Th}) ₃ Phen												
S ₀	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12,39	1,435	0,0820
T ₁	CPDK _{5-Th}	2,207	2,260	3,75·10 ⁸	2,28·10 ⁴	596,1	3403,9	15,4	20÷21	13,27	1,469	0,0828
T ₁	Phen	2,617	2,684	-	-	-	-	-	-	12,90	1,455	0,0817
Eu(CPDK _{3-Ph}) ₃ Phen												
S ₀	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12,40	1,436	0,0821
T ₁	CPDK _{3-Ph}	2,311	2,380	2,08·10 ⁸	7,08·10 ³	488,3	1733,9	22,4	25÷27	12,93	1,456	0,0819
T ₁	Phen	2,605	2,684	-	-	-	-	-	-	12,89	1,455	0,0814
Eu(DK ₁₂₋₁₄) ₃ Bpy ₁₇₋₁₇												
S ₀	-	-	-	-	-	-	-	-	-	14,18	1,502	0,0812
T ₁	DK ₁₂₋₁₄	2,294	2,375	2,33·10 ⁸	4,00·10 ⁴	435,3	3731,4	10,8	20÷23	14,93	1,896	0,0838
T ₁	Bpy ₁₇₋₁₇	2,784	2,870	-	-	-	-	-	-	14,56	1,701	0,0811

Было замечено, что скорость межмолекулярного переноса энергии от S_1 возбужденных состояний лигандов к резонансным уровням иона Eu(III) на несколько порядков меньше, чем в процессе, включающем T_1 состояния [250]. Экспериментальные и теоретические исследования [207, 233, 248, 249] подтвердили механизм косвенной сенсibilизации люминесценции, протекающий с переносом энергии с триплетных уровней лигандов, в мезогенных комплексах Ln(III) с насыщенной координационной сферой и не показали наличия возбужденных состояний с переносом заряда. По данным таблицы 4.2.1 рассчитанные триплетные уровни лигандов в комплексах Eu(III) совпадают с экспериментальными значениями [52, 233, 248], полученными из спектров флуоресценции пленок комплексов Gd(III) с тем же лигандным окружением.

Эффективность переноса энергии и квантовый выход люминесценции комплексов Ln(III) определяются относительным положением возбужденных состояний их лигандов и иона Ln(III) . Как было отмечено выше, наибольший вклад в этот процесс вносят триплетные уровни лигандов. Поэтому на следующем этапе данной работы в качестве отправной точки для расчета триплетных возбужденных состояний были использованы равновесные геометрии исследуемых комплексов Eu(III) в основном состоянии. Последующая CIS оптимизация геометрий триплетных возбужденных состояний привела к соответствующим минимумам и локализации возбуждений на отдельных лигандах. Было установлено, что первые три триплетных возбужденных состояния локализованы на β -дикетонах, а четвертое состояние – на основании Льюиса. Средние величины геометрических параметров мезогенных комплексов Eu(III) в оптимизированных геометриях их триплетных возбужденных состояний представлены в таблице П21 Приложения. На рисунке 4.2.2 приведены оптимизированные геометрии комплексов $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Vpy}_{17-17}$ и $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Phen}$ в их основном (S_0) и триплетном (T_1) возбужденном состояниях при локализации триплета на β -дикетонах и основаниях Льюиса. На рисунке 4.2.2 заместители в лигандах и длинные алкильные цепи обрезаны, чтобы показать наиболее существенные структурные изменения в координационных сферах комплексов Eu(III) , поскольку длины связей в алкильных цепях существенно не изменяются при фотовозбуждении. Оптимизированные геометрии других комплексов приведены в Приложении (рисунок П10), а также примеры НОМО и LUMO (рисунок П11, Приложение).

Различия в геометриях основного (рисунки 4.2.2 а и 4.2.2 б) и возбужденных

состояний могут определять эффективность процесса внутримолекулярного переноса энергии и интенсивность излучения. Было установлено, что локализация возбуждения на одном и том же лиганде в разных комплексах Eu(III) приводит к аналогичным изменениям геометрии. Локализация триплетного возбуждения на β -дикетоне (рисунки 4.2.2 в и 4.2.2 г) приводит к незначительным изменениям длин связей (примерно на 0,1 Å) (таблица П21, Приложение) по сравнению с геометрией основного состояния (рисунки 4.2.2 а и 4.2.2 б). В то же время двугранные углы между заместителями и связями C=O в β -дикетонах изменяются на 10–13°. В случае локализованных на Вру₁₇₋₁₇ возбуждений связь между углеродами в положении 5 пиридинового кольца выходит из плоскости на 20° (рисунок 4.2.2 д). Однако, если триплетное возбуждение локализуется на Phen, этот лиганд сохраняет свою плоскую геометрию (рисунок 4.2.2 е).

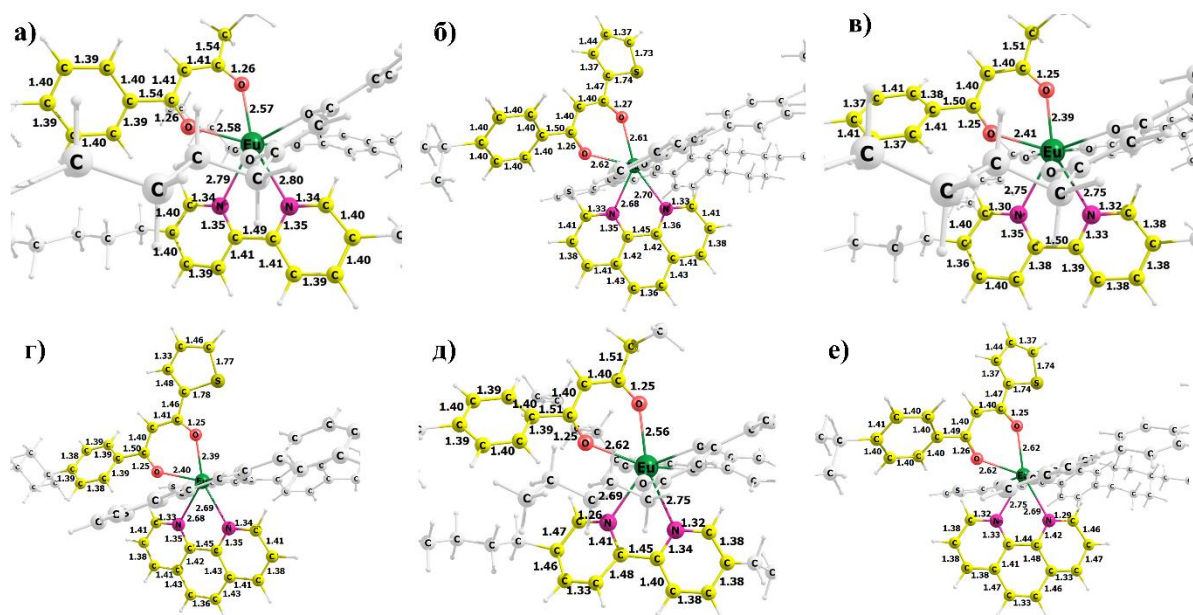


Рисунок 4.2.2 – Оптимизированные геометрии основного и триплетного возбужденных состояний Eu(CPDK₃₋₅)₃Вру₁₇₋₁₇ (а) и Eu(CPDK_{5-Th})₃Phen (б) комплексов с локализацией триплетного возбуждения на отдельных лигандах: CPDK₃₋₅ (в), CPDK_{5-Th} (г), Вру₁₇₋₁₇ (д), Phen (е)

Значительные структурные деформации комплексов Eu(III) с Вру₁₇₋₁₇ могут привести к заметному сдвигу энергетических минимумов основного и возбужденных состояний и даже к пересечению их потенциальных кривых. Следовательно, молекула может перейти на кривую основного состояния во время релаксации возбужденного

состояния и релаксировать в основное состояние без излучения. Напротив, жесткая геометрия комплексов Eu(III) с Phen минимизирует безызлучательную дезактивацию и повышает эффективность люминесценции. Таким образом, можно предположить, что основную роль в процессе переноса энергии в комплексах Eu(III) с β -дикетонами и основаниями Льюиса играют три β -дикетона благодаря их более гибкой геометрии по сравнению с основаниями Льюиса. Аналогичные структурные изменения возбужденных лигандов можно найти в литературе [85, 214, 243, 251].

В таблице 4.2.1 представлены примеры рассчитанных вертикальных энергий низших триплетных (T_1) возбужденных состояний некоторых из изученных мезогенных комплексов Eu(III) ; параметры ПВД ($V_{\text{ПВД}}$, $R_{\text{СД}}$, G_3) в оптимизированных геометриях основного (S_0) и триплетного (T_1) возбужденного состояний комплексов с учетом локализации возбуждения на отдельных лигандах; теоретические значения скоростей внутримолекулярного прямого ($W_{\text{ЕТ}}$) и обратного переноса энергии ($W_{\text{ВТ}}$); скорости излучательных (A_{rad}) и безызлучательных (A_{nrad}) процессов; значения теоретически рассчитанных и экспериментальных квантовых выходов (Q) для некоторых из изученных мезогенных комплексов Eu(III) с ярко выраженными характеристиками. Теоретически рассчитанные значения квантовых выходов незначительно отличаются от экспериментальных данных, представленных в работе [252].

Согласно данным таблицы 4.2.1 аналогичные значения были получены при локализации триплетных состояний на одних и тех же лигандах в различных комплексах Eu(III) . Например, уровни возбуждения для триплетного возбуждения Vru_{17-17} в комплексах $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Vru}_{17-17}$ и $\text{Eu}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Vru}_{17-17}$ различаются на 0,03 эВ. Схожее различие было зафиксировано для $\text{CPDK}_{5-\text{Th}}$ в комплексах $\text{Eu}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Vru}_{17-17}$ и $\text{Eu}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Phen}$, а для других лигандов наблюдались еще меньшие вариации. Следовательно, можно предположить, что возбужденные состояния, локализованные на соответствующем лиганде, практически нечувствительны к присутствию других лигандов в комплексе.

На основе рассчитанных низших возбужденных уровней были построены диаграммы энергетических уровней для некоторых комплексов (рисунок 4.2.3). Внутренняя 4f-оболочка Ln(III) экранирована от влияния лигандного окружения внешними 5s и 5p оболочками. В результате наблюдаются достаточно узкие полосы излучения 4f-переходов, характеризующиеся близкими длинами волн для разных

комплексов в случае одного иона Ln(III) [1-4]. Поэтому 4f уровни Eu(III) можно заимствовать из экспериментальных данных [253, 254], чтобы избежать вычислительных затрат на их расчет для исследуемых комплексов Eu(III) с большими лигандами.

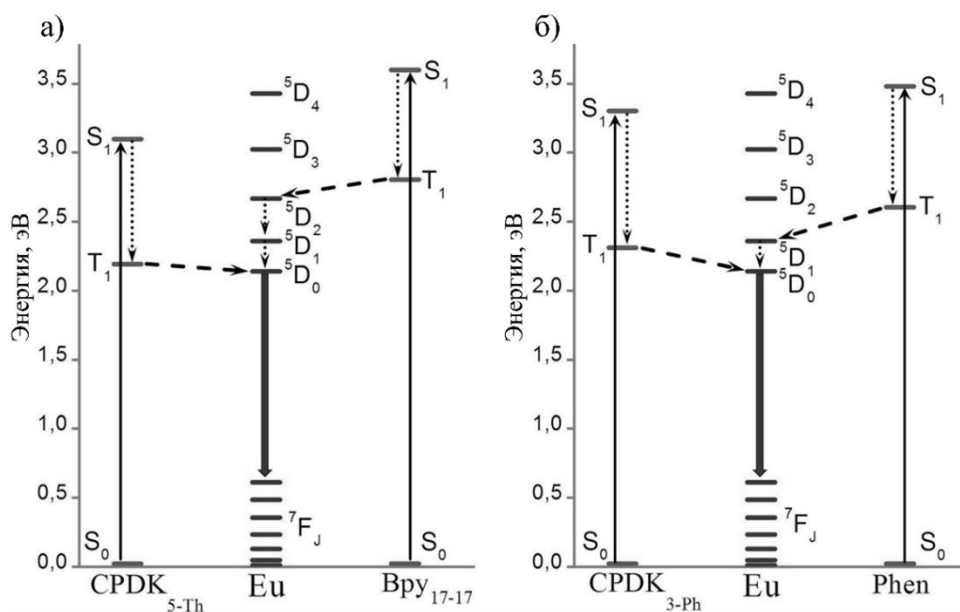


Рисунок 4.2.3 – Рассчитанные значения низших возбужденных состояний относительно экспериментальных мультиплетных уровней Eu(III) в оптимизированных геометриях триплетных состояний с локализацией триплетного возбуждения на разных лигандах

Согласно эмпирическим исследованиям [246], эффективная интеркомбинационная конверсия из синглетного возбужденного состояния лиганда в ближайшее триплетное состояние происходит, когда разница энергий между этими уровнями превышает 0,620 эВ. Этому правилу подчиняются все рассматриваемые комплексы, в то время как комплексы с Вру₁₇₋₁₇ имеют меньшие энергетические зазоры, которые могут привести к потерям энергии на рассеивание. Например, комплекс Eu(CPDK₃₋₅)₃Вру₁₇₋₁₇ характеризуется самой высокой скоростью обратного переноса ($W_{\text{BT}} = 3,47 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$) и скоростью безызлучательных процессов ($A_{\text{nrad}} = 4359,3 \text{ с}^{-1}$) среди исследованных соединений.

Согласно литературным данным [50], эффективная внутримолекулярная сенсibilизация люминесценции Ln(III) достигается при условии, что энергетический зазор между триплетным уровнем лиганда и резонансным уровнем иона Ln(III) составляет для Eu(III) от 0,310 до 0,496 эВ, а для Tb(III) – от 0,310 до 0,558 эВ. В комплексе Eu(CPDK₃₋₅)₃Вру₁₇₋₁₇ триплетное состояние, локализованное на Вру₁₇₋₁₇, имеет энергию

2,790 эВ, что соответствует промежуточному положению между мультиплетами $^5D_2$ (2,667 эВ) и $^5D_3$ (3,024 эВ) иона Eu(III). Таким образом, в указанном соединении перенос энергии осуществляется с T_1 уровня Vru_{17-17} на уровень $^5D_2$ Eu(III). Однако подобное энергетическое положение триплета может характеризоваться дополнительными каналами потери энергии, включая межлигандный перенос и безызлучательную релаксацию между мультиплетами ^5D_J иона Eu(III), что увеличивает общие потери энергии. Это является причиной того, что рассчитанный квантовый выход люминесценции Q для $Eu(CPDK_{3-5})_3Vru_{17-17}$ оказывается минимальным среди исследованных соединений и составляет 8,7 %.

Триплетные уровни β -дикетонов $CPDK_{5-Th}$ (2,192 и 2,207 эВ в комплексах $Eu(CPDK_{5-Th})_3Vru_{17-17}$ и $Eu(CPDK_{5-Th})_3Phen$) и DK_{12-14} (2,294 эВ в комплексе $Eu(DK_{12-14})_3Vru_{17-17}$ с экспериментальным значением 2,375 эВ) слишком близко расположены к мультиплету $^5D_1$ (2,359 эВ) иона Eu(III) и могут частично передавать энергию на уровень $^5D_0$ (2,141 эВ). Наличие этого канала переноса энергии и большой энергетический зазор между этими двумя состояниями (T_1 лиганда и $^5D_0$) увеличивает вероятность потерь энергии из-за обратного переноса энергии, дезактивации молекулы за счет фосфоресценции лиганда, рассеивания энергии и снижения эффективности люминесценции Eu(III). Поэтому комплекс $Eu(DK_{12-14})_3Vru_{17-17}$ характеризуется самым низким квантовым выходом (10,8 %) и высокой скоростью безызлучательных процессов ($3731,4 \text{ c}^{-1}$) среди исследованных соединений. Напротив, триплетные уровни $CPDK_{3-5}$ (2,362 эВ в комплексе $Eu(CPDK_{3-5})_3Vru_{17-17}$), $CPDK_{3-Ph}$ (2,311 эВ в комплексе $Eu(CPDK_{3-Ph})_3Phen$) и $Phen$ (2,606 эВ в комплексе $Eu(CPDK_{3-5})_3Phen$) находятся в резонансе с мультиплетом $^5D_1$, что отвечает условиям эффективного внутримолекулярного переноса энергии и сенсibilизации люминесценции иона Eu(III).

На основании экспериментальных данных [49, 50, 52, 255] и теоретических оценок [214, 243], комплексы, для которых триплетные уровни лигандов располагаются в энергетическом интервале между мультиплетами $^5D_1$ и $^5D_2$ иона Eu(III), демонстрируют максимальную эффективность люминесценции при минимальных энергетических потерях. Данная закономерность объясняется эффективным переносом энергии с триплетного уровня лиганда на мультиплет $^5D_1$ Eu(III), который лежит выше излучательного уровня $^5D_0$. При резонансном характере переноса энергии от лиганда к иону Eu(III) значительный вклад может вносить обратный перенос от металла к лиганду,

обусловленный медленной фосфоресценцией иона Eu(III) . Однако если перенос энергии осуществляется на уровень, лежащий выше излучательного, обратный перенос конкурирует с безызлучательной релаксацией возбуждённого иона из-за малых энергетических зазоров между мультиплетами $^5\text{D}_j$. Вследствие такой релаксации резонанс между триплетным уровнем лиганда и центральным ионом нарушается, что делает обратный перенос энергии энергетически невозможным. Среди всех изученных соединений Eu(III) указанным критериям отвечают комплексы $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Phen}$ и $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-\text{Ph}})_3\text{Phen}$. Эти соединения также имеют самые низкие скорости безызлучательных процессов ($1323,3$ и $1733,9 \text{ c}^{-1}$, соответственно) и самые высокие квантовые выходы ($26,4$ и $22,4 \%$, соответственно, согласно расчетам) среди рассмотренных соединений.

Таким образом, люминесценция комплексов Ln(III) определяется двумя факторами: эффективностью синглет-триплетной конверсии в лигандах и внутримолекулярным переносом энергии возбуждения с возбужденных уровней лигандов на центральный ион Ln(III) .

4.3 Параметры полиэдров Вороного-Дирихле в геометриях триплетных возбужденных состояний

Метод ПВД позволяет выявить особенности координационного окружения центрального иона и его влияние на межмолекулярные взаимодействия. Асимметрия ближайшего лигандного окружения ионов Ln(III) в ходе фотовозбуждения может быть количественно оценена с помощью параметра G_3 при сравнении геометрий основного и триплетного возбужденного состояний. Параметр G_3 представляет собой нормированный второй момент инерции ПВД и определяет степень несферичности или искажения координационной сферы центрального иона, учитывает форму молекулы, состав соединения и межмолекулярные взаимодействия между молекулой и ее окружением. Сильно сферическое окружение вокруг центрального иона Ln(III) соответствует малым значениям G_3 . В свою очередь, высокие значения G_3 указывают на существенную асимметрию в расположении лигандов.

Как следует из данных таблицы 4.2.1, полиэдры ионов Eu(III) в оптимизированных геометриях комплексов в основном состоянии имеют схожие значения G_3 в диапазоне

0,0812–0,0828, в то время как типичные значения G_3 для ПВД ионов Ln(III) в комплексах с более простым лигандным окружением находятся в диапазоне 0,081–0,085. В триплетном возбужденном состоянии этот параметр варьируется от 0,0811 до 0,0838. Самые низкие параметры G_3 ПВД для оптимизированных геометрий основного состояния соответствуют комплексам $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{Vpy}_{17-17}$ (0,0812) и $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Phen}$ (0,0813). Замена CPDK_{3-5} на $\text{CPDK}_{3-\text{Ph}}$ и $\text{CPDK}_{5-\text{Th}}$ в комплексах $\text{Eu}(\text{III})$ с Phen приводит к небольшому увеличению G_3 до 0,0820 и 0,0821, соответственно, а также к большей асимметрии в расположении лигандов. Этот эффект можно объяснить сопряжением между заместителями C_6H_5^- в $\text{CPDK}_{3-\text{Ph}}$ и $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}^-$ в $\text{CPDK}_{5-\text{Th}}$.

Локализация триплетного возбуждения на β -дикетонах приводит к увеличению G_3 из-за изменения геометрии молекулы при фотовозбуждении и значительных искажениях координационных полиэдров и колебаниях молекул при фотовозбуждении. Более существенное увеличение G_3 наблюдались для комплексов с Phen – $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Phen}$, $\text{Eu}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Phen}$ и $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-\text{Ph}})_3\text{Phen}$. Комплексы $\text{Eu}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Vpy}_{17-17}$ и $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{Vpy}_{17-17}$ при локализации возбуждений на $\text{CPDK}_{5-\text{Th}}$ и DK_{12-14} имеют самые высокие значения G_3 (0,0833 и 0,0838, соответственно), в то время как самое низкое значение G_3 (0,0811) соответствует комплексам $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Phen}$ и $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{Vpy}_{17-17}$ при локализации возбуждений на основаниях Льюиса.

Для оптимизированных структур с локализацией возбужденного состояния на основании Льюиса параметр G_3 незначительно уменьшается по сравнению с основным состоянием. Этот эффект указывает на незначительные изменения геометрии комплексов $\text{Eu}(\text{III})$ и небольшие искажения их координационных полиэдров в фотофизических процессах с участием Vpy_{17-17} и Phen. Таким образом, фотовозбуждение β -дикетонов приводит к большему изменению координационной сферы ионов $\text{Eu}(\text{III})$. Ранее было показано, что локализация триплетного возбуждения на β -дикетонах вызывает более значительные изменения геометрических параметров по сравнению со случаями, когда возбуждение затрагивает основания Льюиса.

Значительные искажения в координационном полиэдре $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{Vpy}_{17-17}$ с тремя разветвленными β -дикетонами обуславливают существенный $V_{\text{ПВД}}$ ($14,18 \text{ \AA}^3$) и величину $R_{\text{сд}}$ ($1,896 \text{ \AA}$) по сравнению с другими комплексами. При фотовозбуждении также наблюдается увеличение объема ПВД на 4% при локализации триплетного состояния на основаниях Льюиса и на 4–7% для возбужденных состояний, локализованных на

β -дикетонах, что указывает на значительные искажения геометрии полиэдров.

Изменения радиуса $R_{\text{сд}}$ можно связать с энергией межмолекулярных взаимодействий молекулы и ее окружения. При сравнении величин $R_{\text{сд}}$ в геометриях основного и возбужденных состояний наблюдается незначительный рост значений $R_{\text{сд}}$ при фотовозбуждении (таблица 4.2.1). Одни из самых высоких значений были отмечены для триплетных возбуждений, локализованных на β -дикетонах CPDK₃₋₅ и CPDK_{5-Th} в комплексах с Phen, не обладающих ЖК свойствами.

Таким образом, лигандное окружение является не единственным фактором, влияющим на люминесцентные, ЖК и магнитные свойства мезогенных комплексов Ln(III). Такие факторы, как природа иона Ln(III), взаимодействия между ионами и лигандами, потенциал кристаллического поля и тип полиэдров, могут оказывать воздействие на поведение этих комплексов. В то время как природа основания Льюиса регулирует ЖК свойства мезогенных комплексов Eu(III), выбор подходящих β -дикетонов оказывает существенное влияние на их поглощательные свойства и эффективность люминесценции. Также можно предположить, что несмотря на то, что длинные алкильные и арильные фрагменты не изменяют поглощательную способность лигандов, их присутствие в комплексах приводит к изменению симметрии координационного узла, что может оказывать существенное влияние на люминесцентные характеристики комплексов Ln(III).

4.4 Расчет фотофизических параметров и квантового выхода люминесценции мезогенных моноядерных комплексов Ln(III)

Как уже упоминалось, согласно экспериментальным и теоретическим исследованиям мезогенных комплексов Ln(III), преобладающим способом сенсibilизации ионов Ln(III) в изученных соединениях является перенос энергии с возбужденных уровней лигандов без участия возбужденных состояний с переносом заряда. Решающими факторами, определяющими эффективность люминесценции комплексов Ln(III), являются соотношения между энергиями низших синглетных (S_1) и триплетных (T_1) возбужденных состояний лигандов, которые действуют как антенны, и резонансными мультиплетными уровнями иона Ln(III), основными направлениями и скоростями внутримолекулярного переноса энергии. Эффективность

внутримолекулярного переноса энергии и квантовый выход люминесценции комплексов Ln(III) будут во многом определяться относительным положением возбужденных состояний лигандов и иона Ln(III) при наибольшем вкладе T_1 уровней лигандов. Таким образом, оказывая влияние на положения триплетных уровней лигандов путем модификации их строения можно управлять эффективностью люминесценции комплексов. Преобразование лигандного окружения может состоять во включении заместителей различной природы, замене насыщенных заместителей на ароматические, воздействии на надмолекулярную организацию молекул или изменение длины алкильных заместителей с целью направленного воздействия на координационный полиэдр и геометрию молекул, что будет рассмотрено в следующих разделах.

УФ-модификация пленок мезогенных комплексов Ln(III) может также оказывать воздействие на происходящие в них фотофизические процессы. Присутствие фенильных заместителей в β -дикетонах может приводить к межмолекулярным взаимодействиям между соседними молекулами, структурным модификациям и изменениям люминесцентных свойств. В работе [256] было отмечено, что π - π взаимодействия, возникающие между ароматическими (фенильными) заместителями в β -дикетонах соседних молекул мезогенных комплексов Ln(III), стабилизируют структуру комплексов и приводят к образованию агрегатов, существенно влияющих на процессы фотовозбуждения, светопоглощения и интенсивность люминесценции комплексов.

С целью оценки влияния природы заместителей на люминесценцию комплексов и особенности происходящих в них фотофизических процессов были выбраны β -дикетоны с фенильными (CPDK₃₋₇) и циклогексильными (CCDK₅₋₂) заместителями, которые были подобраны исходя из возможности проявления π - π -взаимодействий между лигандами. Влияние π - π -взаимодействий между лигандами на люминесценцию комплексов было численно оценено по значениям скоростей внутримолекулярного переноса энергии, параметров интенсивности люминесценции и квантового выхода. Проведенный анализ позволил провести интерпретацию влияния межмолекулярных взаимодействий на ЖК свойства, надмолекулярную организацию и люминесцентную эффективность комплексов Ln(III).

Таким образом, результаты MD моделирования и сравнение с доступными экспериментальными данными PCA для комплексов Ln(CPDK₃₋₅)₃Phen (Ln = La(III), Sm(III), Eu(III), Tb(III)) [209] подтвердили распределение молекул относительно друг

друга в элементарных ячейках и параллельное расположение фениленовых заместителей в β -дикетонах на расстоянии $\sim 3,90 - 4,20 \text{ \AA}$, соответствующих возможности π - π -взаимодействий между ними (рисунок 3.2.6).

Подобные взаимодействия определяются степенью компланарности фенильных колец и в случае межмолекулярных процессов характеризуются расстоянием между молекулами и боковым смещением [257]. Для π - π -взаимодействующих димеров бензола типичные межплоскостные расстояния в кристаллах и в случае *ab initio* расчетов составляют около $3,3-3,6 \text{ \AA}$, что характерно для эффективного π -перекрывтия. Предпочтительны при этом геометрии с параллельным смещением. Геометрии и энергии π -взаимодействий для бензола с гетероароматическими соединениями наблюдались на расстояниях $3,0-3,5 \text{ \AA}$ для модельных поверхностей [258]. Данные кристаллографического анализа также подчеркивают, что фенильные группы лигандов обеспечивают слоистую укладку молекул посредством π - π -взаимодействий на расстоянии $3,3-3,5 \text{ \AA}$ [259].

В исходных элементарных ячейках комплексов Ln(III) их молекулы были расположены таким образом, что расстояния между заместителями C_6H_5^- в соседних молекулах соответствовали диапазону $6,58-7,15 \text{ \AA}$, что согласуется с возможностью π - π -взаимодействий. После релаксации элементарной ячейки с двумя молекулами $\text{Tb}(\text{CPDK}_{3-7})_3\text{Phen}$ расстояния между атомами углерода в заместителях C_6H_5^- в соседних молекулах уменьшились до диапазона $4,89-6,98 \text{ \AA}$. После релаксации элементарной ячейки с одной молекулой эти расстояния уменьшились до $4,78-6,60 \text{ \AA}$. В случае комплекса Eu(III) это расстояние соответствовало диапазону $4,28-6,12 \text{ \AA}$. Таким образом, почти параллельное расположение фенильных заместителей в лигандах относительно друг друга в соседних молекулах (рисунок 3.2.6) и достаточное расстояние между ними могут способствовать значительным межмолекулярным взаимодействиям между ними. На надмолекулярном уровне такие взаимодействия могут приводить к образованию молекулярных агрегатов. Согласно экспериментальным исследованиям [256], эти агрегаты могут существенно влиять на положение триплетных возбужденных уровней лигандного окружения и эффективность люминесценции комплексов. С этой целью было решено численно оценить влияние π - π -взаимодействий и модифицированной молекулярной геометрии на параметры интенсивности люминесценции, скорости внутримолекулярного переноса энергии возбуждения и теоретический квантовый выход.

Для анализа основных каналов внутримолекулярного переноса энергии возбуждения в мезогенных комплексах Ln(III) были построены диаграммы энергетических уровней, включающие рассчитанные положения низших S_1 и T_1 возбужденных уровней в оптимизированных геометриях триплетных состояний при локализации возбуждений на отдельных лигандах, некоторые из которых приведены на рисунке 4.4.1 относительно экспериментальных энергий мультиплетных уровней Ln(III). С помощью подобной энергетической диаграммы можно определить наиболее вероятные каналы внутримолекулярного переноса энергии с участием возбужденных состояний лигандов и резонансных уровней ионов Ln(III).

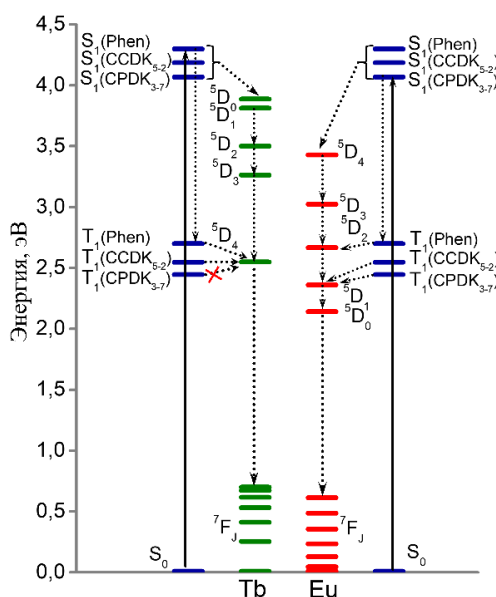


Рисунок 4.4.1 – Рассчитанные энергии возбужденных состояний лигандов относительно мультиплетных уровней ионов Eu(III) и Tb(III)

Энергии низших возбужденных состояний, локализованных на лигандах, на рисунке 4.4.1 были рассчитаны для комплексов Gd(III) с соответствующими лигандами по причине наличия для данных комплексов экспериментальных данных для сравнения. Ион Gd(III) был выбран вследствие его оболочки с $4f^7$ -конфигурацией, которая предотвращает осложнения, вызванные в других ионах Ln(III) низколежащими $4f$ -возбужденными состояниями, что в случае комплексов Gd(III) позволяет четко определить фактическое положение возбужденных состояний лигандов. Рассчитанные энергии низших возбужденных S_1 и T_1 состояний, локализованных на лигандах, составили для β -дикетона CPDK₃₋₇ в Gd(CPDK₃₋₇)₃(H₂O)₂ 4,069 и 2,445 эВ, соответственно.

В то время при локализации возбуждения на Phen в $\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3\text{Phen}$ рассчитанные энергии уровней составили 2,700 и 4,299 эВ. Эти значения хорошо согласуются с экспериментальными исследованиями, согласно которым энергии триплетных состояний соответствуют для β -дикетона и Phen значениям 2,440 и 2,684 эВ, соответственно [52, 248]. β -дикетон CCDK_{5-2} в $\text{Gd}(\text{CCDK}_{5-2})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ с циклогексильными заместителями вместо фенильного кольца в CPDK_{3-7} имеет более высокие положения триплетного (2,547 эВ) и синглетного (4,186 эВ) возбужденных состояний.

В таблице 4.4.1 представлены рассчитанные энергии низших триплетных (T_1) и синглетных (S_1) возбужденных состояний в оптимизированных геометриях молекул мезогенных комплексов Tb(III) и Eu(III), отличающихся среди ионов Ln(III) наибольшей эффективностью излучения [1-4], в том числе после MD моделирования с использованием MLIP, теоретические значения параметров интенсивности Джадда-Офельта (Ω_2 , Ω_4 , Ω_6), скоростей переноса энергии для каналов переноса энергии с наиболее значимыми величинами скоростей, излучательных и безызлучательных процессов, эффективности сенсibilизации (η_{sens}) и теоретические значения квантового выхода (Q) для геометрий молекул, оптимизированных с помощью методов SMLC/RM1, PBE+D3/PAW и MD моделирования с использованием MLIP. В таблице 4.4.1 в случае комплексов Tb(III) приведены скорости внутримолекулярного переноса энергии только для основных каналов переноса, используемые в дальнейшем обсуждении, с остальными значениями можно ознакомиться в таблице П22 в Приложении.

Разница энергий между состояниями S_1 и T_1 превышает 0,620 эВ для всех лигандов, входящих в состав комплексов в таблице 4.4.1, что является условием, благоприятным для эффективной интеркомбинационной конверсии [246]. Для реализации внутримолекулярного переноса энергии с наименьшими потерями энергии более выгодным является положение T_1 уровня лиганда превышающее энергию резонансного уровня мультиплета иона Ln(III), расположенного выше излучающего уровня. Для иона Eu(III) ($^5D_0$ при 2,141 эВ) оптимальная сенсibilизация была эмпирически достигнута при энергетическом зазоре $\Delta E (T_1 - ^5D_0) = 0,310 - 0,434$ эВ. Аналогично, для Tb(III) ($^5D_4$ при 2,550 эВ) эффективный перенос энергии предпочтительнее происходит при $\Delta E = 0,310 - 0,496$ эВ [50].

Таблица 4.4.1

Рассчитанные энергии возбужденных состояний и параметры люминесценции в оптимизированных геометриях молекул мезогенных комплексов Ln(III), в том числе после MD моделирования с использованием MLIP

Метод	T ₁ , эВ	S ₁ , эВ	$\Omega_2; \Omega_4; \Omega_6 \cdot 10^{20}$, см ²	Канал	W _{ET} , с ⁻¹	W _{BT} , с ⁻¹	A _{rad} , с ⁻¹	A _{nrad} , с ⁻¹	η_{sens} , %	Q, %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Eu(CPDK ₃₋₇) ₃ Phen										
SMLC/RM1	2,558	3,862	13,12; 1,62; 0,81	T ₁ → ⁵ D ₀	1,08·10 ⁷	7,19·10 ⁻⁴	465,23	1320,49	98,39	25,63
				T ₁ → ⁵ D ₁	4,69·10 ⁶	7,62				
				T ₁ → ⁵ D ₂	3,91·10 ⁵	1,39·10 ⁴				
				S ₁ → ⁵ D ₄	3,78·10 ⁴	1,33·10 ⁻⁴				
PBE+D3/PAW	2,552	3,778	13,12; 1,32; 0,84	T ₁ → ⁵ D ₀	6,98·10 ⁷	0,99	460,85	1324,86	98,90	25,52
				T ₁ → ⁵ D ₁	2,23·10 ⁷	7,70·10 ³				
				T ₁ → ⁵ D ₂	1,37·10 ⁶	1,04·10 ⁷				
				S ₁ → ⁵ D ₄	6,66·10 ⁴	4,36·10 ⁻⁵				
MD/omol	2,499	3,622	12,85; 2,09; 1,22	T ₁ → ⁵ D ₀	1,95·10 ⁸	8,21	464,66	1321,05	98,97	25,75
				T ₁ → ⁵ D ₁	5,84·10 ⁷	6,00·10 ⁴				
				S ₁ → ⁵ D ₄	1,03·10 ⁵	5,80·10 ⁻³				
MD/omatres-td3	2,359	3,651	13,06; 1,73; 0,84	T ₁ → ⁵ D ₀	1,26·10 ⁸	2,34·10 ²	465,11	1320,60	98,93	25,77
				T ₁ → ⁵ D ₁	3,04·10 ⁷	1,37·10 ⁶				
				S ₁ → ⁵ D ₄	5,04·10 ⁴	2,29·10 ⁻⁴				

Продолжение табл. 4.4.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Tb(CPDK ₃₋₇) ₃ Phen										
SMLC/RM1	2,559	3,835	5,79; 1,63; 0,06	T ₁ → ⁵ D ₄	4,14·10 ⁶	1,05	303,50	3696,5	97,19	7,37
				S ₁ → ⁵ G ₆	7,08·10 ⁷	1,70·10 ⁻²				
PBE+D3/PAW	2,520	3,826	4,72; 3,01; 0,87	T ₁ → ⁵ D ₄	1,06·10 ⁷	6,05·10 ²	290,63	3709,37	98,56	7,16
				S ₁ → ⁵ G ₆	1,06·10 ⁸	1,93·10 ⁻³				
Eu(CCDK ₅₋₂) ₃ Phen										
SMLC/RM1	2,553	3,853	13,13; 1,63; 0,79	T ₁ → ⁵ D ₀	2,44·10 ⁸	2,58·10 ⁻⁵	465,66	1320,05	98,99	25,81
				T ₁ → ⁵ D ₁	1,54·10 ⁸	0,40				
				T ₁ → ⁵ D ₂	1,85·10 ⁷	1,05·10 ³				
				S ₁ → ⁵ D ₄	1,08·10 ⁵	2,82·10 ⁻⁵				
PBE+D3/PAW	2,467	3,775	7,37; 6,08; 1,25	T ₁ → ⁵ D ₀	9,11·10 ⁷	5,43·10 ⁻⁵	361,36	1424,35	98,95	20,02
				T ₁ → ⁵ D ₁	5,20·10 ⁷	0,76				
				T ₁ → ⁵ D ₂	5,68·10 ⁶	1,81·10 ³				
				S ₁ → ⁵ D ₄	9,95·10 ⁴	8,94·10 ⁻⁸				
Tb(CCDK ₅₋₂) ₃ Phen										
SMLC/RM1	2,557	3,848	5,48; 0,92; 0,07	T ₁ → ⁵ D ₄	2,80·10 ⁸	8,84·10 ⁻²	226,26	2804,04	99,9	7,46
				S ₁ → ⁵ G ₆	9,43·10 ⁸	0,18				
PBE+D3/PAW	2,461	3,773	3,74; 2,76; 1,13	T ₁ → ⁵ D ₄	1,70·10 ⁸	0,12	203,05	2827,25	99,81	6,69
				S ₁ → ⁵ G ₆	3,98·10 ⁸	1,30·10 ⁻⁶				

Отклонения от этих оптимальных диапазонов снижают эффективность сенсibilизации: большее ΔE уменьшает скорость переноса энергии, в то время как меньшее ΔE способствует конкурирующим путям дезактивации, таким как обратный или межлигандный перенос энергии. Согласно рисунку 4.4.1 и скоростям переноса энергии в таблице 4.4.1, для мезогенных комплексов Eu(III) основные пути переноса энергии включают верхний возбужденный мультиплет иона (например, $^5D_1$), за которым следует безызлучательная релаксация до излучающего уровня $^5D_0$.

Хотя β -дикетоны с ароматическими группами обычно эффективно действуют в роли сенсibilизаторов иона Eu(III), они часто неэффективны для Tb(III) из-за их энергетически низкого состояния T_1 , обычно расположенного по энергии ниже резонансного $^5D_4$ состояния (2,550 эВ) иона Tb(III). Поэтому в случае комплексов Tb(III) представленные в таблице 4.4.1 лиганды менее склонны, в соответствии с положениями их триплетов, к эффективному переносу энергии на Tb(III), что выражается в более низких значениях Q (~7% в таблице 4.4.1). Однако рассчитанные для комплексов Tb(III) параметры люминесценции, такие как ненулевые значения Q и скорости переноса энергии (W_{ET} , W_{BT}), которые сопоставимы со значениями для соединений Eu(III), указывают на то, что для комплексов Tb(III) сенсibilизация может также включать значительный вклад от низшего синглетного состояния лиганда S_1 через канал $S_1 \rightarrow ^5G_6$ с меньшим вкладом $S_1 \rightarrow ^5G_5$. Подобные выводы о включении в процесс синглетных уровней лигандов согласуются с экспериментальными наблюдениями интенсивного излучения комплексов Tb(III) при комнатной температуре, у которых T_1 состояние лиганда при 2,495 эВ оказывалось расположено по энергии слишком низко, чтобы непосредственно заселить уровень $^5D_4$ иона Tb(III), что указывает на включение в процесс переноса S_1 состояние в роли основного донора энергии возбуждения [260].

Среди комплексов Eu(III), представленных в таблице 4.4.1, оптимальному диапазону $\Delta E(T_1 - ^5D_0)$ для реализации эффективного внутримолекулярного переноса энергии соответствует Eu(CPDK₃₋₇)₃Phen с триплетным уровнем β -дикетона CPDK₃₋₇ 2,445 эВ, что объясняет, почему это соединение обладает самым высоким рассчитанным теоретическим значением Q как в полуэмпирической (25,63 %), так и в оптимизированной методом PBE+D3/PAW геометрии (25,52 %). Комплекс Eu(III) с другим β -дикетоном CCDK₅₋₂ также соответствует требуемому диапазону. Однако более низкое значение квантового выхода (20,02 %) у Eu(CCDK₅₋₂)₃Phen указывает на то, что несколько более

высокое состояние T_1 CCDK₅₋₂ участвует в некоторых конкурирующих процессах. Положение этого уровня может способствовать переносу энергии не только через основной канал $T_1 \rightarrow {}^5D_1$ (2,359 эВ), но и к другому мультиплету иона Eu(III): $T_1 \rightarrow {}^5D_2$ (2,667 эВ) со скоростями переноса энергии W_{ET} составляющими $5,20 \cdot 10^7$ и $5,68 \cdot 10^6$ с⁻¹ в случае Eu(CCDK₅₋₂)₃Phen. Кроме того, несколько меньший зазор $\Delta E(T_1 - {}^5D_1)$ для CCDK₅₋₂ может способствовать большему вкладу обратного переноса со скоростью $W_{BT} = 0,76$ с⁻¹ и даже более высокой скоростью W_{BT} для другого канала $T_1 \rightarrow {}^5D_2$ ($1,81 \cdot 10^3$ с⁻¹). Когда происходит преимущественно перенос энергии возбуждения на мультиплет ${}^5D_2$ в процесс также вовлекаются другие неблагоприятные процессы, такие как межлигандный перенос или релаксация между различными мультиплетными уровнями иона Eu(III).

Аналогичная ситуация наблюдается в случае комплексов с лигандом Phen, энергия T_1 которого (2,700 эВ) способствует резонансу с мультиплетом ${}^5D_2$. Между тем, уровень T_1 β-дикетона CPDK₃₋₇ соответствует предпочтительному каналу переноса энергии $T_1 \rightarrow {}^5D_1$ с меньшим вкладом потерь энергии и значительной скоростью (например, $W_{ET} = 2,23 \cdot 10^7$ с⁻¹ для Eu(CPDK₃₋₇)₃Phen). В случае Eu(CPDK₃₋₇)₃Phen канал $T_1 \rightarrow {}^5D_2$ характеризуется меньшей скоростью W_{ET} ($1,37 \cdot 10^6$ с⁻¹) со значительным вкладом обратного переноса W_{BT} ($1,04 \cdot 10^7$ с⁻¹). Наибольшая среди представленных в таблице 4.4.1 комплексов скорость излучательных ($A_{rad} = 460,85$ с⁻¹) и наименьшая скорость безызлучательных процессов ($A_{nrad} = 1324,86$ с⁻¹) также наблюдаются у Eu(CPDK₃₋₇)₃Phen. При этом эффективности сенсibilизации (η_{sens}) для исследованных соединений существенно не различаются.

При моделировании методом MD с использованием MLIP (таблица 4.4.1) значение Q незначительно увеличилось из-за более высокой скорости прямого переноса энергии возбуждения по нескольким основным каналам: $T_1 \rightarrow {}^5D_0$ ($1,95 \cdot 10^8$ с⁻¹ по сравнению с $6,98 \cdot 10^7$ с⁻¹), $T_1 \rightarrow {}^5D_1$ ($5,84 \cdot 10^7$ с⁻¹ по сравнению с $2,23 \cdot 10^7$ с⁻¹) и $S_1 \rightarrow {}^5D_4$ ($1,03 \cdot 10^5$ с⁻¹ по сравнению с $6,66 \cdot 10^4$ с⁻¹), в то время как менее вероятный перенос в направлении $T_1 \rightarrow {}^5D_4$ приобрел более физически корректную низкую скорость ($3,85 \cdot 10^{-2}$ с⁻¹). Эти изменения могут быть связаны с уменьшением энергии возбужденных состояний T_1 и S_1 и улучшением резонанса между донорными уровнями лигандов и акцепторными уровнями иона Eu(III) согласно [50].

При этом энергия T_1 состояния (2,359 эВ) для геометрии Eu(CPDK₃₋₇)₃Phen, полученной в результате моделирования методом MD с использованием MLIP

omatres-td3, оказалась недооцененной по сравнению с результатами моделирования с использованием других подходов. Результаты MD моделирования при использовании потенциала otoi оказались более физически верными не только при предсказании молекулярной геометрии, но и целью дальнейших расчетов показателей интенсивности люминесценции и квантового выхода для молекул мезогенных комплексов. Таким образом, учет окружения, межмолекулярных и межлигандных взаимодействий оказывает наилучшее влияние на теоретическое описание и оценку процессов фотовозбуждения и люминесценции мезогенных комплексов Eu(III).

Параметр интенсивности Джадда-Офелта Ω_2 чувствителен к короткодействующим эффектам лигандного поля, включая симметрию лигандного поля вокруг ионов Ln(III), особенности химических связей между металлом и лигандами [261, 262]. Рассчитанные значения Ω_2 (таблица 4.4.1) схожи для комплексов Eu(III) и в рамках соединений Tb(III). На параметры Ω_4 и Ω_6 влияют эффекты среднего и дальнего действий. Эти параметры более тесно связаны с «жесткостью» окружения иона Ln(III) и менее чувствительны к непосредственной асимметрии, чем Ω_2 [216]. Наибольшие значения Ω_2 были получены для комплексов Eu(III) и Tb(III) с лигандом CPDK₃₋₇, что указывает на низкую симметрию лигандного поля вокруг Ln(III), более плотную упаковку молекул в случае MD расчетов и более асимметричное расположение лигандного окружения, что может быть эффективными факторами усиления излучения из-за меньшего вклада безызлучательной релаксации и дезактивации. Большие локальные искажения и искажения симметрии полиэдра, которые уже отмечались в обсуждении параметров ПВД, могут быть связаны с большей интенсивностью люминесценции и значениями квантового выхода этих соединений по сравнению с комплексами с другими β -дикетонами (к примеру, CCDK₅₋₂ в таблице 4.4.1).

Была также изучена взаимосвязь между конфигурационным состоянием лигандов и молекул мезогенных комплексов Ln(III), энергиями возбужденных состояний, определяющих эффективность сенсibilизации люминесценции ионов Ln(III), скоростями внутримолекулярного переноса энергии и величинами Q. Различия в геометрических параметрах молекул в основном и возбужденном состояниях [206, 243] показывают, что молекулярная геометрия и конфигурация лигандов могут существенно влиять на положение возбужденных уровней и эффективность люминесценции молекул [263]. Межлигандные взаимодействия могут заметно влиять на люминесцентное

поведение комплексов Ln(III) и, в частности, π - π -взаимодействия между ароматическими заместителями лигандов. Согласно спектрам флуоресценции стекловидной пленки $\text{Gd}(\text{CPDK}_{3-7})_3\text{Phen}$ [256], положение полосы излучения изменяется от 2,485 до 2,500 эВ до и после облучения пленок УФ-лазером. Для объяснения экспериментально обнаруженного эффекта были выполнены квантово-химические расчеты энергий T_1 молекул в зависимости от положения заместителей с фенильными и циклогексильными фрагментами относительно плоскости β -дикетонных. Изменение двугранного угла, определяющего положение объемного заместителя в β -дикетоне, в диапазоне от 0 до 90° привело к увеличению положения триплетного уровня с 2,528 до 2,666 эВ. Подобный эффект увеличения энергии триплетного состояния лигандной оболочки мезогенных комплексов Ln(III) в результате их УФ-облучения также было зафиксировано в экспериментальных исследованиях [256].

По результатам TDDFT расчетов, максимальное увеличение энергии T_1 состояния на 0,167 эВ было обнаружено для $\text{Tb}(\text{CPDK}_{3-7})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ и на 0,138 эВ для отдельной молекулы CPDK_{3-7} . Наименьшие изменения (~0,014 эВ) проявились в расчетах $\text{Tb}(\text{CPDK}_{3-7})_3\text{Phen}$. При этом самые высокие энергии T_1 уровней соответствуют пространственно более доступному положению фенильных заместителей в β -дикетонах для реализации π - π - взаимодействий между ними и образования молекулярных агрегатов, влияние которых на фотофизические свойства мезогенных комплексов подчеркивается в работе [256]. Такие взаимодействия оказывают благоприятное воздействие на эффективность люминесценции, поскольку они ограничивают внутримолекулярные вращения и уменьшают вклад потерь энергии из-за безызлучательной релаксации. Поскольку доминирующий механизм тушения излучения Tb(III) включает обратный перенос энергии с уровня $^5\text{D}_4$ Tb(III) на T_1 состояния лиганда, скорость безызлучательной релаксации уровня $^5\text{D}_4$ сильно зависит от энергетического зазора между $^5\text{D}_4$ и T_1 . После УФ-облучения энергия T_1 увеличивается в пленке $\text{Tb}(\text{CPDK}_{3-7})_3\text{Phen}$, полученной путем напыления, толщиной 20 мкм, что, предположительно, происходит из-за образования агрегатов и согласуется с наблюдаемым увеличением интенсивности люминесценции [256]. Предположительное образование агрегатов ограничивает внутримолекулярные вращения, тем самым препятствуя путям безызлучательной релаксации из T_1 состояния лиганда и, следовательно, увеличивая выход люминесценции.

Введение ароматических заместителей в β -дикетоны, как правило, повышает

эффективность сенсibilизации ионов Ln(III) по сравнению с алифатическими группами. Как отмечалось ранее, специфическая геометрическая ориентация молекул комплексов с лигандами CPDK₃₋₇, полученная после релаксации элементарной ячейки, предполагает возможность проявления эффекта π - π -взаимодействий между фенильными заместителями в β -дикетонах (рисунок 3.2.6). Расчеты параметров интенсивности люминесценции (таблица 4.4.1) также продемонстрировали, что комплексы с лигандами CPDK₃₋₇ характеризуются более высокими значениями Q, чем в случае соединений с CCDK₅₋₂: 25,52 % по сравнению с 20,02 % для комплексов Eu(III), а также 7,16 % по сравнению с 6,69 % для соединений Tb(III).

Это усиление эффективности люминесценции обусловлено уменьшением энергетического зазора между T₁ состоянием лиганда и резонансными уровнями иона Ln(III), что уже отмечалось при обсуждении результатов MD моделирования, и с увеличением вклада π - π -взаимодействий, что способствует более эффективному переносу энергии. Помимо соотношений между энергиями донорного и акцепторного состояний, геометрия координационной сферы комплексов Ln(III) также существенно влияет на интенсивность люминесценции. Высокоасимметричное поле лигандов и их расположение в координационной сфере иона Ln(III), количественно оцениваемое параметром G₃ ПВД, часто ассоциируется с интенсивной люминесценцией в комплексах Ln(III). Это иллюстрируется комплексами Ln(CPDK₃₋₇)₃Phen, которые одновременно демонстрируют самые высокие значения Q и G₃, что является показателем искажения геометрии полиэдров из-за π - π -взаимодействий. Комплексы Ln(CCDK₅₋₂)₃Phen демонстрируют как меньшую эффективность люминесценции, так и более низкие значения G₃, что предполагает более симметричное расположение лигандов в координационной сфере ионов Ln(III).

В литературе встречаются примеры влияния изменения молекулярной геометрии на люминесценцию комплексов Ln(III) и энергии их возбужденных состояний. Например, образование димеров или многослойной структуры комплексов Tb(III) с тетра-1,3-дикетоновыми производными каликс[4]арена оказало воздействие на их люминесцентные свойства и привело к увеличению энергии триплета на 0,079 и 0,181 эВ, что усилило в результате сенсibilизацию уровня ⁵D₄ иона Tb(III) [264].

Полуэмпирические методы (SMLC, PM3) с DFT применялись для расчетов димерных соединений Ln₂L₆ (Ln = Eu, Tb), конфигурация молекул которых определяла

энергию триплетных состояний [265]. При этом выявленные отклонения рассчитанных данных от экспериментальных авторы последней работы объясняли конфигурационными изменениями ароматических заместителей при введении этильной группы.

Таким образом, можно отметить, что эффективность люминесценции мезогенных комплексов Ln(III) определяется различными структурными факторами, в том числе природой иона Ln(III), эффективностью «антенного эффекта» с участием лигандов и энергиями их возбужденных состояний, которые могут регулироваться межмолекулярными взаимодействиями, π - π -взаимодействием и π -сопряжением, тогда как ЖК свойства сильно зависят от формы молекул и специфической геометрии координационной сферы Ln(III).

4.5 Оценка эффективности люминесценции мезогенных биядерных комплексов Ln(III)

Для оценки интенсивности люминесценции биядерных мезогенных комплексов Ln(III), выбора подходящего лигандного окружения и идентификации энергетически выгодных компонентов для разработки функциональных оптоэлектронных материалов необходимы всесторонняя информация о фотофизических характеристиках этих соединений. Особенно важным аспектом подобного исследования является выяснение путей внутримолекулярного переноса энергии от возбужденных состояний, локализованных на лигандах, на ионы Ln(III), а также оценка вероятности межионного переноса энергии. Стратегический выбор лигандного окружения, адаптированного к специфическим фотофизическим свойствам ионов Ln(III), входящих в состав мезогенного биядерного комплекса, имеет решающее значение для достижения эффективного внутримолекулярного переноса энергии. Оптимальный выбор лигандов должен исходить из учета независимой сенсibilизации каждого иона Ln(III) в биядерном комплексе, что может позволить контролировать конечный результат излучения.

Результаты моделирования энергий возбужденных состояний биядерных комплексов Ln(III) со схожим лигандным окружением показали, что слабые межлигандные взаимодействия в таких системах позволяют использовать схему фрагментарного разделения молекулы биядерного комплекса [243]. Такой подход позволяет разделить комплекс на отдельные молекулярные фрагменты, которые точно

воспроизводят электростатическое влияние ионов Ln(III) на электронную и геометрическую структуру лигандов. Таким образом, для достижения вычислительной эффективности энергии низших синглетных (S_1) и триплетных (T_1) возбужденных состояний, локализованных на лигандах, были рассчитаны методом TDDFT для комплексов Gd(III) вида $\text{Gd(H}_2\text{O)}_3\text{Cl}_3\text{L}$ (где L – мостиковый лиганд) и $\text{Gd}(\beta\text{-дикетон})_3(\text{H}_2\text{O})_2$. Экспериментальные значения T_1 также были заимствованы из литературных данных по спектрам фосфоресценции комплексов Gd(III) с четкими полосами фосфоресценции соответствующих лигандов.

Для CPDK₈₋₁ вычисленные энергии возбужденных состояний S_1 и T_1 составили 4,022 и 2,500 эВ, соответственно. Для лиганда Bpm S_1 и T_1 по результатам расчета были определены как 4,060 и 2,899 эВ. Эти результаты хорошо коррелируют с экспериментальными измерениями, согласно которым триплетные уровни соответствуют 2,440 эВ для β -дикетона [248] и 2,988 эВ для Bpm [266]. Расчеты DFT также показали схожие значения энергии (3,255 и 2,275 эВ) для состояний S_1 и T_1 лиганда Trp по сравнению с экспериментальными значениями 3,163 и 2,292 эВ [229]. Рассчитанные энергии возбужденных состояний S_1 и T_1 для других лигандов в комплексах Gd(III) составляют: 3,818 и 2,454 эВ для Bptz; 3,213 и 1,980 эВ для Bibzim; 3,119 и 2,021 эВ для Dror, 3,255 и 2,275 эВ для Trp. Энергетический зазор между S_1 и T_1 возбужденными состояниями лигандов составляют более 0,620 эВ, что указывает на эффективную интеркомбинационную конверсию [95, 96].

В таблице 4.5.1 представлены результаты рассчитанных вертикальных энергий низших триплетных (T_1) и синглетных (S_1) возбужденных состояний некоторых из изученных мезогенных биядерных комплексов Ln(III) , параметры их ПВД ($V_{\text{ПВД}}$, $R_{\text{сд}}$, G_3), теоретические значения параметров интенсивности Джадда-Офельта (Ω_2 , Ω_4 , Ω_6), эффективности сенсibilизации (η_{sens}), квантового выхода (Q), скоростей переноса энергии для направлений с наиболее значимыми вкладами и другие параметров люминесценции. Их анализ показал следующее.

Параметры Джадда-Офельта использовались для анализа локального структурного и химического окружения ионов Ln(III) , а также для сравнения сенсibilизирующего эффекта мостиковых лигандов. Параметр Ω_2 характеризует эффекты «ближнего» действия, включая симметрию лигандного поля вокруг иона Ln(III) [261, 262].

Таблица 4.5.1

Рассчитанные энергии низших возбужденных состояний и параметры люминесценции некоторых мезогенных
биядерных комплексов Ln(III)

№	Комплекс	T ₁ , эВ	S ₁ , эВ	Ω ₂ ; Ω ₄ ; Ω ₆ ·10 ²⁰ , см ²	Канал	W _{ET} , с ⁻¹	W _{BT} , с ⁻¹	A _{rad} , с ⁻¹	A _{nrad} , с ⁻¹	η _{sens} , %	Q, %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	[Eu(CPDK ₈₋₁) ₃] ₂ Bpm	2,650	3,869	11,52; 1,77; 0,91	T ₁ → ⁵ D ₀ T ₁ → ⁵ D ₁ T ₁ → ⁵ D ₄ S ₁ → ⁵ D ₄	1,51·10 ⁷ 6,02·10 ⁶ 7,46·10 ⁻³ 5,54·10 ⁴	4,41·10 ⁻³ 42,9 3,58·10 ¹⁰ 9,50·10 ⁻⁴	419,87	4342,04	98,54	8,69
2	[Tb(CPDK ₈₋₁) ₃] ₂ Bpm	2,646	3,785	5,26; 1,12; 0,20	T ₁ → ⁵ D ₀ T ₁ → ⁵ D ₁ T ₁ → ⁵ D ₄ S ₁ → ⁵ D ₄	1,33·10 ⁷ 5,18·10 ⁶ 4,55·10 ⁻³ 6,79·10 ⁴	5,81·10 ⁻³ 55,2 3,26·10 ¹⁰ 2,52·10 ⁻²	222,90	2807,40	98,48	7,24
3	[Eu(CPDK ₈₋₁) ₃] ₂ Bptz	2,129	2,706	11,18; 2,62; 1,02	T ₁ → ⁵ D ₀ T ₁ → ⁵ D ₁ T ₁ → ⁵ D ₄ S ₁ → ⁵ D ₁ S ₁ → ⁵ D ₄	1,46·10 ⁹ 2,24·10 ⁸ 5,43·10 ⁻³ 1,20·10 ⁶ 6,15·10 ⁵	6,78·10 ⁶ 2,54·10 ¹⁰ 4,13·10 ¹⁷ 2,14·10 ⁻¹⁴ 1,10·10 ⁴	422,64	4339,26	90,20	8,01
4	[Tb(CPDK ₈₋₁) ₃] ₂ Bptz	2,132	2,709	5,18; 1,33; 0,30	T ₁ → ⁵ D ₀ T ₁ → ⁵ D ₁	1,31·10 ⁹ 2,02·10 ⁸	6,08·10 ⁶ 2,28·10 ¹⁰	223,56	2806,74	85,88	6,34

Продолжение табл. 4.5.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
					$T_1 \rightarrow {}^5D_4$ $S_1 \rightarrow {}^5D_1$ $S_1 \rightarrow {}^5D_4$	$4,99 \cdot 10^{-3}$ $1,17 \cdot 10^6$ $5,66 \cdot 10^5$	$3,79 \cdot 10^{17}$ $2,27 \cdot 10^{-14}$ $1,14 \cdot 10^4$				
5	[Eu(CPDK ₈₋₁) ₃] ₂ Bibzim	2,553	3,486	11,63; 1,51; 0,82	$T_1 \rightarrow {}^5D_0$ $T_1 \rightarrow {}^5D_1$ $S_1 \rightarrow {}^5D_0$ $S_1 \rightarrow {}^5D_1$ $S_1 \rightarrow {}^5D_4$	$2,70 \cdot 10^9$ $2,45 \cdot 10^9$ $2,14 \cdot 10^8$ $1,54 \cdot 10^8$ $2,99 \cdot 10^5$	$3,53 \cdot 10^2$ $1,31 \cdot 10^6$ 3,49 $3,18 \cdot 10^4$ $2,36 \cdot 10^4$	419,15	4342,75	-	8,72
6	[Tb(CPDK ₈₋₁) ₃] ₂ Bibzim	2,539	3,414	5,29; 1,03; 0,11	$T_1 \rightarrow {}^5D_0$ $T_1 \rightarrow {}^5D_1$ $S_1 \rightarrow {}^5D_0$ $S_1 \rightarrow {}^5D_1$ $S_1 \rightarrow {}^5D_4$	$2,65 \cdot 10^9$ $2,35 \cdot 10^9$ $2,10 \cdot 10^8$ $1,56 \cdot 10^8$ $2,83 \cdot 10^5$	$6,05 \cdot 10^2$ $2,19 \cdot 10^6$ 5,40 $4,89 \cdot 10^4$ $3,59 \cdot 10^5$	222,29	4539,61	-	4,62
7	[Eu(CPDK ₈₋₁) ₃] ₂ Dpop	1,930	3,166	11,77; 0,89; 0,48	$T_1 \rightarrow {}^5D_0$ $T_1 \rightarrow {}^5D_1$ $T_1 \rightarrow {}^5D_4$ $S_1 \rightarrow {}^5D_1$ $S_1 \rightarrow {}^5D_4$	$1,60 \cdot 10^8$ $2,49 \cdot 10^7$ $5,41 \cdot 10^{-4}$ $7,13 \cdot 10^5$ $1,11 \cdot 10^5$	$6,19 \cdot 10^5$ $2,34 \cdot 10^9$ $3,42 \cdot 10^{16}$ $3,70 \cdot 10^{-13}$ $6,75 \cdot 10^4$	413,69	4348,21	91,52	7,95

Продолжение табл. 4.5.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
8	[Tb(CPDK ₈₋₁) ₃] ₂ Dpop	1,940	3,175	5,29; 0,93; 0,04	T ₁ → ⁵ D ₀ T ₁ → ⁵ D ₁ T ₁ → ⁵ D ₄ S ₁ → ⁵ D ₁ S ₁ → ⁵ D ₄	1,41·10 ⁸ 2,13·10 ⁷ 3,83·10 ⁻⁴ 4,90·10 ⁵ 8,63·10 ⁴	8,74·10 ⁵ 3,22·10 ⁹ 3,89·10 ¹⁶ 9,18·10 ⁻¹⁴ 1,99·10 ⁴	220,70	2809,60	82,14	5,98
9	[Eu(CPDK ₈₋₁) ₃] ₂ Tpp	1,975	3,217	11,55; 1,71; 0,79	T ₁ → ⁵ D ₀ T ₁ → ⁵ D ₁ S ₁ → ⁵ D ₄	1,86·10 ⁸ 2,34·10 ⁷ 1,12·10 ⁵	2,79·10 ⁷ 8,54·10 ¹⁰ 20,1	419,76	4342,15	23,83	2,10
10	[Tb(CPDK ₈₋₁) ₃] ₂ Tpp	1,968	3,213	5,24; 1,09; 0,18	T ₁ → ⁵ D ₀ T ₁ → ⁵ D ₁ S ₁ → ⁵ D ₄	1,46·10 ⁸ 1,83·10 ⁷ 1,08·10 ⁵	2,44·10 ⁷ 7,43·10 ¹⁰ 16,2	221,76	2808,54	15,23	1,11

Почти все изученные комплексы Eu(III) и Tb(III) имели схожие значения параметров Джадда-Офельта (таблица 4.5.1), в то время как самые высокие значения Ω_2 были получены для комплексов с мостиковыми лигандами Bpm, Bibzim и Dror, что указывает на более асимметричное окружение ионов Ln(III) в них. В этих комплексах координационное окружение вокруг Ln(III) более искажено, что ранее также было подтверждено анализом ПВД. Комплексы с лигандом Bptz имели наибольшие значения параметров Ω_4 и Ω_6 , связанных с эффектами «дальнего» действия. Эти параметры менее чувствительны к непосредственной асимметрии, чем Ω_2 , и характеризуют «жесткость» окружения Ln(III).

Таким образом, координация мостикового лиганда Bptz приводит к образованию более «жесткого» лигандного каркаса, из-за его «ступенчато-параллельной» координации с ионами Ln(III). Такая плотно упакованная структура, сильно асимметричное и жесткое окружение лиганда могут быть благоприятными факторами, усиливающими эффективность излучения данных комплексов по сравнению с другими соединениями, вследствие меньшего вклада безызлучательной дезактивации и колебательных потерь энергии.

Энергетический зазор между триплетным состоянием T_1 лиганда и резонансным мультиплетным уровнем иона Ln(III) является параметром, определяющим эффективность люминесценции в большинстве комплексов Ln(III). Для эффективного внутримолекулярного переноса энергии необходимо, чтобы энергия T_1 была не ниже энергии резонансного состояния иона Ln(III).

Для комплексов Eu(III) оптимальная эффективность достигается при разности энергий между T_1 лиганда и уровнем $^5D_0$ иона Eu(III) (2,141 эВ) в интервале 0,310–0,434 эВ. Для комплексов Tb(III) эффективная сенсбилизация требует разности между T_1 и уровнем $^5D_4$ (2,550 эВ) иона Tb(III) в диапазоне 0,310–0,496 эВ. Отклонение от этих интервалов снижает эффективность. В случае большего энергетического зазора уменьшается скорость переноса, а при меньшем активируются конкурирующие каналы обратного переноса энергии на лиганд или межлигандного переноса, что снижает общую эффективность процесса. Среди рассмотренных лигандов это правило выполняется для комплекса Eu(III) с лигандами CPDK₈₋₁ и Bptz, тогда как в случае иона Tb(III) более подходящим выбором является мостиковый лиганд Bpm.

Комплексы [Eu(CPDK₈₋₁)₃]₂Bpm, [Eu(CPDK₈₋₁)₃]₂Bibzim, [Eu(CPDK₈₋₁)₃]₂Bptz и

$[\text{Tb}(\text{CPDK}_{8-1})_3]_2\text{Bpm}$ обладают самыми высокими значениями рассчитанных теоретических квантовых выходов среди исследованных соединений – 8,69, 8,72, 8,01 и 7,24 %, а также самыми высокими скоростями прямого переноса энергии (таблица 4.5.1). Скорости излучательных (A_{rad}) и безызлучательных (A_{nrad}) процессов для представленных биядерных комплексов с одинаковыми ионами $\text{Ln}(\text{III})$ существенно не различаются. Следовательно, скорости прямого (W_{ET}) и обратного (W_{BT}) переноса энергии с участием низших возбужденных синглетных (S_1) и триплетных (T_1) состояний лигандов остаются ключевыми факторами, влияющими на эффективность сенсibilизации (η_{sens}) и квантовый выход (Q). Процессы внутримолекулярного переноса энергии с участием лигандов в этих комплексах также характеризуются самыми высокими скоростями переноса энергии W_{ET} (например, $1,46 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$ для $[\text{Eu}(\text{CPDK}_{8-1})_3]_2\text{Bptz}$) и наименьшим вкладом обратного переноса энергии W_{BT} (например, $4,41 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ для $[\text{Eu}(\text{CPDK}_{8-1})_3]_2\text{Bpm}$) с иона $\text{Ln}(\text{III})$ на лиганды.

Положения триплетных уровней T_1 лигандов Dppr и Trp отклоняются от эмпирических диапазонов, необходимых для эффективного внутримолекулярного переноса энергии и высокой интенсивности люминесценции [50]. Таким образом, комплексы с этими лигандами характеризуются наименьшими значениями квантовых выходов, самыми низкими скоростями переноса энергии и наибольшим вкладом обратных процессов [236, 270].

Тип и количество заместителей в лигандах, степень их π -сопряжения влияют на положение энергетического уровня лиганда, что изменяет и, при соответствующем выборе, улучшает фотофизические свойства соответствующих люминесцентных комплексов $\text{Ln}(\text{III})$. Комплексы $\text{Ln}(\text{III})$, включающие лиганды с ароматическими заместителями, демонстрируют, как правило, более высокую люминесценцию, чем в случае β -дикетонов, содержащие алифатические заместители, благодаря лучшему фотопоглощению и в результате сенсibilизации $\text{Ln}(\text{III})$. Эти лиганды имеют низколежащие триплетные энергетические уровни, которые эффективно передают поглощенную энергию на резонансные уровни $\text{Ln}(\text{III})$ благодаря меньшему энергетическому зазору между этими уровнями.

При изучении лигандов различной природой заместителей было замечено, что разница энергий между T_1 лиганда и излучательным состоянием иона $\text{Ln}(\text{III})$ уменьшается с увеличением π -сопряжения, что приводит к улучшению люминесцентных свойств [267].

Однако комплекс Ln(III) может демонстрировать чрезвычайно низкую интенсивность люминесценции, если энергия триплетного состояния падает ниже уровней иона, как в случае биядерных комплексов с мостиковыми лигандами Dpor и Trp , имеющими самые низкие T_1 состояния (около 1,9 эВ) среди изученных лигандов.

Повышенная интенсивность люминесценции комплексов Ln(III) с алифатическими и ароматическими замещенными β -дикетонами также может быть объяснена сильно асимметричным расположением лигандов в координационной сфере центрального иона и его искаженным полиэдром. Комплексы Eu(III) и Tb(III) с мостиковым лигандом Bpm и «линейной» ориентацией координационных центров ионов Ln(III) показали самые высокие квантовые выходы и значения G_3 , соответствующие наибольшей асимметрии лигандов в полиэдре иона Ln(III) .

Биядерные комплексы с «ступенчато-параллельной» ориентацией ионов Ln(III) относительно лигандов Dpor и Bptz характеризуются более низкими значениями эффективности люминесценции и G_3 , что, вероятно, является следствием уменьшения искажения координационного полиэдра.

Основные каналы внутримолекулярного и межионного переноса энергии возбуждения для некоторых из рассмотренных биядерных мезогенных комплексов Ln(III) показаны на рисунке 4.5.1. Энергии мультиплетных состояний ионов Ln(III) были взяты из экспериментальных данных [253]. Из-за экранирования 4f-орбиталей внешними электронными оболочками эти состояния практически нечувствительны к лигандному окружению и демонстрируют минимальное взаимодействие с лигандами.

Большинство β -дикетонов, содержащих ароматические заместители, эффективно сенсibiliзируют Eu(III) , но не сенсibiliзируют Tb(III) . Это объясняется тем, что их T_1 уровень, как правило, находится ниже по энергии мультиплетного состояния $^5D_4$ иона Tb(III) (2,550 эВ). Согласно теоретическим значениям квантового выхода (Q) и скоростей переноса энергии (W_{ET} и W_{BT}) в таблице 4.5.1, для комплексов Tb(III) перенос энергии может включать не только T_1 состояние лиганда, но и значительный вклад от переноса с S_1 уровня лиганда на уровень мультиплета $^5D_4$ иона Tb(III) . В этом случае перенос энергии будет происходить преимущественно по мультипольному механизму, особенно если электронно-донорное состояние лиганда расположено на достаточно большом расстоянии от иона Ln(III) , что практически исключает перенос энергии по обменному механизму.

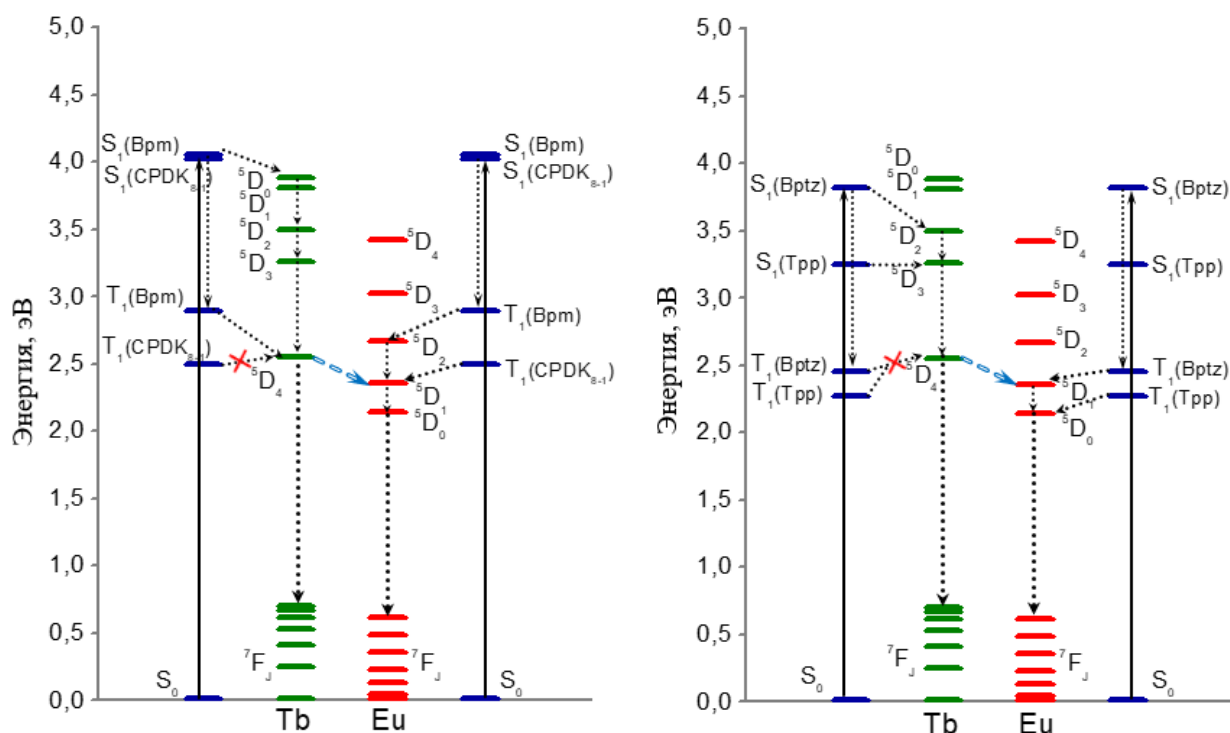


Рисунок 4.5.1 – Диаграммы энергетических уровней в мезогенных биядерных комплексах Ln(III)

В [260] было экспериментально обнаружено интенсивное излучение при комнатной температуре для комплекса Tb(III) с низколежащим T_1 состоянием (2,495 эВ) лиганда, который не мог сенсibilизировать мультиплет $^5D_4$ иона Tb(III). В результате сенсibilизация иона Tb(III) была объяснена участием синглетного состояния лиганда.

Данные, представленные в таблице 4.5.1 и на рисунке 4.5.1, указывают на то, что основные пути переноса энергии с лиганда на Eu(III) включают мультиплеты верхнего возбужденного состояния иона, за которыми следует безызлучательная внутренняя релаксация до излучающего уровня $^5D_0$. На рисунках 4.5.1 и П12 (в Приложении) также показаны наиболее энергетически выгодные пары ионов Ln(III) на основе относительного положения возбужденных состояний лигандов.

Рассчитанный уровень энергии триплета лиганда CPDK₈₋₁ (2,500 эВ) на 0,359, 0,286 и 0,232 эВ выше, чем возбужденные состояния Eu(III) (2,141 эВ), Sm(III) (2,214 эВ) и Er(III) (2,268 эВ), но ниже, чем возбужденные состояния Tb(III) (2,549 эВ) и Dy(III) (2,611 эВ) (рисунок 4.5.1). Следовательно, можно ожидать, что перенос энергии от β-дикетона на Tb(III) и Dy(III) будет менее выгодным, чем в случае других ионов Ln(III). Также стоит отметить, что экспериментально определенное триплетное состояние

CPDK₈₋₁ в его комплексе с Gd(III) (2,440 эВ) больше подходит для сенсibilизации ионов Eu(III), чем Er(III) и Sm(III), что может сопровождаться тушением излучения и потерями энергии из-за переходов между мультиплетами Ln(III).

В биядерном комплексе, содержащем ионы Eu(III) и Tb(III), триплетное состояние β-дикетона CPDK₈₋₁ (2,500 эВ) может участвовать в переносе энергии только на мультиплет ⁵D₁ иона Eu(III) (2,359 эВ), тогда как резонансный уровень ⁵D₄ иона Tb(III) (2,549 эВ) лежит выше. Такое энергетическое положение триплетного уровня лиганда относительно уровней Eu(III) является благоприятным, согласно экспериментальным и теоретическим данным [55, 214, 231, 268, 269].

Интенсивная люминесценция Eu(III) обычно требует сенсibilизации посредством уровня ⁵D₁, расположенного выше излучающего состояния ⁵D₀, что соответствует направлению переноса с участием триплетного уровня β-дикетона. В аналогичном комплексе с Eu(III) и Sm(III) прямой перенос на излучающее состояние иона также не реализуется.

Исследованные мостиковые лиганды выполняют двойную функцию: они координируют центры Ln(III) через атомы азота и, в отличие от других оснований Льюиса, выступают в роли низкоэнергетических хромофоров с умеренным поглощением, пригодных для возбуждения длинноволновым излучением. Эти лиганды координируются непосредственно с Ln(III), оптимизируя сенсibilизацию, но увеличивая межионное расстояние по сравнению с другими лигандами.

Полученные по результатам оптимизации геометрий молекул комплексов расстояния между ионами La(III) составили в случае биядерного мезогенного комплекса с для Bpm 7,04 Å, для комплексов с Bptz, Dpor и Trp – 8,13, 8,21 и 8,1 Å, соответственно. Наименьшее расстояние (6,92 Å) было получено для комплекса с Bibzim, что обусловлено малыми размерами этого мостикового лиганда и будет способствовать более быстрому переносу энергии возбуждения между ионами Ln(III).

Мостиковые лиганды не только координируют два иона Ln(III) для образования биядерных структур, но и действуют как низкоэнергетические хромофоры, которые могут непосредственно сенсibilизировать люминесценцию Ln(III). Более короткие мостиковые лиганды способствуют более быстрому межионному переносу энергии, в то время как более длинные увеличивают ширину молекулы и уменьшают параметр анизотрии.

При возбуждении центр Tb(III) сам может действовать как антенна, передавая энергию на Eu(III) по каналу $^5D_4(\text{Tb}) \rightarrow ^5D_1(\text{Eu})$. Аналогичный дополнительный эффект сенсibilизации иона Eu(III) может быть реализован в биядерном комплексе Eu(III) и Sm(III) посредством переноса с уровня $^4G_{5/2}(\text{Sm})$ на $^5D_0(\text{Eu})$ (рисунок П12, Приложение). Таким образом, высокая эффективность излучения биядерных комплексов Ln(III) может быть объяснена резонансом между мультиплетными уровнями ионов Ln(III) и дополнительной передачей энергии между ними.

Согласно данным таблицы 4.5.1, эффективность люминесценции определяется не только выбором мостикового лиганда, но и, что особенно важно, пространственным расположением ионов Ln(III) внутри биядерного комплекса. Меньшего размера лиганды Bptz и Bibzim способствуют наименьшим расстояниям между ионами Ln(III), тем самым ускоряя перенос энергии $\text{Ln(III)} \rightarrow \text{Ln(III)}$.

Биядерные комплексы демонстрируют различные механизмы и каналы внутримолекулярного переноса энергии. Например, T_1 уровень мостикового лиганда Trp (2,275 эВ) находится на 0,13, 0,06 и 0,01 эВ выше, чем возбужденные состояния Eu(III) (2,141 эВ), Sm(III) (2,214 эВ) и Er(III) (2,268 эВ), но ниже, чем возбужденные состояния Tb(III) (2,549 эВ) и Dy(III) (2,611 эВ). В результате не следует ожидать эффективной передачи энергии от Trp на ионы Sm(III), Tb(III) и Dy(III). Мостиковый лиганд Bptz лучше подходит для сенсibilизации ионов Eu(III) и Nd(III), чем Sm(III), Tb(III), Dy(III) или других ионов Ln(III) [270].

Таким образом, в ходе квантово-химического моделирования мезогенных биядерных комплексов Ln(III) были подобраны перспективные для экспериментального получения соединения с определенным лигандным окружением, определяющим проявление ими ЖК и эффективных люминесцентных свойств. По параметрам анизотропии геометрии молекул было установлено, что данные соединения могут проявить ЖК свойства, как и схожие с ними по лигандному окружению моноядерные комплексы.

Были отмечены эффекты взаимного усиления эффективности излучения в разноядерных комплексах Ln(III), проведена качественная оценка их свойств. С целью количественной оценки эффективности люминесценции мезогенных биядерных комплексов Ln(III) были проведены квантово-химические расчеты энергий низших S_1 и T_1 возбужденных состояний, параметров интенсивности в рамках теории Джадда-

Офельта, скоростей внутримолекулярного прямого и обратного переноса энергии возбуждения и значений теоретического квантового выхода.

4.6 Влияние лигандного окружения и природы ионов Ln(III) мезогенных комплексов Ln(III) на эффективность их люминесценции

В работе было прослежено влияние природы ионов Ln(III), особенностей строения и состава лигандной оболочки, природы заместителей в лигандах, параметров полиэдров мезогенных моно- и биядерных комплексов Ln(III) с замещенными β -дикетонами и основаниями Льюиса на их фотофизические характеристики и эффективность люминесценции.

Наилучшими люминесцентными характеристиками, как правило, обладают мезогенные комплексы Eu(III) с Phen по сравнению с комплексами с Вру и Вру_{n-m}. В случае комплексов с Phen перенос энергии возбуждения осуществляется со всех четырех лигандов на резонансный уровень $^5D_1$ иона Eu(III), в случае комплексов с Вру, перенос энергии включает дополнительные стадии (либо переноса между различными мультиплетами ^5D_J состояний иона, либо межлигандные переносы энергии), что снижает эффективность переноса.

Параметры ПВД были соотнесены с эффективностью люминесценции мезогенных комплексов Ln(III). К примеру, комплекс Eu(CPDK₃₋₇)₃Phen среди прочих имеет самое высокое значение параметра ПВД G_3 (таблица П5, Приложение), соответствующее наибольшей асимметрии в расположении лигандов, по сравнению с другими комплексами. Это структурное отличие согласуется с его самой высокой эффективностью люминесценции и значением квантового выхода (таблица 4.4.1).

Варьирование заместителей в β -дикетонах, отличающихся химической стабильностью и высокими молярными коэффициентами поглощения, позволяет подобрать лиганды с положением триплетного возбужденного состояния, находящегося в наилучшем резонансном положении относительно уровней ионов Ln(III). При введении непредельных и гетероциклических заместителей в структуру β -дикетонов происходит существенное снижение энергии T_1 уровня как при переходе CCDK_{n-m} (2,946 эВ) $\rightarrow$ CPDK_{n-m} (2,440 эВ) $\rightarrow$ PPDK_{n-m} (2,395 эВ) $\rightarrow$ CPDK_{3-Ph} (2,380 эВ) $\rightarrow$ DK_{n-m} (2,370 эВ) $\rightarrow$ CPDK_{5-Th} (2,268 эВ) [214, 241, 267, 271], в том числе в основаниях Льюиса [272-274].

Повышение сопряжённости в лигандном окружении и введение дополнительных ароматических заместителей, действующих как эффективные фотоантенны, усиливает поглощательную способность лигандов и улучшает излучательные характеристики комплексов. Усиление фотопоглощения лигандов способствует росту эффективности люминесценции. Однако чрезмерное введение ароматических заместителей может привести к значительному понижению триплетного уровня, что увеличивает вклад обратного переноса энергии при слишком малом зазоре между T_1 состоянием лиганда и резонансными уровнями иона Ln(III) , как, например, в комплексе $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{Vru}_{12-12}$. Триплетный уровень β -дикетонов CPDK_{n-m} занимает наиболее благоприятное энергетическое положение относительно мультиплетов ^5D_J Eu(III) , так как находится в резонансе с уровнем $^5D_1$. Кроме того его T_1 энергия является одной из самых высоких среди исследованных лигандов, находящихся в резонансе с $^5D_1$, что минимизирует влияние обратного переноса энергии с иона на лиганд (таблица 4.2.1).

Примеры расчета величин скоростей внутримолекулярного переноса энергии и теоретического квантового выхода для модельных комплексов Eu(III) с различными лигандами приведены в таблице П23 Приложения, а несколько примеров в статье [275].

Наилучшими излучательными характеристиками обладают комплексы Ln(III) с основаниями Льюиса (Phen, IP, TDZP, PI, PIP, DIP, BATH), включающими «жесткую» структурную часть, с помощью которой эти лиганды осуществляют координацию с ионом Ln(III) . Комплексы с Vру и Vру_{n-m} , BroA, BroB, PhoB, PhoA обладают меньшими значениями квантового выхода по сравнению с комплексами с Phen и структурно-схожими лигандами [241]. Наличие более жесткой геометрии у Phen способствует снижению вклада безызлучательной дезактивации в процесс переноса энергии и, как следствие, повышению эффективности люминесценции комплекса. Более сложные и объемные заместители в основании Льюиса имеют более низкие энергии возбуждения и положения T_1 : Vру_{17-17} (2,803 эВ) $\rightarrow$ BroA (2,746 эВ) $\rightarrow$ BroB (2,718 эВ) $\rightarrow$ Phen (2,617 эВ) $\rightarrow$ BATH (2,610 эВ) $\rightarrow$ PhoA (2,547 эВ) $\rightarrow$ PhoB (2,504 эВ) $\rightarrow$ TDZP (2,211 эВ); Phen (2,617 эВ) $\rightarrow$ IP (2,535 эВ) $\rightarrow$ PI (2,387 эВ) $\rightarrow$ DIP (2,312 эВ) $\rightarrow$ PIP (2,257 эВ) [241, 272, 275]. Фторирование алкильных заместителей как в β -дикетонах, так и в Vру_{n-m} , существенным образом влияло на повышение эффективности излучения комплексов, снижая тушение люминесценции (таблица П23, Приложение). Наибольшая эффективность излучения и значения Q были отмечены в случае перфторалкильных

заместителей в β -дикетонах и при использовании фенильного и нафтильного заместителей в основании Льюиса за счет уменьшения вклада обратного переноса энергии и увеличения эффективности прямого переноса с T_1 уровней лигандов на резонансные уровни мультиплета иона Eu(III) .

Квантово-химическое изучение влияния строения и природы заместителей в основании Льюиса, в том числе производных 1Н-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина (IP, PI, PIP и DIPIP на рисунке 2.1.1), на параметры интенсивности люминесценции комплексов Eu(III) с 4,4,4-трифтор-1-(2-тиенил)-1,3-бутандионом показало, что комплексы Eu(III) с Phen и PIP демонстрируют более значительную интенсивность излучения и величины квантового выхода ($\sim 42,3$ и $40,7\%$) среди соединений с другими основаниями Льюиса [273]. Теоретически рассчитанные величины квантового выхода для комплексов Eu(III) с другими основаниями Льюиса составили: в случае IP – $35,15\%$, PI – $38,07\%$, DIPIP – $40,30\%$. В случае $\text{Eu(TTA)}_3(\text{H}_2\text{O})_2$ рассчитанное значение Q было определено как $22,8\%$ при экспериментально зафиксированных величинах $23-29\%$ [273]. Комплекс с Phen также отличался большей скоростью прямого переноса энергии ($W_{\text{ET}} = 1,19 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$).

Меньшая величина $W_{\text{ET}} = 7,57 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$ была зафиксирована у комплекса с PIP, который отличался и меньшим вкладом обратного переноса при $W_{\text{BT}} = 7,17 \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$ по сравнению с $1,1 \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$ у комплекса с Phen. Фенильные заместители C_6H_5^- в лигандах PIP и PI действуют как эффективные хромофорные центры, увеличивающие способность лиганда к поглощению света, по сравнению с IP. По результатам расчетов энергий T_1 состояний, введение ароматических заместителей в структуру лиганда IP приводит к понижению энергии триплета. Энергетические положения T_1 состояний лигандов составили $2,535$ эВ для IP; $2,387$ эВ для PI; $2,257$ эВ в случае PIP и $2,312$ эВ для DIPIP. Преимущественный перенос энергии с участием Phen, IP и PI происходит по каналу $T_1 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ (Eu(III)). При этом комплексам Eu(III) с Phen, обладающим наибольшими значениями Q , соответствует значительный энергетический разрыв между уровнем T_1 лиганда и резонансным уровнем ${}^5\text{D}_1$ иона Eu(III) , что способствует эффективному процессу внутримолекулярного переноса энергии с минимальной вероятностью потерь. В комплексах Eu(III) с Phen, IP и PI перенос энергии преимущественно реализуется по каналу $T_1 \rightarrow {}^5\text{D}_1$.

Было отмечено, что π - π -взаимодействия, возникающие между ароматическими

(фенильными) заместителями в β -дикетонах соседних молекул мезогенных комплексов Ln(III), стабилизируют структуру комплексов и могут приводить к образованию агрегатов, существенно влияющих на интенсивность люминесценции комплексов. Результаты MD моделирования надмолекулярной организации комплексов, расчетов энергий возбужденных состояний, параметров интенсивности люминесценции и значений квантового выхода продемонстрировали, что эффект π - π -взаимодействий между заместителями регулирует энергию триплетных состояний лигандов, что приводит к повышению скорости прямого переноса энергии возбуждения с лиганда на ион Ln(III), к снижению скорости обратного переноса и к повышению величины квантового выхода. Взаимодействия между заместителями в лигандах влияют на молекулярную упаковку и оказывают благоприятное воздействие на эффективность люминесценции, т. к. ограничивают внутримолекулярные вращения и снижают вклад потерь энергии на рассеивание и безызлучательную релаксацию.

Для ранее спрогнозированных структур мезогенных комплексов Ln(CCDK_{n-m})₃Vpy₁₇₋₁₇, Ln(CCDK_{n-m})₃Phen, Ln(PPDK_{n-m})₃Vpy₁₇₋₁₇ и Ln(PPDK_{n-m})₃Phen (рисунок 2.1.1), которые могут в случае экспериментального получения проявить ЖК свойства, была произведена оценка эффективности люминесцентных свойств. Для β -дикетонов CCDK_{n-m} с энергией T_1 уровня порядка 2,850 эВ может реализовываться резонансный перенос энергии на $^5D_2$ (2,667 эВ) уровень Eu(III), что, как и в случае Vpy₁₇₋₁₇, повышает риск потерь энергии и понижения люминесцентных характеристик комплексов. Поэтому теоретически рассчитанные величины Q для комплексов Eu(CCDK₅₋₂)₃Phen и Eu(CCDK₅₋₂)₃Vpy₁₇₋₁₇ составили 15,55 % и 11,68 %, соответственно. Для Eu(CCDK₅₋₂)₃Phen была также отмечена меньшая скорость обратного и большая скорость прямого переноса энергии возбуждения.

В случае комплексов Tb(III) желательно применять лиганды с положением T_1 , который на 0,310–0,496 эВ превышает по энергии $^5D_4$ (2,550 эВ) уровень Tb(III). Данное условие реализуется при использовании CCDK₅₋₂ и Vpy₁₇₋₁₇. В комплексе Tb(III) с Phen близкое расположение T_1 лиганда к $^5D_4$ уровню Tb(III) может увеличить вклад переноса энергии обратно с иона на лиганд. Поэтому в результате расчета Q для Tb(CCDK₅₋₂)₃Phen и Tb(CCDK₅₋₂)₃Vpy₁₇₋₁₇ составили 7,26 и 5,24 %. Важную роль во внутримолекулярном переносе энергии в комплексах Tb(III) играет возбужденное S_1 состояние лиганда CCDK₅₋₂, которое также может участвовать в переносе энергии на $^5D_1$ уровень Tb(III),

компенсируя менее эффективную накачку энергии с участием триплета.

Для иона Sm(III) лиганды CCDK_{n-m} и Bpy₁₇₋₁₇ отличается слишком высокое положение T₁ к ближайшему уровню иона (2,481 эВ) и возможные потери на рассеивание и межлигандный перенос. Поэтому в паре с Sm(III) более предпочтительны Phen и β-дикетоны с меньшей энергией T₁, как, например, у PPDK_{n-m} (T₁ = 2,795 эВ). Лиганды Phen и PPDK_{n-m} также способны вступить в резонанс с низшими уровнями Dy(III) (2,611 эВ) и Er(III) (2,529 эВ), ближе всего расположенными к излучающим уровням ионов.

В случае биядерных комплексов Ln(III) мостиковые лиганды являются не просто структурным связующим звеном, но могут служить активными оптическими компонентами люминесцентных систем на основе Ln(III). Это позволяет применять более сложную стратегию молекулярного дизайна мезогенных комплексов Ln(III), при которой лиганды подбираются как по строению и обеспечиваемой ими анизотропии геометрии (ЖК поведение), так и по оптическому поведению, эффективности поглощения света и передачи энергии на ионы Ln(III)). Согласно полученным результатам, наиболее эффективные люминесцентные свойства вероятно экспериментально будут наблюдаться в комплексах Ln(III), содержащих мостиковые лиганды Bpm, Bibzim и Bptz. В случае биядерных комплексов с ионами Tb(III) был выявлен более сложный путь перераспределения энергии возбуждения: перенос энергии из S₁ состояния лиганда на ⁵D₄ мультиплет Tb(III) с последующим межионным переносом через канал ⁵D₄(Tb) → ⁵D₁(Eu).

Было установлено, что расположение T₁ энергетических уровней в мезогенных биядерных комплексах [Eu(CPDK₅₋₁)₃]₂Prz и [Eu(CPDK₅₋₁)₃]₂Vpp с мостиковыми лигандами Prz и Vpp между уровнями мультиплетов ⁵D₂ и ⁵D₃ иона Eu(III) может привести к потерям энергии из-за дополнительных стадий межлигандного переноса энергии или в результате безызлучательных переходов между различными мультиплетами ⁵D_J состояний Eu(III). Вследствие чего, данным комплексам соответствуют значения теоретических квантовых выходов не более 9%.

В комплексе [Eu(CPDK₅₋₁)₃]₂Trp триплетный уровень Trp находится слишком близко к мультиплету ⁵D₁ Eu(III), что может способствовать частичному переносу на излучательный уровень ⁵D₀. Для комплексов с мостиковыми лигандами Bptz и Dror также вероятен перенос с T₁ уровней лигандов на ⁵D₀ уровень иона Eu(III). Наличие этого канала переноса энергии и значительный энергетический зазор между T₁ и ⁵D₀ увеличивают вероятность потерь энергии через обратный перенос, рассеяние или

фосфоресценцию лигандов, что снижает эффективность люминесценции. Поэтому $[\text{Eu}(\text{CPDK}_{5-1})_3]_2\text{Bptz}$ и $[\text{Eu}(\text{CPDK}_{5-1})_3]_2\text{Dpor}$ имеют наименьшие, по результатам вычислений, значения квантовых выходов (5,13 и 4,98 %) среди изученных соединений.

У комплекса $[\text{Eu}(\text{CPDK}_{5-1})_3]_2\text{Bibzim}$ крайне низкое положение T_1 (1,983 эВ) исключает перенос на $^5D_0$ (2,141 эВ), что приводит к наибольшей скорости обратного переноса и минимальному квантовому выходу. Для синтеза биядерного комплекса с Bibzim, характеризующегося средней анизотрией, необходим тщательный подбор β -дикетона, который будет единственным лигандом, участвующим в сенсбилизации люминесценции Eu(III) .

Комплексам $[\text{Eu}(\text{DK}_{12-16})_3]_2\text{Bpm}$ и $[\text{Eu}(\text{CPDK}_{5-1})_3]_2\text{Trphz}$ соответствуют высокие значения теоретического квантового выхода (10,7 и 9,0 %). Их T_1 уровни лежат между $^5D_1$ и $^5D_2$ уровнями Eu(III) , что обеспечивает меньшие потери, снижение вклада обратного переноса и высокую эффективность люминесценции.

Наибольшие значения параметров интенсивности в рамках теории Джадда-Офельта были отмечены у комплекса $[\text{Eu}(\text{DK}_{12-16})_3]_2\text{Bpm}$, отличающегося также наибольшей величиной теоретического квантового выхода, ранее оцененного с точки зрения анализа внутримолекулярных каналов переноса энергии возбуждения. Комплексу $[\text{Eu}(\text{CPDK}_{5-1})_3]_2\text{Bptz}$ соответствуют как малые величины параметров интенсивности, так один из наименьших квантовых выходов люминесценции, что можно объяснить с точки зрения потерь энергии на рассеивание и обратный процесс переноса.

Таким образом, перенос энергии в биядерных комплексах Ln(III) происходит также по «антенному» механизму, аналогично действующему в моноядерных комплексах. Однако экспериментально наблюдаемое в некоторых случаях увеличение эффективности излучения у биядерных комплексов до 70% по сравнению с моноядерными с такими же ионами Ln(III) и лигандами должно быть обусловлено какими-то другими механизмами [277]. При этом наиболее интересны случаи биядерных комплексов с различными ионами, например, Eu(III) и Tb(III) . Аналогично моноядерным комплексам, ионы Tb(III) и Eu(III) получают энергию от лигандов. Увеличение эффективности излучения в биядерных комплексах с различными ионами редкоземельных элементов, по сравнению с моноядерными комплексами с такими же ионами Ln(III) и лигандами, обусловлено дополнительным переносом энергии от одного иона к другому, что приводит к усилению излучения Ln(III) с более низкой энергией излучения, что подтверждается

экспериментальными данными [277-279]. Полосы излучения, соответствующие иону-донору, имеют меньшую интенсивность, чем полосы у иона-акцептора. Кроме того, было отмечено значительное уменьшение времени жизни иона Tb(III), в то время как время жизни Eu(III) незначительно увеличивалось [280, 281].

Например, для биядерного комплекса с ионами Eu(III) и Tb(III), β -дикетонами CPDK_{n-m} и мостиковым лигандом Bpm можно предположить дополнительный эффект фотовозбуждения $^5D_1$ акцепторного иона Eu(III) путем переноса энергии с резонансного $^5D_4$ уровня донорного иона Tb(III). При этом Ln(III) – Ln(III) расстояние, соответствующее строению этих комплексов, способствует межионному переносу энергии возбуждения. В случае комплексов с Bpm расстояние Ln(III) – Ln(III) составляет порядка 6,83 Å, тогда как для комплекса с Bibzim расстояние Ln(III) – Ln(III) является наименьшим среди рассмотренных биядерных комплексов (6,74 Å). Поскольку Bibzim является коротким мостиковым лигандом, он способствует более быстрой передаче энергии между Ln(III). Подобный эффект дополнительного возбуждения иона Eu(III) можно предположить в биядерном комплексе с Sm(III).

Таким образом, в работе были установлены основные каналы внутримолекулярного переноса энергии возбуждения в моно- и биядерных мезогенных комплексах Ln(III), произведена оценка эффективности данных процессов, рассчитаны скорости прямого и обратного переноса энергии возбуждения с энергетических уровней лигандов на резонансные уровни мультиплетов Ln(III). Рассчитанные энергии низших возбужденных состояний, локализованные на лигандах, хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

На основе рассчитанных энергий возбужденных состояний и анализа основных каналов внутримолекулярного переноса энергии были подобраны оптимальные лиганды для сенсibilизации люминесценции ионов Ln(III) в мезогенных комплексах и достижения интенсивной люминесценции. С помощью рассчитанных величин возбужденных уровней и скоростей внутримолекулярного переноса энергии была произведена оценка теоретических параметров интенсивности люминесценции и квантовых выходов с хорошей точностью прогнозирования по результатам сравнения с экспериментальными данными. Была отмечена взаимосвязь между параметрами Джадда-Офельта и мезогенными соединениями, демонстрирующими промежуточное состояние между наличием и отсутствием ЖК свойств.

Выяснено, что комплексы Eu(III) с положением T_1 уровней между мультиплетами $^5D_1$ и $^5D_2$ Eu(III), потенциально способны к наибольшей интенсивности излучения и меньшим потерям энергии, что объясняется эффективным переносом энергии с T_1 уровня лиганда на $^5D_1$ мультиплет Eu(III), который расположен выше излучающего $^5D_0$ уровня. Из-за малой скорости процесса излучения иона Eu(III) в случае резонансного переноса энергии с лиганда на Eu(III) возможен большой вклад конкурирующего процесса обратного переноса с иона на лиганд. Но при переносе энергии возбуждения на более высокий по энергии уровень относительно излучающего, обратный перенос конкурирует с процессом безызлучательной релаксации возбужденного иона из-за малых энергетических зазоров между ^5D_J мультиплетами иона Eu(III). После такой релаксации нарушается резонанс между T_1 уровнем лиганда и Eu(III), следовательно, обратный перенос энергии становится невозможным. Среди мезогенных комплексов Eu(III) этим требованиям соответствуют Eu(CPDK₃₋₅)₃Phen и Eu(CPDK_{3-Ph})₃Phen. Эти комплексы также имеют самые низкие скорости безызлучательных процессов (1323,3 и 1733,9 с⁻¹, соответственно) и самые высокие рассчитанные значения квантового выхода (26,4 и 22,4 %, соответственно), что благоприятно для их дальнейшего внедрения в оптические композиционные материалы.

Таким образом, изменение лигандного окружения ионов Ln(III) позволяет эффективно регулировать их локальное окружение и процессы внутримолекулярного переноса энергии возбуждения, а также целенаправленно контролировать люминесцентные характеристики комплексов и возможность проявления ими ЖК свойств. Результаты моделирования с применением методов DFT, AIMD и MD с MLIP позволили описать ближний (вклад в люминесцентные свойства) и дальний (где проявляется ЖК поведение) порядки надмолекулярной организации мезогенных комплексов Ln(III).

Для мезогенных биядерных комплексов Ln(III) произведена оценка эффективности их излучения, подобрано лигандное окружение, способствующее сенсibilизации люминесценции определенных ионов Ln(III), которое также может позволить получить ЖК биядерные комплексы Ln(III) с заметной интенсивностью люминесценции. Установлено, что ЖК свойства с большей вероятностью можно будет экспериментально наблюдать в соединениях с мостиковыми лигандами Bibzim и Bptz. Эффективную интеркомбинационную конверсию следует ожидать в комплексах с лигандами Dror и

Tpphz. Для наблюдения интенсивной люминесценции могут быть синтезированы биядерные комплексы Eu(III) и Tb(III) с мостиковым лигандом Bpp. Стоит отметить, что мостиковые лиганды Tpphz и Bptz лучше подходят для сенсibilизации ионов Eu(III) и Nd(III), чем для ионов Sm(III), Tb(III), Dy(III) или других ионов Ln(III). В результате анализа результатов было отмечено, что ЖК свойства мезогенных биядерных комплексов Ln(III) в основном зависят от лигандного окружения, в то время как эффективность люминесценции может также определяться структурными особенностями их координационных полиэдров [236].

Выявлены корреляции между положением возбужденных уровней и квантовым выходом люминесценции. На основе рассчитанных положений возбужденных уровней в комплексах Ln(III) и значений теоретического квантового выхода предложена оценка основных факторов, влияющих на эффективность люминесценции комплексов и перспективность их использования в оптоэлектронике. В числе этих факторов: энергии триплетных уровней лигандов, тип заместителей, их число и положение в лигандах, наличие и число сопряженных связей в заместителях.

Показано, что лимитирующей стадией при фотовозбуждении Ln(III) может быть, как перенос энергии возбуждения с триплетного уровня лиганда на ион, так и синглет-триплетная конверсия в возбужденном состоянии лиганда. Было отмечено, что лигандное окружение является не единственным фактором, влияющий на структурные, ЖК и люминесцентные свойства мезогенных комплексов Ln(III). Такие факторы, как природа иона Ln(III), взаимодействия между ионами и лигандами, тип и параметры координационных полиэдров могут оказывать существенное влияние на физико-химические свойства этих соединений [282].

Изучена взаимосвязь между влиянием π - π -взаимодействий между заместителями в лигандах и их результирующими конфигурациями на эффективность и скорости внутримолекулярного переноса энергии, параметры интенсивности люминесценции и теоретический квантовый выход, что позволит в дальнейшем осуществлять целенаправленный подбор компонентов для устройств оптоэлектроники и фотоники.

Полученные результаты открывают путь для разработки инновационных материалов путем стратегического выбора систем, в которых может наблюдаться искажение координационных полиэдров Ln(III). Используемые в работе методы моделирования и теоретические модели позволяют до проведения синтеза соединений

оценивать особенности их надмолекулярной организации, ЖК свойства и интенсивность люминесценции для целенаправленного синтеза новых мезогенных комплексов Ln(III) с требуемыми свойствами. Примененные подходы представляют прогностическую основу для рационального подбора мезогенных комплексов Ln(III) с целью их дальнейшего внедрения в функциональные материалы для оптоэлектроники.

ГЛАВА 5. ИЗУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕЗОГЕННЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ $L_n(III)$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Комбинирование мезогенных комплексов $L_n(III)$ с полупроводниковыми КТ с d-элементами, сопряженными полимерами, в том числе проявляющими ЖК свойства, открывает возможности создания надмолекулярно-организованных оптически- и магнитоанизотропных материалов. С целью рационального подбора компонентов для разработки подобных материалов в данной главе приведены и проанализированы данные по квантово-химическому моделированию молекулярного строения и отдельных физико-химических свойств некоторых КТ и полимеров, в том числе обладающих ЖК свойствами, а также результаты квантово-химического исследования и оценки взаимодействий между ними.

5.1 Моделирование молекулярного строения и оптических свойств ряда полимеров

Одними из основных параметров, используемых при подборе полимеров для практического применения в оптоэлектронике, являются положения их высшей занятой (ВЗМО) и низшей вакантной (НВМО) молекулярных орбиталей. Для подбора квантово-химического метода расчеты молекулярной геометрий и положений молекулярных орбиталей в начале проводились для одного мономерного звена изученных полимеров (рисунок П13, Приложение) с использованием следующих методов: DFT с функционалами PBE, PBE1PBE, B3LYP, DSD-PBEP86(fc)-D2 и HSEH1PBE, HF, MP2 и MP4 с базисными наборами 6-31G(d,p) и 3-21G. В результате были получены следующие величины разницы (ВЗМО–НВМО) для PVK: 4,41 эВ (HF/6-31G(d,p)), 5,10 эВ (MP2/3-21G), 4,90 эВ (MP2/6-31G(d,p)), 5,10 эВ (MP4/3-21G), 3,30 эВ (PBE/6-31G(d,p)), 3,50 эВ (HSEH1PBE/6-31G(d,p)) при экспериментальной величине равной 3,60 эВ. Таким образом, наилучшее совпадение с экспериментом показал метод DFT с использованием функционала HSEH1PBE и базисного набора 6–31(d,p), функционал DSD-PBEP86(fc)-D2 показал схожие результаты, но с использованием больших вычислительных ресурсов.

Последующий этап исследования включал квантово-химическое моделирование полимерных цепочек (рисунок П14, Приложение) с различным числом мономерных

звеньев ($n = 1, 3, 5, 8$). На примере PPV были вычислены следующие разности энергий молекулярных орбиталей (ВЗМО–НВМО): 3,60 эВ для мономера при $n = 1$; 2,35 эВ для молекулы с тремя звеньями при $n = 3$; 1,71 эВ при $n = 5$ и 1,49 эВ в случае $n = 8$ при экспериментальной величине – 2,44 эВ. Таким образом, минимальное отклонение рассчитанных величин от эмпирических данных достигается для молекулы, содержащей три мономерных звена. Поэтому при дальнейшем моделировании полимеров расчет проводили для образцов полимерных цепочек с тремя мономерными звеньями. Для снижения вычислительных затрат сополимеры SPBA1 и SPBA2 представляли в виде молекул, включающих по одному структурному звену каждого вида ($k = n = m = 1$), тогда как для DPBA1 и DPBA2 рассчитывали полимерные цепочки из пяти мономерных звеньев каждого типа. Далее построенные модели полимерных цепей подвергались процедуре оптимизации геометрии перед началом последующих расчетов.

Для подтверждения результатов оптимизации строения образцов полимерных цепей осуществлялось теоретическое прогнозирование их колебательных и электронных спектров поглощения с последующей верификацией по отношению к экспериментальным измерениям. Расчет частот колебаний ИК-спектров проводился тем же методом, что и геометрическая оптимизация. Примеры рассчитанных ИК-спектров для некоторых из объектов (ВА-6РА, DPBA1 и P5) представлены на рисунке П15 в Приложении. При построении ИК-спектров использовался масштабирующий множитель, равный 0,99. Согласно литературным данным [160], в экспериментально полученном ИК-спектре DPBA1 наблюдается полоса поглощения при 2225 см^{-1} , характеризующая валентные колебания циано-группы $-\text{C} \equiv \text{N}$. Согласно результатам моделирования, данное колебание отвечает значению 2210 см^{-1} . Аналогичное соответствие между рассчитанными и экспериментальными данными ИК-спектроскопии были зафиксированы для ВА-6РА: вычисленные частоты колебаний ($1685, 1715$ и 2235 см^{-1}) коррелируют с экспериментальными полосами при 1684 см^{-1} (колебания $-\text{C}=\text{O}$), 1705 см^{-1} ($-\text{COOH}$) и 2241 см^{-1} ($-\text{C} \equiv \text{N}$), соответственно. Аналогичная тенденция прослеживается и для полимера P5 (рисунок 2.1.2), на ИК-спектрах которого рассчитанные значения частот колебаний ($1607, 1724, 2219, 2950$ и 2926 см^{-1}) находятся в близком соответствии с наблюдаемыми экспериментальными значениями ($1601, 1720, 2221, 2956$ и 2924 см^{-1}). Совпадение рассчитанных и экспериментальных частот колебаний подтверждает адекватность выбранного вычислительного подхода для описания положения полос в

ИК-спектрах исследуемых молекул.

В качестве примера на рисунке П15 в Приложении представлены полученные в результате расчетов спектры поглощения некоторых из рассмотренных полимеров. К примеру, сопоставление теоретических и экспериментальных данных для полимера ВА-10РА демонстрирует удовлетворительное согласие: экспериментально наблюдаемая полоса поглощения при 243 нм сопоставима с полученной в результате моделирования максимумом поглощения при 250 нм. С помощью данных квантово-химического исследования ЖК полимеров с помощью методов CIS, TDDFT, CASSCF с активным пространством (6;6) и XMCQDPT2/CASSCF было установлено, что они способны к поглощению света в УФ и видимом спектральных диапазонах. Расчеты в рамках подхода XMCQDPT2/CASSCF включали последовательную оптимизацию геометрии возбужденного состояния методом SS-CASSCF, расчет энергий синглетных и триплетных уровней для полученной структуры посредством метода SA-CASSCF, а также финальную коррекцию энергии набора из 25 низших синглетных (в том числе S_0) и 25 триплетных состояний полученных состояний методом XMCQDPT2.

При соблюдении условия энергетического резонанса между возбужденными уровнями полимера, лигандной оболочки мезогенных комплексов Ln(III) и электронными состояниями полупроводниковых КТ, данные полимеры могут выступать в роли эффективных фотосенсибилизаторов. В результате реализуется внутримолекулярный перенос энергии возбуждения с донорных энергетических состояний полимеров на акцепторные уровни лигандов и наночастиц, что обеспечивает конверсию электронного возбуждения и приводит к интенсификации люминесценции ионов Ln(III), излучения КТ, а также к росту эффективности излучения композиционных оптических материалов на основе данных компонентов.

Оптимизация геометрии молекул в триплетном возбуждении методами CIS и SS-CASSCF сопровождалась локализацией фотовозбуждения и изменениями геометрии молекулы. В качестве примера на рисунке 5.1.1 приведены оптимизированные геометрии мономерного звена полимера PVK в основном (а) и триплетном (б) возбужденном состоянии. Примеры для некоторых из мономерных звеньев полимеров приведены на рисунке П16 в Приложении.

Расчеты методом TDDFT были проведены с использованием различных функционалов при варьировании веса хартри-фоковского обмена. В таблицах П24 и П25

в Приложении представлены рассчитанные значения энергий низших возбужденных состояний исследуемых молекул полимеров, полученные с применением различных квантово-химических подходов. Анализ результатов моделирования показал, что оптимальный баланс между вычислительной точностью и ресурсоемкостью обеспечивает метод TDDFT в сочетании с гибридным функционалом HSEH1PBE. Данный подход превосходит по эффективности многоконфигурационный метод CASSCF и теорию возмущений при существенно меньших вычислительных затратах и сопоставимом качестве прогноза. Предсказанные методом TDDFT энергии синглетных возбужденных состояний демонстрируют высокую степень корреляции с экспериментальными максимумами полос поглощения в электронных спектрах данных полимеров.

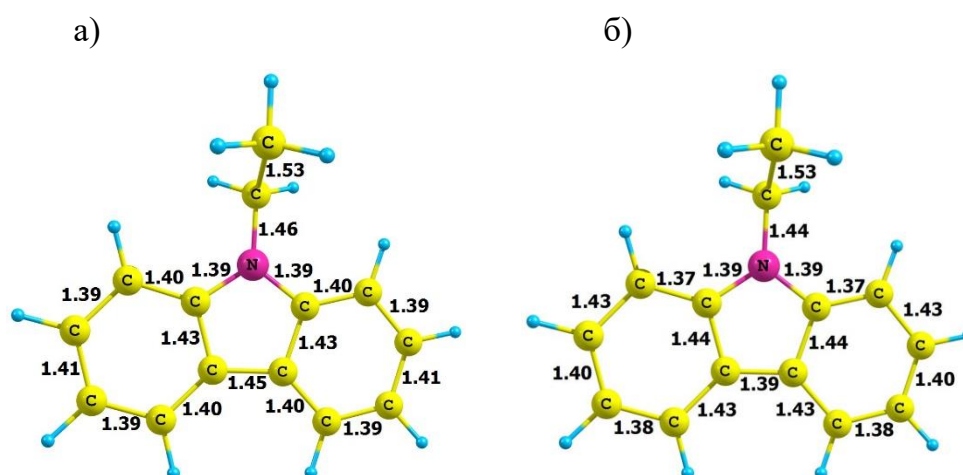


Рисунок 5.1.1 – Оптимизированная геометрия мономера PVK в основном (а) и триплетном (б) возбужденном состоянии [131]

С целью экономии машинного времени и вычислительных ресурсов для расчета возбужденных состояний был использован метод TDDFT, который показал более высокую сходимость с экспериментальными значениями, чем SS-CASSCF. К примеру, экспериментальные положения S_1 уровня BA-3PA и DPBA1 соответствуют 5,100 и 4,350 эВ, в то время как рассчитанные методами SS-CASSCF и TDDFT значения составили 5,212 и 5,109 эВ для BA-3PA, 4,447 и 4,360 эВ для DPBA1. Рассчитанная энергия T_1 уровня PFO (2,075 эВ) согласуется с экспериментальным значением 2,150 эВ. Рассчитанные величины энергий возбужденных состояний оказались мало чувствительны к варьированию числа мономерных звеньев. Разница в энергиях триплетных уровней, вычисленных для молекул с различным числом звеньев, составила

порядка 0,10–0,15 эВ. При этом наблюдался нелинейный рост вычислительных затрат по мере удлинения цепи, что делает дальнейшее увеличение размеров молекул с более чем тремя мономерными звеньями нецелесообразным.

5.2 Моделирование оптических свойств ряда полупроводниковых квантовых точек

При моделировании полупроводниковых КТ, включающих d-элементы, были проведены квантово-химические расчеты и выполнен сравнительный анализ рассчитанных и экспериментальных геометрических параметров элементарных ячеек объемных материалов, геометрических параметров поверхностных слоев и данных в объеме КТ, электронных и оптических свойств [283, 284], в том числе при их применении в некоторых оптических устройствах [285–287]. В работе также были изучены наночастицы сложного строения по типу «ядро/оболочка» и «ядро/оболочка/оболочка» (CdS, CdSe, CdSe/ZnS, CdSe/CdS, CdTe/CdSe, CdSe/ZnSe/ZnS и др.).

На начальном этапе DFT+U расчетов с использованием приближения обобщенных градиентов (GGA) с функционалом PBE и базисом плоских волн PAW было выявлено, что невозможно подобрать единое значение поправки Хаббарда к энергии, которое воспроизводило бы с одинаковой точностью все экспериментальные свойства вещества. В результате в ходе моделирования были подобраны значения параметров отдельно для воспроизведения строения кристаллической решетки, электронных свойств и ширины запрещенной зоны веществ, либо из условия минимизации общей ошибки при прогнозировании нескольких свойств.

На первом этапе работе было решено провести квантово-химическое моделирование полупроводниковых материалов (CdS, CdSe, ZnS и др.). методом DFT+U. Был произведен подбор параметров Хаббарда U, позволяющих с наибольшей точностью теоретически рассчитать параметры кристаллической решетки и ширину запрещенной зоны данных веществ. При увеличении параметра U наблюдалось уменьшение объема кристаллической решетки и рост ширины запрещенной зоны. Наименьшая погрешность при расчете ширины запрещенной зоны соединений кадмия была получена при значении параметра $U = 12$ эВ. Для соединений цинка оптимальным является использование величины $U = 15$ эВ, для CuInS_2 - $U = 10$ эВ. Погрешности, рассчитанные по величинам параметров кристаллической решетки, при значениях параметра $U = 12$ эВ для Cd и $U =$

15 эВ для Zn были достаточно небольшими, однако не наименьшими в ряду. Наименьшая погрешность при расчете параметров кристаллической решетки для соединений Cd наблюдалась при значении параметра $U = 9$ эВ для CdSe, $U = 7$ эВ для CdS и $U = 9$ эВ для CdTe. Для соединений цинка наиболее близкие к экспериментальным значениям параметры кристаллической решетки были получены при величине $U = 7$ эВ для ZnSe и $U = 6$ эВ для ZnS. Подобранные параметры расчета позволяют с достаточной точностью теоретически рассчитывать параметры кристаллической решетки и ширину запрещенной зоны данных веществ. В результате было установлено, что невозможно подобрать единое значение параметра U , которое воспроизводило бы с одинаковой точностью все экспериментальные свойства вещества.

Для осуществления следующего этапа реализации проекта было проведено моделирование равновесной геометрии образцов поверхности с кристаллографической плоскостью (001) КТ (CdS, CdSe, ZnS, и т. д.), а также гетероструктур КТ типа «ядро/оболочка» и «ядро/оболочка/оболочка». После релаксации геометрических параметров элементарных ячеек объемных материалов было выявлено сохранение характеристик ячеек в пределах погрешности метода относительно экспериментальных данных. На базе полученных оптимизированных периодических структур были сконструированы модели (001) поверхностей КТ, состоящие, как минимум, из трех монослоев, где нижний монослой был пространственно зафиксирован для представления внутреннего строения ядра КТ. При моделировании поверхности КТ типа «ядро/оболочка» два монослоя представляли материал оболочки КТ и четыре монослоя представляли строение ядра.

Оптимизация геометрии (001) поверхности продемонстрировала сохранность строения кристаллической решетки как во внутренней области, так и в слое оболочки КТ. Установлено, что атомы металла во внешнем поверхностном слое обладают трехкоординированным состоянием, формируя связи с тремя соседними атомами. Данная специфика локальной топологии поверхности оставляет вакантную позицию для последующей координации одной молекулы поверхностного агента (ПА) в ходе синтеза частиц. При сопоставлении рассчитанных геометрических параметров было выявлено расхождение межатомных расстояний и валентных углов поверхностного слоя со значениями, характерными для элементарной ячейки объемного материала. Следовательно, процедура оптимизации выявила различие геометрических параметров

между слоями в объеме и на поверхности КТ, что свидетельствует о морфологическом отличии поверхностного слоя от внутренней структуры частицы. Наряду с этим было подтверждено, что ядро КТ сохраняет исходную структуру объемного материала. Так, моделирование гексагональной ячейки CdSe не привело к существенным деформациям по сравнению с экспериментальными геометрическими параметрами (рисунок 5.2.1) при изменении длин связей Cd–Se порядка 0,05 Å. Рассчитанная ширина запрещенной зоны методом PBE+U CdSe дала значение 1,67 эВ, демонстрирующее высокую степень корреляции с эмпирической величиной 1,68 эВ [288].

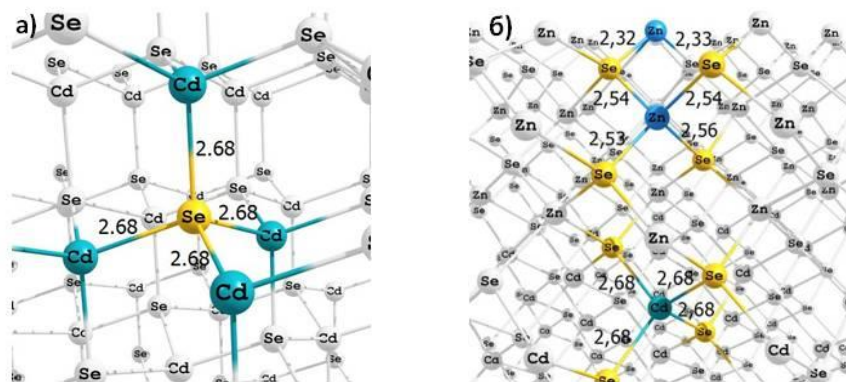


Рисунок 5.2.1 – Оптимизированные геометрии элементарной ячейки CdSe (а), поверхности CdSe/ZnSe (б) с диаметром ядра 6,2 нм и толщиной оболочки 1,0 нм, длины связей приведены в Å

Одним из основных критериев, определяющих пригодность КТ для оптоэлектронных применений, выступает их устойчивость к фотохимическим и термоокислительным деструктивным процессам. Эффективной стратегией повышения эксплуатационной стабильности подобных наноструктур является покрытие наночастиц оболочкой из полупроводникового материала с большей шириной запрещенной зоны. Формирование гетероструктур типа «ядро/оболочка» обеспечивает существенное увеличение квантового выхода фотолуминесценции, что обусловлено эффективной пассивацией поверхностных дефектов, выступающих центрами безызлучательной рекомбинации носителей заряда. Кроме того, наличие защитного покрытия модифицирует физико-химические характеристики поверхности, способствуя повышению устойчивости КТ, улучшению их функциональных параметров и агрегативной устойчивости в различных растворителях. В связи с изложенным, в рамках

настоящей работы было проведено квантово-химическое моделирование равновесной геометрии и зонной структуры сферических КТ типа «ядро/оболочка» и «ядро/оболочка/оболочка». На основе проведённых расчётов были определены величины ширины запрещённой зоны и анализ корреляций между химической природой материала оболочки и геометрическими параметрами, а также электронными характеристиками наноструктур.

Моделирование электронной зонной структуры и расчет ширины запрещенной зоны КТ «ядро/оболочка», проведенные методом DFT+U, показали заниженные результаты, а расчеты с использованием гибридных функционалов для подобных систем потребовали крайне больших затрат времени и компьютерных мощностей. Поэтому для теоретического анализа зонной структуры, включая определение энергетического положения края валентной зоны и зоны проводимости сферических КТ, был задействован программный пакет *nexnano* [289]. Выбор данного программного обеспечения обусловлен его способностью обеспечивать высокую точность расчётов электронных характеристик полупроводниковых систем и устройств на их основе при умеренных временных и вычислительных затратах. В рамках вычислительного эксперимента варьировались два геометрических параметра – радиус ядра и толщина оболочки, при этом диффузионные процессы на межфазной границе не учитывались. Вычислительная процедура включала два последовательных этапа. На первом этапе посредством алгоритма сопряжённых градиентов выполнялась оптимизация энергии упругости с достижением её минимума. Полученный в результате локальный тензор деформаций служил основой для определения величины сдвига энергетических зон относительно соответствующих значений для объёмных материалов. На втором этапе, с использованием справочных параметров полупроводников, осуществлялось численное решение многозонного стационарного уравнения Шрёдингера-Пуассона.

Согласно имеющимся экспериментальным данным, исходная кристаллическая структура, характерная для объёмного полупроводникового материала, сохраняется в пределах ядра КТ и при формировании гетероструктур [201, 290]. К примеру, модельная система образца (001) поверхности CdSe/ZnSe была построена на основе семи монослоёв селенида кадмия, поверх которых располагались три монослоя оболочки из селенида цинка (рисунок 5.2.1). Жёсткая фиксация двух нижних монослоёв CdSe осуществлялась с сохранением равновесных длин межатомных связей Cd–Se, соответствующих

оптимизированной структуре элементарной ячейки CdSe, полученной на этапе предварительной геометрической релаксации. На рисунке 5.2.16 представлена оптимизированная геометрия поверхности для частицы с диаметром ядра 6,2 нм и толщиной оболочки 1,0 нм. Характерной особенностью поверхностных атомов цинка является образование каждым из них трех связей с ближайшими атомами селена, при этом в процессе синтеза каждый из этих атомов еще будет способен координировать по одной молекуле поверхностных агентов и стабилизаторов.

Полученная в результате оптимизация геометрия поверхности гетероструктуры CdSe/ZnSe на рисунке 5.2.1 характеризуется сохранением кристаллографического типа решётки, присущего исходному объемному материалу, однако её геометрические параметры претерпевают существенные изменения относительно равновесной структуры элементарной ячейки CdSe, послужившей отправной точкой для построения модели поверхности. Установленные в результате моделирования значения межатомных расстояний свидетельствуют о выраженной релаксации поверхностного слоя: средняя величина длины связей Zn–Se на поверхности составила 2,33 Å, что на 0,35 Å уступает равновесной длине связи Cd–Se (2,68 Å) в объёме нанокристалла и на 0,12 Å отличается от соответствующего параметра для элементарной ячейки ZnSe (2,45 Å). Таким образом, межатомные расстояния в поверхностной области оказываются более чем на 10 % короче по сравнению со значениями в объёме КТ. Следовательно, геометрическая оптимизация поверхности КТ сопровождается значительным сокращением длин связей между атомами, локализованными на границе раздела фаз, по отношению к объёмным значениям, что указывает на структурное различие поверхностного и внутреннего слоёв. Указанная особенность находит подтверждение в экспериментальных исследованиях. В частности, для нанокристаллов CdS и CdSe было показано, что геометрические параметры и оптические характеристики частиц в поверхностном слое и в ядре КТ существенно различаются [291].

Для КТ ZnS экспериментально установленная длина связи Zn–S составляет 2,36 Å; при этом моделирование (001) поверхности привело к значению 2,29 Å в поверхностном слое и 2,41 Å в объёме. Таким образом, геометрическая оптимизация приводит к незначительному удлинению связей в объёме наночастицы, тогда как на внешней границе наблюдается их сокращение (~ на 3 %). В случае гетероструктуры CdSe/CdS межатомные расстояния Cd–Se на межфазной границе с оболочкой CdS оказались на 2 % меньше, чем

в ядре. Аналогично в ходе релаксации длины связей Cd–S в оболочке (2,470 Å) сократились по сравнению с параметрами элементарной ячейки (2,565 Å) и отличаются от величины в приповерхностном слое (2,521 Å), прилегающем к CdSe. Таким образом, по результатам оптимизации было выявлено, что внутренняя область наночастиц сохраняет кристаллическую структуру, характерную для объемного материала, в отличие от геометрии поверхности. В результате поверхностные атомы приобретают трехкоординационное состояние, что также соответствует данным моделирования [292]. Следовательно, примененный подход моделирования адекватно воспроизводит особенности строения КТ.

При изменении соотношения числа монослоев в оболочке КТ наблюдалось варьирование электронных свойств [283, 284]. Например, замена материала оболочки CdS на ZnS в КТ CdSe/CdS и CdSe/ZnS приводила к понижению валентной зоны на 0,2 эВ и увеличению зоны проводимости на 1,10 эВ. При использовании ZnS ширина запрещенной зоны составила 3,80 эВ, при CdS – 2,50 эВ. В то время как экспериментальное значение ширины запрещенной зоны для ZnS составляет 3,64 эВ, а для CdS – 2,39 эВ. Следовательно, варьирование материала оболочки оказывает влияние на длину волны люминесценции, а при понижении ширины запрещенной зоны может сместить излучение в красную область.

При использовании в качестве оболочки CdS локализация электронов может происходить не только в ядре КТ, но и в оболочке. Что может привести к миграции электронов на поверхность КТ и их безызлучательному гашению за счет дефектов поверхности. Подобные процессы снижают интенсивность фотолюминесценции, но увеличивают времена жизни фотовозбужденной электрон-дырочной пары. Использование оболочки из широкозонного полупроводника ZnS локализует внутри ядра электрон-дырочную пару, способствует пассивации поверхностных состояний, что может привести к увеличению эффективности люминесценции [293].

Подобные выводы можно сделать и для КТ CdSe/ZnSe. Согласно результатам проведенных расчётов, ширина запрещённой зоны моделируемой гетероструктуры CdSe/ZnSe составляет порядка 2,82 эВ. При этом экспериментальные значения ширины запрещённой зоны для объёмных материалов с кубической кристаллической решёткой составляют 1,68 эВ для CdSe и 2,71 эВ для ZnSe [288]. Таким образом, формирование защитной оболочки из широкозонного полупроводника ZnSe вокруг ядра CdSe приводит

к изменению зонно-энергетических параметров результирующей системы. Это обуславливает образование гетероперехода первого типа, в котором носители заряда как электронной, так и дырочной природы оказываются локализованы в ядре. При такой конфигурации полупроводник на поверхности с большей шириной запрещённой зоны выполняет функцию пассивации поверхностных состояний, подавляющего нежелательные рекомбинационные процессы на дефектных поверхностных центрах и обеспечивающего локализацию экситона внутри ядра, что в совокупности способствует значительному росту квантовой эффективности фотолюминесценции. Сделанные на основе вычислительного моделирования заключения находятся в согласии с экспериментальными данными, представленными в работах [294–296].

Было также произведен теоретический подбор покрывающих агентов (ПА), обеспечивающих стабильность формы и размера КТ в ходе синтеза, предотвращающих неконтролируемый рост и агрегацию частиц, контролирующих морфологию, направление реакции и распределение частиц по размерам. На основе полученных квантово-химических данных установлено влияние природы различных ПА на электронные свойства КТ и эффективность их излучения. Силы межмолекулярных взаимодействий между оболочкой из молекул ПА и атомами на поверхности КТ зависят от совокупности факторов: химической природы КТ и молекул ПА, строения их функциональных групп, стереохимической конфигурации и особенностей координации молекул ПА на поверхности КТ. Значения энергий донорно-акцепторных связей, формирующихся между поверхностными атомами металлов КТ и молекулами ПА, были вычислены через разность между полной энергией (001) поверхности КТ, покрытой молекулами ПА, энергией КТ без одной молекулы ПА и энергией изолированной молекулы ПА. В результате в случае КТ CdSe, к примеру, были получены следующие величины: при координации триоктилфосфиноксида на поверхности КТ – 48,0 кДж/моль, для гексадециламина – 52,5 кДж/моль, в случае 1-октантиола – 31,5 кДж/моль и др. Следовательно, заключение КТ в оболочку из гексадециламина способствует большей стабилизации формы, размера, оптических и электронных свойств частиц. Результаты моделирования диаграмм распределения электронной плотности состояний привели к близким величинам ширины запрещенной зоны КТ при координации на поверхности различных ПА. Наибольшее изменение ширины запрещенной зоны (на 0,13 эВ) было установлено при координации на поверхности CdSe гексадециламина в сравнении с

данными (001) поверхности КТ без ПА [297]. Таким образом, целенаправленный выбор ПА может позволить осуществить тонкую настройку ширины запрещенной зоны полупроводникового материала, что открывает возможности для управления его спектрально-оптическими свойствами и расширения спектра практических применений.

5.3 Подбор полимеров и квантовых точек для создания эффективных люминесцентных материалов с мезогенными комплексами Ln(III)

Выбор полимеров для создания оптических материалов с КТ может быть осуществлен с двух позиций. Во-первых, полимеры могут выступать в роли среды, позволяющей равномерно распределять, стабилизировать и локализовать КТ для предотвращения их агломерации и концентрационного тушения излучения, а также с целью сохранения формы, размера и структуры поверхности частиц. В данном случае основную роль играет стабильность и удобство практического применения полимера. Во-вторых, полимеры могут быть использованы в качестве ПА за счет взаимодействия функциональных групп полимеров с поверхностными атомами КТ. В данном случае необходимо подбирать полимеры, функциональные группы которых способны образовывать достаточно прочные донорно-акцепторные связи с поверхностными атомами КТ. Полимер может быть использован как в роли стабилизатора в ходе синтеза, так и частично замещать другой ПА на поверхности КТ. Если же молекулы ПА, использованного в ходе синтеза наночастиц, на поверхности КТ способны к взаимодействию с полимерной матрицей, то частицы, независимо от их формы, смогут внедриться в полимерную матрицу вместе с оболочкой стабилизатора. Дополнительной опцией в разработке новых композиционных материалов является комбинирование оптических свойств полимеров с электронными характеристиками полупроводниковых КТ за счет межмолекулярного переноса энергии по индуктивно-резонансному механизму между полимерами и КТ.

В экспериментальных исследованиях КТ CdSe/ZnS с фуллереном C₆₀ и органическими красителями [298, 299] была установлена возможность осуществления безызлучательного переноса электронного возбуждения по индуктивно-резонансному механизму, при котором нанокристаллы выступают в роли донорного компонента. В композитах, содержащих КТ и ЖК полимеры [159], также была зафиксирована

возможность фотоиндуцированного переноса энергии от полимерной матрицы к наночастицам CdSe, обеспечивающего непрямую накачку излучательных уровней КТ. Кинетическая эффективность указанных процессов лимитируется совокупностью факторов, включающих время жизни возбуждённого состояния донорной системы, спектральным перекрытием полос излучения донора и поглощения акцептора, а также относительным расположением их электронных уровней. В связи с этим на следующем этапе работы были проанализированы рассчитанные значения энергий низших синглетных и триплетных уровней исследуемых полимеров и электронные состояния КТ.

Для КТ CdS в диапазоне диаметров от 1 до 5 нм энергия края оптического поглощения варьируется в пределах 3,65–2,76 эВ [300], что по шкале энергий оказывается ниже T_1 уровней большинства из рассмотренных полимеров, а для некоторых из них – ниже S_1 состояний (таблицы П24 и П25 в Приложении). Следовательно, исследуемые полимеры потенциально способны выступать в качестве доноров энергии для возбуждения люминесценции КТ CdS. Кроме того, аналогичный механизм переноса может быть реализован с участием наночастиц ZnSe диаметром 1–5 нм, CdSe диаметром до 2 нм и ZnS диаметром до 8 нм. Однако ряд полимеров (PFO, PF-DBM, PFTT, МЕН-PPV, CNPPV-3T, DH-CNPPV, DP5-PPV, P4 и др.) обладает достаточно низкими положениями T_1 состояний, что не позволяет им участвовать в переносе энергии возбуждения на частицы и их роль в оптических материалах с КТ сводится к стабилизации и локализации КТ.

Далее квантово-химические методы были применены к изучению взаимодействий между КТ и некоторыми полимерами для направленного подбора компонентов и разработки оптических материалов на их основе [301]. При моделировании было выявлено увеличение ширины запрещенной зоны наночастиц по сравнению с рассчитанными и экспериментальными величинами у объемных материалов с наиболее значительными изменениями при уменьшении диаметра частиц. Например, у КТ CdS при уменьшении диаметра частиц от 200 до 20 Å ширина запрещенной зоны варьировалась от значения 1,7 эВ, схожего с величиной объемного вещества, до 3 эВ. Результаты расчетов также свидетельствуют о возможности незначительного изменения ширины запрещенной зоны КТ путем введения полимеров в качестве ПА, что оказывает влияние на оптические характеристики и потенциальное применение материалов на их основе. Для образцов (001) поверхностей КТ с зафиксированными на них мономерными звеньями различных

полимеров были рассчитаны диаграммы плотностей состояний и вычислены значения ширины запрещенной зоны. По результатам моделирования системам КТ с различными полимерами соответствовали близкие значения ширины запрещенной зоны с максимальной разницей $\sim 0,1$ эВ, что свидетельствует о незначительном влиянии природы полимера и его функциональных групп на электронные свойства КТ.

На основе результатов моделирования и вычисленных значений энергий донорно-акцепторных связей, образующихся между атомами металлов на поверхности КТ и функциональными группами ЖК полимеров (ВА-6А, ВА-6РА, DPBA1, DPBA2, СВ-4АА, ВА-МР и др.), было изучено влияние природы полимеров и их функциональных групп (рисунок 5.3.1) на свойства КТ, эффективность их излучения и особенности использования в оптоэлектронике. По итогам моделирования было выявлено, что наибольшую величину энергии донорно-акцепторной связи с поверхностью КТ CdSe/CdS обеспечивает ЖК полимер ВА-6РА (рисунок 5.3.1) при помощи аминогрупп [232, 302].

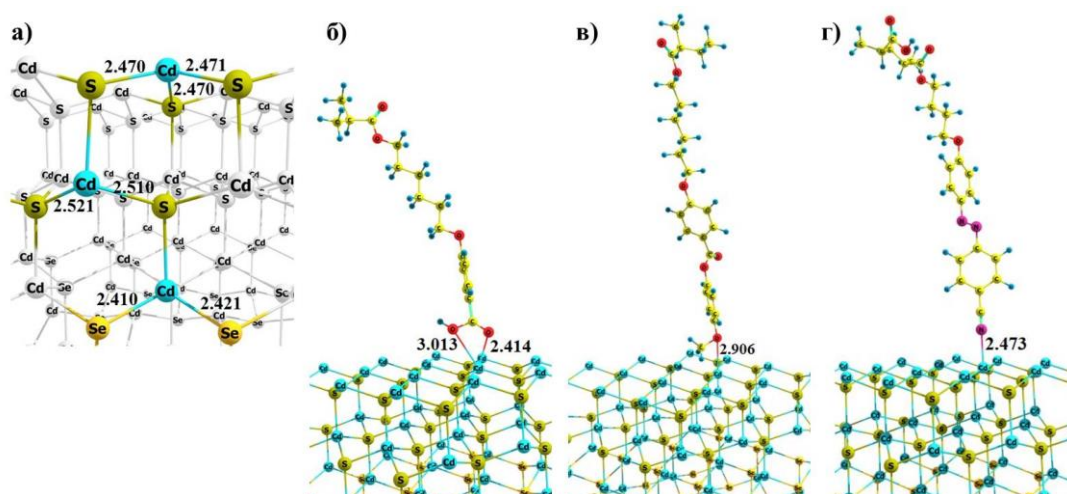


Рисунок 5.3.1 – Оптимизированные геометрии (001) поверхности CdSe/CdS (а), CdSe/CdS с ВА-6А (б), ВА-МР (в) и СВ-4АА (г), длины связей приведены в Å

Полученные в ходе расчётов данные объясняют широкое распространение стабилизаторов с аминогруппами в синтезе КТ, поскольку данные соединения обеспечивают сохранение морфологии, распределения по размерам и спектральных характеристик КТ. Сопоставимые энергетические параметры взаимодействия (с разницей $\sim 0,2$ эВ) были зафиксированы для полимера ВА-РН, содержащего нитрильный фрагмент ($-\text{C}\equiv\text{N}$). Меньшая величина энергии взаимодействия с поверхностью КТ была отмечена

для молекулы ВА-6А с карбоксильной группой. Однако значение энергии связи было получено при расчете на один атом кислорода, тогда как реальная координация ВА-6А осуществляется бидентантно через оба кислородных атома карбоксильной группы. С учётом данной поправки можно заключить, что ПА с карбоксильными группами по эффективности не уступают соединениям с amino- и нитрильными фрагментами и также способны обеспечивать стабильность размеров и свойств синтезируемых наночастиц. Энергия химического связывания полимера ВА-6РТ, содержащего тиольную группу, с поверхностью КТ оказалась существенно ниже по сравнению со всеми другими исследованными полимерами. Данный результат соответствует экспериментальным данными, согласно которым применение тиольных соединений сопровождается заметным снижением интенсивности люминесценции нанокристаллов и уменьшением их стабильности. Таким образом, формирование оболочки из полимера, содержащего аминогруппы, может рассматриваться как перспективный подход для обеспечения высокой стабильности размерных и физико-химических параметров наночастиц, а также для повышения квантового выхода их излучательных переходов.

Донорно-акцепторное взаимодействие полимерных фрагментов ВА-6А и ВА-МР с поверхностью КТ CdSe/CdS реализуется через поверхностные атомы Cd и кислородсодержащие электронодонорные карбоксильную и метокси-группы полимеров. Мономерное звено СВ-4АА фиксируется на поверхности через атом азота нитрильного заместителя. Рассчитанные геометрические параметры образуемых координационных связей следующие: для ВА-6А – расстояния Cd–O равны 2,414 и 3,013 Å (для гидроксильного кислорода), для ВА-МР – 2,906 Å, а для СВ-4АА длина связи Cd–N составляет 2,473 Å. Во всех случаях было зафиксировано сокращение межатомных расстояний в поверхностных слоях на ~ 3% по сравнению с параметрами в объёме КТ. Это указывает на то, что адсорбция полимерных молекул индуцирует локальные деформационные изменения геометрии поверхности, причём их выраженность ниже, чем в случае моделирования свободной поверхности КТ. Вычисленная энергия донорно-акцепторного взаимодействия CdSe/CdS с ВА-6А составила 96,1 кДж/моль, в случае ВА-МР – 40,6 кДж/моль, для СВ-4АА – 154,3 кДж/моль. Таким образом, наиболее выгодным для стабилизации свойств КТ является применение полимера СВ-4АА, содержащего нитрильный фрагмент, тогда как ВА-МР характеризуется наименьшей энергией. Формирование полимерного покрытия на поверхности КТ способствует сохранению

исходной морфологии, стабилизации размерных характеристик, обеспечению воспроизводимости оптических свойств, а также упорядоченной самоорганизации наночастиц в объёме ЖК полимерной матрицы и предотвращению их агломерации.

Эффективная реализация индуктивно-резонансного переноса энергии возможна при условии, что межмолекулярное расстояние между донорным и акцепторным центрами составляет от 20 до 50 Å. В ходе геометрической оптимизации триплетных возбуждённых состояний полимеров и моделирования поверхностной структуры КТ было установлено, что расстояние от поверхности КТ до центров локализации возбуждения в ЖК полимерах составляет не менее 15 Å. С учётом наличия стабилизирующих агентов, используемых в процессе синтеза, а также структурных несовершенств поверхностного слоя КТ, указанное расстояние будет больше в экспериментальных образцах и вполне достаточным для обеспечения резонансного переноса энергии.

5.4 Сравнение эффективности люминесценции мезогенных комплексов Ln(III) в материалах и растворах

Для учета влияния среды полимерной матрицы в композиционных материалах на основе мезогенных комплексов Ln(III) на эффективность их люминесценции были выбраны полимеры PMMA и PVK, зачастую используемые при экспериментальном получении пленок мезогенных комплексов Ln(III) ввиду их инертности, прочности, химической устойчивости и удобства применения при приготовлении пленок с комплексами [131, 208]. Кроме того, возбужденные состояния полимера PVK способны участвовать в процессе межмолекулярного переноса энергии возбуждения на резонансные энергетические уровни лигандов в мезогенных комплексах Ln(III).

Рассчитанные величины энергий низших возбужденных состояний, параметров интенсивности люминесценции в рамках теории Джадда-Офельта (Ω_2 , Ω_4 , Ω_6), значения скоростей (W_{ET}) прямого переноса энергии по каналам $T_1 \rightarrow {}^5D_1$ и $T_1 \rightarrow {}^5D_0$ и другие теоретические параметры люминесценции для геометрий молекул комплексов Eu(III), оптимизированных с учетом влияния полимерного окружения, приведены в таблице 5.4.1. Учет влияния полимерного окружения осуществлялся через показатель диэлектрической проницаемости полимера (2,63 – PMMA; 2,95 – PVK)

при 23-25°C и 10^6 Гц [303].

По результатам расчетов под влиянием полимерной среды значения показателя анизотрии l/d для комплексов с Phen изменялись незначительно ($\sim 0,1$). Наибольшая разница в анизотрии была отмечена для комплексов с Вру₁₇₋₁₇. К примеру, в случае расчета молекулы Eu(CPDK₃₋₅)₃Вру₁₇₋₁₇ значение l/d составило $49,61/18,79 = 2,64$, в то время как учет полимерного окружения привел к увеличению длины молекулы l до 51 Å и к уменьшению ширины d до 16,51 Å, что в результате повысило l/d до 3,09.

Величины объемов полиэдров $V_{ПВД}$ также изменялись незначительно ($\sim 0,1-0,2$ Å³), при этом наибольшее увеличение на ~ 1 Å³ было отмечено для Eu(CPDK_{5-TiO})₃Phen вероятно из-за влияния среды полимеров на тиофеновые заместители в β-дикетонах.

В случае учета полимера PVK в качестве среды по сравнению с РММА наблюдались более существенные изменения длин связей Eu–O ($>0,1$ Å), а также угловые и линейные деформации координационного полиэдра, в том числе изменения углов OEuO, NEuN и NEuO на 2–3 градуса. Деформации полиэдра можно проследить по росту меры непрерывной формы S_{CSHM} и показателя G_3 ПВД в таблице 5.4.1. Значения этого показателя, рассчитанные в программе SHAPE, представляют разность векторов вершин полиэдра исследуемого комплекса относительно вершин идеальных эталонных многогранников.

При учете среды полимеров происходило не только искажение геометрии полиэдров, но и изменение их типа со слегка искаженного треугольного додекаэдра на квадратную антипризму за исключением комплекса Eu(CPDK_{5-TiO})₃Phen. Данные структурные искажения обусловлены более плотной упаковкой полимерных цепей вокруг молекул комплекса. Увеличение параметров интенсивности Джадда-Офельта, особенно Ω_2 у Eu(CPDK_{5-TiO})₃Phen, и менее существенные перемены величин Ω_4 и Ω_6 у других соединений, также может быть следствием модификаций и структурных изменений в координационном полиэдре Eu(III), в частности, уменьшением длин связей Eu–O (таблица 5.4.1). Угловые деформации полиэдра, приводящие к повышению Ω_2 , предположительно ослабляют ограничения, накладываемые правилами отбора для перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

Рассчитанные значения энергий синглетных и триплетных возбужденных состояний представлены в таблице 5.4.1 для случаев локализации возбуждений сначала на β-дикетоне (первая строка), а затем на основании Льюиса (вторая строка).

Таблица 5.4.1

Рассчитанные значения энергий возбужденных состояний и параметры люминесценции некоторых мезогенных комплексов Eu(III) с учетом влияния полимерного окружения

Полимер	$S_{CSH\text{M}}$	$V_{\text{ПВД}}, \text{\AA}^3$	G_3	$S_1, \text{эВ}$	$T_1, \text{эВ}$	$\Omega_2; \Omega_4; \Omega_6 \cdot 10^{20}, \text{см}^2$	$W_{\text{ET}}, \text{с}^{-1}$	$A_{\text{rad}}, \text{с}^{-1}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Eu(CPDK ₃₋₅) ₃ Bpy								
–	1,637	12,87	0,08139	3,889 4,192	2,473 2,909	12,33; 0,95; 0,3953	$4,61 \cdot 10^9$ $5,89 \cdot 10^9$	431,23
PMMA	1,805	13,00	0,08147	3,828 4,002	2,443 2,885	12,31; 1,11; 0,5778	$5,02 \cdot 10^9$ $6,78 \cdot 10^9$	433,19
PVK	1,741	13,05	0,08146	3,852 4,000	2,456 2,882	12,29; 1,14; 0,5712	$5,34 \cdot 10^9$ $7,04 \cdot 10^9$	433,04
Eu(CPDK ₃₋₅) ₃ Bpy ₁₇₋₁₇								
–	1,413	12,85	0,08128	3,814 4,186	2,361 2,902	12,34; 0,84; 0,4515	$5,49 \cdot 10^9$ $8,63 \cdot 10^9$	429,91
PMMA	1,720	13,12	0,08154	3,810 3,997	2,353 2,861	12,31; 1,06; 0,5334	$6,52 \cdot 10^9$ $9,01 \cdot 10^9$	429,91
PVK	1,941	12,81	0,08132	3,716 3,985	2,389 2,914	12,30; 1,12; 0,5638	$6,84 \cdot 10^9$ $9,22 \cdot 10^9$	433,03
Eu(CPDK ₃₋₅) ₃ Phen								
–	1,547	12,86	0,08132	3,852 3,891	2,547 2,688	13,05; 1,65; 0,8112	$2,89 \cdot 10^9$ $3,23 \cdot 10^9$	463,59
PMMA	2,096	12,76	0,08121	3,803 3,888	2,530 2,611	13,11; 1,52; 0,7886	$2,89 \cdot 10^9$ $3,33 \cdot 10^9$	463,40
PVK	2,107	12,72	0,08118	3,801 3,894	2,531 2,611	13,16; 1,56; 0,7905	$3,00 \cdot 10^9$ $3,45 \cdot 10^9$	465,50
Eu(CPDK _{5-TiO}) ₃ Phen								
–	1,445	12,87	0,08134	3,711 3,724	2,547 2,688	15,55; 6,65; 1,0389	$2,97 \cdot 10^9$ $3,27 \cdot 10^9$	613,74

1	2	3	4	5	6	7	8	9
PMMA	2,385	13,56	0,08141	3,723 4,249	2,489 2,811	18,23; 2,97; 1,1604	$3,31 \cdot 10^9$ $3,73 \cdot 10^9$	638,24
PVK	2,301	13,96	0,08136	3,819 4,247	2,462 2,812	18,16; 2,86; 0,9999	$3,76 \cdot 10^9$ $5,58 \cdot 10^9$	634,36
Eu(CPDK _{3-Ph}) ₃ Phen								
–	1,542	12,86	0,08135	3,815 3,857	2,555 2,635	15,38; 1,83; 0,9223	$9,54 \cdot 10^7$ $4,03 \cdot 10^8$	535,87
PMMA	1,894	12,68	0,08130	3,679 3,768	2,427 2,543	15,39; 1,77; 0,9082	$2,47 \cdot 10^8$ $3,07 \cdot 10^8$	535,26
PVK	1,345	12,49	0,08128	3,649 3,857	2,392 2,805	15,37; 1,68; 0,9679	$4,30 \cdot 10^8$ $5,62 \cdot 10^8$	533,35

Наблюдаемые структурные искажения приводят к изменению энергии триплетного состояния лиганда (в большинстве случаев – к уменьшению), что напрямую влияет на эффективность переноса энергии с уровней лигандов на Eu(III) и, в результате, на величину квантового выхода излучения. Данная гипотеза получила экспериментальное и теоретическое подтверждение на основе анализа скоростях излучательного затухания [134]. Зафиксированное в работе [134] увеличение квантового выхода люминесценции комплекса [Eu(DBM)₄][–] при его распределении в полимерных матрицах также было интерпретировано через влияние упаковки полимерных цепей на геометрию комплекса и значительную деформацию его лигандного окружения, что привело к снижению локальной микросимметрии иона Eu(III).

Кроме того, при изучении фотофизических свойств пленок [Eu(DBM)₄][–] было установлено, что с увеличением концентрации комплекса в полимерной матрице наблюдается рост скоростей прямого переноса энергии из триплетных состояний лигандов на Eu(III) [134]. Подобный эффект был отмечен и в данной работе по рассчитанным величинам скоростей прямого переноса энергии W_{ET} по каналу $T_1 \rightarrow {}^5D_0$ (первая строка) из таблицы 5.4.1. Данный процесс играет ключевую роль в заселённости возбуждённого ${}^5D_0$ уровня иона Eu(III) и оказывает определяющее влияние на квантовый выход системы.

Уровень $^5D_0$ подвержен дезактивации за счет высокоэнергетических колебаний таких осцилляторов, как О-Н и О-О в воде и воздухе, соответственно [304-306]. Следовательно, полимер может играть «защитную» роль, предотвращая снижение скорости излучательного затухания и тем самым приводя к росту квантового выхода вследствие больших величин A_{rad} . Помимо этого, большие значения скоростей переноса энергии могут быть следствием уменьшения длины связи Eu–О в координационном полиэдре комплекса под влиянием полимера и при распределении молекул комплекса в матрице по сравнению с геометрией молекулы комплекса без учета влияния полимера. Эти результаты показывают, что более высокие значения квантового выхода достигаются не только за счет оптимизации внутримолекулярного переноса энергии, но и за счет увеличения заселенности и излучательного затухания мультиплета $^5D_0$.

Параметр Ω_2 отражает искажения в микросимметрии Eu(III) с точки зрения угловых вариаций связей Eu(III) с лигандами, связанными с гиперчувствительной природой перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ [133]. Приведенные в таблице 5.4.1 величины параметра Ω_4 значительно подвержены влиянию флуктуаций в длинах связей Eu–О из-за изменений поляризуемости. Значения Ω_2 попадают в диапазон координационных соединений Eu(III) с симметрией C_1 (таблица 5.4.1), однако Ω_4 оказались заниженным для этого класса соединений и схожими со значениями неорганических люминофоров на основе Eu(III) [307]. Это расхождение указывает на высокую жесткость системы, потенциально обусловленную низкой поляризуемостью по сравнению со значениями, наблюдаемыми в отсутствие полимера. Этому может способствовать плотная упаковка, создаваемая полимером, которая может усиливать взаимодействия между областями координационных полиэдров Eu(III), потенциально усиливая искажения и, таким образом, увеличивая Ω_2 .

Схожие эффекты были отмечены при моделировании полимерных пленок $SrY_2O_4:Ce(III/IV)$, Eu(III) с PMMA в работе [135], в которой было отмечено, что органические группы полимера при взаимодействии с Ln(III) играют решающую роль в его люминесценции. Их близость к Eu(III) может подавлять излучение, исходящее из возбужденного уровня $^5D_0$, посредством многофононных релаксаций [308] и снижать заселенность этого состояния, ограничивая энергетические уровни Eu(III) узкими областями [309]. Также в [135] было продемонстрировано, что уменьшение расстояния взаимодействующих полимерных фрагментов и Ln(III) приводит к усилению этих

взаимодействий [310]. Длина связи Eu–O в композите уменьшается по сравнению с геометрией отдельной молекулы из-за структурных искажений, вызванных полимером, что, в свою очередь, приводит к большим изменениям расстояний для наиболее близкого окружения [135]. С качественной точки зрения, увеличение флуктуаций длин связей можно рассматривать как следствие взаимодействий между Eu(III) и полимером, непосредственно влияющих на фотофизические свойства [311]. Соответственно, перераспределение полимерных групп вокруг люминофора и возникающие в результате межмолекулярные взаимодействия влияют на энергетические состояния и снижают вероятности излучательного затухания.

Следовательно, для разработки люминесцентных пленок с улучшенными характеристиками следует выходить за рамки обсуждения одной лишь эффективности внутримолекулярного переноса энергии и учитывать такие факторы, как структурные свойства комплекса, внедренного в полимеры. Этот эффект может косвенно влиять на динамику распределения энергетических состояний. Например, в работе [134] моделирование продемонстрировало более компактное расположение молекул поливинилиденфторида вокруг комплекса, что привело к более высокой энергии триплетного состояния по сравнению с системой, включающей комплекс Eu(III) с РММА, что влияет на механизм сенсibilизации. Таким образом, варьирование природы функциональных групп в полимере, окружающем Ln(III), имеет важное значение для подбора компонентов систем. Значительные искажения, наблюдаемые при моделировании, необходимы не только для воспроизведения экспериментальных значений, но и однозначно подчеркивают влияние полукристаллических доменов как важного фактора для понимания динамики люминесценции материала. Заметное совпадение экспериментальных и теоретических значений квантового выхода при сохранении низких вычислительных затрат подтверждает пригодность предложенного протокола. В этом смысле интеграция квантово-химических расчетов с моделированием фотофизических характеристик Ln(III) оказывается ценной стратегией для разработки пленок с повышенной эффективностью люминесценции.

В экспериментальных исследованиях стекловидных пленок на основе мезогенных β -дикетонатных комплексов Eu(III) был обнаружен температурный эффект «памяти», который проявляется в различном времени затухания люминесценции образцов при одной и той же температуре. Этот эффект, объясняемый термически индуцированными

переходами между двумя различными локальными состояниями (вероятно, кристаллическим и аморфным), открывает новые возможности для проектирования люминесцентных фотонных материалов с функциями «памяти» [207, 312]. Теоретические исследования влияния строения комплексов на наличие таких локальных состояний могут помочь в выборе соединений с требуемым люминесцентным поведением до синтеза. Введение заместителей в лигандную оболочку комплексов позволяет контролировать эффективность их люминесценции и придать молекулам способность ориентироваться под действием внешних электрических или магнитных полей. Введение длинноцепочечных алкильных заместителей позволяет достичь высокой молекулярной анизотропии геометрии, которая определяет ЖК свойства этих комплексов, в то время как ион Ln(III) обеспечивает значительную анизотропию магнитной восприимчивости, позволяя настраивать параметры люминесценции.

Теоретическая оценка параметров люминесценции и квантовых выходов была проведена для комплексов с различным лигандным окружением в двух состояниях: в виде пленок и в их растворах в толуоле, что позволило оценить перспективы их применения в различных формах в оптических материалах и устройствах. Выбор растворителя был обусловлен растворимостью структурно подобных мезогенных комплексов Eu(III) в толуоле [248, 312], возможностью качественной оценки и сравнения результатов, полученных для новых соединений, изученных в данной работе, с имеющимися данными для мезогенных и ЖК комплексов Eu(III) . Также было важно интерпретировать экспериментальные данные, представленные в [207], чтобы оценить влияние длины алкильного радикала в основании Льюиса Bry_{n-m} на возникновение ЖК поведения, особенности строения координационного полиэдра и эффективность люминесценции комплексов. Целью данного анализа было также выявление перспективных направлений для будущего проектирования и синтеза мезогенных комплексов Ln(III) . Полученные в результате вычислений скорости внутримолекулярного переноса энергии и квантовые выходы люминесценции были затем использованы для обоснования выбора лигандного окружения с целью последующего экспериментального получения комплексов с интенсивной люминесценцией.

Энергии низших синглетных (S_1) и триплетных (T_1) возбужденных состояний, локализованных на лиганде, были рассчитаны с использованием комплексов $\text{Gd}(\text{CPDK}_{3-\text{Ph}})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ и $\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3\text{Bry}_{n-m}$ методом TDDFT. Использование Gd(III)

позволяет избежать сложностей, возникающих из-за корреляций 4f-электронов, что облегчает однозначное определение энергий возбужденных состояний, локализованных на лигандах. Для β -дикетона CPDK_{3-Ph} рассчитанные энергии S_1 и T_1 состояний составили 3,782 и 2,401 эВ, соответственно (рисунок 5.4.1). Эти значения хорошо согласуются с экспериментальными данными по положению триплетного уровня для β -дикетона на уровне 2,380 эВ [206, 248]. Рассчитанные положения S_1 и T_1 уровней для лиганда Вру составили 4,036 и 2,974 эВ и согласуются с экспериментальным значением 2,870 эВ для T_1 [52]. Разница в энергиях между возбужденными состояниями S_1 и T_1 лигандов превышает 0,620 эВ, что свидетельствует об эффективной интеркомбинационной конверсии в лигандах [95, 96]. Доминирующие направления внутримолекулярного переноса энергии для исследуемых комплексов Eu(III) изображены на рисунке 5.4.1.

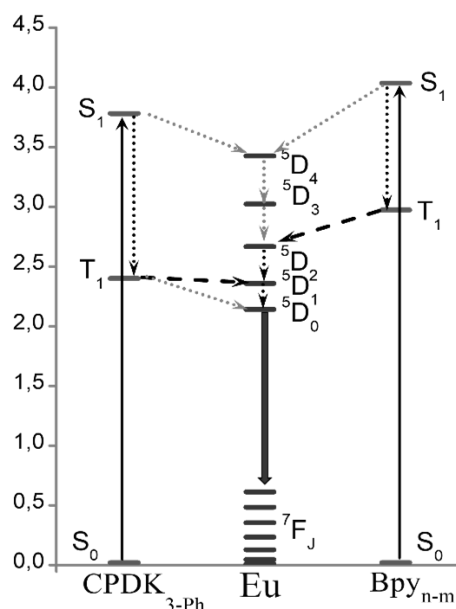


Рисунок 5.4.1 – Диаграмма энергетических уровней в комплексах Eu(CPDK_{3-Ph})₃Вру_{n-m}, использованная для анализа каналов сенсibilизации люминесценции ионов Eu(III)

Эффективность излучения комплексов Ln(III) в большей степени зависит от энергетического зазора между T_1 состоянием лиганда и резонансным мультиплетным уровнем Ln(III). Основным условием внутримолекулярного переноса энергии является определенное соотношение энергетических уровней донора и акцептора, когда энергия T_1 лиганда равна или превышает энергию резонансного состояния иона Ln(III). В случае комплексов Eu(III) эмпирический критерий указывает, что оптимальная эффективность сенсibilизации достигается, когда разница энергий между состоянием T_1 лиганда и

резонансным уровнем $\text{Eu(III)} \ ^5\text{D}_0$ (2,141 эВ) находится в диапазоне 0,310–0,496 эВ [50]. Отклонения от этого оптимального диапазона ухудшают эффективность сенсibilизации: чрезмерно большие энергетические зазоры уменьшают скорость переноса энергии, тогда как недостаточные зазоры способствуют конкурирующим процессам дезактивации, включая обратный перенос энергии от иона Eu(III) к лиганду или межлигандный перенос энергии. Изученные лиганды $\text{CPDK}_{3\text{-Ph}}$ и $\text{Vru}_{\text{n-m}}$ почти удовлетворяют этому критерию. Триплетное состояние β -дикетона $\text{CPDK}_{3\text{-Ph}}$ (2,400 эВ) может участвовать в переносе энергии по наиболее энергетически благоприятному каналу на уровень $\ ^5\text{D}_1$ Eu(III) (2,359 эВ). В ходе экспериментальных и теоретических исследований эффективности люминесценции соединений Ln(III) было выявлено, что одним из условий интенсивного излучения комплексов Eu(III) является сенсibilизация $\ ^5\text{D}_1$ уровня иона Eu(III) , расположенного по энергии выше излучающего $\ ^5\text{D}_0$ уровня [55, 206, 243, 268, 269]. Данный канал переноса энергии становится для мезогенных комплексов Eu(III) доступен благодаря β -дикетону $\text{CPDK}_{3\text{-Ph}}$.

Низшие энергии T_1 уровней лигандов $\text{Vru}_{\text{n-m}}$ выходят за пределы эмпирического диапазона, необходимого для эффективного внутримолекулярного переноса энергии и высокой интенсивности люминесценции [50]. Триплетный уровень $\text{Vru}_{\text{n-m}}$ (2,974 эВ), находящийся по энергии в промежуточном положении между $\ ^5\text{D}_2$ (2,667 эВ) и $\ ^5\text{D}_3$ (3,024 эВ) уровнями иона Eu(III) , способен участвовать в переносе энергии на $\ ^5\text{D}_2$ уровень, что сопровождается в процессе релаксации потерями энергии на дополнительные этапы с участием мультиплетов $\ ^5\text{D}_j$ или уровней соседних лигандов. Поэтому соединения с $\text{Vru}_{\text{n-m}}$ отличаются меньшими значениями квантового выхода, скоростей переноса энергии и наиболее выраженным вкладом процессов обратного переноса энергии [206, 231, 233].

Рассчитанные значения энергий возбужденных T_1 и S_1 состояний для некоторых из изученных мезогенных комплексов Eu(III) при локализации возбуждений на отдельных лигандах $\text{CPDK}_{3\text{-Ph}}$ и $\text{Vru}_{\text{n-m}}$, теоретические значения параметров интенсивности люминесценции, квантовых выходов и других фотофизических величин для пленок комплексов и образцов в растворах (в скобках) приведены в таблице 5.4.2. Значения для скоростей внутримолекулярного переноса энергии приведены для каналов $T_1 \rightarrow \ ^5\text{D}_0$, $T_1 \rightarrow \ ^5\text{D}_1$ и $S_1 \rightarrow \ ^5\text{D}_4$ для случаев локализации возбуждений на $\text{Vru}_{\text{n-m}}$. Значения для скоростей внутримолекулярного переноса энергии в случае локализации возбуждений на $\text{CPDK}_{3\text{-Ph}}$ представлены в таблице П26 Приложения.

Таблица 5.4.2

Рассчитанные величины энергий возбужденных состояний и параметры люминесценции некоторых мезогенных комплексов

Eu(III) в виде пленок и в растворе толуола (в скобках)

№	Комплекс		Лиганд	S ₁ , эВ	T ₁ , эВ	Ω ₂ ; Ω ₄ ; Ω ₆ · 10 ²⁰ , см ²	W _{ЕТ} , с ⁻¹	W _{ВТ} , с ⁻¹	A _{rad} , с ⁻¹	A _{nrad} , с ⁻¹	Q, %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	Eu(CPDK _{3-Ph}) ₃ Bpy	I	CPDK _{3-Ph}	3,843	2,477	20,68; 3,47; 0,0782 (22,43; 2,65; 0,0698)	6,09 · 10 ⁷	6,66 · 10 ⁻⁵	886,40	799,94	52,03
							9,62 · 10 ⁷	0,43	(757,75)	(1325,59)	(36,01)
			Bpy	4,230	2,856		1,87 · 10 ⁴	4,61 · 10 ⁻¹⁰	886,40	799,94	52,01
									(757,75)	(1325,59)	(35,99)
2	Eu(CPDK _{3-Ph}) ₃ Bpy ₉₋₉	I	CPDK _{3-Ph}	3,794	2,414	20,68; 3,48; 0,0818 (22,43; 2,65; 0,0696)	2,96 · 10 ⁷	3,18 · 10 ⁻⁵	886,58	799,76	51,97
							4,68 · 10 ⁷	0,205	(757,75)	(1325,59)	(35,96)
			Bpy ₉₋₉	4,211	2,857		2,37 · 10 ⁴	1,22 · 10 ⁻⁹	886,58	799,76	51,99
									(757,75)	(1325,59)	(35,96)
3	Eu(CPDK _{3-Ph}) ₃ Bpy ₁₂₋₁₂ *	I	CPDK _{3-Ph}	3,794	2,417	20,69; 3,47; 0,0883 (22,42; 2,64; 0,0783)	3,35 · 10 ⁷	3,74 · 10 ⁻⁵	886,77	799,57	51,99
							5,29 · 10 ⁷	0,241	(757,3)	(1326,03)	(35,95)
			Bpy ₁₂₋₁₂	4,199	2,856		2,53 · 10 ⁴	2,13 · 10 ⁻⁹	886,77	799,57	52,01
									(757,3)	(1326,03)	(35,95)
	Eu(CPDK _{3-Ph}) ₃ Bpy ₁₂₋₁₂ *	II	CPDK _{3-Ph}	3,629	2,366	19,42; 6,57; 1,2404 (20,47; 7,00; 1,2380)	8,85 · 10 ⁷	1,28 · 10 ⁻⁵	898,93	787,41	52,20
							1,54 · 10 ⁸	9,13 · 10 ⁻²	(765,88)	(1317,45)	(36,07)
			Bpy ₁₂₋₁₂	4,333	2,908		2,34 · 10 ⁴	1,10 · 10 ⁻¹¹	898,93	787,41	52,76
									(765,88)	(1317,45)	(36,38)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
4	Eu(CPDK _{3-Ph}) ₃ Bpy ₁₆₋₁₆	I	CPDK _{3-Ph}	3,804	2,438	20,68; 3,48; 0,0943	3,37·10 ⁷	3,86·10 ⁻⁵	886,59	799,75	52,02
						(22,42; 2,64;	5,32·10 ⁷	0,249	(757,30)	(1326,03)	(35,97)
			Bpy ₁₆₋₁₆	4,214	2,855	0,0840)	2,50·10 ⁴	1,15·10 ⁻⁹	886,59	799,75	51,99
	Eu(CPDK _{3-Ph}) ₃ Bpy ₁₆₋₁₆	II	CPDK _{3-Ph}	3,604	2,411	20,46; 4,40; 0,6894	1,53·10 ⁸	2,59·10 ⁻⁴	896,24	790,10	52,52
						(21,94; 4,48;	2,37·10 ⁸	1,64	(771,59)	(1311,75)	(36,61)
			Bpy ₁₆₋₁₆	4,287	2,845	1,1025)	4,75·10 ³	1,29·10 ⁻¹¹	896,24	790,10	52,61
5	Eu(CPDK _{3-Ph}) ₃ Bpy ₁₇₋₁₇ **	I	CPDK _{3-Ph}	3,795	2,420	20,67; 3,49; 0,0899	3,03·10 ⁷	3,41·10 ⁻⁵	886,41	799,93	51,97
						(22,42; 2,65;	4,78·10 ⁷	0,22	(757,46)	(1325,88)	(35,96)
			Bpy ₁₇₋₁₇	4,198	2,855	0,0808)	2,66·10 ⁴	2,33·10 ⁻⁹	886,41	799,93	51,98
6	Eu(CPDK _{3-Ph}) ₃ Bpy ₁₉₋₁₉	I	CPDK _{3-Ph}	3,803	2,438	20,67; 3,47; 0,1009	3,37·10 ⁷	3,79·10 ⁻⁵	886,05	800,29	51,99
						(22,42; 2,64;	5,32·10 ⁷	0,245	(757,31)	(1326,02)	(35,97)
			Bpy ₁₉₋₁₉	4,212	2,855	0,0920)	2,51·10 ⁴	1,25·10 ⁻⁹	886,05	800,29	51,96
7	Eu(CPDK _{3-Ph}) ₃ Bpy ₁₆₋₁	I	CPDK _{3-Ph}	3,805	2,384	20,68; 3,49; 0,0862	3,29·10 ⁷	3,61·10 ⁻⁵	886,78	799,56	51,78
						(22,42; 2,65;	5,20·10 ⁷	0,233	(757,46)	(1325,88)	(35,84)
						0,0797)	2,34·10 ⁴	1,72·10 ⁻⁹			

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
			Bpy ₁₆₋₁	4,202	2,856				886,78 (757,46)	799,56 (1325,88)	52,00 (35,96)
	Eu(CPDK _{3-Ph}) ₃ Bpy ₁₆₋₁	II	CPDK _{3-Ph}	3,625	2,451	20,69; 3,47; 0,0866 (22,42; 2,72; 0,2048)	6,94·10 ⁷ 1,17·10 ⁸ 1,50·10 ⁴	2,07·10 ⁻⁵ 0,142 2,68·10 ⁻¹¹	886,77 (758,61)	799,57 (1324,72)	52,04 (36,04)
			Bpy ₁₆₋₁	4,298	2,890				886,77 (758,61)	799,57 (1324,72)	52,04 (36,03)
8	Eu(CPDK _{3-Ph}) ₃ Bpy ₁₇₋₁ **	I	CPDK _{3-Ph}	3,805	2,383	20,68; 3,47; 0,0859 (22,42; 2,64; 0,0787)	3,22·10 ⁷ 5,09·10 ⁷ 2,33·10 ⁴	3,52·10 ⁻⁵ 0,227 1,69·10 ⁻⁹	886,41 (757,30)	799,93 (1326,03)	51,75 (35,83)
			Bpy ₁₇₋₁	4,202	2,856				886,41 (757,3)	799,93 (1326,03)	51,98 (35,95)
	Eu(CPDK _{3-Ph}) ₃ Bpy ₁₇₋₁ **	II	CPDK _{3-Ph}	3,494	2,371	20,70; 3,54; 0,1721 (22,33; 3,30; 0,5414)	7,66·10 ⁷ 1,21·10 ⁸ 1,66·10 ⁴	7,78·10 ⁻⁵ 0,505 9,19·10 ⁻¹⁰	888,53 (764,96)	797,81 (1318,38)	51,70 (36,09)
			Bpy ₁₇₋₁	4,209	2,858				888,53 (764,96)	797,81 (1318,38)	52,14 (36,34)
9	Eu(CPDK _{3-Ph}) ₃ Bpy ₁₉₋₁	I	CPDK _{3-Ph}	3,805	2,383	20,67; 3,48; 0,0863 (22,41; 2,64; 0,0791)	2,72·10 ⁷ 4,29·10 ⁷ 2,34·10 ⁴	2,97·10 ⁻⁵ 0,192 1,74·10 ⁻⁹	886,22 (757,01)	800,12 (1326,33)	51,74 (35,81)
			Bpy ₁₉₋₁	4,202	2,856				886,22 (757,01)	800,12 (1326,33)	51,96 (35,93)

Согласно экспериментальным исследованиям [207], комплекс с Вру₁₂₋₁₂ (отмечен символом «*») является переходным соединением на пути к ЖК поведению, в то время как соединения с лигандами Вру₁₇₋₁₇ и Вру₁₇₋₁ обладают ЖК свойствами (отмечены символом «**»). Для некоторых комплексов расчеты параметров люминесценции также проводились для двух оптимизированных геометрий, а именно структур, полученных с использованием метода SMLC/RM1 (строки, отмеченные символом «I»), и для кристаллических конфигураций в элементарных ячейках, оптимизированных методом PBE+D3/PAW (строки, отмеченные символом «II»). Расчеты также проводились отдельно для случаев локализации триплетного возбуждения на разных лигандах (CPDK_{3-Ph} и Вру_{n-m}), но полученные результаты были численно схожими с разницей в значениях Q менее 0,1%, поэтому в таблице 5.4.2 приведены средние значения.

Параметр Джадда-Офелята Ω_2 отражает эффекты «ближнего» действия, включая локальную асимметрию положения, степень ковалентности в металл-лигандной связи и поляризуемость лигандного поля, окружающего ион Ln(III). Почти все исследованные комплексы Eu(III) показали сопоставимые значения параметра Джадда-Офелята (таблица 5.4.2). Наименьшее значение Ω_2 ($19,42 \cdot 10^{-20}$ см²) наблюдалось для комплекса Eu(CPDK_{3-Ph})₃Вру₁₂₋₁₂ с переходным поведением на пути к ЖК свойствам [207]. Такое значение Ω_2 указывает на меньшую структурную деформацию в координационной сфере Eu(III) этого соединения среди изученных. Этот комплекс также показал наибольшие значения параметров Ω_4 и Ω_6 , которые связаны со средне- и дальнедействующими эффектами лигандного поля, определяемыми координационной геометрией, дальними межмолекулярными взаимодействиями. Эти параметры коррелируют с общей структурной стабильностью и демонстрируют пониженную чувствительность к непосредственной асимметрии по сравнению с Ω_2 .

Переход в расчетах от пленок к образцам комплексов в растворе привел к небольшому увеличению параметра Ω_2 и уменьшению значений Ω_4 и Ω_6 (таблица 5.4.2), что можно связать с влиянием растворителя и концентрационным эффектом в пленках.

Как и ожидалось, пленочные материалы на основе изученных комплексов Eu(III) характеризуются значительным (почти в 1,5 раза) увеличением квантового выхода по сравнению с образцами в растворе (52% против 35% для большинства комплексов). Этот эффект благоприятен для дальнейшего практического применения этих веществ, поскольку пленочные материалы более удобны и технологически доступны для

использования в оптических материалах. Наблюдаемые различия в величинах квантовых выходов можно объяснить отсутствием потерь энергии из-за колебаний внутреннего осциллятора в растворителе, отсутствием концентрационного тушения и более равномерным распределением молекул в пленочном материале. Скорость переноса энергии в прямом и обратном процессах была довольно близка для пленок и образцов растворов, поэтому в таблице 5.4.2 приведены только значения для пленок. Значения для растворов можно найти в таблице П26 в Приложении.

Скорости излучательных (A_{rad}) и безызлучательных (A_{nrad}) процессов для представленных в таблице 5.4.2 комплексов демонстрируют незначительные различия, за исключением расчетов пленочных материалов и комплексов в растворах. Для растворов наблюдается снижение эффективности люминесценции, в том числе в пределах параметров A_{rad} и A_{nrad} .

Введение алкильных заместителей $C_nH_{2n+1}-$ и $C_mH_{2m+1}-$ в Vru_{n-m} вызывает небольшое искажение координационных полиэдров, тем самым смещая триплетный энергетический уровень ближе к $^5D_1$ состоянию – с 2,856 эВ до 2,845 эВ для возбужденных состояний, локализованных на основании Льюиса, и с 2,477 эВ до 2,411 эВ для возбужденных состояний с локализацией на β -дикетоне в комплексах Eu(III) с Vru и Vru_{16-16} . Соответственно, комплексы с лигандами Vru_{12-12} и Vru_{16-16} демонстрируют самые высокие рассчитанные теоретические квантовые выходы среди всех исследованных соединений (52,76 и 52,61 %, таблица 5.4.2) наряду с наименьшим вкладом обратного процесса.

Скорости прямого (W_{ET}) и обратного (W_{BT}) переноса энергии с участием синглетных и триплетных уровней лигандов по основным каналам $T_1 \rightarrow ^5D_0$, $T_1 \rightarrow ^5D_1$ и $S_1 \rightarrow ^5D_4$ выступают в качестве определяющих факторов, влияющих на квантовый выход. Внутримолекулярные процессы переноса энергии с участием лигандов в этих комплексах характеризуются высокими значениями скоростей W_{ET} для канала переноса $T_1 \rightarrow ^5D_0$ (например, $1,53 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ для $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-\text{Ph}})_3\text{Vru}_{16-16}$) и минимальным вкладом обратного переноса энергии с иона Eu(III) на лиганды (например, $W_{\text{BT}} = 1,28 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ для $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-\text{Ph}})_3\text{Vru}_{12-12}$). Размер алкильных заместителей в лигандах Vru оказывает незначительное влияние на энергетическое положение возбужденных состояний, что при оптимальном выборе лигандов может усилить фотофизические свойства люминесцентных комплексов Ln(III) . Комплексы с незамещенными лигандами Vru

характеризуются пониженной эффективностью люминесценции и значениями G_3 (таблица ПЗ, Приложение), что, вероятно, объясняется уменьшением искажения координационного полиэдра. Дальнейшее увеличение длины алкильного заместителя от $V_{ру17-17}$ до $V_{ру19-19}$ (или от $V_{ру17-1}$ до $V_{ру19-1}$) практически не влияет на изменение люминесцентных свойств; соответственно, синтез таких комплексов $Eu(III)$ (когда n и m в $V_{руn-m}$ больше 17) может представлять интерес скорее с точки зрения изменения ЖК поведения, чем люминесцентных свойств.

Таким образом, теоретическая оценка параметров люминесценции и значений квантовых выходов была проведена для комплексов $Eu(III)$ с различным лигандным окружением в двух состояниях: в их растворах в толуоле и в виде пленок, что позволило оценить перспективы их применения в различных формах в оптических материалах и устройствах. Приведенные результаты являются наглядным примером того, как предложенные в работе подходы моделирования могут проложить путь к более детальному пониманию и прогнозированию возможностей люминесцентных ЖК металломезогенов и люминесцентных материалов на их основе.

5.5 Особенности процессов переноса энергии в материалах на основе мезогенных комплексов $Ln(III)$

Создание эффективных гибридных люминофоров путем внедрения мезогенных координационных соединений $Ln(III)$ в различные полимерные и матричные структуры сопряжено с рядом затруднений. Ключевыми факторами, сдерживающими их широкое практическое применение, выступают концентрационное тушение излучения вследствие агрегации молекул, а также недостаточная скорость и эффективность межмолекулярного переноса энергии электронного возбуждения. Для преодоления указанных проблем необходимо осуществлять тщательный подход к молекулярному дизайну компонентов композиционных люминесцентных материалов. Перспективным вариантом решения данной задачи является формирование прочных ковалентных связей между лигандным окружением комплексов $Ln(III)$ и функциональными группами полимерной матрицы, что может обеспечить гомогенность и термическую стабильность конечных композитов.

Квантово-химическое моделирование методом DFT было задействовано для идентификации оптимальных пар «лиганд – полимерная матрица» и оценки энергий

образования ковалентных связей между лигандами комплексов Ln(III) с β -дикетонами и Phen, функционализированным азотсодержащими группами, необходимыми для образования ковалентных связей с модельными фрагментами полимерных матриц на основе хлорметилированного полистирола и неорганической силикатной матрицы, используемых при разработке материалов для оптоэлектронных устройств. Проведенные вычисления энергетических параметров образования ковалентных связей и анализ взаимодействий между лигандами комплексов Ln(III) и фрагментами полимерных матриц позволили установить зависимость энергии связей и устойчивости взаимодействий между компонентами материалов от химической природы матрицы и особенностей ее пространственного строения. На основании полученных расчетных данных наибольшую эффективность продемонстрировало внедрение комплексов в структуру полимерной матрицы.

Сравнение рассчитанных скоростей внутримолекулярного переноса энергии возбуждения показало большую величину прямого переноса энергии на Eu(III) ($4,39 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$) в случае комплекса с Phen, включающем аминогруппу, скорость обратного переноса при этом имела существенно меньшее значение ($2,53 \cdot 10^{-8} \text{ с}^{-1}$). Также данное соединение отличалось большей величиной теоретически рассчитанного квантового выхода Q (42,9 %). У комплекса с Phen, включающем $-\text{N}(\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{H})-\text{C}_3\text{H}_7)_2$ группу для координации на поверхности матрицы, величина Q составила 42,0 %. Также последний комплекс Eu(III) отличала меньшая скорость прямого ($4,05 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$) и больший вклад обратного ($1,79 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$) переноса энергии.

Рассчитанные энергии образования ковалентных связей между функциональными группами полимерных матриц и Phen в комплексах Eu(III) составили 2,284 эВ в случае полимерной матрицы и 2,943 эВ для силикатной матрицы или 1,471 эВ при перерасчете на одну химическую связь между атомами углерода лиганда и кремния матрицы [313]. Наблюдаемое различие объясняется различием в электроотрицательностях и радиусах атомов, снижающих эффективное перекрытие орбиталей. Большая энергия взаимодействия в системе с полимерной матрицей коррелирует с большей полярностью связи между атомами углерода и азота. С точки зрения практического применения, полимерный носитель является предпочтительным ввиду благоприятных стерических факторов строения, облегчающих координацию молекул люминофора на поверхности и получение однородного композиционного состава.

При теоретическом анализе эффективности межмолекулярного переноса энергии в системах мезогенных комплексов Ln(III) с полимерами учитывалось наибольшее перекрытие спектров излучения полимеров и спектров поглощения комплексов, а также соотношение между возбужденными уровнями полимеров и лигандов в комплексах. Примеры рассчитанных спектров поглощения мезогенных комплексов Eu(III), рассчитанные полуэмпирическим методом ZINDO/S, в сравнении с экспериментальными приведены на рисунке 5.5.1 и в Приложении на рисунке П17 для мезогенных комплексов с различными ионами Ln(III). Положения максимумов полос поглощения по рассчитанным и эмпирическим данным различаются в среднем на 10 нм, что свидетельствует о достаточной прогностической способности использованного метода [314].

Структурная модификация β -дикетонатов DK₁₂₋₁₄, CPDK_{3-Ph} и CPDK_{5-Th} путем введения сопряженных заместителей, обладающих светопоглощающей способностью, индуцирует батохромный сдвиг переходов вида $\pi \rightarrow \pi^*$ в длинноволновую область спектра. Рассчитанные спектры поглощения комплексов на рисунке 5.5.1 имеют две широкие полосы, отвечающих за поглощение оснований Льюиса при 260–270 нм и β -дикетонатов при 315–360 нм. При этом большая интенсивность соответствует поглощению β -дикетонатных лигандов, которые выступают ключевыми структурными единицами, обеспечивающими эффективный сенсibilизированный перенос энергии возбуждения на ионы Ln(III), согласно «эффекту антенны».

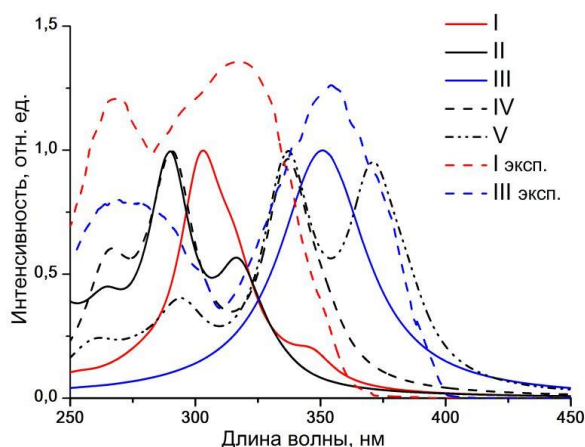


Рисунок 5.5.1 – Рассчитанные спектры поглощения мезогенных комплексов Eu(III) в сравнении с экспериментальными: I - Eu(CPDk₃₋₃)₃Bpy₁₇₋₁; II - Eu(CPDk₃₋₇)₃Phen; III - Eu(Dk₁₂₋₁₄)₃Bpy₁₋₁; IV - Eu(CPDk_{3-Ph})₃Phen; V - Eu(CPDk_{5-Tio})₃Bpy₁₇₋₁₇

Из рассмотренных полимеров спектр излучения полимера PVK в большей степени перекрывается со спектрами поглощения мезогенных комплексов Lp(III). В качестве примера на рисунке 5.5.2 приведены рассчитанный и экспериментальный спектры поглощения комплекса $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-3})_3\text{Phen}$ в сопоставлении с экспериментальным спектром излучения PVK [131]. Вычисленный спектр $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-3})_3\text{Phen}$ характеризуется двумя максимумами при 293 и 335 нм, соответствующих положениям экспериментальных полос при 272 и 315 нм, соответственно, которые могут быть отнесены к электронным переходам в основании Льюиса и β -дикетоне.

Согласно рисунку 5.5.2, высокая эффективность внутримолекулярного переноса энергии возбуждения в комплексе $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-3})_3\text{Phen}$ обуславливает его высокий квантовый выход люминесценции, что определяет перспективность данного соединения для разработки фотолюминесцентных материалов и органических светоизлучающих диодов.

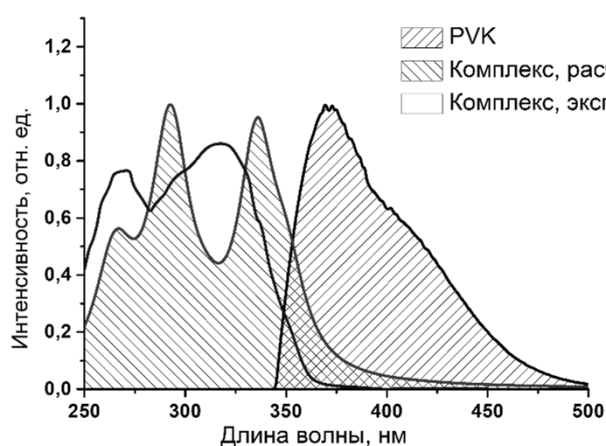


Рисунок 5.5.2 – Сопоставление рассчитанного и экспериментального спектров поглощения мезогенного комплекса $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-3})_3\text{Phen}$ со спектром излучения PVK

Однако одного сопоставления спектров комплексов Lp(III) и полимеров недостаточно для оценки их совместного действия в составе композиционных материалов, фотофизические процессы в которых включают ряд различных механизмов с участием возбужденных состояний доноров и акцепторов энергии возбуждения. Поэтому на следующем этапе на основе рассчитанных энергий возбужденных уровней, спектров излучения полимеров и поглощения комплексов Lp(III) были подобраны полимеры, обеспечивающие наиболее эффективный межмолекулярный перенос энергии

возбуждения [315]. Квантово-химические расчеты ряда сопряженных полимеров, часто используемых в оптоэлектронике в качестве красных люминофоров, в том числе PVK, PFO, МЕН-PPV и PF-DMB включал моделирование равновесных геометрий их мономеров в основном состоянии, оптимизацию геометрии их возбужденных состояний (рисунок П17 в Приложении) и одноточечные расчеты возбужденных состояний [319].

Уровни T_1 полимеров PPV, PVK, PFO, МЕН-PPV, РТ и CN-PPP расположены выше по энергии, чем у лигандного окружения мезогенных комплексов $Ln(III)$, следовательно, они могут эффективно участвовать в межмолекулярном переносе энергии [316]. При сопоставлении рассчитанных спектров поглощения комплексов и спектров излучения полимеров наибольшее перекрытие спектров было выявлено у комплекса $Eu(CPDK_{3-5})_3Phen$ и полимера PVK. В случае PVK и $Eu(CPDK_{3-5})_3Phen$ разница в энергиях донорного и акцепторного состояний составляет 0,478 эВ, что входит в диапазон 0,4–0,5 эВ, соответствующий условиям эффективного процесса переноса энергии. Также, согласно предыдущим расчетам и данным таблицы 4.2.1, комплекс $Eu(CPDK_{3-5})_3Phen$ характеризуется большей величиной квантового выхода по сравнению с другими изученными мезогенными комплексами $Eu(III)$ (рисунок 2.1.1).

При внедрении в композиционные материалы других мезогенных комплексов эффективный межмолекулярный перенос энергии между возбужденными уровнями полимерной матрицы и лигандного окружения комплексов следует ожидать в парах $Eu(CPDK_{5-Th})_3Vpy_{17-17} - A4CB-MA$, $Eu(CPDK_{5-Th})_3Phen - DH-CNPPV$, $Eu(DK_{12-16})_3Phen - DH-CNPPV$. В данных системах положения T_1 уровней полимеров уменьшают обратный перенос энергии, вклад процесса флуоресценции и приводят к более высокой эффективности излучения иона $Eu(III)$. В случае CB-4AA межмолекулярный перенос энергии возбуждения на уровни β -дикетонных имеет меньшую эффективность из-за низкого энергетического положения T_1 полимера (2,430 эВ), а перенос энергии на уровни оснований Льюиса Vpy_{17-17} и $Phen$ будет еще менее значительным, в отличие от других полимеров. Следовательно, наибольшую эффективность межмолекулярного переноса энергии возбуждения и интенсивность излучения следует ожидать в оптическом материале, состоящем из $Eu(CPDK_{3-5})_3Phen$ и полимера PVK.

Экспериментально было установлено, что мезогенные комплексы $Eu(CPDK_{3-C_nH_{2n+1}})_3Phen$ с короткими заместителями CH_3- и C_2H_5- кристаллизовались при охлаждении, а комплексы с более длинными заместителями от C_3H_7- до $C_6H_{13}-$

претерпевали стеклование с образованием оптически прозрачных аморфных пленок [132]. Внутри серии комплексы с заместителями $C_7H_{15}-$ и $C_8H_{17}-$ демонстрировали необычный для лантанидомезогенов смектический С-мезоморфизм. Особое лигандное окружение (гибкие алкильные и циклогексильные заместители) комплексов $Ln(III)$ предотвращает кристаллизацию, образование дефектов в структуре пленок и обеспечивает его равномерного распределения в полимере во время полимеризации.

Мезогенные комплексы $Ln(III)$, благодаря своим структурным особенностям (анизотропная форма и длинные углеводородные заместители на концах молекул), представляют собой при комнатной температуре аморфный порошок, хорошо растворимый в органических полярных и неполярных растворителях, а также смешивающийся с полимерами. Эти особенности позволяют включать данные комплексы в полимерные сетки без потери эффективности люминесценции из-за самогашения. Их максимальная интенсивность люминесценции и время жизни в 2 раза превышает величины у других термосенсоров на основе β -дикетонатных комплексов, содержащих $Ln(III)$, поэтому их пленки могут быть использованы в качестве материалов для флуоресцентных термометров, работающих в диапазоне температур 303–363 К [317].

При создании высокофлуоресцентных смесей на основе полимера PVK, легированных сильно анизотричными мезогенными комплексами $Eu(III)$ (рисунки 5.5.2 и 5.5.3), лигандное окружение для комплексов следует выбирать таким образом, чтобы максимум поглощения лигандов находился как можно ближе к максимуму излучения полимера для реализации условий максимально полного переноса энергии между PVK и комплексов. Повышение эффективности люминесценции в таких смесях происходит за счет увеличения пороговой концентрации излучающих ионов $Ln(III)$, что предотвращает самогашение. В результате относительный квантовый выход люминесценции смеси на основе PVK и, к примеру, $Eu(CPDK_{5-TiO})_3Phen$ увеличивается более чем в два раза по сравнению с отдельным комплексом [131].

Допирование PMMA комплексами $Ln(CPDK_{5-5})_3Phen$ обеспечивает получение композитов с характерной люминесценцией $Ln(III)$. Высокая концентрация комплексов (до 20 мас. %) обусловлена наличием в структуре ЖК комплексов длинных концевых углеводородных заместителей, которые затрудняют кристаллизацию и позволяют повысить содержание комплексов в полимерной матрице [318].

Резонанс, необходимый для переноса энергии с уровней лигандов в комплексах

Ln(III), может достигаться с различными мультиплетными уровнями ионов Ln(III), а перенос осуществляется по независимым каналам (таблица 5.5.1).

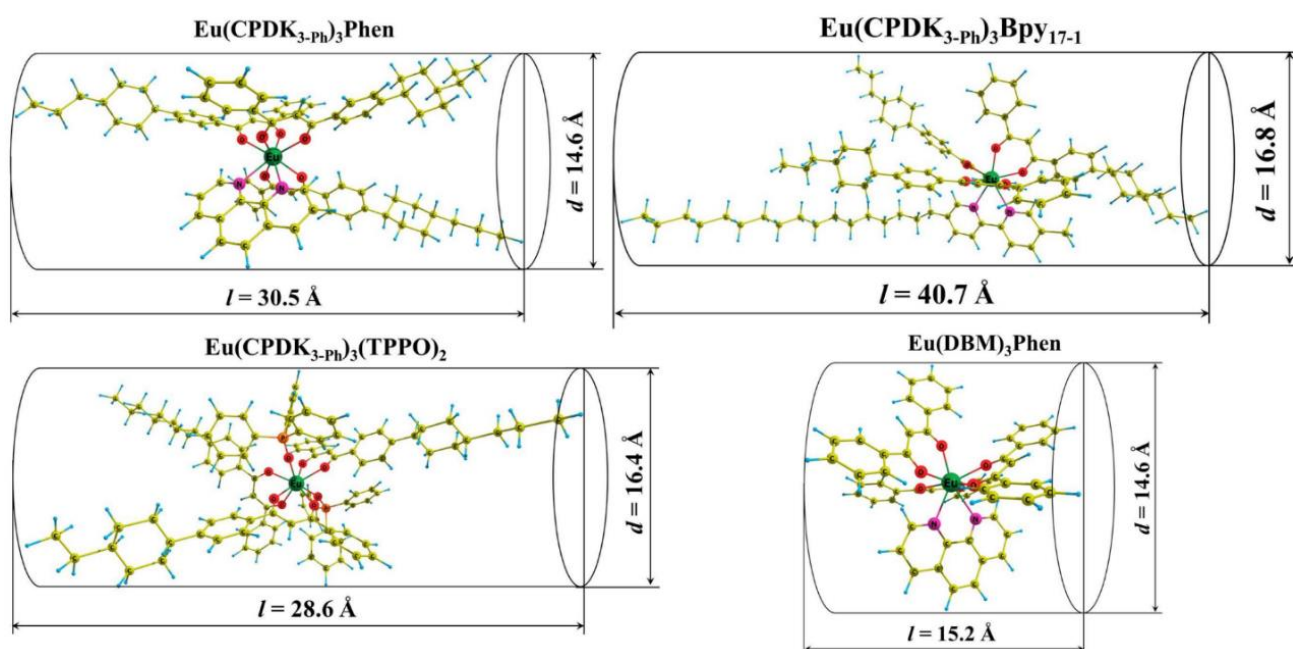


Рисунок 5.5.3 – Оптимизированные методом PBE/rL11, rL1 геометрии комплексов Eu(III)

Согласно результатам квантово-химического моделирования Eu(CPDK_{3-Ph})₃Вру₁₇₋₁, возбужденные триплетные состояния лигандов заметно различаются по энергии. Триплетный уровень β -дикетона CPDK_{3-Ph} соответствует уровню $^5D_1$ (2,359 эВ) мультиплета Eu(III) [253, 254], в то время как Вру₁₇₋₁ имеет более высокий триплетный уровень и передает возбуждение на уровень $^5D_2$ (2,667 эВ). Процесс с лигандом Вру₁₇₋₁ может включать дополнительные потери энергии, вызванные межлигандным переносом энергии или обратным переносом, которые уменьшают общую накачку Eu(III). Таким образом, перенос энергии в этом комплексе может происходить поэтапно: возбуждение передается от одного лиганда (Вру₁₇₋₁) к другому (CPDK_{3-Ph}), прежде чем, наконец, достигнет резонансного уровня иона Eu(III).

Геометрии возбужденных состояний комплексов представлены на рисунке П10 в Приложении. Оптимизация триплетных возбужденных состояний привела к структурным изменениям в полимере и лигандах в комплексах Eu(III), на которых было локализовано возбуждение. Оптимизация возбужденных состояний показала структурные изменения в лиганде, несущем возбуждение.

Таблица 5.5.1

Энергии возбужденных состояний в комплексах Eu(III) в основном состоянии и оптимизированной триплетной геометрии в сравнении с экспериментальными

Комплекс	Локализация возбуждения	Мультиплетность	$\Delta E_{\text{расч}}, \text{эВ}$	$\Delta E_{\text{эксп}}, \text{эВ}$
Eu(CPDK _{3-Ph}) ₃ Phen	CPDK _{3-Ph}	1	3,428	-
		3	2,403	2,380
	Phen	1	3,847	-
		3	2,655	2,684 [52]
		1	3,381	-
		3	2,372	2,380
Eu(CPDK _{3-Ph}) ₃ Bpy ₁₇₋₁	CPDK _{3-Ph}	1	3,381	-
		3	2,372	2,380
	Bpy ₁₇₋₁	1	3,679	-
		3	2,852	2,870 [52]
		1	3,478	-
		3	2,463	2,380
Eu(CPDK _{3-Ph}) ₃ (TPPO) ₂	CPDK _{3-Ph}	1	3,478	-
		3	2,463	2,380
	TPPO	1	3,300	-
		3	2,381	2,350 [320]
		1	3,408	-
		3	2,605	2,678 [321], 2,546 [322]
Eu(DBM) ₃ Phen	DBM	1	3,408	-
		3	2,605	2,678 [321], 2,546 [322]
	Phen	1	3,577	-
		3	2,655	2,684 [52]
		1	3,408	-
		3	2,605	2,678 [321], 2,546 [322]

Лиганд TPPO в Eu(CPDK_{3-Ph})₃(TPPO)₂ (рисунок 5.5.3) имеет самое низкое положение T₁ состояния среди изученных лигандов (таблица 5.5.1) и может передавать возбуждение на низший мультиплет ⁵D₀ (2,141 эВ). Этот путь переноса энергии может привести к критическим потерям энергии из-за обратного переноса. В отличие от этого, в Eu(CPDK_{3-Ph})₃Phen лиганды CPDK_{3-Ph} и Phen характеризуются положениями T₁, соответствующим резонансу с одним и тем же мультиплетом ⁵D₁, что предполагает меньшие потери энергии, более полный перенос энергии и, как следствие, высокую эффективность излучения.

В качестве модельного вещества был использован Eu(DBM)₃Phen (таблица 5.5.1) с абсолютным квантовым выходом 4,9 % [323]. В этом комплексе возбуждение также

может передаваться только по одному пути: с триплетного уровня лигандов (DBM и Phen) на уровень $^5D_1$ мультиплета Eu(III). Лиганды Eu(DBM)₃Phen удовлетворяют эмпирическому правилу $\Delta E = T_1(\text{лиганд}) - ^5D_0(\text{Eu(III)}) = 0,310 \div 0,434$ эВ [50], что объясняет достаточную эффективность излучения этого комплекса и его использование в люминесцентных материалах.

Несмотря на многочисленные литературные данные об оптических характеристиках сопряженных полимеров, квантово-химические расчеты могут помочь в поиске ответов на вопросы, возникающих при интерпретации экспериментальных данных. Например, в работе [324] авторы подтверждают, что полимер PVK имеет более высокое положение триплета примерно при 3,0 эВ, чем это было продемонстрировано ранее во многих экспериментальных работах [325-327]. Авторы доказали, что PVK не подавляет люминесценцию примесей тяжелых металлов и может использоваться в качестве матрицы для металлов. Квантово-химические расчеты низшего T_1 возбужденного состояния PVK согласуются с экспериментальными результатами работы [324] и подтверждают более высокое положение триплета PVK (3,030 эВ). Расчеты показывают, что этот полимер является одним из наиболее энергетически выгодных полимеров для мезогенных комплексов Eu(III) и действует как эффективный сенсibilизатор люминесценции иона Eu(III) вместе с его лигандным окружением. По результатам TDDFT расчетов с PBE0 функционалом были получены следующие значения S_1 и T_1 для полимеров: 4,100 и 3,030 эВ для PVK; 3,593 и 2,330 эВ для PFO ($T_{1,\text{эксп.}} = 2,150$ эВ [326]); 2,259 и 1,350 эВ для МЕН-PPV; 3,932 и 2,280 эВ для PF-DMB.

В качестве примера на рисунке 5.5.4 приведены диаграммы энергетических уровней для систем «Eu(CPDK_{3-Ph})₃Bpy₁₇₋₁ – PVK» и «Eu(CPDK_{3-Ph})₃Phen – PVK». Из соотношения энергетических уровней на рисунке 5.5.3 можно сделать вывод, что PVK обеспечивает эффективный перенос энергии на лигандное окружение комплексов, поскольку T_1 возбужденный уровень PVK расположен выше возбужденных уровней β-дикетона, Phen, Bpy₁₇₋₁ и TPPO (таблица 5.5.1).

Другие изученные полимеры не могут передавать энергию возбуждения соседним органическим лигандам из-за более низкого положения их возбужденных T_1 состояний, однако в их случае свой вклад может давать S_1 возбужденное состояние, хотя подобный канал переноса энергии будет обладать меньшей эффективностью из-за большего энергетического зазора с ближайшим триплетным уровнем лигандов. Тем не менее

полимеры могут действовать как матрицы для равномерного распределения молекул комплексов Eu(III) для предотвращения концентрационного тушения.

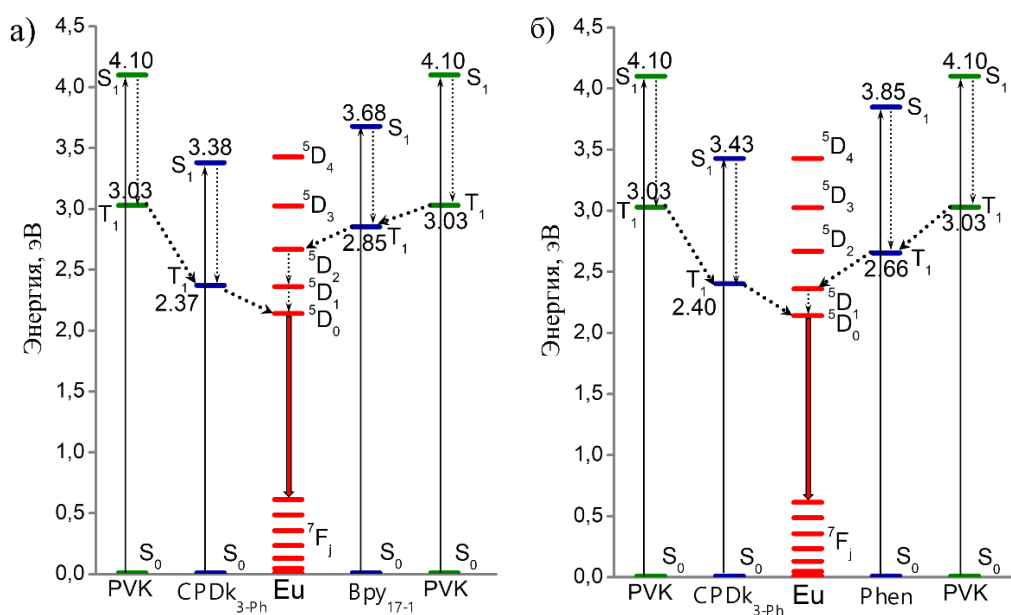


Рисунок 5.5.4 – Рассчитанные возбужденные состояния PVK и лигандов в комплексах Eu(III) относительно мультиплетных уровней иона Eu(III)

Повышение эффективности люминесценции мезогенных комплексов Ln(III) в системах с полимерами происходит за счет увеличения концентрации излучающих ионов вплоть до появления эффекта концентрационного тушения. В системах, включающих до 60 мас.% мезогенных комплексов Ln(III) относительный квантовый выход люминесценции может возрасти в более чем в два раза по сравнению с результатами для комплексов в чистом виде [131].

По данным статьи [131] область перекрытия спектра люминесценции PVK и спектра поглощения комплекса Eu(CPDK_{5-TiO})₃Phen имеет довольно обширную площадь порядка 50 нм, что должно обеспечить эффективный перенос энергии от полимера к молекулам комплекса. Квантово-химические расчеты T₁ и S₁ возбужденных состояний полимера PVK позволили подобрать лиганды с наиболее выгодным положением возбужденных состояний среди изученных мезогенных комплексов Eu(III), которое соответствовало комплексу Eu(CPDK_{5-TiO})₃Phen.

Проиллюстрированные на рисунке 5.5.5 положения энергетических уровней позволяют ожидать эффективный перенос энергии с полимера на лигандное окружение

Eu(III), вследствие положения T_1 уровня полимера (3,030 эВ) выше по энергии возбужденных состояний β -дикетона (2,320 эВ) и Phen (2,66 эВ). Вычисленное в ходе TDDFT моделирования значение низшего T_1 возбужденного состояния PVK (3,030 эВ) хорошо согласуется с экспериментальным значением 3,00 эВ [324].

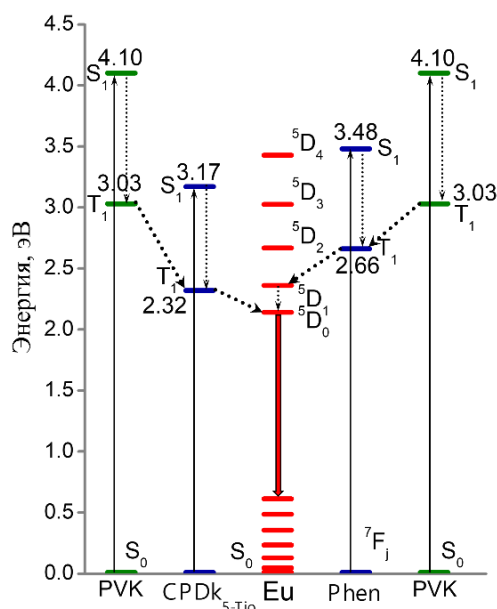


Рисунок 5.5.5 – Рассчитанные возбужденные состояния PVK, β -дикетона и Phen относительно мультиплетных уровней иона Eu(III) в оптимизированных геометриях триплетных состояний с излучательными (сплошные стрелки) и безызлучательными (пунктирные стрелки) переходами [131]

При фотовозбуждении системы на рисунках 5.5.4 и 5.5.5 синглетное возбуждение локализуется на молекуле полимера, после интеркомбинационной конверсии молекула полимера достигает триплетного состояния. Однако из-за пространственных препятствий, создаваемых лигандами, и большого энергетического зазора между возбужденными уровнями PVK и иона Eu(III) молекулами полимера невозможно напрямую передать энергию возбуждения на излучающие уровни иона Eu(III). Поэтому энергия триплетного возбуждения передается соседнему органическому лиганду, уровень триплетного состояния которого достаточно близок к T_1 полимера. Затем происходит передача энергии от лигандов на резонансные уровни Eu(III). В итоге возбужденный ион может безызлучательно релаксировать до низшего излучательного уровня и испустить фотон.

В результате на основе предыдущих этапов моделирования мезогенных комплексов Ln(III), полупроводниковых КТ и различного рода полимеров были подобраны компоненты, обладающие эффективным излучением и усиливающие люминесценцию мезогенных комплексов Ln(III):

- КТ CdSe/CdS – ЖК полимер PFO – ЖК $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Bpy}_{17-17}$;
- КТ CdSe/CdS/ZnS – полимер PVK – $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Phen}$ или $\text{Eu}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Phen}$;
- КТ CdSe – полимер PVK – $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-\text{Ph}})_3\text{Phen}$ или $\text{Tb}(\text{CCDK}_{5-2})_3\text{Phen}$;
- КТ CdSe/CdS – ЖК полимер CB-4AA – $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Phen}$;
- КТ CdSe – ЖК полимер DPBA1 – $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Phen}$;
- КТ CdSe/ZnSe/ZnS – полимер A4CB-MA – $\text{Eu}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Bpy}_{17-17}$;
- КТ CdSe/ZnS – полимер DH-CNPPV – $\text{Eu}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Phen}$ или $\text{Eu}(\text{DK}_{12-16})_3\text{Phen}$;
- КТ CdSe/CdS – полимер PVK или PFO – $[(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Eu}(\text{L})\text{Tb}(\text{CCDK}_{5-2})_3]$ (L = Bpm, Bibzim, Bptz).

При комбинировании данных веществ возможно создание новых излучающих материалов с эффективными излучательными свойствами. К примеру, формирование «белого» светового излучения в оптических материалах требует точного баланса трех компонентов с излучением в красном (620 нм), зелёном (530 нм), и синем (450 нм) диапазонах. В состав таких материалов могут входить излучающие «зеленый» цвет КТ CdSe/CdS с высокой эффективностью люминесценции, в качестве «синего» люминофора может быть применен ЖК полимер PFO и ЖК комплексы Eu(III) в качестве источника «красного» цвета (рисунок 5.5.6). «Красное» излучение Eu(III) связано с возбуждением лигандного окружения с последующей передачей энергии на ион Eu(III).

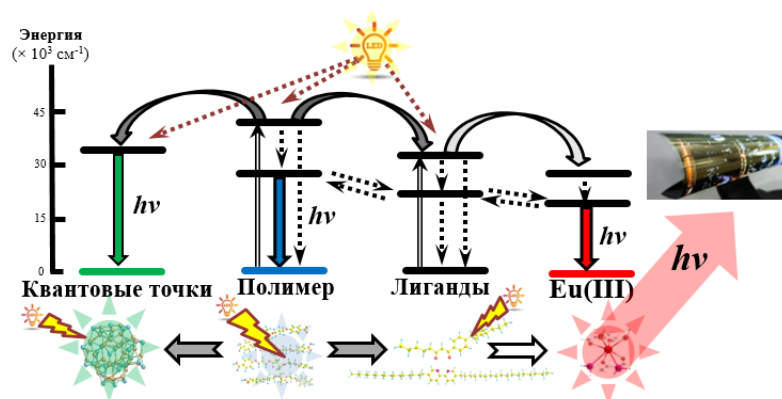


Рисунок 5.5.6 – Процессы фотовозбуждения и переноса энергии в оптических материалах на основе мезогенных комплексов Eu(III), КТ и полимеров

Фотовозбуждение лигандов CPDK₃₋₅, Phen и Bpy₁₇₋₁₇, находящихся в составе мезогенных комплексов Eu(III) с наибольшими значениями квантового выхода, как уже было ранее отмечено в разделе 4.4, также может приводить к «зеленому» излучению КТ (к примеру, CdSe/CdS), помимо излучения Eu(III), посредством многоканальной передачи энергии. Возбуждение КТ может вызывать люминесценцию Eu(III) по механизму «антенны» с участием лигандов. Также возможна передача энергии на КТ от полимера с «синим» излучением. В качестве полимера лучше всего может подойти PFO, поглощающий свет в той же области, что и мезогенные комплексы Eu(III) и КТ. В то же время энергия T₁ состояния полимера находится ниже T₁ уровней лигандов (рисунок 5.5.7). Следовательно, этот полимер, в отличие от ранее рассмотренного PVK, неспособен к межмолекулярной передаче энергии возбуждения на лигандное окружение комплекса Eu(III), однако можно ожидать небольшой вклад дополнительного возбуждения лигандов за счет канала переноса энергии, включающего S₁ возбужденные уровни PFO.

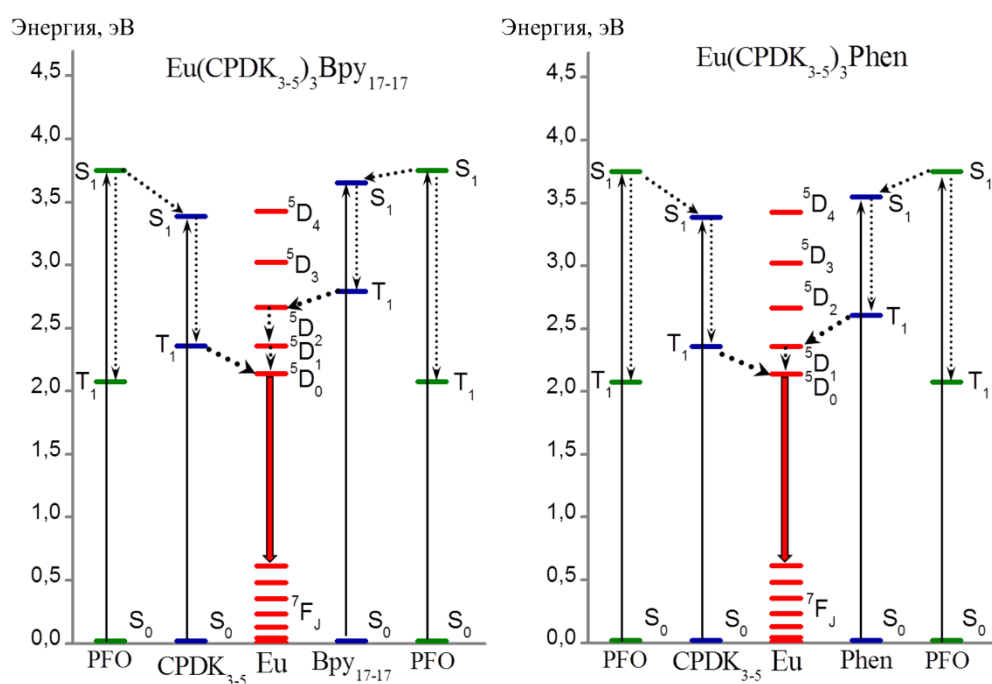


Рисунок 5.5.7 – Рассчитаны низшие возбужденные состояния полимера PFO и лигандов относительно экспериментальных мультиплетных уровней Eu(III)

Рассчитанные триплетные возбужденные состояния (2,362 эВ для CPDK₃₋₅ и 2,606 эВ для Phen) сопоставимы с экспериментальными данными, которые составляют 2,440 эВ для CPDK₃₋₅ [248] и 2,684 эВ для Phen [52]. Рассчитанный триплетный уровень Bpy₁₇₋₁₇

(2,790 эВ) соизмерим с возбужденным состоянием 2,870 эВ для лиганда Вру без алкильных заместителей [52]. Рассчитанная энергия низшего триплетного уровня PFO (2,075 эВ) согласуется с экспериментальным значением 2,150 эВ [326].

По энергии триплетный уровень Вру_{17-17} (2,790 эВ) в составе комплекса $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Вру}_{17-17}$ находится в промежутке между $^5\text{D}_2$ (2,667 эВ) и $^5\text{D}_3$ (3,024 эВ) уровнями иона $\text{Eu}(\text{III})$. В результате реализация внутримолекулярного переноса энергии подразумевает направление $\text{T}_1(\text{Вру}_{17-17}) \rightarrow ^5\text{D}_2(\text{Eu}(\text{III}))$, отличающееся дополнительными этапами потери энергии из-за переноса энергии между лигандами (от Вру_{17-17} к CPDK_{3-5}) или по причине безызлучательного переноса с участием различных мультиплетов $^5\text{D}_J$ иона $\text{Eu}(\text{III})$. Противоположная ситуация наблюдается в комплексе $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Phen}$. Триплетные уровни обоих лигандов в этом комплексе (CPDK_{3-5} (2,362 эВ) и Phen (2,606 эВ)) находятся в резонансе с одним и тем же мультиплетом $^5\text{D}_1$ $\text{Eu}(\text{III})$. Подобные локализованные на лигандах триплетные состояния могут обеспечивать эффективную передачу энергии на центральный ион. Резонанс между уровнем T_1 лиганда и верхним мультиплетом $^5\text{D}_1$ $\text{Eu}(\text{III})$ предотвращает процесс обратного переноса благодаря быстрой безызлучательной релаксации между мультиплетами $^5\text{D}_J$ с малыми межуровневыми энергетическими зазорами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведено моделирование молекулярного строения и ряда физико-химических свойств (энергии возбужденных состояний, ИК- и ЯМР-спектры, спектры поглощения) мезогенных моно- и биядерных координационных соединений Ln(III) (La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III), Er(III), Tm(III), Yb(III), Lu(III)) с помощью квантово-химических подходов, подобранных по результатам сравнения с экспериментальными данными. Выявлены основные факторы, определяющие влияние геометрических параметров молекул и строения лигандной оболочки исследуемых соединений на проявление ими ЖК свойств.

Установлено, что интервал анизотропии молекулярной геометрии, необходимый для проявления мезогенными комплексами Ln(III) ЖК поведения, ограничен меньшими значениями (от 2,5 до 4,1) по сравнению с органическими ЖК соединениями и зависит от выбранного подхода к моделированию геометрии молекул. Этот показатель незначительно меняется в ряду Ln(III), определенной зависимости от радиуса иона Ln(III) не имеет, а ключевую роль в его формировании играют алкильные заместители в составе основания Льюиса. Удлинение углеводородной цепи в составе лигандов вызывает одновременное увеличение длины и ширины молекулы. Анизотропию геометрии биядерных мезогенных комплексов Ln(III) определяет выбор мостиковых лигандов. Минимальные значения показателя были отмечены у биядерных комплексов, характеризующихся «угловым» и «ступенчато-параллельным» взаимным расположением координационных центров ионов Ln(III) относительно плоскости мостиковых лигандов.

2. По результатам моделирования надмолекулярной организации мезогенных комплексов Ln(III) и сравнения с экспериментальными данными определены ключевые структурные факторы и параметры полиэдров Вороного-Дирихле, определяющие особенности проявления комплексами ЖК свойств и физико-химические параметры фазовых переходов в ЖК состояния в зависимости от радиуса иона Ln(III), строения лигандной оболочки и особенностей межмолекулярных взаимодействий. Отмечено, что модели машинного обучения позволяют проводить оценку строения ЖК комплексов Ln(III) с точностью *ab initio* методов. При релаксации геометрий молекул в периодических граничных условиях и при моделировании методом молекулярной динамики показатель анизотропии для ЖК комплексов возрастает, что подчеркивает влияние

межмолекулярных взаимодействий и соседних молекул на конфигурацию лигандов. Радиус иона Ln(III) определяет энтальпии и температуры фазовых переходов, в то время как от лигандного окружения зависит проявление ЖК свойств. По результатам расчетов тип мезофазы определяется природой β -дикетона, в то время как от длины заместителей в основании Льюиса зависит в целом проявление ЖК свойств.

3. Определены основные направления процессов внутримолекулярного переноса энергии возбуждения в моно- и биядерных мезогенных координационных соединениях Ln(III), произведена количественная и качественная оценка их эффективности, рассчитаны параметры интенсивности люминесценции и значения теоретического квантового выхода. Полученные в результате расчетов величины и их сравнение с экспериментальными данными позволили проанализировать влияние природы иона Ln(III), строения лигандной оболочки соединений и межмолекулярных взаимодействий на их фотофизические характеристики и эффективность люминесценции.

Оптимизация геометрий возбужденных состояний приводила к локализации возбуждений на отдельных лигандах, которые слабо зависят как от природы иона Ln(III), так и от других лигандов в комплексе. При фотовозбуждении комплексов ключевая роль в процессах внутримолекулярного переноса энергии возбуждения принадлежит β -дикетонам, что обусловлено их более лабильным строением по сравнению с основаниями Льюиса. Более жесткая геометрия лиганда 1,10-фенантролина повышает эффективность излучения комплексов за счет минимизации вклада безызлучательной деактивации. Выбор β -дикетонов и заместителей в них существенно влияет на эффективность поглощения света. От π – π -взаимодействий между непредельными заместителями в лигандах, ограничивающих внутримолекулярные вращения и снижающих вклад потерь энергии на рассеивание и безызлучательную релаксацию, зависят энергии возбужденных состояний и квантовый выход люминесценции. В биядерных мезогенных комплексах Ln(III) мостиковые лиганды действуют как эффективные хромофоры, способные сенсibilизировать люминесценцию Ln(III). Эффективность люминесценции мезогенных биядерных комплексов Ln(III) определяется наличием дополнительного канала переноса энергии возбуждения между ионами Ln(III). Сенсibilизация излучения ионов Tb(III) и Sm(III) реализуется преимущественно путем переноса энергии с синглетно-возбужденных уровней лигандов.

На основе рассчитанных значений показателей анизотропии геометрии,

параметров полиэдров и отдельных фотофизических свойств были предсказаны новые мезогенные моно- и биядерные комплексы Ln(III) , которые могут потенциально продемонстрировать ЖК свойства при определенной длине углеводородных заместителей и эффективные люминесцентные свойства.

4. По результатам моделирования молекулярного строения и ряда физико-химических свойств (энергии возбужденных состояний, ИК-спектры, спектры поглощения) некоторых сопряженных полимеров и сополимеров, в том числе проявляющих ЖК свойства, и сравнения полученных данных с экспериментальными были подобраны полимеры для совместного применения с мезогенными комплексами Ln(III) в композиционных материалах. На основе результатов моделирования были определены основные каналы межмолекулярного переноса энергии с участием возбужденных уровней полимеров и лигандного окружения комплексов Ln(III) , подобраны полимеры, обеспечивающие эффективные условия переноса энергии и образующие наиболее прочные связи с лигандным окружением комплексов.

5. Анализ особенностей процессов межмолекулярного переноса энергии в композиционных материалах на основе мезогенных координационных соединений Ln(III) , КТ и полимеров позволил оценить влияние данных процессов на эффективность оптических свойств материалов и обосновать выбор специфических компонентов для совместного применения в различных материалах.

Осуществлен подбор полимеров, способных к формированию прочных донорно-акцепторных связей с атомами металла на поверхности КТ, что препятствует агрегации частиц и обеспечивает сохранение их исходной морфологии, геометрических параметров и оптических характеристик. Произведена оценка эффективности межмолекулярного переноса энергии возбуждения в композиционных материалах на основе КТ и полимеров.

6. Предложены подходы квантово-химического моделирования компонентов композиционных материалов на основе мезогенных координационных соединений Ln(III) , КТ с d-элементами и сопряженных полимеров с прогнозируемыми и регулируемыми фотофизическими свойствами. На основе результатов моделирования подобраны компоненты для создания новых композиционных материалов, усиливающие люминесценцию мезогенных комплексов Ln(III) .

Перспективы дальнейшей разработки темы исследования:

Дальнейшие разработки темы исследования будут направлены на интеграцию накопленных данных квантово-химического моделирования с методами машинного обучения с целью выявления характерных признаков формирования ЖК фаз в зависимости от состава и строения соединений, на подбор моделей, позволяющих совмещать экспериментальные данные физико-химических исследований с квантово-химическими расчетами. Существенный интерес представляет создание баз данных по молекулярному строению и физико-химическим свойствам мезогенных комплексов, в том числе содержащих Ln(III), их применение для разработки MLIP, ориентированных на молекулярно-динамическое моделирование и изучение фазового поведения жидких кристаллов и лантанидомезогенов с точностью, близкой к *ab initio* расчетам. Результаты моделирования многоконфигурационными методами, с одинаковой точностью описывающие синглетные и триплетные возбужденные состояния, могут быть использованы для вычислений матричных элементов спин-орбитального взаимодействия с целью теоретической оценки анизотропии магнитной восприимчивости комплексов Ln(III). Перспективным представляется расширение круга объектов исследования на металлоорганические каркасы, полимеры и КТ с включениями Ln(III), изучение их корреляций «структура–свойства» с целью направленного подбора компонентов люминесцентных и магнитных материалов.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ЖК – жидкокристаллический;
- КТ – квантовые точки;
- ПВД – полиэдр Вороного-Дирихле;
- РСА – рентгеноструктурный анализ;
- AM1 – модель Остина 1 (Austin model 1);
- ASA – приближение атомных сфер (atomic spheres approximation);
- B3LYP – обменно-корреляционный трехпараметрический функционал Бекке-Ли-Янга-Парра (Becke, 3-parameter, Lee - Yang - Parr density functional);
- BP86 – градиентно-скорректированный корреляционный функционал Бекке-Пердью;
- CASSCF – SCF-метод полного активного пространства орбиталей (complete active space self-consistent field);
- CCSD – схема связанных кластеров с учетом однократных и двукратных электронных возбуждений (coupled cluster singles and doubles);
- CCSD(T) – схема связанных кластеров с учетом однократных, двукратных и частично трехкратных электронных возбуждений (coupled cluster with single and double and perturbative triple excitations);
- CCSDT(Q) – схема связанных кластеров с учетом однократных, двукратных, частично трехкратных и четырехкратных электронных возбуждений (coupled cluster with single and double and perturbative triple and quadruple excitations);
- CIS – метод конфигурационного взаимодействия с учетом однократно возбужденных электронных конфигураций (configuration interaction singles);
- CN-PPP – поли [2-(6-циано-6-метил-гептилокси)-1,4-фенилен];
- C-PPP – поли [2,5-бис(гексидецилокси)-п-фенилен];
- CSoM – операция измерения непрерывной симметрии (continuous symmetry operation measure);
- DFT – теория функционала плотности (density functional theory);
- DKH – метод приближенного скалярного релятивистского гамильтониана Дугласа-Кролла-Хесса (Douglas–Kroll–Hess);
- DPD – диссипативная динамика частиц (dissipative particle dynamics);

ЕСР – эффективный остовный потенциал или псевдопотенциал (the effective core potential);

FF – силовое поле (firce filed);

GGA - обобщенное градиентное приближение (generalized gradient approximation);

GNN – графовая нейронная сеть (graph neural network);

HF – метод Хартри-Фока (Hartree-Fock method);

INDO/S-CI – метод частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием с одноконфигурационным взаимодействием (intermediate neglect of the differential overlap / single-configuration interaction);

НОМО (ВЗМО) – высшая занятая молекулярная орбиталь (the highest occupied molecular orbital);

IEFPCM - модель поляризуемого континуума с использованием варианта формализма интегральных уравнений (polarizable continuum model using the integral equation formalism variant);

LUMO (НСМО) – низшая свободная (виртуальная) молекулярная орбиталь (the lowest unoccupied molecular orbital);

MCQDPT – многоконфигурационная квазивырожденная теория возмущений (multi-configuration quasi-degenerate perturbation theory);

MD – метод молекулярной динамики (molecular dynamics);

МЕН-PPV – поли [2-метокси-5-(2-этилгексилокси)-1,4-фениленвинилен];

MLIP – машинно-обучаемые межатомные потенциалы (machine learning interatomic potentials);

ММ – метод молекулярной механики (molecular mechanics);

MP2 – теория возмущений Меллера-Плессета второго порядка (second-order Møller-Plesset perturbation theory);

РВЕ – обменно-корреляционный функционал Пердью-Бёрке-Эрнцерхофа (Perdew - Burke - Ernzerhof density functional);

PF-DMB – поли [(9,9-дигексилфлуорен-2,7-диил)-альт-(2,5-диметил-1,4-фенилен)];

PFO – полифлюорен;

PM3, PM6 – параметрические модели номер 3, 6 (parameterized model number 3, 6);

PMMA – полиметилметакрилат;

P-PPP – поли [2,5-бис(гексидецилокси)-1,4-фенилен-ил-1,4-фенилен];

PPV – поли(п-фенилен-винилен);

PT – политиофен;

PVK – поли(9-винилкарбазол);

RM1 – ресифийская модель номер 1 (Recife Model 1);

SA-CASSCF – SCF-метод полного активного пространства орбиталей с усреднением по нескольким состояниям (state-average complete active space self-consistent field);

SIC-DFT – теория функционала плотности с коррекцией на самообмен (self-interaction corrected DFT);

SMLC – модель Спаркл для расчета комплексов лантаноидов (Sparkle model for the calculation of lanthanide complexes);

SOC – спин-орбитальное взаимодействие (spin-orbit coupling);

SS-CASSCF – SCF-метод полного активного пространства орбиталей с усреднением по одному состоянию (state-specific complete active space self-consistent field);

TDDFT – нестационарная теория функционала электронной плотности с зависимостью от времени (time-dependent density functional theory);

TPSS – мета-GGA функционал Тао–Пердью–Староверова–Скусерии (exchange functional of Tao, Perdew, Staroverov, and Scuseria);

TPSSh – гибридная версия мета-GGA функционала Тао–Пердью–Староверова–Скусерии (exchange functional of Tao, Perdew, Staroverov, and Scuseria);

XMCQDPT2 – расширенная многоконфигурационная квазивырожденная теория возмущений второго порядка (extended multi-configuration quasi-degenerate perturbation theory at second order of perturbation theory expansion);

ZORA – регулярное приближение нулевого порядка (Zero-order regular approximation);

ZINDO – метод частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием, предложенный М. Зернером для спектроскопии (Zerner's intermediate neglect of differential overlap).

ZINDO/S – метод частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием, предложенный М. Зернером (Zerner's intermediate neglect of differential overlap for spectroscopy).

Ω_2 , Ω_4 , Ω_6 – параметры интенсивности люминесценции Джадда-Офельта;

W_{ET} и W_{BT} – скорости внутримолекулярного прямого и обратного переноса энергии с возбужденных уровней лигандов на резонансные уровни иона Ln(III) ;

A_{rad} и A_{nrad} – скорости излучательных и безызлучательных процессов;

Q и $Q_{\text{абс}}$ – теоретически рассчитанные и экспериментально измеренные значения абсолютного квантового выхода;

η_{sens} – эффективность сенсibilизации люминесценции иона Ln(III) ;

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bünzli, J.-C. G. Rising stars in science and technology: luminescent lanthanide materials / J.-C. G. Bünzli // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2017. – Vol. 2017. – No. 44. – P. 5058-5063.
2. Reid, M. F. Chapter 284 – Theory of rare-earth electronic structure and spectroscopy / M. F. Reid // *Handbook on the physics and chemistry of rare earths* / J.-C. G. Bünzli, V.K. Pecharsky (Eds.). – Amsterdam : Elsevier, 2016. – Vol. 50. – P. 47-64.
3. Oczko, G. X-Ray analysis and excited state dynamics in a new class of lanthanide mixed chelates of the type $\text{LnPhb}_3\text{Phen}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$) / G. Oczko, J. Legendziewicz, V. A. Trush, V. M. Amirkhanov // *New Journal of Chemistry*. – 2003. – No. 27. – P. 948-956.
4. Bünzli, J.-C. G. Structural and photophysical properties of europium(III) mixed complexes with β -diketonates and o-phenanthroline / J.-C. G. Bünzli, E. Moret, V. Foiret, K. J. Schenk, W. Mingzhao, J. Linpei // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1994. – Vol. 207-208. – P. 107-111.
5. Phillips, T. Crystal and molecular structure of diaquotris(acetylacetonato)lanthanum(III) / T. Phillips, D. E. Sands, W. F. Wagner // *Inorganic Chemistry*. – 1968. – Vol. 7. – No. 11. – P. 2295-2299.
6. Cunningham, J. A. Crystal and molecular structure of ytterbium acetylacetonate monohydrate / J. A. Cunningham, D. E. Sands, W. F. Wangner, M. F. Richardson // *Inorganic Chemistry*. – 1969. – Vol. 8. – P. 22-28.
7. Мартыненко, Л. И. Особенности комплексообразования редкоземельных элементов(III) / Л. И. Мартыненко // *Успехи химии*. – 1991. – Т. 60. – С. 1969-1998.
8. Кузьмина, Н. П. Строение и летучесть фенантролин- β -дикетонатных комплексов РЗЭ / Н. П. Кузьмина, А. В. Миронов, А. Ю. Рогачев // *Российский Химический Журнал*. – 2004. – Т. XLVIII. – №. 1. – С. 15-33.
9. Kofod, N. Mapping the coordination number and coordination geometry of lanthanide ions in aqueous and nonaqueous solution phases / N. Kofod, V. R. M. Nielsen, T. M. Nielsen, T. J. Sørensen, M. S. Oakley, K. M. Jensen, N. F. Chilton // *Journal of the American Chemical Society*. – 2026. – Vol. 148. – No. 11. – P. 11758-11768.

10. Blatov, V. A. Voronoi–dirichlet polyhedra in crystal chemistry: theory and applications / V. A. Blatov // *Crystallography Reviews*. – 2004. – Vol. 10. – No. 4. – P. 249-318.
11. Delone, B. N. A new construction in the theory of lattice coverings of an n-dimensional space by equal spheres / B. N. Delone, N. P. Dolbilin, S. S. Ryshkov, M. I. Shtogrin // *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Matematika i Fizika*. – 1970. – T. 34, № 2. – C. 293-302.
12. Jensen, C. V. Room temperature gas phase equilibrium constants of the methanol dimer, trimer, and tetramer / C. V. Jensen, E. Vogt, A. S. Poulsen, H.G. Kjaergaard // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2024. – Vol. 128. – P. 6382-6391.
13. Nielsen, V. R. M. Determining molecular structure, coordination geometry, and molecular symmetry using a continuous symmetry operation measure software / V. R. M. Nielsen, T. Just Sørensen // *Nature Communications*. – 2025. – Vol. 16. – Art. Num. 11122.
14. Hay, P. J. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals / P. J. Hay, W. R. Wadt // *The Journal of Chemical Physics*. – 1985. – Vol. 82. – No. 1. – P. 299-310.
15. Madany, O. A new generation of effective core potentials: Selected lanthanides and heavy elements II / O. Madany, B. Kincaid, A. Shaikh, E. Morningstar, L. Mitás // *The Journal of Chemical Physics*. – 2025. – Vol. 163. – No. 11. – Art. Num. 114108.
16. Peterson, K. A. Chemical accuracy in ab initio thermochemistry and spectroscopy: current strategies and future challenges / K. A. Peterson, D. Feller, D. A. Dixon // *Theoretical Chemistry Accounts*. – 2012. – Vol. 131. – Art. Num. 1079.
17. DeYonker, N. J. Quantitative computational thermochemistry of transition metal species / N. J. DeYonker, K. A. Peterson, G. Steyl, A. K. Wilson, T. R. Cundari // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2007. – Vol. 111. – P. 11269-11277.
18. Peterson, C. Prediction of thermochemical properties across the periodic table: A review of the correlation consistent composite approach (ccCA) strategies and applications / C. Peterson, D. A. Penchoff, A. K. Wilson // *Annual Reports in Computational Chemistry*. – 2016. – Vol. 12. – P. 3-45.
19. Thanthiriwatte, K.S. Gas phase properties of MX_2 and MX_4 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) for $\text{M} =$ group 4, group 14, Ce, and Th / K. S. Thanthiriwatte, M. Vasiliu, S. R. Battey, Q. Lu, K. A. Peterson, L. Andrews, D. A. Dixon // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2015. – Vol. 119. – P. 5790-5803.

20. Lu, Q. Correlation consistent basis sets for lanthanides: The atoms La - Lu / Q. Lu, K. A. Peterson // *Journal of Chemical Physics*. – 2016. – Vol. 145. – Art. Num. 054111.
21. Gomes, A. S. P. Relativistic double-zeta, triple-zeta, and quadruple-zeta basis sets for the lanthanides La - Lu / A. S. P. Gomes, K. G. Dyall, L. Visscher // *Theoretical Chemistry Accounts*. – 2010. – Vol. 127. – P. 369-381.
22. Schoendorff, G. Low valency in lanthanides: A theoretical study of NdF and LuF / G. Schoendorff, A. K. Wilson // *Journal of Chemical Physics*. – 2014. – Vol. 140. – Art. Num. 224314.
23. Solomonik, V. G. Toward chemical accuracy in ab initio thermochemistry and spectroscopy of lanthanide compounds: assessing core–valence correlation, second-order spin–orbit coupling, and higher order effects in lanthanide diatomics / V. G. Solomonik, A.N. Smirnov // *Journal of Chemical Theory and Computation*. – 2017. – Vol. 13. – No. 11. – P. 5240-5254.
24. Freire, R. O. The lanthanide contraction within the sparkle model / R. O. Freire, A. M. Simas // *International Journal of Quantum Chemistry*. – 2011. – Vol. 111. – No. 7-8. – P. 1734-1739.
25. Filho, M. A. M. Sparkle/RM1 parameters for the semiempirical quantum chemical calculation of lanthanide complexes / M. A. M. Filho, J. D. L. Dutra, G. B. Rocha, R. O. Freire, A. M. Simas // *RSC Advances*. – 2013. – Vol. 3. – No. 37. – P. 16747-16755.
26. Grimmel, S. Gauging the performance of density functionals for lanthanide-containing molecules / S. Grimmel, G. Schoendorff, A. K. Wilson // *Journal of Chemical Theory and Computation*. – 2016. – Vol. 12. – No. 3. – P. 1259-1266.
27. Aebersold, L. E. Efficacy of density functionals and relativistic effective core potentials for lanthanide-containing species: The Ln₅₄ molecule set / L. E. Aebersold, S. H. Yuwono, G. Schoendorff, A. K. Wilson // *Journal of Chemical Theory and Computation*. – 2017. – Vol. 13. – No. 6. – P. 2831-2839.
28. Clark, A. E. Density functional and basis set dependence of hydrated Ln(III) properties / A. E. Clark // *Journal of Chemical Theory and Computation*. – 2008. – Vol. 4. – No. 5. – P. 708-718.
29. Vo, M. N. Quantum chemistry benchmarking of binding and selectivity for lanthanide extractants / M. N. Vo, V. S. Bryantsev, J. K. Johnson, J. A. Keith // *International Journal of Quantum Chemistry*. – 2018. – Vol. 118. – No. 7. – Art. Num. e25516.

30. Harriswangler, C. Dynamics of lanthanide (III) complexes from crystallographic data and computational studies / C. Harriswangler, S. Argibay-Otero, A. Freire-García, M. T. Albelda, E. García-Espana, D. Esteban-Gomez, J. C. Frías, C. Platas-Iglesias // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2024. – Vol. 170. – Art. Num. 113348.
31. McCarver, G. A. Selecting quantum-chemical methods for lanthanide-containing molecules: A balance between accuracy and efficiency / G. A. McCarver, R. J. Hinde, K. D. Vogiatzis // *Inorganic Chemistry*. – 2020. – Vol. 59. – No. 15. – P. 10492-10500.
32. Noro, T. Sapporo-(DKH3)-NZP (n = D, T, Q) sets for the sixth period s-, d-, and p-block atoms / T. Noro, M. Sekiya, T. Koga // *Theoretical Chemistry Accounts*. – 2013. – Vol. 132. – No. 5. – P. 1-5.
33. Waller, M. P. Geometries of second-row transition-metal complexes from density-functional theory / M. P. Waller, H. Braun, N. Hojdis, M. Bühl // *Journal of Chemical Theory and Computation*. – 2007. – Vol. 3. – No. 6. – P. 2234-2242.
34. Cirera, J. Benchmarking density functional methods for calculation of state energies of first row spin-crossover molecules / J. Cirera, M. Via-Nadal, E. Ruiz // *Inorganic Chemistry*. – 2018. – Vol. 57. – No. 22. – P. 14097-14105.
35. Huang, P. W. Understanding the stability trend along light lanthanide complexes with an ethylenediamine-type ligand: a quantum chemical study / P. W. Huang // *ChemistrySelect*. – 2019. – Vol. 4. – No. 42. – P. 12368-12374.
36. Hong, G. A Comparison of scalar-relativistic ZORA and DKH density functional schemes: monohydrides, monoxides and monofluorides of La, Lu, Ac and Lr / G. Hong, M. Dolg, L. Li // *Chemical Physics Letters*. – 2001. – Vol. 334. – P. 396-402.
37. Söderlind, P. Ground-state properties of rare-earth metals: an evaluation of density-functional theory / P. Söderlind, P. E. A. Turchi, A. Landa, V. Lordi // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2014. – Vol. 26. – No. 41. – Art. Num. 416001.
38. Kuta, J. Trends in aqueous hydration across the 4f period assessed by reliable computational methods / J. Kuta, A. E. Clark // *Inorganic Chemistry*. – 2010. – Vol. 49. – No. 17. – P. 7808-7817.
39. Ciupka, J. Computational study of lanthanide(III) hydration / J. Ciupka, X. Cao-Dolg, J. Wiebke, M. Dolg // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2010. – Vol. 12. – No. 40. – P. 13215-13223.

40. Liu, W. Benchmark calculations for lanthanide atoms: calibration of ab initio and density-functional methods / W. Liu, M. Dolg // *Physical Review A: Atomic, Molecular, and Optical Physics*. – 1998. – Vol. 57. – No. 3. – P. 1721-1728.
41. Binnemans, K. Chapter 254 – Lanthanidomesogens // *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. – Amsterdam : Elsevier B. V., 2013. – Vol. 43. – P. 1-158.
42. Bünzli, J.-C. G. 8.08 - Photophysics of lanthanoid coordination compounds // *Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition). From Elements to Applications* / J.-C. G. Bünzli, S. V. Eliseeva. – Amsterdam : Elsevier B. V., 2013. – P. 339-398.
43. Hänninen, P. Lanthanide luminescence: photophysical, analytical and biological aspects / P. Hänninen, H. Härmä. – Heidelberg : Springer, 2011. – Vol. 7. – 385 p.
44. Xian, T. Functionalization of luminescent lanthanide complexes for biomedical applications / T. Xian, Q. Meng, F. Gao, M. Hu, X. Wang // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2023. – Vol. 474. – Art. Num. 214866.
45. Morath, V. PET-based tracking of CAR T cells and viral gene transfer using a cell surface reporter that binds to lanthanide complexes / V. Morath, K. Fritschle, L. Warmuth, M. Anneser, S. Dötsch, M. Živanić, L. Krumwiede, P. Bösl, T. Bozoglu, S. Robu, S. Libertini, S. Kossatz, C. Kupatt, M. Schwaiger, K. Steiger, D. H. Busch, A. Skerra, W. A. Weber // *Nature Biomedical Engineering*. – 2025. – P. 1-21.
46. Zhang, X. Liquid crystal-templated chiral nanomaterials: from chiral plasmonics to circularly polarized luminescence / X. Zhang, Y. Xu, C. Valenzuela, X. Zhang, L. Wang, W. Feng, Q. Li // *Light: Science & Applications*. – 2022. – Vol. 11. – Art. Num. 223.
47. Золин, В. Ф. Редкоземельный зонд в химии и биологии / В. Ф. Золин, Л. Г. Коренева. – М. : Наука, 1980. – 349 с.
48. Crosby, G. A. Intramolecular energy transfer in rare earth chelates. Role of the triplet state / G. A. Crosby, R. E. Whan, R. M. Alire // *The Journal of Chemical Physics*. – 1961. – Vol. 3. – P. 743-748.
49. Sato, S. Relations between intramolecular energy transfer efficiencies and triplet state energies in rare earth β -diketone chelates / S. Sato, M. Wada // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1970. – Vol. 43. – No. 7. – P. 1955-1962.
50. Latva, M. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield / M. Latva, H. Takalo, V.-M. Mikkala, C.

Matachescu, J. C. Rodriguez-Ubis, J. Kankare // *Journal of Luminescence*. – 1997. – Vol. 75. – P. 149-169.

51. Crosby, G. A. Spectroscopic studies of rare earth chelates / G. A. Crosby, R. E. Whan, J. J. Freeman // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1962. – Vol. 66. – P. 2493-2499.

52. Faustino, W. M. Photoluminescence of europium(III) dithiocarbamate complexes: electronic structure, charge transfer and energy transfer / 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*. – 2006. – Vol. 110. – P. 2510-2516.

53. Binnemans, K. Rare-earth beta-diketonates // *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. – Amsterdam : Elsevier B. V., 2005. – Vol. 35. – P. 107-272.

54. Турро, Н. Молекулярная фотохимия / Н. Турро ; пер. с англ. – М. : Мир, 1967. – 328 с.

55. Comby, S. Chapter 235 – Lanthanide near-infrared luminescence in molecular probes and devices // *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* / S. Comby, J.-C. G. Bünzli; eds. K. A. Gschneidner Jr., J.-C. G. Bünzli, V. K. Pecharsky. – Amsterdam : Elsevier B.V., 2007. – Vol. 37. – P. 217-470.

56. Dexter, D. L. A Theory of sensitized luminescence in solids / D. L. Dexter // *Journal of Chemical Physics*. – 1953. – Vol. 21. – No. 5. – P. 836-850.

57. Förster, T. Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszenz / T. Förster // *Annalen der Physik*. – 1948. – Vol. 437. – P. 55-75.

58. Панова, Г. В. Пространственное строение четырехкоординационных хелатных соединений / Г. В. Панова, Н. К. Викулова, В. М. Потапова // *Успехи химии*. – 1980. – Т. 49. – №. 7. – С. 1235-1247.

59. Van Uitert, L. G. Energy transfer between rare-earth ions / L. G. Van Uitert, L. F. Johnson // *Journal of Chemical Physics*. – 1966. – Vol. 44. – P. 3514-3522.

60. Judd, B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions / B. R. Judd // *Physical Review*. – 1962. – Vol. 127. – P. 750-761.

61. Ofelt, G. S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions / G. S. Ofelt // *Journal of Chemical Physics*. – 1962. – Vol. 37. – P. 511-520.

62. Ćirić, A. Self-referenced method for the Judd–Ofelt parametrisation of the Eu^{3+} excitation spectrum / A. Ćirić, Ł. Marciniak, M. D. Dramićanin // *Scientific Reports*. – 2022. – Vol. 12. – No. 1. – Art. Num. 563.

63. Jørgensen, C. K. Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides / C. K. Jørgensen, B. R. Judd // *Molecular Physics*. – 1964. – Vol. 8. – P. 281-290.
64. Takebe, H. Compositional dependence of Judd-Ofelt parameters in silicate, borate, and phosphate glasses / H. Takebe, Y. Nageno, K. Morinaga // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1995. – Vol. 78. – P. 1161-1168.
65. Ebendorff-Heidepriem, H. Effect of glass composition on Judd-Ofelt parameters and radiative decay rates of Er^{3+} in fluoride phosphate and phosphate glasses / H. Ebendorff-Heidepriem, D. Ehrt, M. Bettinelli, A. Speghini // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1998. – Vol. 240. – P. 66-78.
66. Chen, Y. Effect of annealing treatment on spectroscopic properties of a Nd^{3+} -doped PbWO_4 single crystal / Y. Chen, Y. Lin, Z. Luo, Y. Huang // *Journal of the Optical Society of America B*. – 2005. – Vol. 22. – No. 4. – P. 898-904.
67. Basiev, T. T. Lasing properties of selectively pumped Raman-active Nd^{3+} -doped molybdate and tungstate crystals / T. T. Basiev, M. E. Doroshenko, L. I. Ivleva, V. V. Osiko, M. B. Kosmyna, J. Sulc, H. Jelinkova // *Quantum Electronics*. – 2006. – Vol. 36. – No. 8. – P. 720-726.
68. Шилов, С. М. Люминесцентно-спектральные свойства твердых хлоридных систем M_3NdCl_6 ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) / С. М. Шилов, В. Н. Пак // *Известия Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена*. – 2010. – № 135. – С. 101-111.
69. Кадомцева, А. М. Нарушенная четность относительно инверсии пространства и времени и магнитоэлектрические взаимодействия в антиферромагнетиках / А. М. Кадомцева, А. К. Звездин, Ю. Ф. Попов, А. П. Пятаков, Г. П. Воробьев // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 2004. – Т. 79. – С. 705-716.
70. Dos Santos, A. M. Orbital ordering as the determinant for ferromagnetism in biferroic BiMnO_3 / A. M. Dos Santos, A. K. Cheetham, T. Atou, Y. Syono, Y. Yamaguchi, K. Ohoyama, H. Chiba, C. N. R. Rao // *Physical Review B*. – 2002. – Vol. 66. – Art. Num. 064425.
71. Azuma, M. Designed ferromagnetic, ferroelectric $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$ / M. Azuma, K. Takata, T. Saito, S. Ishiwata, Y. Shimakawa, M. Takano // *Journal of the American Chemical Society*. – 2005. – Vol. 127. – P. 8889-8892.
72. Faustino, W. M. Design of ligands to obtain lanthanide ion complexes displaying high quantum efficiencies of luminescence using the Sparkle model / W. M. Faustino, G. B.

Rocha, F. R. Gonçalves e Silva, O. L. Malta, G. F. de Sá, A. M. Simas // *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM.* – 2000. – Vol. 527. – P. 245-251.

73. Dos Santos, E. R. Theoretical and experimental spectroscopic approach of fluorinated Ln^{3+} - β -diketonate complexes / E. R. Dos Santos, R. O. Freire, N. B. da Costa Jr., F. A. Almeida Paz, C. A. de Simone, S. A. Junior, A. A. S. Araujo, L. A. O. Nunes, M. E. de Mesquita, M. O. Rodrigues // *The Journal of Physical Chemistry A.* – 2010. – Vol. 114. – P. 7928-7936.

74. Rocha, G. B. Sparkle model for AM1 calculation of lanthanide complexes: improved parameters for europium / G. B. Rocha, R. O. Freire, N. B. da Costa Jr., G. F. de Sá, A. M. Simas // *Inorganic Chemistry.* – 2004. – Vol. 43. – P. 2346-2354.

75. Li, X. N. Effect of secondary ligands' size on energy transfer and electroluminescent efficiencies for a series of europium(III) complexes, a density functional theory study / X. N. Li, Z. J. Wu, Z. J. Si, L. Zhou, X. J. Liu, H. Zhang // *Physical Chemistry Chemical Physics.* – 2009. – Vol. 11. – P. 9687-9695.

76. Puntus, L. N. Intermolecular interactions as actors in energy-transfer processes in lanthanide complexes with 2,2'-bipyridine / L. N. Puntus, K. A. Lyssenko, I. S. Pekareva, J.-C. G. Bünzli // *The Journal of Physical Chemistry B.* – 2009. – Vol. 113. – P. 9265-9277.

77. Gutierrez, F. 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 / F. Gutierrez, C. Tedeschi, L. Maron, J.-P. Daudey, J. Azema, P. Tisnès, C. Picard, R. Poteau // *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM.* – 2005. – Vol. 756. – P. 151-162.

78. Dolg, M. Energy-adjusted pseudopotentials for the rare earth elements / M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, H. Preuss // *Theoretica Chimica Acta.* – 1989. – Vol. 75. – P. 173-194.

79. Dolg, M. A combination of quasirelativistic pseudopotential and ligand field calculations for lanthanoid compounds / M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss // *Theoretica Chimica Acta.* – 1993. – Vol. 85. – P. 441-450.

80. Casida, M. E. Time-dependent density-functional theory for molecules and molecular solids / M. E. Casida, H. Chermette, D. Jacquemin // *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM.* – 2009. – Vol. 914. – P. 3-18.

81. Cramer, C. J. Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry / C. J. Cramer, D. G. Truhlar // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2009. – Vol. 11. – P. 10757-10816.
82. Dreuw, A. Single-Reference ab initio methods for the calculation of excited states of large molecules / A. Dreuw, M. Head-Gordon // *Chemical Reviews*. – 2005. – Vol. 105. – P. 4009-4037.
83. Veryazov, V. How to select active space for multiconfigurational quantum chemistry? / V. Veryazov, P. Å. Malmqvist, B. O. Roos // *International Journal of Quantum Chemistry*. – 2011. – Vol. 111. – P. 3329-3338.
84. Roos, B. O. Multiconfigurational quantum chemistry for ground and excited states / B. O. Roos // *Radiation Induced Molecular Phenomena in Nucleic Acids. A Comprehensive Theoretical and Experimental Analysis Series. Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics*. – 2008. – Vol. 5. – P. 125-156.
85. Gutierrez, F. Quantum chemistry-based interpretations on the lowest triplet state of luminescent lanthanides complexes. Part 1. Relation between the triplet state energy of hydroxamate complexes and their luminescence properties / F. Gutierrez, C. Tedeschi, L. Maron, J.-P. Daudey, R. Poteau, J. Azema, P. Tisnès, C. Picard // *Dalton Transactions*. – 2004. – No. 9. – P. 1334-1347.
86. Bravaya, K. B. Modeling photoabsorption of the asFP595 chromophore / K. B. Bravaya, A. V. Bochenkova, A. A. Granovsky, A. P. Savitsky, A. V. Nemukhin // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2008. – Vol. 112. – P. 8804-8810.
87. Bravaya, K. B. An opsin shift in rhodopsin: retinal S_0 - S_1 excitation in protein, in solution and in the gas phase / K. B. Bravaya, A. V. Bochenkova, A. A. Granovsky, A. V. Nemukhin // *Journal of the American Chemical Society*. – 2007. – Vol. 129. – P. 13035-13042.
88. Krasikov, D. N. Model of Y_2O_3 -Yb charge-transfer luminescence based on ab initio cluster calculations / D. N. Krasikov, A. V. Scherbinin, A. N. Vasil'ev, I. A. Kamenskikh, V. V. Mikhailin // *Journal of Luminescence*. – 2008. – Vol. 128. – P. 1748-1752.
89. Freidzon, A. Ya. Ab initio study of phosphorescent emitters based on rare-earth complexes with organic ligands for organic electroluminescent devices / A. Ya. Freidzon, A. V. Scherbinin, A. A. Bagaturyants, M. V. Alfimov // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2011. – Vol. 115. – P. 4565-4573.

90. Nakano, H. Quasidegenerate perturbation theory with multiconfigurational self-consistent-field reference functions / H. Nakano // *Journal of Chemical Physics*. – 1993. – Vol. 99. – P. 7983-7992.
91. Granovsky, A. A. Extended multi-configuration quasi-degenerate perturbation theory: The new approach to multi-state multi-reference perturbation theory / A. A. Granovsky // *Journal of Chemical Physics*. – 2011. – Vol. 134. – No. 21. – Art. Num. 214113.
92. Samelson, H. Laser phenomena in europium chelates. II. Kinetics and optical pumping in europium benzoylacetate / H. Samelson, A. Lempicki, C. Brecher // *Journal of Chemical Physics*. – 1964. – Vol. 40. – P. 2553-2558.
93. Sato, S. Some properties of europium β -diketone chelates I (Synthesis and fluorescent properties) / S. Sato, M. Wada, T. Seki // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1968. – Vol. 7. – P. 7-13.
94. de Sa', G. F. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes / G. F. de Sa', O. L. Malta, C. D. Donega, A. M. Simas, R. L. Longo, P. A. Santa-Cruz, E. F. da Silva // *Coord. Chem. Rev.* – 2000. – Vol. 196. – P. 165-195.
95. Carneiro Neto, A. N. Chapter 310 – Modeling intramolecular energy transfer in lanthanide chelates: A critical review and recent advances // *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* / A. N. Carneiro Neto, E. E. S. Teotonio, G. F. de Sá, H. F. Brito, J. Legendziewicz, L. D. Carlos, M. C. F. C. Felinto, P. Gawryszewska, R. T. Moura Jr., R. L. Longo, W. M. Faustino, O. L. Malta; J.-C. G. Bünzli, V. K. Pecharsky (Eds.). – Amsterdam : Elsevier B. V., 2019. – Vol. 56. – P. 55-162.
96. Gonçalves e Silva, R. Theoretical modelling of the low quantum yield observed in an Eu(III) triple helical complex with a tridentate aromatic ligand / R. Gonçalves e Silva, R. Longo, O. L. Malta, C. Piguet, J.-C. G. Bünzli // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2000. – Vol. 2. – P. 5400-5403.
97. Dierking, I. Liquid crystal textures: an overview / I. Dierking // *Liquid Crystals*. – 2025. – Vol. 52. – No. 14-15. – P. 1474-1506.
98. Galyametdinov, Yu. Synthesis and magnetic investigations on rare-earth containing liquid crystals with large magnetic anisotropy / Yu. Galyametdinov, M. Athanassopoulou, K. Griesar, O. Charitonova, E. Soto-Bustamante, L. Tinchurina, I. Ovchinnikov, W. Haase // *Chemistry of Materials*. – 1996. – Vol. 8. – P. 922-926.

99. Романова, К.А. Квантово-химическое моделирование координационных соединений лантаноидов / К.А. Романова, Ю.Г. Галяметдинов // Казань: ООО «45». – 2022. – 112 с. – ISBN 978-5-6048949-5-8.
100. Романовой, К.А. Квантово-химическое моделирование лантаноидсодержащих координационных соединений : учебное пособие / К.А. Романова, Ю.Г. Галяметдинов // Казань: изд-во КНИТУ, 2020. – 88 с. – ISBN 978-5-7882-2964-5.
101. Prathumrat, P. A comparative study of force fields for predicting shape memory properties of liquid crystalline elastomers using molecular dynamic simulations / P. Prathumrat, I. Sbarski, E. Hajizadeh, M. Nikzad // *Journal of Applied Physics*. – 2021. – Vol. 129. – No. 15. – Art. Num. 155101.
102. Zhang, Z. A computer simulation study of the anchoring transitions driven by rod–coil amphiphiles at aqueous–liquid crystal interfaces / Z. Zhang, H. Guo // *Soft Matter*. – 2012. – Vol. 8. – P. 5168-5175.
103. Zhao, T. Distortion and flow of nematics simulated by dissipative particle dynamics / T. Zhao, X. Wang // *Journal of Chemical Physics*. – 2014. – Vol. 140. – Art. Num. 184902.
104. Zhang, Z. The phase behavior, structure, and dynamics of rodlike mesogens with various flexibility using dissipative particle dynamics simulation / Z. Zhang, H. Guo // *Journal of Chemical Physics*. – 2010. – Vol. 133. – Art. Num. 144911.
105. Wu, H. Liquid crystalline assembly of rod–coil diblock copolymer and homopolymer blends by dissipative particle dynamics simulation / H. Wu, L. He, X. Wang, Y. Wang, Z. Jiang // *Soft Matter*. – 2014. – Vol. 10. – P. 6278-6285.
106. Zhang, J. Coarse-grained molecular dynamics simulations of the phase behavior of the 4-cyano-4'-pentylbiphenyl liquid crystal system / J. Zhang, J. Su, Y. Ma, H. Guo // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2012. – Vol. 116. – P. 2075-2089.
107. Zhang, J. Transferability of coarse-grained force field for nCB liquid crystal systems / J. Zhang, H. Gou // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2014. – Vol. 118. – P. 4647-4660.
108. Uchida, Y., Watanabe, G. Reflection of phase anisotropy on molecule. DOI 10.48550/arXiv.2503.06409 // arXiv. 2025. URL: <https://arxiv.org/abs/2503.06409>. Дата публикации: 09.03.2025. Режим доступа: свободный.

109. Москвин, Д. О. Надмолекулярная организация и фазовое состояние некоторых мезогенных соединений по данным молекулярно-динамического моделирования с использованием графических устройств : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 / Москвин Дмитрий Олегович. – Иваново, 2017. – 127 с.

110. Tu, Y.-J. Molecular dynamics investigation of solvent-exchange reactions on lanthanide ions in water/1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethylsulfate ([EMIm][OTf]) / Y.-J. Tu, Z. J. Lin, M. J. Allen, G. A. Cisneros // *Journal of Chemical Physics*. – 2018. – Vol. 148. – Art. Num. 024503.

111. Migliorati, V. Solvation structure of lanthanide(III) bistriflimide salts in acetonitrile solution: a molecular dynamics simulation and EXAFS investigation / V. Migliorati, A. Filipponi, F. Sessa, A. Lapi, A. Serva, P. D'Angelo // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2019. – Vol. 21. – P. 13058-13065.

112. Qiao, B. F. Comparative CHARMM and AMOEBA simulations of lanthanide hydration energetics and experimental aqueous-solution structures / B. F. Qiao, S. Skanthakumar, L. Soderholm // *Journal of Chemical Theory and Computation*. – 2018. – Vol. 14. – P. 1781-1788.

113. Montagna, M. Structural and energetic properties of La^{3+} in water/DMSO mixtures / M. Montagna, R. Spezia, E. Bodo // *Journal of Molecular Structure*. – 2017. – Vol. 1148. – P. 381-387.

114. Gatto, E. The several facets of Trichogin GA IV: High affinity Tb(III) binding properties. A spectroscopic and molecular dynamics simulation study / E. Gatto, M. E. Palleschi, B. Zangrilli, M. De Zotti, B. Di Napoli, A. Palleschi, C. Mazzuca, F. Formaggio, C. Toniolo, M. Venanzi // *Peptide Science*. – 2018. – Vol. 110. – Art. Num. e24081.

115. Sappidi, P. Adsorption of gadolinium (Gd^{3+}) ions on the dibenzo crown ether (DBCE) and dicyclo hexano crown ether (DCHCE) grafted on the polystyrene surface: insights from all atom molecular dynamics simulations and experiments / P. Sappidi, B. Anil, Sk. M. Ali, J. K. Sing // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2019. – Vol. 123. – P. 12276-12285.

116. Gonzalez, M. A. How does ytterbium chloride interact with DMPC bilayers? A computational and experimental study / M. A. Gonzalez, H. M. G. Barriga, J. L. Richens, R. V. Law, P. O'Shea, F. Bresme // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2017. – Vol. 19. – P. 9199-9204.

117. D'Angelo, P. Revised ionic radii of lanthanoid(III) ions in aqueous solution / P.

D'Angelo, A. Zitolo, V. Migliorati, G. Chillemi, M. Duvail, P. Vitorge, S. Abadie, R. Spezia // *Inorganic Chemistry*. – 2011. – Vol. 50. – P. 4572-4579.

118. Lin, Z. Y. The marriage of protein and lanthanide: unveiling a time-resolved fluorescence sensor array regulated by pH toward high-throughput assay of metal ions in biofluids / Z. Y. Lin, Z. B. Qu, Z. H. Chen, X. Y. Han, L. X. Deng, Q. Y. Luo, Z. W. Jin, G. Y. Shi, M. Zhang // *Analytical Chemistry*. – 2019. – Vol. 91. – P. 11170-11177.

119. Gainullina, F. K. Lanthanide liquid crystalline complexes with perfluoroalkylsulfate anion / F. K. Gainullina, L. V. Malykhina, L. M. Tinchurina, G. I. Ivanova, K. Binnemans, Yu. G. Galyametdinov // *Russian Journal of Coordination Chemistry*. – 2003. – Vol. 29. – No. 5. – P. 357-361.

120. Гайнуллина, Ф. К. Моделирование структуры жидкокристаллических комплексов меди(II) и лантаноидов(III) с основаниями Шиффа : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 / Гайнуллина Фарида Камильевна. – Казань, 2004. – 159 с.

121. Dzhabarov, V. I. Tris(β -diketonates) lanthanum nematic adducts / V. I. Dzhabarov, A. A. Knyazev, M. V. Strelkov, E. Yu. Molostova, V. A. Schustov, W. Haase, Yu. G. Galyametdinov // *Liquid Crystals*. – 2010. – Vol. 37. – No. 3. – P. 285-291.

122. Стрелков, М. В. Моделирование структуры и спектральных характеристик жидкокристаллических гетеролигандных координационных соединений лантаноидов(III) : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 / Стрелков Михаил Владимирович. – Казань, 2010. – 125 с.

123. Shyichuk, A. Effects of dopant addition on lattice and luminescence intensity parameters of Eu(III)-doped lanthanum orthovanadate / A. Shyichuk, R.T. Moura Jr., A. N. Carneiro Neto, M. Runowski, M. S. Zarad, A. Szczeszak, S. Lis, O. L. Malta // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – Vol. 120. – No. 50. – P. 28497-28508.

124. Bispo-Jr, A. G. Lanthanide coordination polymers as luminescent thermometers: integrating theoretical modeling with experimental analysis to tune the thermal response / A. G. Bispo-Jr, L. F. Saraiva, S. A. M. Lima, A. M. Pires, I. O. Mazali, F. A. Sigoli // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2025. – Vol. 13. – P. 3320-3330.

125. Pereira, L. Organic light-emitting diodes: the use of rare-earth transition metals / L. Pereira // *Contemporary Physics*. – 2012. – Vol. 53. – No. 6. – P. 509-514.

126. He, G. A Color-tunable europium complex emitting three primary colors and white light / G. He, D. Guo, C. He, X. Zhang, X. Zhao, C. Duan // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2009. – Vol. 48. – P. 6132-6135.

127. Wada, Y. Fine control of red-green-blue photoluminescence in zeolites incorporated with rare-earth ions and a photosensitizer / Y. Wada, M. Sato, Y. Tsukahara // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2006. – Vol. 45. – P. 1925-1928.
128. Wang, T. Color-tunable luminescence of organoclay-based hybrid materials showing potential applications in white LED and thermosensors / T. Wang, P. Li, H. Li // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2014. – Vol. 6. – No. 15. – P. 12915-12921.
129. Farinola, G. M. Electroluminescent materials for white organic light emitting diodes / G. M. Farinola, R. Ragni // *Chemical Society Reviews*. – 2011. – Vol. 40. – No. 7. – P. 3467-3482.
130. Liu, Y. Red polymer light-emitting devices based on an oxadiazole-functionalized europium(III) complex / Y. Liu, Y. Wang, C. Li, Y. Huang, D. Dang, M. Zhu, W. Zhu, Y. Cao // *Materials Chemistry and Physics*. – 2014. – Vol. 143. – P. 1265-1270.
131. Knyazev, A. A. Luminescence and energy transfer in poly(N-vinylcarbazole) blends doped by a highly anisometric Eu(III) complex / A. A. Knyazev, A. S. Krupin, K. A. Romanova, Yu. G. Galyametdinov // *Journal of Coordination Chemistry*. – 2016. – Vol. 69. – No. 9. – P. 1473-1483.
132. Knyazev, A. A. Influence of structural anisotropy on mesogeneity of Eu(III) adducts and optical properties of vitrified films formed on their base / A. A. Knyazev, A. S. Krupin, E. Yu. Molostova, K. A. Romanova, Yu. G. Galyametdinov // *Inorganic Chemistry*. – 2015. – Vol. 54. – No. 18. – P. 8987-8993.
133. Caixeta, F. J. Spectroscopic and theoretical tools unravel the thermally-stabilized behavior of Eu³⁺-Based complex incorporated in sustainable urethanesil film / F. J. Caixeta, L. F. Saraiva, B. D. Freitas, B. S. Onishi, S. H. Santagneli, R. Bortoletto-Santos, A. M. Pires, S. J. L. Ribeiro // *Chemistry – An Asian Journal*. – 2025. – Vol. 20. – No. 9. – Art. Num. e202401612.
134. Saraiva, L. F. Unfolding the photophysical behavior of luminescent polymeric films containing β -diketonate tetrakis EuIII complexes via multilayer quantum mechanics / L. F. Saraiva, A. C. Beltrame, A. G. Bispo-Jr, F. S. Canisares, A. N. Carneiro Neto, R. T. Moura Jr, E. Kraka, S. A. M. Lima, A. M. Pires // *ACS Omega*. – 2025. – Vol. 10. – No. 28. – P. 30563-30575.
135. Saraiva, L. F. Unrevealing the opto-structural features of luminescent polymeric films containing EuIII-doped phosphors through spectroscopic and theoretical perspectives / L. F. Saraiva, A.G. Bispo-Jr, S. A. M. Lima, A. M. Pires // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2023. – Vol. 11. – No. 41. – P. 14226-14236.

136. Archer, W. R. Polymer tacticity effects in polymer–lanthanide chelation thermodynamics / W. R. Archer, T. Chen, V. Vaissier Welborn, M. D. Schulz // *Macromolecules*. – 2023. – Vol. 56. – No. 22. – P. 9062-9069.
137. Sun, H. Prediction of lanthanide-containing ternary compounds / H. Sun, C. Zhang, J. Huang, X. Fan, W. Xia, L. Tang, R. Wang, K. Cui, C.-Z. Wang // *Computational Materials Science*. – 2025. – Vol. 251. – Art. Num. 113717.
138. Isaev, Y. I. Machine learning prediction of NMR shifts for rare and transition metal complexes (^{45}Sc , ^{49}Ti , ^{89}Y , ^{91}Zr , ^{139}La) / Y. I. Isaev, D.M. Makarov, I. A. Khodov // *Journal of Molecular Liquids*. – 2025. – Vol. 437. – No. A. – Art. Num. 128417.
139. Bhattacharya, S. Linking stability with molecular geometries of perovskites and lanthanide richness using machine learning methods / S. Bhattacharya, A. Roy // *Computational Materials Science*. – 2024. – Vol. 231. – Art. Num. 112581.
140. Magar, R. Learning from mistakes: Sampling strategies to efficiently train machine learning models for material property prediction / R. Magar, A. B. Farimani // *Computational Materials Science*. – 2023. – Vol. 224. – Art. Num. 112167.
141. Lunghi, A. Computational design of magnetic molecules and their environment using quantum chemistry, machine learning and multiscale simulations / A. Lunghi, S. Sanvito // *Nature Reviews Chemistry*. – 2022. – Vol. 6. – P. 761-781.
142. Ng, W.-P. Accurate neural network fine-tuning approach for transferable ab initio energy prediction across varying molecular and crystalline scales / W.-P. Ng, Z. Zhang, J. Yang // *Journal of Chemical Theory and Computation*. – 2025. – Vol. 21. – No. 4. – P. 1602-1614.
143. Batzner, S. E(3)-equivariant graph neural networks for data-efficient and accurate interatomic potentials / S. Batzner, A. Musaelian, L. Sun, M. Geiger, J. P. Mailoa, M. Kornbluth, N. Molinari, T. E. Smidt, B. Kozinsky // *Nature Communications*. – 2022. – Vol. 13. – Art. Num. 2453.
144. Ko, T. W. Recent advances and outstanding challenges for machine learning interatomic potentials / T. W. Ko, S. P. Ong // *Nature Computational Science*. – 2023. – Vol. 3. – P. 998-1000.
145. Wen, T. Deep potentials for materials science / T. Wen, L. Zhang, H. Wang, W. E, D. J. Srolovitz // *Materials Futures*. – 2022. – Vol. 1. – No. 2. – Art. Num. 022601.

146. Wang, G. Machine learning interatomic potential: Bridge the gap between small-scale models and realistic device-scale simulations / G. Wang, C. Wang, X. Zhang, Z. Li, J. Zhou, Z. Sun // *iScience*. – 2024. – Vol. 27. – No. 5. – Art. Num. 109673.
147. Liu, Y. Assessing the accuracy of machine learning interatomic potentials in predicting the elemental orderings: A case study of Li-Al alloys / Y. Liu, Y. Mo // *Acta Materialia*. – 2024. – Vol. 268. – Art. Num. 119742.
148. Dunton, O. R. Computationally efficient machine-learned model for GST phase change materials via direct and indirect learning / O. R. Dunton, T. Arbaugh, F. W. Starr // *The Journal of Chemical Physics*. – 2025. – Vol. 162. – No. 3. – Art. Num. 034501.
149. Shukla, N. A review on electrolyte innovation enabled by machine learning for energy storage applications / N. Shukla, M. Saikia, M. Deka // *Materials Today Physics*. – 2025. – Art. Num. 101799.
150. Del Rio, B. G. Static, dynamic and electronic properties of some trivalent liquid rare earth metals near melting: ab initio and neural network simulations / B. G. Del Rio, L. E. González // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2025. – Vol. 27. – No. 21. – P. 11289-11299.
151. Sumiyoshi, T. Electronic-structure informatics guided identification of actinide/lanthanide selectivity factors / T. Sumiyoshi, N. Kuroki, H. Mori // *Inorganic Chemistry*. – 2026. – Vol. 65 – I. 14 – P. 7676-7683.
152. Lahouari, A., Ai, S., Han, J., Hoffstadt, J., Hoellmer, P., Infante, C., Jain, P., Kadam, S., Martirossyan, M. M., McCune, A., Newton, H., Paul, S. J., Pena, W., Raghoonanan, J., Sahu, S., Tan, O., Vergara, A., Rogal, J., Tuckerman, M. E. MolCryst-MLIPs: A machine-learned interatomic potentials database for molecular crystals. DOI 10.48550/arXiv.2604.13897 // *arXiv*. 2026. URL: <https://arxiv.org/abs/2604.13897>. Дата публикации: 15.04.2026. Режим доступа: свободный.
153. Bupathy, A. From knots to crystals: machine-learned potentials for self-assembling topological solitons in liquid crystals / A. Bupathy, D. Hall, I. I. Smalyukh, G. Campos-Villalobos, R. Subert, M. Dijkstra // *Physical Review Research*. – 2026. – Vol. 8. – Art. Num. 023235.
154. Галяметдинов, Ю. Г. Синтез жидкокристаллических аддуктов β -дикетонатов лантанойдов с некоторыми основаниями Льюиса / Ю.Г. Галяметдинов, О. А. Туранова, В. Ван, А. А. Князев, В. Хаазе // *Доклады АН. Химия*. – 2002. – Т. 384. – №. 2. – С. 206-209.
155. Galyametdinov, Yu. G. Polarized luminescence from aligned samples of nematogenic lanthanide complexes / Yu. G. Galyametdinov, A. A. Knyazev, V. I. Dzhabarov,

T. Cardinaels, K. Driesen, C. Görrler-Walrand, K. Binnemans // *Advanced Materials*. – 2008. – Vol. 20. – P. 252-257.

156. Binnemans, K. Rare-earth-containing liquid crystals / K. Binnemans, Yu. G. Galyametdinov, R. Van Deun, D. W. Bruce, S.R. Collinson, A. P. Polishchuk, I. Bikchantaev, W. Haase, A. V. Prosvirin, L. Tinchurina, I. Litvinov, A. Gubajdullin, A. Rakhmatullin, K. Uytterhoeven, L. Van Meervelt // *Journal of the American Chemical Society*. – 2000. – Vol. 122. – P. 4335-4344.

157. Ezhov, A. A. Liquid-crystalline polymer composites with CdS nanorods: structure and optical properties / A. A. Ezhov, G. A. Shandryuk, G.N. Bondarenko, A. S. Merekalov, S.S. Abramchuk, A. M. Shatalova, P. Manna, E. R. Zubarev, R. V. Talroze // *Langmuir*. – 2011. – Vol. 27. – P. 13353-13360.

158. Barmatov, E. B. Preliminary communication Induction of the smectic phase in comb-shaped liquid crystalline ionogenic copolymers by hydrogen bond formation / E. B. Barmatov, D. A. Pebalk, M. V. Barmatova, V. P. Shibaev // *Liquid Crystals*. – 1997. – Vol. 23. – P. 447-451.

159. Tselikov, G. I. Role of the polymer matrix on the photoluminescence of embedded CdSe quantum dots / G. I. Tselikov, V.Yu. Timoshenko, L.A. Golovan, J. Plenge, A. M. Shatalova, G. A. Shandryuk, I. Yu. Kutergina, A. S. Merekalov, E. Rühl, R. V. Talroze // *ChemPhysChem*. – 2015. – Vol. 16. – No. 5. – P. 1071-1078.

160. Barmatov, E. B. Influence of silver nanoparticles on the phase behavior of side-chain liquid crystalline polymers / E. B. Barmatov, D. A. Pebalk, M. V. Barmatova // *Langmuir*. – 2004. – Vol. 20. – No. 25. – P. 10868-10871.

161. Shibaev, V. Photoactive liquid crystalline polymer systems with light-controllable structure and optical properties / V. Shibaev, A. Bobrovsky, N. Boiko // *Progress in Polymer Science*. – 2003. – Vol. 28. – P. 729-836.

162. Bobrovsky, A. Optically and electrically controlled circularly polarized emission from cholesteric liquid crystal materials doped with semiconductor quantum dots / A. Bobrovsky, K. Mochalov, V. Oleinikov, A. Sukhanova, A. Prudnikau, M. Artemyev, V. Shibaev, I. Nabiev // *Advanced Materials*. – 2012. – Vol. 24. – P. 6216-6222.

163. Воеводин, Вл. В. Практика суперкомпьютера «Ломоносов» / Вл. В. Воеводин, С. А. Жуматий, С. И. Соболев, А. С. Антонов, П. А. Брызгалов, Д. А.

Никитенко, К. С. Стефанов, Вад. В. Воеводин // Открытые системы. – 2012. – № 7. – С. 36-39.

164. Perdew, J. P. Generalized gradient approximation made simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Physical Review Letters. – 1996. – Vol. 77. – No. 18. – P. 3865-3868.

165. Laikov, D. N. A new class of atomic basis functions for accurate electronic structure calculations of molecules / D. N. Laikov // Chemical Physics Letters. – 2005. – Vol. 416. – No. 1-3. – P. 116-120.

166. Laikov, D. N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets / D. N. Laikov // Chemical Physics Letters. – 1997. – Vol. 281. – No. 1-3. – P. 151-156.

167. Neese, F. The ORCA program system / F. Neese // Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science. – 2012. – Vol. 2. – P. 73-78.

168. Neese, F. The ORCA quantum chemistry program package / F. Neese, F. Wennmohs, U. Becker, C. Riplinger // Journal of Chemical Physics. – 2020. – Vol. 152. – No. 22. – Art. Num. 224108.

169. Neese, F. Software update: the ORCA program system, version 5.0 / F. Neese // Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science. – 2022. – Vol. 12. – No. 1. – Art. Num. e1606.

170. Gaussian. Выпуск 16, B.01 : программа / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T.A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox. Wallingford, CT : Gaussian, Inc., 2016. URL: https://gaussian.com/relnotes_b01/ (дата обращения: 20.06.2026). Режим доступа: для зарегистрир. пользователей.

171. МОРАС. Выпуск 2016 : программа / J. J. P. Stewart. Colorado Springs, 2016. URL: <https://openморас.net/> (дата обращения: 20.06.2026). Режим доступа: для зарегистрир. пользователей.
172. SHAPE. Выпуск 2.1 : программа / M. Llunell, D. Casanova, J. Cirera, P. Alemany, S. Alvarez. University of Barcelona, 2013. URL: <https://www.shapesoftware.com/> (дата обращения: 20.06.2026). Режим доступа: для зарегистрир. пользователей.
173. Pinsky, M. Continuous symmetry measures. 5. The classical polyhedra / M. Pinsky, D. Avnir // *Inorganic Chemistry*. – 1998. – Vol. 37. – No. 21. – P. 5575-5582.
174. Casanova, D. Minimal distortion pathways in polyhedral rearrangements / D. Casanova, J. Cirera, M. Llunell, P. Alemany, D. Avnir, S. Alvarez // *Journal of the American Chemical Society*. – 2004. – Vol. 126. – No. 6. – P. 1755-1763.
175. Blatov, V. A. Applied topological analysis of crystal structures with the program package ToposPro / V. A. Blatov, A. P. Shevchenko, D. M. Proserpio // *Crystal Growth & Design*. – 2014. – Vol. 14. – No. 7. – P. 3576-3586.
176. Blöchl, P. E. Projector augmented-wave method / P. E. Blöchl // *Physical Review B*. – 1994. – Vol. 50. – No. 24. – P. 17953-17979.
177. Kresse, G. Ab initio molecular dynamics for liquid metals / G. Kresse, J. Hafner // *Physical Review B*. – 1993. – Vol. 47. – P. 558-561.
178. Kresse, G. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium / G. Kresse, J. Hafner // *Physical Review B*. – 1994. – Vol. 49. – P. 14251-14269.
179. Kresse, G. Efficiency of ab initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller // *Computational Materials Science*. – 1996. – Vol. 6. – P. 15-50.
180. Kresse, G. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller // *Physical Review B*. – 1996. – Vol. 54. – No. 16. – P. 11169-11186.
181. Kresse, G. Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals / G. Kresse, J. Hafner // *Physical Review B*. – 1993. – Vol. 48. – P. 13115-13118.
182. Wood, B. M. Dzamba, M., Fu, X., Gao, M., Shuaibi, M., Barroso-Luque, L., Abdelmaqsoud, K., Gharakhanyan, V., Kitchin, J. R., Levine, D. S., Michel, K., Sriram, A., Cohen, T., Das, A., Rizvi, A., Sahoo, S. J., Ulissi, Z. W., Zitnick, C. L. UMA: A family of

universal models for atoms. DOI 10.48550/arXiv.2506.23971 // arXiv. 2025. URL: <https://arxiv.org/abs/2506.23971>. Дата публикации: 30.06.2025. Режим доступа: свободный.

183. Liao, Y.-L. Wood, B., Das, A., Smidt, T. Equiformerv2: Improved equivariant transformer for scaling to higher-degree representations. DOI 10.48550/arXiv.2306.12059 // arXiv. 2023. URL: <https://arxiv.org/abs/2306.12059>. Дата публикации: 21.01.2023. Режим доступа: свободный.

184. Neumann, M., Gin, J., Rhodes, B., Bennett, S., Lim, Z., Choubisa, H., Hussey, A., Godwin, J. Orb: A fast, scalable neural network potential. DOI 10.48550/arXiv.2410.22570 // arXiv. 2024. URL: <https://arxiv.org/abs/2410.22570>. Дата публикации: 29.10.2024. Режим доступа: свободный.

185. Yutack, P. Scalable parallel algorithm for graph neural network interatomic potentials in molecular dynamics simulations / P. Yutack, K. Jaesun, H. Seungwoo, H. Seungwu // Journal of Chemical Theory and Computation. – 2024. – Vol. 20. – No. 11. – P. 4857-4868.

186. Batatia, I., Benner, P., Chiang, Y., Elena, A. M., Kovács, D. P., Riebesell, J., Advincula, X. R., Asta, M., Baldwin, W. J., Bernstein, N., Bhowmik, A., Blau, S. M., Cărare, V., Darby, J. P., De, S., Della Pia, F., Deringer, V. L., Elijošius, R., El-Machachi, Z., Fako, E., Ferrari, A. C., Genreith-Schriever, A., George, J., Goodall, R. E. A., Grey, C. P., Han, S., Handley, W., Heenen, H. H., Hermansson, K., Holm, C., Jaafar, J., Hofmann, S., Jakob, K. S., Jung, H., Kapil, V., Kaplan, A. D., Karimitari, N., Kroupa, N., Kullgren, J., Kuner, M. C., Kuryla, D., Liepuoniute, G., Margraf, J. T., Magdău, I.-B., Michaelides, A., Moore, J. H., Naik, A. A., Niblett, S. P., Walton Norwood, S., O'Neill, N., Ortner, C., Persson, K. A., Reuter, K., Rosen, A. S., Schaaf, L. L., Schran, C., Sivonxay, E., Stenczel, T. K., Svahn, V., Sutton, C., van der Oord, C., Varga-Umbrich, E., Vegge, T., Vondrák, M., Wang, Y., Witt, W. C., Zills, F., Csányi, G. A foundation model for atomistic materials chemistry. DOI 10.48550/arXiv.2401.00096 // arXiv. 2023. URL: <https://arxiv.org/abs/2401.00096>. Дата публикации: 29.12.2023. Режим доступа: свободный.

187. Chiang, Y., Benner, P. Mace-universal (Revision e5ebd9b). DOI: 10.57967/hf/1202 // Hugging Face. 2023. URL: <https://huggingface.co/cyrusyc/mace-universal>. Режим доступа: свободный.

188. Mazitov, A., Bigi, F., Kellner, M., Pegolo, P., Tisi, D., Fraux, G., Pozdnyakov, S., Loche, P., Ceriotti, M. PET-MAD, a universal interatomic potential for advanced materials

modeling. DOI 10.48550/arXiv.2503.14118 // arXiv. 2025. URL: <https://arxiv.org/abs/2503.14118>. Дата публикации: 18.03.2025. Режим доступа: свободный.

189. Fairchem : программа / MIT, 2026. URL: GitHub, <https://github.com/facebookresearch/fairchem> (дата обращения: 20.06.2026). Режим доступа: свободный.

190. Matbench Discovery : база данных / MIT, 2026. URL: <https://matbench-discovery.materialsproject.org/> (дата обращения: 20.06.2026). Режим доступа: свободный.

191. Thompson, A. P. LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales / A. P. Thompson, H. M. Aktulga, R. Berger, D. S. Bolintineanu, W. M. Brown, P. S. Crozier, P. J. in 't Veld, A. Kohlmeyer, S. G. Moore, T. D. Nguyen, R. Shan, M. J. Stevens, J. Tranchida, C. Trott, S. J. Plimpton // *Computer Physics Communications*. – 2022. – Vol. 271. – Art. Num. 108171.

192. Deng, B. CHGNet as a pretrained universal neural network potential for charge-informed atomistic modelling / B. Deng, P. Zhong, K. Jun, J. Riebesell, K. Han, C. J. Bartel, G. Ceder // *Nature Machine Intelligence*. – 2023. – Vol. 5. – No. 9. – P. 1031-1041.

193. Barroso-Luque, L., Shuaibi, M., Fu, X., Wood, B. M., Dzamba, M., Gao, M., Rizy, A., Zitnick, C. L., Ulissi, Z. W. Open Materials 2024 (OMat24) Inorganic Materials Dataset and Models // arXiv. 2024. URL: <https://arxiv.org/html/2410.12771v1>. Дата публикации: 16.10.2024. Режим доступа: свободный.

194. Cavnignac, Th. AI-Driven expansion and application of the Alexandria database / Th. Cavnignac, J. Schmidt, P.-P. De Breuck, A. Loew, T. F. T. Cerqueira, H.-C. Wang, A. Bochkarev, Y. Lysogorskiy, A. H. Romero, R. Drautz, S. Botti, M. A. L. Marques // *J. Phys. Mater.* – 2026. – Vol. 9. – Art. Num. 025014.

195. Adewuyi, Q. O. Elucidating ion capture and transport mechanisms of Preyssler anions in aqueous solutions using biased MACE-accelerated MD simulations / Q. O. Adewuyi, S. Akter, M. O. Faruque, D. K. Limbu, Z. Peng, P. K. Thallapally, M. R. Momeni // *Journal of Chemical Physics*. – 2025. – Vol. 163. – No. 6. – Art. Num. 064502.

196. Mazitov, A. PET-MAD as a lightweight universal interatomic potential for advanced materials modeling / A. Mazitov, F. Bigi, M. Kellner, P. Pegolo, D. Tisi, G. Fraux, S. Pozdnyakov, P. Loche, M. Ceriotti // *Nature Communications*. – 2025. – Vol. 16. – Art. Num. 10653.

197. Kraß, H., Huang, J., Moosavi, S. M. MOFSimBench: evaluating universal machine learning interatomic potentials in metal–organic framework molecular modeling. DOI 10.48550/arXiv.2507.11806 // arXiv. 2025. URL: <https://arxiv.org/abs/2507.11806>. Дата публикации: 16.07.2025. Режим доступа: свободный.
198. Firefly. Выпуск 8.2.0 : программа / А. А. Granovsky, 2019. URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html> (дата обращения: 20.06.2026). Режим доступа: для зарегистрир. пользователей.
199. Schmidt, M. W. General atomic and molecular electronic structure system / 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*. – 1993. – Vol. 14. – No. 11. – P. 1347-1363.
200. Романова, К. А. Квантово-химическое моделирование строения и оптических свойств некоторых жидкокристаллических полимеров для оптических материалов с полупроводниковыми квантовыми точками / К. А. Романова, Ю. Г. Галяметдинов // *Вестник технологического университета*. – 2020. – Т. 23. – №. 9. – С. 5-8.
201. Zou, B. S. Effect of different capping environments on the optical properties of CdS nanoparticles in reverse micelles / B. S. Zou, R.B. Little, J. P. Wang, M. A. El-Sayed // *International Journal of Quantum Chemistry*. – 1999. – Vol. 72. – No. 4. – P. 439-450.
202. Романова, К. А. Влияние параметра Хаббарда на моделирование селенидов и сульфидов кадмия и цинка методом теории функционала плотности / К. А. Романова, А. В. Кремлева, Ю. Г. Галяметдинов // *Вестник технологического университета*. – 2019. – Т. 22. – №. 3. – С. 30-33.
203. Sa, G. F. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes / G. F. Sa, O. L. Malta, C. M. Donega, A. M. Simas, R. L. Longo, P.A. Santa-Cruz, E.F. Silva Jr. // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2000. – Vol. 196. – P. 165-195.
204. Malta, O. L. Spectroscopic properties of a new light-converting device Eu(thenoyltrifluoroacetate)₃·2(dibenzyl sulfoxide). A theoretical analysis based on structural data obtained from a sparkle model / O. L. Malta, H. F. Brito, J. F. S. Menezes, F. R. Gonçalves e Silva, S. Jr. Alves, F. S. Jr. Farias, A. V. M. de Andrade // *Journal of Luminescence*. – 1997. – Vol. 75. – P. 255-268.

205. Dutra, J. D. L. LUMPAC: A new user-friendly computational package for lanthanide complexes / J. D. L. Dutra, W. F. Oliveira, G. S. Silva, T. D. Bispo, R. O. Freire // *Journal of Computational Chemistry*. – 2025. – Vol. 46. – Art. Num. e70143.
206. Romanova, K. A. Quantum-chemical study of the photophysical behavior of mesogenic europium(III) complexes with β -diketones and Lewis bases / K. A. Romanova, Yu. G. Galyametdinov // *ChemistrySelect*. – 2024. – Vol. 9. – No. 41. – Art. Num. e202402004.
207. Knyazev, A. Influence of Lewis bases on the mesogenic and luminescent properties of homogeneous films of europium(III) tris(β -diketonate) adducts / A. Knyazev, M. E. Karyakin, K. A. Romanova, B. Heinrich, B. Donnio, Yu. G. Galyametdinov // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2017. – Vol. 2017. – P. 639-645.
208. Князев, А. А. Полифункциональные лантаноидсодержащие жидкие кристаллы: молекулярное строение и физико-химические свойства : дис. ... д-ра хим. наук : 02.00.04 / Князев Андрей Александрович. – Казань, 2012. – 300 с.
209. Knyazev, A. A. Mesomorphic behavior of new europium(III) complexes with 4,4'-bis(4-hydroxybenzylideneamino)biphenyl / A. A. Knyazev, R. M. Ziyatdinova, A. A. Krupin, A. T. Gubaidullin, Y. G. Galyametdinov // *Supramolecular Materials*. – 2025. – Vol. 4. – Art. Num. 100106.
210. Groom, C. R. The Cambridge Structural Database / C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward // *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. – 2016. – Vol. 72. – P. 171-179.
211. Romanova, K. A. Ab initio molecular dynamics study of the structure and supramolecular organization in mesogenic lanthanum(III) complexes with β -diketones and Lewis bases / K. A. Romanova, A. V. Kremleva, Yu. G. Galyametdinov // *International Journal of Quantum Chemistry*. – 2021. – Vol. 121. – No. 7. – Art. Num. e26569.
212. Sastri, V. R. Modern aspects of rare earths and their complexes / V. R. Sastri, J.-C. G. Bünzli, V. R. Rao, G. V. S. Rayudu, J. R. Perumareddi. – Amsterdam : Elsevier Science, 2003. – P. 375.
213. Стрелков, М.В. Оценка мезогенных свойств аддуктов лантаноидов по данным квантово-химических расчётов / М.В. Стрелков, А.А. Князев, К.А. Романова, Ю.Г. Галяметдинов // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. – 2011. – № 4. – С. 41-49.

214. Романова, К. А. Теоретическое моделирование структуры и фотофизических свойств некоторых лантаноид-содержащих металломезогенов / К. А. Романова, Ю. Г. Галяметдинов // Жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2016. – Т. 16. – №. 2. – С. 80-89.
215. Romanova, K. A. Multiscale computational design and experimental validation of mesogenic lanthanide(III) complexes for advanced optoelectronic materials / K. A. Romanova, N. M. Chtchelkatchev, Yu. G. Galyametdinov // Journal of Molecular Liquids. – 2026. – Vol. 446. – Art. Num. 129239.
216. Romanova, K. A. Predictive simulation of efficiently emitting mesogenic binuclear lanthanide(III) complexes by DFT, molecular dynamics, and the Judd-Ofelt theory / K. A. Romanova, N. M. Chtchelkatchev, Yu. G. Galyametdinov // Dalton Transactions. – 2026. – Vol. 55. – P. 8184-8200.
217. Mironov, V. S. Magnetic anisotropy of liquid crystalline lanthanide complexes / V. S. Mironov, Yu. G. Galyametdinov, A. Ceulemans, C. Görrler-Walrand, K. Binnemans // Journal of Chemical Physics. – 2002. – Vol. 116. – P. 4673-4685.
218. Knyazev, A. A. Controlled polarized luminescence of smectic lanthanide complexes / A. A. Knyazev, A. S. Krupin, B. Heinrich, B. Donnio, Yu. G. Galyametdinov // Dyes and Pigments. – 2018. – Vol. 148. – P. 492-500.
219. Blinov, L. M. Chapter 9 – Behavior of liquid crystals in electric and magnetic fields. Physical properties of liquid crystals / L. M. Blinov; eds. D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray, H. W. Spiess, V. Vill. – Weinheim : Wiley-VCH, 1999. – P. 375-432.
220. Coates, D. Liquid crystal polymers: synthesis, properties and applications / D. Coates. – Shawbury : iSmithers Rapra Publishing, 2000. – P. 180.
221. Kumar, S. Chemistry of discotic liquid crystals: from monomers to polymers. Liquid Crystals Book Series / S. Kumar. – Boca Raton : CRC Press, 2011. – P. 518.
222. Zhu, Q. Y. Chiral auxiliary and induced chiroptical sensing with 5d/4f lanthanide–organic macrocycles / Q. Y. Zhu, L. P. Zhou, L. X. Cai, X. Z. Li, J. Zhou, Q. F. Sun // Chemical Communications. – 2020. – Vol. 56. – No. 19. – P. 2861-2864.
223. Blatova, O. A. Analysis of lanthanide π complexes in terms of Voronoi–Dirichlet polyhedra / O. A. Blatova, V. A. Blatov, V. N. Serezhkin // Russian Journal of Coordination Chemistry. – 2000. – Vol. 26. – P. 847-856.

224. Vologzhanina, A. V. LnOn coordination polyhedra (Ln = La–Lu) in crystal structures / A. V. Vologzhanina, D. V. Pushkin, V. N. Serezhkin // *Acta Crystallographica Section B*. – 2006. – Vol. 62. – P. 754-760.
225. Trzesowska, D. New bond-valence parameters for lanthanides / D. Trzesowska, R. Kruszynski, T. J. Bartczak // *Acta Crystallographica Section B*. – 2004. – Vol. 60. – P. 174-178.
226. Peresypkina, E. V. Structure-forming components in crystals of ternary and quaternary 3d-metal complex fluorides / E. V. Peresypkina, V. A. Blatov // *Acta Crystallographica Section B*. – 2003. – Vol. 59. – P. 361-377.
227. Blatov, V. A. Analysis of the environment of alkali metal atoms in fluoride structures / V. A. Blatov, V. N. Serezhkin, Yu. A. Buslaev // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2000. – Vol. 45. – No. 11. – P. 1707-1713.
228. Mironov, V. S. Influence of crystal-field perturbations on the room-temperature magnetic anisotropy of lanthanide complexes / V. S. Mironov, Yu. G. Galyametdinov, A. Ceulemans, C. Görrler-Walrand, K. Binnemans // *Chemical Physics Letters*. – 2001. – Vol. 345. – No. 1-2. – P. 132-140.
229. Cai, L.-L. Luminescent properties of lanthanide complexes with pyridine-2,6-dicarboxylic acid derivatives / L.-L. Cai, S.-M. Zhang, Y. Li, K. Wang, X.-M. Li, G. Muller, F.-P. Liang, Y.-T. Hu, G.-X. Wang // *Journal of Luminescence*. – 2021. – Vol. 232. – Art. Num. 117835.
230. Müller, C. Photophysical properties of lanthanide complexes for bioimaging applications / C. Müller, P. Wintergerst, S. S. Nair, N. Meitingner, S. Rau, B. Dietzek-Ivanšić // *Journal of Photochemistry and Photobiology*. – 2022. – Vol. 11. – Art. Num. 100130.
231. Романова, К. А. Эффективность люминесценции мезогенных комплексов европия(III) и их композитов с полимерами по данным квантово-химического моделирования / К. А. Романова, Ю. Г. Галяметдинов // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. – 2022. – Т. 22. – №. 4. – С. 6-15.
232. Романова, К. А. Квантово-химическое исследование роли жидкокристаллических полимеров в создании материалов на основе полупроводниковых квантовых точек для оптоэлектроники / К. А. Романова, А. В. Кремлева, Ю. Г. Галяметдинов // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. – 2019. – Т. 19. – №. 2. – С. 15-24.

233. Романова, К. А. Особенности координационных полиэдров и жидкокристаллических свойств комплексов лантаноидов(III) по данным квантово-химического моделирования / К. А. Романова, Ю. Г. Галяметдинов // Жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2022. – Т. 22. – №. 1. – С. 16-26.

234. Singaravadivel, S. Heteroleptic lanthanide complexes with 1,10-phenanthroline and 2,2'-bipyridine: Synthesis, structure and photoluminescence / S. Singaravadivel, E. Babu, M. Velayudham, K.-L. Lu, S. Rajagopal // *Inorganica Chimica Acta*. – 2013. – Vol. 400. – P. 215-222.

235. Fernandes, J. A. Crystal structure and luminescence of lanthanide complexes with 2,3-pyrazinedicarboxylic acid / 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*. – 2005. – Vol. 113. – P. 50-63.

236. Романова, К. А. Моделирование люминесцентных характеристик мезогенных биядерных комплексов европия(III) / К. А. Романова, Ю. Г. Галяметдинов // Жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2025. – Т. 25. – №. 1. – С. 22-31.

237. Romanova, K.A. Evaluation of luminescent and mesogenic properties of europium(III) binuclear complexes according to quantum-chemical calculations / K.A. Romanova, Yu.G. Galyametdinov // *Optics and Spectroscopy*. – 2023. – Vol. 131. – No. 11. – P. 1122-1129.

238. Singh, S. Handbook of liquid crystals – Volume II / S. Singh. – Berlin : Springer, 2024. – P. 665.

239. Романова, К. А. Квантово-химические подходы к созданию мезогенных биядерных комплексов европия(III) с интенсивной люминесценцией / К. А. Романова, Ю. Г. Галяметдинов // Жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2023. – Т. 23. – №. 4. – С. 19-30.

240. Tobita, S. The paramagnetic metal effect on the ligand localized $S_1 \rightarrow T_1$ intersystem crossing in the rare-earth-metal complexes with methyl salicylate / S. Tobita, M. Arakawa, I. Tanaka // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1985. – Vol. 89. – P. 5649-5654.

241. Романова, К. А. Моделирование фотофизических свойств координационных соединений лантаноидов(III) методами квантовой химии : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 / Романова Ксения Андреевна. – Казань, 2013. – 155 с.

242. Романова, К.А. Сравнительный анализ квантово-химических методов расчета возбужденных состояний комплексов гадолиния(III) с β -дикетонами и основаниями Льюиса / К.А. Романова, А.Я. Фрейдзон, А.А. Багатурьянц, Ю.Г. Галяметдинов // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16. – № 14. – С 43-47.
243. Romanova, K. A. *Ab initio* study of energy transfer pathways in dinuclear lanthanide complex of europium(III) and terbium(III) ions / K. A. Romanova, A. Ya. Freidzon, A. A. Bagaturyants, Yu. G. Galyametdinov // Journal of Physical Chemistry A. – 2014. – Vol. 118. – No. 47. – P. 11244-11252.
244. Grimme, S. A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu / S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk // Journal of Computational Chemistry. – 2011. – Vol. 32. – P. 1456-1465.
245. Ebenezer, C. A review on europium complexes as luminescent materials / C. Ebenezer, R. V. Solomon // ChemistrySelect. – 2020. – Vol. 5. – P. 13895-13910.
246. Steemers, F. J. New sensitizer-modified calix[4]arenes enabling near-UV excitation of complexed luminescent lanthanide ions / F. J. Steemers, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, E. B. van der Tol, J. W. Verhoeven // Journal of the American Chemical Society. – 1995. – Vol. 117. – P. 9408-9414.
247. Романова, К.А. Люминесцентные характеристики некоторых мезогенных комплексов трис(β -дикетонатов) европия(III) с основаниями Льюиса / К.А. Романова, Н.П. Дацкевич, И.В. Тайдаков, А.Г. Витухновский, Ю.Г. Галяметдинов // Журнал физической химии. – 2013. – Т. 87. – № 12. – С. 2157-2160.
248. Lapaev, D. V. Laser control and temperature switching of luminescence intensity in photostable transparent film based on terbium(III) β -diketonate complex / D. V. Lapaev, V. G. Nikiforov, G. M. Safiullin, V. S. Lobkov, K. M. Salikhov, A. A. Knyazev, Yu. G. Galyametdinov // Optical Materials. – 2014. – Vol. 37. – P. 593-597.
249. Lapaev, D. V. Photophysical properties of new terbium(III) β -diketonate complexes for optoelectronic applications / D. V. Lapaev, V. G. Nikiforov, V. S. Lobkov, A. A. Knyazev, A. S. Krupin, Y. G. Galyametdinov // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2019. – Vol. 382. – Art. Num. 111962.

250. Dutra, J. D. L. A new Sparkle model for lanthanide complexes: RM1 parameters for Eu(III) and Tb(III) / J. D. L. Dutra, T. D. Bispo, R. O. Freire // *Journal of Computational Chemistry*. – 2014. – Vol. 35. – P. 772-777.
251. Joos, J. Luminescence of lanthanide ions in solids: from fundamentals to applications / J. Joos, P. F. Smet, L. Seijo, Z. Barandiarán // *Inorganic Chemistry Frontiers*. – 2020. – Vol. 7. – P. 871-887.
252. Romanova, K. A. Photophysical properties of mesogenic europium(III) complexes with β -diketones / K. A. Romanova, N. P. Datskevich, I. V. Taidakov, A. G. Vitukhnovskii, Yu. G. Galyametdinov // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2013. – Vol. 87. – P. 2108-2112.
253. Carnall, W. T. Electronic energy levels in the trivalent lanthanide aquo ions. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , and Tm^{3+} / W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak // *Journal of Chemical Physics*. – 1968. – Vol. 49. – P. 4424-4442.
254. NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.8) : база данных / A. Kramida, Yu. Ralchenko, J. Reader, NIST ASD Team, 2020. URL: <https://physics.nist.gov/asd> (дата обращения: 20.06.2026). Режим доступа: свободный.
255. Dawson, W. R. Lifetime and energy transfer in rare-earth chelates / W. R. Dawson, J. L. Kropp, M. W. Windsor // *Journal of Chemical Physics*. – 1966. – Vol. 45. – P. 2410-2418.
256. Lapaev, D. V. Changes in luminescent properties of vitrified films of terbium(III) β -diketonate complex upon UV laser irradiation / D. V. Lapaev, V. G. Nikiforov, G. M. Safiullin, V. S. Lobkov, A. A. Knyazev, A. S. Krupin, Yu. G. Galyametdinov // *Journal of Luminescence*. – 2016. – Vol. 175. – P. 106-112.
257. Ye, X. The parallel π – π stacking: a model study with MP2 and DFT methods / X. Ye, Z. H. Li, W. Wang, K. Fan, W. Xu, Z. Hua // *Chemical Physics Letters*. – 2004. – Vol. 397. – No. 1-3. – P. 56-61.
258. Huber, R. G. Heteroaromatic π -stacking energy landscapes / R. G. Huber, M. A. Margreiter, J. E. Fuchs, S. von Grafenstein, C. S. Tautermann, K. R. Liedl, T. Fox // *Journal of Chemical Information and Modeling*. – 2014. – Vol. 54. – No. 5. – P. 1371-1379.
259. Xu, J. J. Crystal engineering of rare earth heteroleptic complexes: phosphine oxide ligand control, POM-directed assembly, and performance metrics / J. J. Xu, L. L. Wang, Y. L. Wang, G. X. Guo, J. M. Liu, L. X. Dai, M. Liue, Q. H. Jin // *CrystEngComm*. – 2025. – Vol. 27. – No. 32. – P. 5389-5397.

260. Kasprzycka, E. Influence of ligand structure on the luminescence properties of lanthanide complexes / E. Kasprzycka, V. A. Trush, V. M. Amirkhanov, L. Jerzykiewicz, O. L. Malta, J. Legendziewicz, P. Gawryszewska // *Chemistry – A European Journal*. – 2017. – Vol. 23. – No. 6. – P. 1318-1330.

261. Shigihalli, N. B. Spectroscopic properties of lanthanide-doped glasses / N. B. Shigihalli, R. Rajaramakrishna, R. V. Anavekar // *Canadian Journal of Physics*. – 2013. – Vol. 91. – No. 4. – P. 322-327.

262. Malik, S. Emerging trends in lanthanide-based luminescent materials / S. Malik, K. Jakhar, D. Singh, P. Kumar, S. Kumar, R.S. Malik, P. Kumar // *Emergent Materials*. – 2025. – Vol. 8. – P. 7823-7839.

263. Романова, К.А. Квантово-химический анализ зависимости энергии возбужденных состояний лигандов от конформационного состояния в мезогенных комплексах лантаноидов(III) / К.А. Романова, Ю.Г. Галяметдинов // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. – 2026. – Т. 26. – № 2. – С. 31-40.

264. Podyachev, S. N. Structural and photophysical properties of Tb³⁺-tetra-1,3-diketone complexes controlled by calix[4]arene-tetrathiacalix[4]arene scaffolds / S. N. Podyachev, S. N. Sudakova, R. N. Nagimov, D. V. Lapaev, A. N. Masliy, V. V. Syakaev, O. B. Bazanova, G.S h. Gimazetdinova, V. M. Babaev, A. M. Kuznetsov, A. R. Mustafina // *Dalton Transactions*. – 2019. – Vol. 48. – No. 12. – P. 3930-3940.

265. Shuvaev, S. Lanthanide complexes with aromatic o-phosphorylated ligands: synthesis, structure elucidation and photophysical properties / S. Shuvaev, V. Utochnikova, Ł. Marciniak, A. Freidzon, I. Sinev, R. Van Deun, R. O. Freire, Ya. Zubavichus, W. Grünert, N. Kuzmina // *Dalton Transactions*. – 2014. – Vol. 43. – P. 3121-3136.

266. Irfanullah, M. A comparative study of ¹H NMR and sensitized visible light emission of an extended series of dinuclear lanthanide complexes / M. Irfanullah, K. Iftikhar // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2011. – Vol. 224. – P. 91-101.

267. Романова, К. А. Влияние природы заместителей в β-дикетонах на эффективность излучения лантаноидсодержащих люминофоров / К. А. Романова, Ю. Г. Галяметдинов // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2015. – Т. 18. – №. 16. – С. 41-43.

268. SeethaLekshmi, S. Lanthanide complex-derived white-light emitting solids: a survey on design strategies / S. SeethaLekshmi, A. R. Ramya, M. L. P. Reddy, S. Varughese //

Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. – 2017. – Vol. 33. – P. 109-131.

269. Hua, K. T. Structural and photophysical properties of visible- and near-IR-emitting tris lanthanide(III) complexes formed with the enantiomers of N,N'-Bis(1-phenylethyl)-2,6-pyridinedicarboxamide / K. T. Hua, J. D. Xu, E. E. Quiroz, S. Lopez, A. J. Ingram, V. A. Johnson, A. R. Tisch, A. de Bettencourt-Dias, D. A. Straus, G. Muller // *Inorganic Chemistry*. – 2012. – Vol. 51. – P. 647-660.

270. Романова, К.А. Моделирование процессов переноса энергии в мезогенных биядерных комплексах лантаноидов(III) / К.А. Романова, Ю.Г. Галяметдинов // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. – 2024. – Т. 24. – № 1. – С. 22-35.

271. Романова, К. А. Параметры интенсивности люминесценции мезогенных комплексов лантаноидов(III) по результатам квантово-химического моделирования / К. А. Романова, Ю. Г. Галяметдинов // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. – 2026. – Т. 26. – № 1. – С. 31-41.

272. Романова, К. А. Люминесцентные свойства некоторых комплексов лантаноидов(III) по данным квантово-химического моделирования / К. А. Романова, Ю. Г. Галяметдинов // *Вестник технологического университета*. – 2016. – Т. 19. – № 15. – С. 58-60.

273. Романова, К. А. Влияние строения производных 1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина на параметры интенсивности люминесценции комплексов европия(III) по данным квантово-химического моделирования / К. А. Романова, Ю. Г. Галяметдинов // *Вестник технологического университета*. – 2026. – Т. 29. – № 3. – С. 48-52.

274. Романова, К. А. Влияние заместителей в лигандах мезогенных комплексов европия (III) на люминесценцию: квантово-химическое моделирование / К. А. Романова, Ю. Г. Галяметдинов // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. – 2025. – Т. 25. – № 2. – С. 30-39.

275. Романова, К.А. Определение квантового выхода люминесценции некоторых комплексов европия по данным квантово-химических расчетов / К.А. Романова, М.В. Стрелков, Ю.Г. Галяметдинов // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2012. – Т. 15. – № 2. – С. 10-11.

276. Романова, К.А. Моделирование фотофизических свойств комплексов европия(III) с различными замещенными основаниями Льюиса / К.А. Романова, Ю.Г. Галяметдинов // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т. 18. – № 16. – С. 7-9.

277. De Lill, D. T. Exploring lanthanide luminescence in metal-organic frameworks: synthesis, structure, and guest-sensitized luminescence of a mixed europium/terbium-adipate framework and a terbium-adipate framework / D. T. de Lill, A. de Bettencourt-Dias, C. L. Cahill // *Inorganic Chemistry*. – 2007. – Vol. 46. – P. 3960-3965.

278. Xu, Y.-Y. Co-fluorescence effect in time-resolved fluoroimmunoassays. A Review / Y.-Y. Xu, I. A. Hemmilä, T.N.-E. Lövgren // *Analyst*. – 1992. – Vol. 117. – P. 1061-1069.

279. Liu, Y.-F. Synthesis, crystal structure, and luminescence properties of $[\text{TbGd}(\text{NAA})_6(\text{phen})_2]$ and $[\text{Tb}_2(\text{NNA})_6(\text{phen})_2] \cdot 2\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ / Y.-F. Liu, D.-F. Rong, H.-T. Xia, D.-Q. Wang, L. Chen // *Journal of Coordination Chemistry*. – 2009. – Vol. 62. – P. 1835-1845.

280. Zhong, Q. Novel stoichiometrically erbium-ytterbium cocrystalline complex exhibiting enhanced near-infrared luminescence / Q. Zhong, W. Huaishan, G. Qian, Z. Wang, J. Zhang, J. Qiu, M. Wang // *Inorganic Chemistry*. – 2006. – Vol. 45. – P. 4537-4543.

281. Zhang, X. Luminescence of $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7:\text{RE}^{3+}$ (RE = Eu, Tb) phosphors and energy transfer from Gd^{3+} to RE^{3+} / X. Zhang, J. Zhang, L. Liang, Q. Su // *Materials Research Bulletin*. – 2005. – Vol. 40. – P. 281-288.

282. Полушин, С.Г. Критическое влияние длины противоионов в мезогенных комплексах лантаноидов на электрооптические свойства их расплавов / С.Г. Полушин, И.Е. Лезова, Г.Е. Полушина, В.Б. Рогожин, Е.И. Рюмцев, К.А. Романова, Ю.Г. Галяметдинов // Письма в ЖЭТФ. – 2018. – Т. 107. – № 7. – С. 455-458

283. Романова, К.А. Моделирование квантовых состояний квантовых точек «ядро/оболочка» CdSe/CdS и CdSe/ZnS / К.А. Романова, Ю.Г. Галяметдинов // Вестник технологического университета. – 2017. – Т. 20. – № 19. – С. 15-17.

284. Романова, К.А. Теоретическое исследование особенностей свойств квантовых точек «ядро/оболочка/оболочка» CdSe/CdS/ZnS и CdSe/ZnSe/ZnS / К.А. Романова, Ю.Г. Галяметдинов // Вестник технологического университета. – 2017. – Т. 20. – № 18. – С. 9-11.

285. Romanova, K.A. Theoretical simulation of quantum cascade lasers based on InGaAs/AlInAs and InGaAs/AlAsSb quantum wells / K.A. Romanova, Yu.G. Galyametdinov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2020. – Vol. 862. – No. 2. – Art. Num. 022040.

286. Романова, К.А. Квантовые точки ZnCdSe и ZnCdTe для высокоэффективных солнечных элементов с промежуточной зоной с точки зрения теоретического моделирования / К.А. Романова, Ю.Г. Галяметдинов // Вестник технологического университета. – 2019. – Т. 22. – № 4. – С. 20-23.

287. Романова, К.А. Квантово-химическое моделирование квантовых точек «ядро/оболочка» CdS/CdSe для солнечных фотоэлементов / К.А. Романова, Ю.Г. Галяметдинов // Вестник технологического университета. – 2019. – Т. 22. – № 2. – С. 23-27.

288. Aras, M. Combined hybrid functional and DFT+U calculations for metal chalcogenides / M. Aras, Ç. Kiliç // The Journal of Chemical Physics. – 2014. – Vol. 141. – Art. Num. 044106.

289. Birner, S. Modeling of semiconductor nanostructures with nextnano3 / S. Birner, S. Hackenbuchner, M. Sabathil, G. Zandler, J. A. Majewski, T. Andlauer, T. Zibold, R. Morschl, A. Trellakis, P. Vogl // Acta Physica Polonica A. – 2006. – Vol. 110. – No. 2. – P. 111-124.

290. Romanova, K.A. Quantum-chemical study of semiconductor quantum dots CdS/ZnS and liquid-crystalline polymers for optoelectronic materials / K.A. Romanova, Yu.G. Galyametdinov // AIP Conference Proceedings. – 2022. – Vol. 2466. – Art. Num. 060011.

291. Sapra, S. Unraveling internal structures of highly luminescent PbSe nanocrystallites using variable-energy synchrotron radiation photoelectron spectroscopy / S. Sapra, J. Nanda, J. M. Pietryga, J. A. Hollingsworth, D. D. Sarma // The Journal of Physical Chemistry B. – 2006. – Vol. 110. – P. 15244-15250.

292. Романова, К. А. Квантово-химическое моделирование оптических функциональных материалов на основе полупроводниковых квантовых точек CdSe/CdS и жидкокристаллических полимеров / К. А. Романова, Ю. Г. Галяметдинов // Жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2020. – Т. 20. – №. 2. – С. 76-84.

293. Romanova, K.A. Quantum-chemical study of CdSe/CdS core/shell and CdSe/CdS/ZnS core/shell/shell quantum dots with different layers ratio / K.A. Romanova, Yu.G. Galyametdinov // AIP Conference Proceedings. – 2021. – Vol. 2380. – Art. Num. 060001.

294. Bae, W. K. Controlled alloying of the core-shell interface in CdSe/CdS quantum dots for suppression of Auger recombination / W. K. Bae, L. A. Padilha, Y.-S. Park, H. McDaniel, I. Robel, J. M. Pietryga, V. I. Klimov // *ACS Nano*. – 2013. – Vol. 7. – No. 4. – P. 3411-3419.
295. Cheng, C. Bandgap of the core-shell CdSe/ZnS nanocrystal within the temperature range 300-373 K / C. Cheng, H. Yan // *Physica E*. – 2009. – Vol. 41. – P. 828-832.
296. Gupta, D. K. Synthesis, characterization and optical properties of CdSe/CdS and CdSe/ZnS core-shell nanoparticles / D. K. Gupta, M. Verma, K. B. Sharma, N. S. Saxena // *Indian Journal of Pure and Applied Physics*. – 2017. – Vol. 55. – P. 113-121.
297. Романова, К.А. Квантово-химический анализ влияния природы некоторых покрывающих агентов на электронные свойства полупроводниковых квантовых точек селенида кадмия / К.А. Романова, М.Е. Карякин, Ю.Г. Галяметдинов // *Вестник технологического университета*. – 2020. – Т. 23. – № 9. – С. 14-18.
298. Danilov, V. V. Optical limiting as result of photoinduced electron transfer in hybrid systems with CdSe/ZnS quantum dots, C60 and Perylene / V. V. Danilov, A. S. Panfutova, A. I. Khrebtov, S. Ambrosini, D. A. Videnichev // *Optics Letters*. – 2012. – Vol. 37. – No. 19. – P. 3948-3950.
299. Sukhanova, A. Nanocrystal-encoded fluorescent microbeads for proteomics: antibody profiling and diagnostics of autoimmune diseases / A. Sukhanova, A. S. Susha, A. Bek, S. Mayilo, A. L. Rogach, J. Feldmann, V. Oleinikov, B. Reveil, B. Donvito, J.H. Cohen, I. Nabiev // *Nano Letters*. – 2007. – Vol. 7. – No. 8. – P. 2322-2327.
300. Yu, W. W. Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals / W. W. Yu, L. Qu, W. Guo, X. Peng // *Chemistry of Materials*. – 2003. – Vol. 15. – No. 14. – P. 2854-2860.
301. Romanova, K.A. Quantum-chemical study of interactions in polymer composites with zinc sulfide quantum dots / K.A. Romanova, Yu.G. Galyametdinov // *Doklady Chemistry*. – 2026. – Vol. 521. – P. 26-32.
302. Романова, К. А. Квантово-химическое моделирование оптических функциональных материалов на основе полупроводниковых квантовых точек CdSe/CdS и жидкокристаллических полимеров / К. А. Романова, Ю. Г. Галяметдинов // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. – 2020. – Т. 20. – №. 2. – С. 76-84.

303. Каргин, В. А. Энциклопедия полимеров / В.А. Каргин [и др.]. – М.: Советская энциклопедия. – 1972. – Т. 1. – 1224 стб. с илл.
304. Tanner, P. A. Energy transfer mechanism and quantitative modeling of rate from an antenna to a lanthanide ion / P. A. Tanner, W. Thor, Y. Zhang, K.-L. Wong // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2022. – Vol. 126. – No. 41. – P. 7418-7431.
305. de Freitas, B. D. Green host urethanesil based on castor oil doped with Eu^{3+} complex / B. D. de Freitas, B. S. D. Onish, F. J. Caixeta, R. Bortoletto Santos, F. D. R. Garcia, Y. Massadeq, S. J. L. Ribeiro // *Optical Materials*. – 2023. – Vol. 138. – Art. Num. 113706.
306. Beltrame, A. C. F. PMMA or PVDF films blended with β -diketonate tetrakis Eu^{III} or Tb^{III} complexes used as downshifting coatings of near-UV LEDs / A. C. F. Beltrame, A. G. Bispo-Jr, F. S. M. Canisares, R. V. Fernandes, E. Laureto, S. A. M. Lima, A. M. Pires // *Soft Matter*. – 2023. – Vol. 19. – P. 3992-4000.
307. Moura, R. T. Modeling the luminescence of lanthanide complexes / R. T. Moura, A. N. Carneiro Neto, R. L. Longo, O. L. Malta // *Journal of Luminescence*. – 2016. – Vol. 170. – P. 420-428.
308. Cruzeiro, Z. Optical properties of rare-earth ions in solids / Z. Cruzeiro, J. Etesse, A. Tiranov, P. A. Bourdel, F. Fröwis, P. Goldner, N. Gisin, M. Afzelius // *Physical Review B*. – 2018. – Vol. 97. – Art. Num. 094416.
309. Tanner, A. What factors affect the luminescence of lanthanide complexes? / A. Tanner, Y. Y. Yeung, L. Ning // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2013. – Vol. 117. – P. 2771-2781.
310. Brandenburg, G. Benchmarking DFT-D3 and DFT-D4 for molecular crystals / G. Brandenburg, M. Hochheim, T. Bredow, S. Grimme // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2014. – Vol. 5. – P. 4275-4284.
311. Bispo-Jr, G. Structural and optical properties of Eu^{3+} -doped phosphors / G. Bispo-Jr, D. A. Ceccato, S. A. M. Lima, A. M. Pires // *RSC Advances*. – 2017. – Vol. 7. – P. 53752-53762.
312. Lapaev, D. V. Thermally induced structural transitions and temperature memory effect in a luminescent vitrified film of an anisometric europium(III) β -diketonate complex / D. V. Lapaev, V. G. Nikiforov, V. S. Lobkov, A. A. Knyazev, Yu. G. Galyametdinov // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2023. – Vol. 435. – Art. Num. 114333.

313. Романова, К.А. Сравнение энергий взаимодействия люминесцентных комплексов европия(III) с органической и неорганической полимерными матрицами по данным квантово-химического моделирования / К.А. Романова, Ю.Г. Галяметдинов // Вестник технологического университета. – 2026. – Т. 29. – № 2. – С. 37-41.

314. Романова, К.А. Применение модели SMLC для теоретического моделирования оптических свойств мезогенных комплексов европия(III) / К.А. Романова, Ю.Г. Галяметдинов // Вестник технологического университета. – 2016. – Т. 19. – № 19. – С. 37-40.

315. Romanova, K.A. Energy transfer in luminescence composite materials based on mesogenic europium(III) complexes and some semiconducting polymers according to quantum-chemical simulation / K.A. Romanova, Yu.G. Galyametdinov // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – Vol. 2094. – Art. Num. 022028.

316. Романова, К.А. Квантово-химическое моделирование излучательных материалов на основе мезогенных комплексов европия(III) для электролюминесцентных устройств / К.А. Романова, Ю.Г. Галяметдинов // Вестник технологического университета. – 2025. – Т. 28. – № 9. – С. 26-31.

317. Knyazev, A. A. Photostable temperature sensitive luminescent materials based on polystyrene doped by an anisometric Europium(III) complex / A. A. Knyazev, A. S. Krupin, Y. G. Galyametdinov // Journal of Luminescence. – 2023. – Vol. 256. – Art. Num. 119654.

318. Крупин, А. С. Люминесцентные материалы на основе полиметилметакрилата и некоторых жидкокристаллических комплексов лантаноидов(III) / А. С. Крупин, А. А. Князев, Ю. Г. Галяметдинов // Жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2024. – Т. 24. – № 4. – С. 43-54.

319. Knyazev, A. A. Influence of Eu(III) complexes structural anisotropy on luminescence of doped conjugated polymer blends / A. A. Knyazev, M. E. Karyakin, A. S. Krupin, K. A. Romanova, Y.G. Galyametdinov // Inorganic Chemistry. – 2017. – Vol. 56. – No. 11. – P. 6067-6075.

320. Xin, H. The effect of different neutral ligands on photoluminescence and electroluminescence properties of ternary terbium complexes / H. Xin, M. Shi, X. C. Gao, Y. Y. Huang, Z. L. Gong, D. B. Nie, H. Cao, Z. Q. Bian, F. Y. Li, C. H. Huang // Journal of Physical Chemistry B. – 2004. – Vol. 108. – P. 10796-10800.

321. Niyama, E. Synthesis and spectroscopic behavior of highly luminescent Eu^{3+} -dibenzoylmethanate (DBM) complexes with sulfoxide ligands / E. Niyama, H. F. Brito, M. Cremona, E. E. S. Teotonio, R. Reyes, G. E. S. Brito, M. C. F. C. Felinto // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2005. – Vol. 61. – P. 2643-2649.

322. Teotonio, E. E. S. Structure and luminescent investigation of the Ln(III) - β -diketonate complexes containing tertiary amides / E. E. S. Teotonio, H. F. Brito, G. F. 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*. – 2012. – Vol. 38. – P. 58-67.

323. Nockemann, P. Photostability of a highly luminescent europium β -diketonate complex in imidazolium ionic liquids / P. Nockemann, E. Beurer, K. Driesen, R. V. Deun, K. V. Hecke, L. V. Meervelt, K. Binnemans // *Chemical Communications*. – 2005. – No. 134. – P. 4354-4356.

324. Pina, J. On the triplet state of poly(N-vinylcarbazole) / J. Pina, J. S. Melo, H. D. Burrows, A. P. Monkman, S. Navaratnam // *Chemical Physics Letters*. – 2004. – Vol. 400. – P. 441-445.

325. Jankus, V. Is Poly(vinylcarbazole) a good host for blue phosphorescent dopants in PLEDs? Dimer formation and their effects on the triplet energy level of poly(N-vinylcarbazole) and poly(N-ethyl-2-vinylcarbazole) / V. Jankus, A. P. Monkman // *Advanced Functional Materials*. – 2011. – Vol. 21. – P. 3350-3356.

326. Chen, F.-C. Energy transfer and triplet exciton confinement in polymeric electrophosphorescent devices / F.-C. Chen, S.-C. Chang, G. He, S. Pyo, Y. Yang, M. Kurotaki, J. Kido // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 2003. – Vol. 41. – P. 2681-2690.

327. Noh, Y. Y. Energy transfer and device performance in phosphorescent dye doped polymer light emitting diodes / Y. Y. Noh, C. I. Lee, J. J. Kim, K. Yase // *Journal of Chemical Physics*. – 2003. – Vol. 118. – P. 2853-2864.

328. Guo, J.-F. Synthesis, crystal structure and luminescence properties of lanthanide complexes with 2,2'-bipyridine and benzoic acid / J.-F. Guo, H.-J. Zhang, L.-S. Fu, Q.-G. Meng // *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*. – 2004. – Vol. 20. – P. 544.

329. Wang, M.-Z. Synthesis and luminescence properties of lanthanide ternary complexes with 1,10-phenanthroline and α -naphtholacetic acid / M.-Z. Wang, L.-P. Jin, S.-X.

Liu, G.-L. Cai, J.-L. Huang, W.-P. Qin, S.-H. Huang // *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao* (Chemical Journal of Chinese Universities). – 1993. – Vol. 14. – P. 305.

330. Chen, X.-F. Triboluminescence and crystal structures of non-ionic europium complexes / X.-F. Chen, X.-H. Zhu, Y.-H. Xu, S.S.S. Raj, S. Ozturk, H.-K. Fun, J. Ma, X.-Z. You // *Journal of Materials Chemistry*. – 1999. – Vol. 9. – P. 2919-2922.

331. Raj, D. B. A. One-, two-, and three-dimensional arrays of Eu^{3+} -4, 4, 5, 5, 5-pentafluoro-1-(naphthalen-2-yl) pentane-1, 3-dione complexes: synthesis, crystal structure and photophysical properties / D. B. A. Raj, S. Biju, M. L. P. Reddy // *Inorganic Chemistry*. – 2008. – Vol. 47. – P. 8091.

332. Sun, L.-N. Syntheses, structures and near-IR luminescent studies on ternary lanthanide (Er^{III} , Ho^{III} , Yb^{III} , Nd^{III}) complexes containing 4,4,5,5,6,6,6-heptafluoro-1-(2-thienyl)hexane-1,3-dionate / L.-N. Sun, J.-B. Yu, G.-L. Zheng, H.-J. Zhang, Q.-G. Meng, C.-Y. Peng, L.-S. Fu, F.-Y. Liu, Y.-N. Yu // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2006. Vol. 2006. – No. 19. – P. 3962-3973.

333. Leipoldt, J. G. The crystal structure of tris(thenoyltrifluoroacetato)1,2-di(4-pyridyl)ethaneaquoneodymium(III) / J. G. Leipoldt, L. D. C. Bok, S. S. Basson, A. E. Laubscher // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. – 1976. – Vol. 38. – No. 12. – P. 2241-2244.

334. Yu, J. Efficient electroluminescence from new lanthanide (Eu^{3+} , Sm^{3+}) complexes / J. Yu, L. Zhou, H. Zhang, Y. Zheng, H. Li, R. Deng, Z. Peng, Z. Li // *Inorganic Chemistry*. – 2005. – Vol. 44. – No. 5. – P. 1611-1618.

335. Yu, J. Crystal structure of $[\text{Ln}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$) / J. Yu, X.-Q. He, Z.-Y. Zhou, L. Liu // *Jiegou Huaxue* (Chin. J. Struct. Chem.) . – 1989. – Vol. 8. – P. 187.

336. Yu, J.-A. Direct observation of intramolecular energy transfer from a β -diketonate to terbium(III) ion encapsulated in a cryptand / J.-A. Yu, R. B. Lessard, L. E. Bowman, D. G. Nocera // *Chemical Physics Letters*. – 1991. – Vol. 187. – No. 3. – P. 263-268.

337. Zheng, Y. Red electroluminescent device with europium 1,1,1-trifluoroacetylacetonate complex as emissive center / Y. Zheng, Y. Liang, H. Zhang, Q. Lin, G. Chuan, S. Wang // *Materials Letters*. – 2002. – Vol. 53. – P. 52-56.

338. Pereira, A. Investigation of the energy transfer mechanism in OLEDs based on a new terbium β -diketonate complex / A. Pereira, H. Gallardo, G. Conte, W. G. Quirino, C. Legnani, M. Cremona, I. H. Bechtold // *Organic Electronics*. – 2012. – Vol. 13. – P. 90-97.

339. Zucchi, G. 2,2'-Bipyrimidine as efficient sensitizer of the solid-state luminescence of lanthanide and uranyl ions from visible to near-infrared / G. Zucchi, O. Maury, P. Thuéry, F. Gummy, J.-C. G. Bünzli, M. Ephritikhin // *Chemistry – A European Journal*. – 2009. – Vol. 15. – P. 9686-9696.

340. Junior, S. A. Luminescence and quantum yields of Eu^{3+} mixed complexes with 1-phenyl-1,3-butanedione and 1,10-phenanthroline or 1,10-phenanthroline-N-oxide / S. A. Junior, F. V. de Almeida, G. F. de Sá, C. de Mello Donegá // *Journal of Luminescence*. – 1997. – Vol. 72-74. – P. 478-480.

341. Sun, Y. High luminescence quantum yields and long luminescence lifetime from Eu(III) complex containing two crystal water based on a new β -diketonate ligand / Y. Sun, J. Gao, Z. Zheng, W. Su, Q. Zhang // *Spectrochimica Acta Part A*. – 2006. – Vol. 64. – P. 977-980.

342. Batista, J. Synthesis, X-ray structure, spectroscopic characterization, and theoretical prediction of the structure and electronic spectrum of $\text{Eu}(\text{btfa})(3)\text{.bipy}$ and an assessment of the effect of fluorine as a β -diketone substituent on the ligand– metal energy transfer process / J. Batista, A. V. M. de Andrade, R. L. Longo, A. M. Simas, G. F. de Sa, N. K. Ito, L. C. Thompson // *Inorganic Chemistry*. – 1998. – Vol. 37. – P. 3542.

343. Ahmed, M. O. Anhydrous tris (dibenzoylmethanido)(o-phenanthroline) europium (III), $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{Phen})]$ / M. O. Ahmed, J.-L. Liao, X. Chen, S.-A. Chen, J. H. Kaldis // *Acta Crystallographica Section E*. – 2003. – Vol. E59. – P. m29-m32.

344. Freund, C. Thiophene based europium β -diketonate complexes: effect of the ligand structure on the emission quantum yield / C. Freund, W. Porzio, U. Giovanella, F. Vignali, M. Pasini, S. Destri // *Inorganic Chemistry*. – 2011. – Vol. 50. – P. 5417-5429.

345. Danga, S. A study on the NIR-luminescence emitted from ternary lanthanide $[\text{Er(III)}, \text{Nd(III)} \text{ and } \text{Yb(III)}]$ complexes containing fluorinated-ligand and 4,5-diazafluoren-9-one / S. Danga, J.-B. Yua, X.-F. Wang, Z.-Y. Guo, L.-N. Sun, R.-P. Deng, J. Feng, W.-Q. Fan, H.-J. Zhang // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2010. – Vol. 214. – P. 152-160.

346. Irfanullah, M. Synthesis and spectroscopic analysis of an extended series of hetero dinuclear complexes containing two different lanthanides in 1:1 stoichiometry / M. Irfanullah, K. Iftikhar // *Inorganica Chimica Acta*. – 2013. – Vol. 394. – P. 373-384.

347. Strasser, A. Phosphorescence of gadolinium(III) chelates under ambient conditions / A. Strasser, A. Vogler // *Inorganica Chimica Acta*. – 2004. – Vol. 357. – P. 2345-2348.

348. Ma, Q. Synthesis and photoluminescence properties of asymmetrical europium(III) complexes involving carbazole, phenanthroline and bathophenanthroline units / Q. Ma, Y. Zheng, N. Armaroli, M. Bolognesi, G. Accorsi // *Inorganica Chimica Acta*. – 2009. – Vol. 362. – P. 3181-3186.

349. Eich, M. Reversible digital and holographic optical storage in polymeric liquid crystals / M. Eich, J. Wendorff, B. Reck, H. Ringsdorf // *Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*. – 1987. – Vol. 8. – P. 59-63.

350. Prasad, N. Improving the performance of MEH-PPV based light emitting diode by incorporation of graphene nanosheets / N. Prasad, I. Singh, A. Kumari, D. Madhwal, S. Madan, S. K. Dixit // *Journal of Luminescence*. – 2015. – Vol. 159. – P. 166-170.

351. Koynov, K. Nonlinear prism coupling of waveguides of the conjugated polymer MEH-PPV and their figures of merit for all-optical switching / K. Koynov, N. Goutev, F. Fitrilawati, A. Bahtiar, A. Best, C. Bubeck, H.-H. Hörhold // *Journal of the Optical Society of America B*. – 2002. – Vol. 19. – No. 4. – P. 895-901.

352. Mikhnenko, O. Sensitive triplet exciton detection in polyfluorene using Pd-coordinated porphyrin / O. Mikhnenko, P. W. M. Blom, M. A. Loi // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2011. – Vol. 13. – No. 32. – P. 14453-14456.

Таблица П1

Оптимизированные геометрии изомеров комплекса $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Phen}$ с разницей энергии $\Delta E = E_n - E_5$ (кДж/моль)

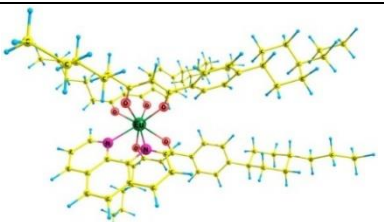
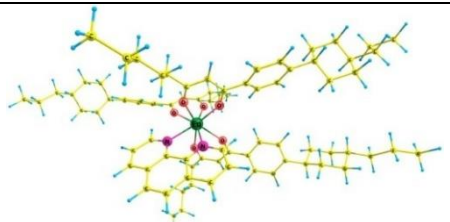
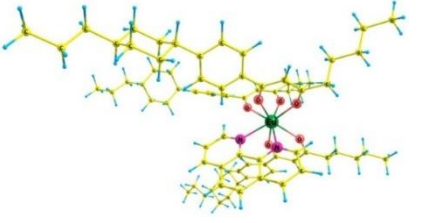
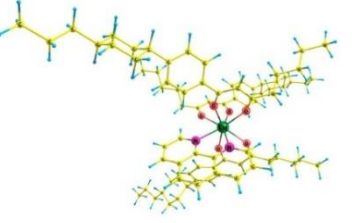
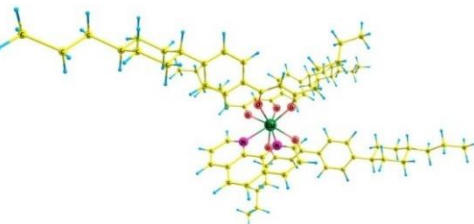
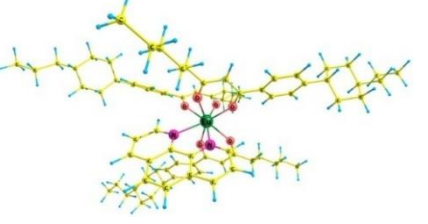
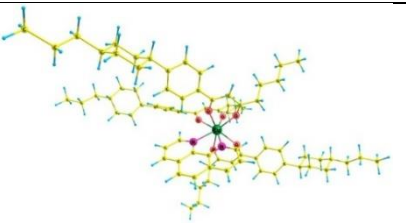
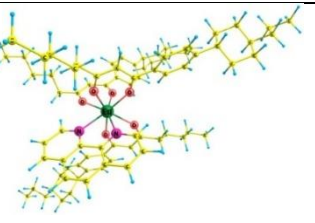
№		ΔE	l/d	№		ΔE	l/d
1		2,43	1,21	5		0,00	1,95
2		10,38	1,62	6		11,43	1,19
3		9,26	1,56	7		6,86	1,62
4		8,32	1,76	8		9,24	1,34

Таблица П2

Оптимизированные геометрии изомеров комплекса $\text{La}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Вру}_{17-17}$ с разницей энергии $\Delta E = E_n - E_5$ (кДж/моль)

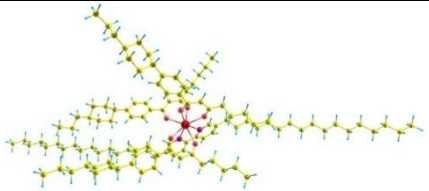
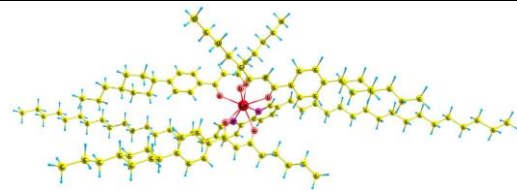
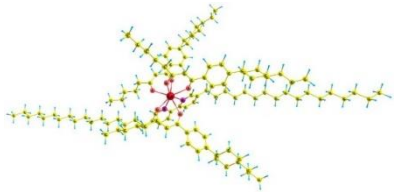
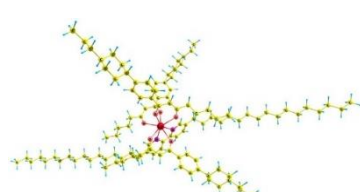
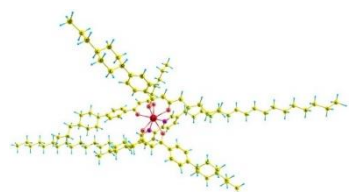
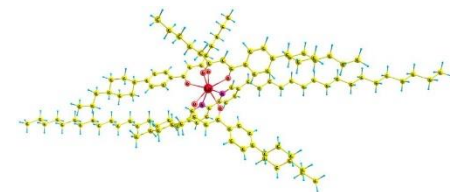
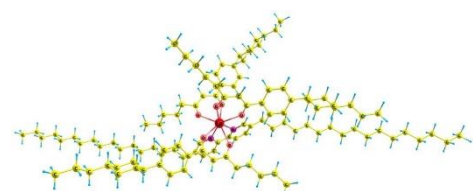
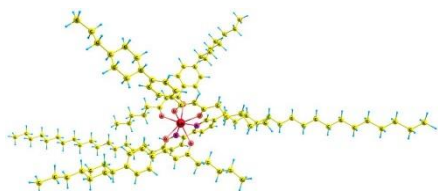
№		ΔE	l/d	№		ΔE	l/d
1		6,14	2,51	5		0,00	3,10
2		9,53	2,00	6		13,88	2,10
3		8,66	2,06	7		4,48	2,54
4		8,77	2,38	8		14,11	2,63

Таблица ПЗ

Некоторые геометрические параметры¹ (длины связей указаны в Å, углы – в градусах) и параметры ПВД

(V_{ПВД}, R_{сд}, G₃, D) мезогенных комплексов Eu(CPDK_{3-Ph})₃Br_{n-m} в сравнении с модельными комплексами Eu(III) по результатам оптимизации методами SMLC/RM1 (I) и PBE+D3/PAW (II)

№	n	m	Метод	Eu–O	C–O	Eu–N	OEuO	NEuN	NEuO	l	d	l/d	S _{CShM}	V _{ПВД} , Å ³	R _{сд} , Å	G ₃	D
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Eu(CPDK _{3-Ph}) ₃ Br _{n-m}																	
1	0	0	I	2,446	1,268	2,552	61,32	64,35	72,36	29,27	13,37	2,19	1,637	12,87	1,454	0,08138	0,0314
2	1	1	I	2,446	1,268	2,552	61,32	64,40	72,56	29,28	13,40	2,19	1,656	12,86	1,453	0,08133	0,0279
3	8	8	I	2,446	1,268	2,552	61,44	64,47	72,35	29,40	15,05	1,95	1,381	12,86	1,453	0,08130	0,0269
4	9	9	I	2,446	1,268	2,552	61,43	64,47	72,46	29,43	15,30	1,92	1,389	12,86	1,453	0,08131	0,0271
5	10	10	I	2,446	1,268	2,552	61,43	64,41	72,76	30,57	15,40	1,99	1,532	12,86	1,453	0,08132	0,0277
6	11	11	I	2,447	1,268	2,554	61,37	64,42	72,34	33,21	15,79	2,10	1,386	12,86	1,453	0,08126	0,0250
7	12	12	I	2,446	1,268	2,554	61,35	64,41	72,38	35,30	15,89	2,22	1,421	12,86	1,453	0,08127	0,0250
			II	2,346	1,281	2,630	71,07	61,62	69,28	33,49	15,64	2,14	1,434	11,86	1,415	0,08178	0,0471
8	13	13	I	2,447	1,268	2,554	61,41	64,42	71,84	38,13	16,34	2,33	1,342	12,87	1,454	0,08129	0,0254
			II	2,369	1,283	2,594	71,15	62,79	69,75	38,06	18,25	2,09	1,484	12,26	1,430	0,08366	0,0996
9	14	14	I	2,446	1,268	2,554	61,35	64,42	72,34	40,40	16,25	2,49	1,427	12,86	1,454	0,08128	0,0266
			II	2,375	1,282	2,600	71,03	61,37	68,01	38,89	18,33	2,12	1,581	12,22	1,429	0,08233	0,0618
10	15	15	I	2,446	1,268	2,554	61,35	64,41	72,23	43,31	16,39	2,64	1,407	12,86	1,453	0,08127	0,0254
			II	2,375	1,282	2,596	71,07	61,42	68,04	41,00	18,03	2,27	1,529	12,20	1,428	0,08227	0,0596

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Eu(CPDK _{3-Ph}) ₃ Bpy _{n-m}																	
11	16	16	I	2,446	1,268	2,554	61,43	64,41	71,80	45,26	17,00	2,66	1,327	12,87	1,454	0,08128	0,0248
			II	2,359	1,283	2,622	70,12	62,12	67,17	44,16	17,43	2,53	1,457	12,13	1,426	0,08254	0,0514
12	17	17	I	2,446	1,268	2,554	61,31	64,42	72,28	48,44	16,38	2,96	1,462	12,86	1,454	0,08129	0,0268
13	18	18	I	2,446	1,268	2,554	61,31	64,42	72,27	50,67	16,56	3,06	1,458	12,86	1,454	0,08129	0,0266
14	19	19	I	2,447	1,268	2,554	61,42	64,41	71,75	53,25	17,39	3,06	1,322	12,87	1,454	0,08129	0,0254
15	11	1	I	2,446	1,268	2,553	61,42	64,36	72,09	31,98	13,81	2,32	1,653	12,86	1,454	0,08132	0,0260
16	12	1	I	2,446	1,268	2,553	61,42	64,36	72,09	32,99	13,90	2,37	1,659	12,86	1,454	0,08132	0,0258
			II	2,360	1,281	2,607	69,83	62,72	67,66	32,99	13,26	2,49	1,126	12,02	1,421	0,08220	0,0553
17	13	1	I	2,446	1,268	2,552	61,42	64,36	72,09	34,45	13,98	2,46	1,658	12,86	1,453	0,08132	0,0257
			II	2,358	1,282	2,611	69,83	62,53	69,60	34,20	13,68	2,50	1,131	11,97	1,419	0,08176	0,0414
18	14	1	I	2,446	1,268	2,552	61,42	64,36	72,09	35,49	14,12	2,51	1,658	12,86	1,454	0,08132	0,0259
			II	2,360	1,283	2,645	70,50	61,64	65,77	33,95	17,05	1,99	1,775	12,12	1,425	0,08201	0,0229
19	15	1	I	2,446	1,268	2,552	61,44	64,37	72,12	36,92	14,36	2,57	1,645	12,87	1,454	0,08134	0,0271
			II	2,362	1,283	2,634	70,38	61,62	65,80	35,75	16,73	2,14	1,674	12,13	1,425	0,08213	0,0264
20	16	1	I	2,446	1,268	2,552	61,42	64,36	72,07	38,01	14,34	2,65	1,657	12,86	1,454	0,08132	0,0259
			II	2,366	1,282	2,591	70,539	62,47	70,60	32,23	15,45	2,09	1,429	11,95	1,418	0,08157	0,0413
21	17	1	I	2,446	1,268	2,553	61,429	64,36	72,11	39,43	14,42	2,73	1,655	12,86	1,454	0,08131	0,0254
			II	2,359	1,281	2,606	69,87	62,55	69,58	35,42	13,25	2,67	1,193	12,01	1,421	0,08213	0,0577

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Eu(CPDK _{3-Ph}) ₃ Bpy _{n-m}																	
22	18	1	I	2,446	1,268	2,552	61,43	64,35	72,15	41,99	16,13	2,60	1,659	12,86	1,453	0,08131	0,0245
23	19	1	I	2,446	1,268	2,552	61,43	64,36	72,11	41,91	14,63	2,86	1,650	12,86	1,453	0,08131	0,0251
Модельные комплексы Eu(III)																	
24	Eu(Btfa) ₃ Bpy [328]			2,365	1,256	2,583	71,53	62,21	71,78	14,54	9,82	1,48	0,643	11,95	1,418	0,08203	0,0348
25	Eu(DBM) ₃ Bpy [329]			2,348	1,266	2,602	70,64	62,02	70,57	13,92	13,05	1,07	1,489	11,74	1,410	0,08157	0,0203
26	Eu(TTA) ₃ Bpy [330]			2,352	1,258	2,577	72,12	62,13	71,32	14,14	11,62	1,22	0,657	11,78	1,412	0,08217	0,0312
27	Eu(NTA) ₃ Bpy [331]			2,355	1,249	2,562	71,49	63,01	73,08	17,55	12,99	1,35	0,754	11,72	1,409	0,08163	0,0428

¹Средние арифметические величины: длин химических связей (Eu–O, C–O, Eu–N), углов между ионом Eu(III) и атомами O в одном β-дикетоне (OEuO), углов между атомом N, ионом Eu(III) и ближайшим атомом O в β-дикетоне (NEuO).

Таблица П4

Некоторые геометрические параметры (длины связей указаны в Å, углы – в градусах) мезогенных комплексов

Ln(CPDK_{5-Th})₃Bpy₁₇₋₁₇ в сравнении с модельными

№	Ln(III)	Метод	Ln–O ¹	C–O ¹	Ln–N ¹	OLnO ¹	NLnN	NLnO ¹	l	d	l/d
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Ln(CPDK _{5-Th}) ₃ Bpy ₁₇₋₁₇											
1	La(III)	Исходная геометрия	2,47	1,26	2,80	69,4	58,3	70,9	50,03	18,63	2,69
		SMLC/RM1	2,55	1,26	2,66	60,5	62,4	72,5	47,46	17,94	2,65
		PBE/rL11,rL1	2,53	1,26	2,60	64,8	63,8	71,6	50,25	19,49	2,58
		PBE+D3/PAW	2,46	1,29	2,73	68,2	60,2	74,7	48,51	13,82	3,51
2	Nd(III)	Исходная геометрия	2,44	1,27	2,68	72,2	61,3	71,8	51,17	18,11	2,83
		SMLC/RM1	2,50	1,27	2,61	61,3	63,5	72,2	48,55	17,25	2,81
		PBE/rL11,rL1	2,47	1,27	2,54	64,6	65,3	71,2	50,48	18,04	2,80
		PBE+D3/PAW	2,42	1,29	2,69	68,6	59,6	71,7	49,58	14,41	3,44
3	Sm(III)	Исходная геометрия	2,33	1,27	2,64	75,6	62,2	71,6	51,38	19,56	2,63
		SMLC/RM1	2,44	1,27	2,56	62,3	64,6	72,7	48,81	16,81	2,90
		PBE/rL11,rL1	2,45	1,27	2,57	63,8	64,7	71,4	50,29	19,95	2,52
		PBE+D3/PAW	2,38	1,28	2,63	70,9	61,5	73,8	49,17	15,01	3,28
4	Eu(III)	Исходная геометрия	2,48	1,25	2,80	73,3	58,3	74,8	49,92	19,93	2,50
		SMLC/RM1	2,45	1,27	2,55	61,3	64,4	73,5	47,67	16,96	2,81
		PBE/rL11,rL1	2,34	1,28	2,70	70,3	60,6	70,0	48,68	16,41	2,97

Продолжение табл. П4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	Eu(III)	PBE+D3/PAW	2,37	1,28	2,59	71,2	61,7	69,5	46,32	15,47	2,99
		eqV2-M	2,45	1,28	2,65	68,2	58,0	71,1	47,91	14,06	3,41
5	Gd(III)	Исходная геометрия	2,35	1,27	2,61	71,8	63,0	73,6	50,84	18,87	2,69
		SMLC/RM1	2,40	1,27	2,52	62,4	65,2	72,7	48,21	17,72	2,72
		PBE/rL11,rL1	2,39	1,27	2,47	65,4	67,0	71,2	50,46	19,39	2,60
		PBE+D3/PAW	2,34	1,28	2,64	70,7	60,5	69,8	50,08	14,09	3,56
6	Tb(III)	Исходная геометрия	2,34	1,28	2,60	72,1	63,2	74,0	50,15	17,94	2,80
		SMLC/RM1	2,40	1,27	2,54	61,0	65,0	74,4	47,32	16,29	2,91
		PBE/rL11,rL1	2,42	1,28	2,53	61,7	65,3	72,4	50,36	18,35	2,74
		PBE+D3/PAW	2,34	1,29	2,68	61,9	63,4	70,6	48,97	15,63	3,13
7	Ho(III)	Исходная геометрия	2,31	1,26	2,56	72,8	64,6	74,2	50,16	20,46	2,45
		SMLC/RM1	2,37	1,27	2,51	63,4	65,8	72,6	47,65	17,35	2,75
		PBE/rL11,rL1	2,38	1,27	2,49	65,1	66,5	71,2	50,53	19,42	2,60
		PBE+D3/PAW	2,31	1,28	2,59	72,4	62,7	74,8	46,97	13,93	3,37
8	Er(III)	Исходная геометрия	2,35	1,25	2,57	73,7	63,9	74,1	49,44	23,33	2,12
		SMLC/RM1	2,38	1,27	2,52	63,0	65,3	72,8	47,62	18,11	2,63
		PBE/rL11,rL1	2,36	1,27	2,39	67,0	68,7	71,1	50,27	19,52	2,58
		PBE+D3/PAW	2,31	1,28	2,52	72,1	64,3	71,6	48,27	14,85	3,25

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
9	Yb(III)	Исходная геометрия	2,28	1,27	2,51	73,5	65,7	74,0	51,34	29,66	1,73
		SMLC/RM1	2,34	1,27	2,45	63,2	66,8	73,3	48,39	27,73	1,75
		PBE/rL11,rL1	2,32	1,27	2,39	66,2	68,3	70,8	50,20	19,73	2,54
		PBE+D3/PAW	2,30	1,30	2,41	76,4	67,4	78,0	46,51	19,34	2,41
10	Lu(III)	Исходная геометрия	2,27	1,26	2,53	74,6	65,3	72,1	49,63	19,57	2,54
		SMLC/RM1	2,35	1,27	2,46	62,8	67,2	73,6	47,04	17,43	2,70
		PBE/rL11,rL1	2,34	1,28	2,44	63,7	67,1	71,9	50,27	19,26	2,61
		PBE+D3/PAW	2,26	1,28	2,53	72,9	63,9	75,3	50,26	14,30	3,51
Модельные комплексы Ln(III)											
11	Nd(TTA) ₃ Bpy [332, 333]		2,43	1,27	2,70	72,1	63,2	73,1	-	-	-
12	Eu(TTA) ₃ Bpy [330]		2,34	1,25	2,57	72,0	62,1	73,8	-	-	-
13	Ho(NTA) ₃ Bpy [210]		2,30	1,26	2,52	72,8	63,1	74,5	-	-	-
14	Yb(NTA) ₃ Bpy [210]		2,27	1,27	2,50	73,5	64,0	74,4	-	-	-

¹Средние арифметические величины длин химических связей (Ln–O, C–O, Ln–N); углов между Ln(III) и атомами кислорода в рамках одного β-дикетона (OLnO); углов между атомом азота, ионом Ln(III) и ближайшим атомом кислорода β-дикетона (NLnO).

Таблица П5

Некоторые геометрические параметры (длины связей указаны в ангстремах, углы – в градусах) и параметры ПВД (V_{VDP} , R_{SD} , G_3) мезогенных комплексов $Ln(III)$ в сравнении с модельными соединениями

№	Метод	$Ln-O^1$	$C-O^1$	$Ln-N^1$	$OLnO^1$	$NLnN$	$NLnO^1$	$V_{VDP}, \text{\AA}^3$	$R_{SD}, \text{\AA}$	G_3	$l, \text{\AA}$	$d, \text{\AA}$	l/d
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Eu(CPDK ₃₋₇) ₃ Phen													
1	Исходная геометрия	2,38	1,27	2,70	71,57	60,85	72,86	12,44	1,438	0,08188	29,37	16,95	1,73
2	SMLC/RM1	2,45	1,27	2,55	61,45	64,71	72,82	12,87	1,454	0,08137	29,07	17,61	1,65
3	PBE+D3/PAW	2,34	1,28	2,61	71,64	61,84	72,19	11,87	1,415	0,08230	29,67	8,90	3,33
4	oc20-td3	2,45	1,28	2,85	69,56	57,85	72,35	13,69	1,484	0,08175	30,23	9,30	3,25
5	omat-td3	2,40	1,28	2,73	70,13	60,17	73,51	12,79	1,451	0,08173	30,25	9,16	3,30
6	omc-vdw-builtin	2,51	1,27	2,68	66,94	61,28	69,04	15,02	1,531	0,08804	30,31	9,73	3,12
7	omol	2,34	1,26	2,66	70,20	61,21	72,42	11,97	1,419	0,08252	29,51	8,84	3,34
8	mad-td3	2,30	1,28	2,63	72,40	61,90	72,89	11,27	1,391	0,08248	29,51	8,58	3,44
9	oam-td3	2,42	1,27	2,73	69,48	60,54	73,53	13,00	1,459	0,08199	29,88	8,73	3,42
10	omad-td3	2,33	1,27	2,61	69,92	62,23	73,12	11,63	1,406	0,08252	29,62	8,89	3,33
11	omatres-td3	2,39	1,27	2,61	70,35	62,97	73,83	12,26	1,431	0,08198	29,58	8,91	3,32
12	MD/omol	2,33	1,26	2,67	71,36	66,05	73,62	12,27	1,431	0,08633	28,66	9,23	3,11
13	MD/omad-td3	2,39	1,28	2,63	69,30	63,45	71,63	12,30	1,432	0,08286	29,12	12,08	2,41
14	MD/omatres-td3	2,42	1,27	2,85	68,05	57,03	67,33	13,89	1,491	0,08473	29,94	9,72	3,08

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Tb(CPDK ₃₋₇) ₃ Phen													
15	Исходная геометрия	2,38	1,27	2,70	71,57	60,85	72,86	12,04	1,416	0,08185	29,10	16,91	1,72
16	SMLC/RM1	2,40	1,27	2,53	61,25	65,29	73,88	12,28	1,431	0,08134	28,79	16,49	1,75
17	PBE+D3/PAW	2,33	1,28	2,65	72,51	62,07	70,63	11,75	1,410	0,08197	29,99	10,38	2,89
Eu(CCDK ₅₋₂) ₃ Phen													
18	Исходная геометрия	2,38	1,27	2,70	71,57	60,85	72,86	12,43	1,438	0,08186	34,46	13,84	2,49
19	SMLC/RM1	2,45	1,27	2,55	61,35	64,66	73,21	12,86	1,454	0,08132	33,63	12,55	2,68
20	PBE+D3/PAW	2,38	1,28	2,67	71,24	61,34	72,42	12,36	1,434	0,08223	34,73	9,22	3,77
Tb(CCDK ₅₋₂) ₃ Phen													
21	Исходная геометрия	2,38	1,27	2,70	71,57	60,85	72,86	12,06	1,418	0,08184	34,51	12,44	2,77
22	SMLC/RM1	2,40	1,27	2,54	61,35	65,09	72,43	12,29	1,432	0,08134	33,69	11,18	3,01
23	PBE+D3/PAW	2,33	1,27	2,62	71,59	62,77	70,81	11,60	1,404	0,08162	35,30	8,04	4,39
Модельные комплексы Ln(III)													
24	Eu(HFNH) ₃ Phen [334] ²	2,36	1,26	2,60	70,95	64,59	74,94	11,91	1,417	0,08194	15,78	13,88	1,14
25	Eu(DBM) ₃ Phen [335]	2,35	1,26	2,64	71,39	61,94	70,02	11,93	1,418	0,08175	13,89	13,11	1,06
26	Tb(tba-PMP) ₃ Phen [320] ³	2,34	1,26	2,58	73,93	63,99	72,72	11,66	1,407	0,08240	14,23	11,46	1,24

¹Средние арифметические величины: длин химических связей (Ln–O, C–O, Ln–N); углов между Ln(III) и атомами кислорода в рамках одного β-дикетона (OLnO); углов между атомом азота, Ln(III) и ближайшим атомом кислорода β-дикетона (NLnO).

²HFNH – 4,4,5,5,6,6,6-гептафтор-1-(2-нафтил)-1,3-гександион.

³tba-PMP – 1-фенил-3-метил-4-(трет-бутилацетил)-5-пиразолон.

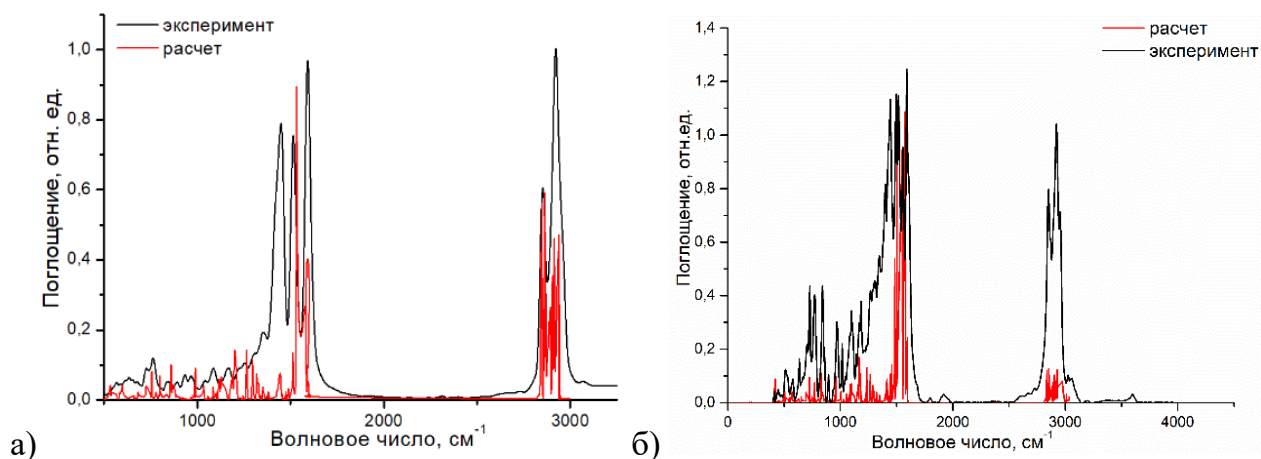


Рисунок П1 – Рассчитанный и экспериментальный ИК-спектры комплексов
La(CPDK₃₋₅)₃Bpy₁₇₋₁₇ (а) и Eu(CPDK₃₋₅)₃Phen (б)

Таблица П6

Некоторые из рассчитанных ($\nu_{\text{расч}}$) и экспериментальных ($\nu_{\text{эксп}}$) колебаний (см^{-1}) ИК-спектров мезогенных комплексов Eu(III)

Колебания	$\nu_{\text{расч}}$	$\nu_{\text{эксп}}$	$\nu_{\text{расч}}$	$\nu_{\text{эксп}}$
	Eu(CPDK ₃₋₅) ₃ Bpy ₁₇₋₁₇		Eu(CPDK ₃₋₅) ₃ Phen	
ν_{ss} Eu–O	517	512	514	512
ν_{ss} Eu–N	448	456	452	450
ν_{ss} C–H (–C ₆ H ₄ –)	1084	1085	1093	1103
ν_{ss} C–C (–C ₆ H ₄ –)	1513	1517	1515	1520
ν_{as} C–C (–C ₆ H ₄ –)	1591	1593	1608	1591
ν_{ss} C–H (–C ₆ H ₁₀ –)	2848	2850	2859	2849
ν_{ss} C–H (–CH ₂ –)	1197; 2928	1172; 2922	1190; 2939	1170; 2923
ν_{ss} C–H (–CH ₃)	1370; 1035	1394, 1024	1348; 1034	1378; 1018
ν_{w} C–C (CPDK ₃₋₅)	756	765	757	775
ν_{ss} C–C (CPDK ₃₋₅)	850; 978	844; 967	859; 965	847; 969
ν_{as} C–C (CPDK ₃₋₅)	1178	1169	1197	1165
ν_{as} C–O (CPDK ₃₋₅)	1267	1254	1264	1248
ν_{ss} C–H (CPDK ₃₋₅)	3020	3068	3029	3051
ν_{as} C–N (Bpy ₁₇₋₁₇)	1445	1450	-	-
ν_{as} C–N (Phen)	-	-	1579; 1512	1590; 1492

Рассчитанные ($\delta_{\text{расч}}$) и экспериментальные ($\delta_{\text{эксп}}$) химические сдвиги ЯМР (м.д.) для
мезогенных комплексов La(III)

Атомная группа	$\delta_{\text{расч}}$	$\delta_{\text{эксп}}$	Атомная группа	$\delta_{\text{расч}}$	$\delta_{\text{эксп}}$
La(CPDK _{5-Th}) ₃ Vpy ₁₇₋₁₇			La(CPDK _{5-Th}) ₃ Phen		
2Н, пиридилльная группа, Н3	8,54-8,61	8,45-8,53	4Н, Phen	8,16-8,23	8,32-8,38
2Н, пиридилльная группа, Н6	8,33-8,40	8,23-8,27	2Н, Phen	7,93-7,95	7,91-7,93
6Н, фенильная группа	7,88-8,02	7,86-7,90	6Н, фенильная группа	7,88-7,91	7,89-7,92
3Н, тиенильная группа	7,80-7,85	7,78-7,84	3Н, тиенильная группа	7,82-7,86	7,80-7,82
3Н, тиенильная группа	7,63-7,69	7,61-7,65	3Н, тиенильная группа	7,71-7,77	7,61-7,63
2Н, пиридилльная группа Н4	7,47-7,53	7,57-7,60	2Н, Phen	7,54-7,60	7,55-7,58
6Н, фенильная группа	7,27-7,31	7,28-7,36	6Н, фенильная группа	7,21-7,33	7,27-7,34
3Н, тиенильная группа	7,12-7,16	7,15-7,18	3Н, тиенильная группа	7,05-7,11	7,14-7,18
3Н, СН-СО	6,28-6,53	6,42-6,55	3Н, СН-СО	6,11-6,21	6,14-6,17
4Н, СН ₂ -пиридилльная группа	2,70-2,76	2,61-2,67	3Н, СН- фенильная группа	2,57-2,70	2,51-2,60
3Н, СН- фенильная группа	2,53-2,68	2,49-2,59	12Н, С ₆ Н ₁₀	1,89-1,97	1,88-1,95
12Н, С ₆ Н ₁₀	1,90-1,97	1,88-1,95	39Н, СН ₂ , С ₆ Н ₁₀	1,01-1,59	1,01-1,56
99Н, СН ₂ , С ₆ Н ₁₀	1,00-1,72	0,99-1,67	9Н, СН ₃	0,81-0,98	0,88-0,94
15Н, СН ₃	0,86-0,98	0,83-0,96			

Рассчитанные ($\delta_{\text{расч}}$) и экспериментальные ($\delta_{\text{эксп}}$) химические сдвиги ЯМР (м.д.) для
мезогенных комплексов Eu(III)

Атомная группа	$\delta_{\text{расч}}$	$\delta_{\text{эксп}}$	Атомная группа	$\delta_{\text{расч}}$	$\delta_{\text{эксп}}$
Eu(CPDK ₃₋₅) ₃ Vpy ₁₇₋₁₇			Eu(CPDK ₃₋₅) ₃ Phe		
2Н, пиридинльная группа, Н3	8,57-8,66	8,42-8,50	2Н, Phen	8,37-8,40	8,22-8,25
2Н, пиридинльная группа, Н6	8,35-8,40	8,20-8,25	4Н, Phen	7,73-7,88	7,60-7,77
6Н, C ₆ H ₄	7,85-8,03	7,72-7,89	6Н, C ₆ H ₄	7,91-8,04	7,78-7,90
2Н, пиридинльная группа Н4	7,67-7,70	7,54-7,57	6Н, C ₆ H ₄	7,35-7,49	7,23-7,37
6Н, C ₆ H ₄	7,32-7,47	7,20-7,35	2Н, Phen	7,16-7,24	7,05-7,13
2Н, CH-CO	6,33	6,20	2Н, CH-CO	6,22	6,14
1Н, CH-CO	5,87-5,98	5,70-5,81	1Н, CH-CO	5,92-6,03	5,75-5,85
4Н, CH ₂ -пиридинльная группа	2,68-2,74	2,60-2,66	3Н, C ₆ H ₁₀	2,55-2,73	2,48-2,65
3Н, C ₆ H ₁₀	2,49-2,68	2,42-2,60	6Н, CH ₂	2,06-2,51	2,00-2,44
6Н, CH ₂	2,06-2,47	2,00-2,40	36Н, CH ₂ , C ₆ H ₁₀	1,70-2,01	1,65-1,95
96Н, CH ₂ , C ₆ H ₁₀	1,62-1,95	1,57-1,89	21Н, C ₆ H ₁₀	1,16-1,58	1,13-1,53
21Н, C ₆ H ₁₀	1,14-1,55	1,11-1,50	18Н, CH ₃	0,82-1,11	0,80-1,08
24Н, CH ₃	0,91-1,17	0,88-1,14			

Параметры элементарных ячеек ЖК комплексов $\text{Ln}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Vru}_{17-17}$ до (Исх.) и после (Опт.) расчетов с помощью ряда методов

№	Ln(III)	Метод	a , Å	b , Å	c , Å	α , °	β , °	γ , °
1	La(III)	Исх.	18,94	23,63	55,03	90,00	90,00	120,00
		Опт.	9,41	14,75	39,41	136,93	75,52	124,69
2	Nd(III)	Исх.	56,17	20,02	23,11	90,00	90,00	120,00
		Опт.	48,99	13,23	10,77	74,05	107,72	155,44
3	Sm(III)	Исх.	56,38	18,62	24,56	90,00	90,00	120,00
		Опт.	25,96	9,67	19,99	93,29	143,32	99,40
4	Eu(III)	Исх.	54,92	17,27	24,93	90,00	90,00	120,00
		Опт.	27,85	9,30	23,29	60,03	135,39	137,04
		MD/eqV2-M	19,97	20,52	20,44	119,96	66,33	80,06
		MD/mace-mp-0b2	28,16	31,43	27,86	119,97	66,31	80,09
		MD/mace-mp-0b3+df3	18,66	24,63	17,52	119,96	66,33	80,05
		MD/mace-mpa-0+df3	22,61	23,29	17,16	119,97	66,33	80,06
		MD/orb-d3-v2	20,75	14,92	31,43	119,96	66,33	80,06
		MD/SevenNet-l3i5	26,74	30,10	27,25	119,94	66,27	80,09
5	Gd(III)	Исх.	23,87	55,84	19,60	90,00	90,00	120,00
		Опт.	13,86	19,65	15,74	132,19	105,14	63,47
6	Tb(III)	Исх.	15,86	22,94	55,15	90,00	90,00	120,00
		Опт.	11,31	18,93	27,60	125,39	58,88	142,81
7	Ho(III)	Исх.	55,16	17,60	25,46	90,00	90,00	120,00
		Опт.	37,35	10,25	14,21	93,65	141,04	104,65
8	Er(III)	Исх.	28,33	54,44	17,32	90,00	90,00	120,00
		Опт.	15,85	24,89	11,28	130,02	119,19	60,31
9	Yb(III)	Исх.	20,90	34,66	56,34	90,00	90,00	120,00
		Опт.	9,31	21,22	37,57	101,10	154,32	89,56
10	Lu(III)	Исх.	54,63	17,28	24,57	90,00	90,00	120,00
		Опт.	28,08	15,00	8,51	89,06	60,83	99,88

Параметры элементарных ячеек комплексов Ln(III) до (Исх.) и после (Опт.)

оптимизации методом PBE+D3/PAW, с помощью MLIP и MD моделирования с MLIP

Комплекс	Метод	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	α , °	β , °	γ , °
Eu(CPDK ₃₋₇) ₃ Phen	Исх.	32,62	28,00	44,07	90,00	90,00	120,00
	Опт.	21,98	12,55	18,27	80,03	23,95	84,15
Eu(CPDK ₃₋₇) ₃ Phen (2 молекулы)	Исх.	16,24	14,74	18,27	74,30	91,26	108,18
	Опт. (os20-td3)	16,83	15,45	19,70	80,45	81,48	101,79
	Опт. (omat-td3)	16,32	14,55	18,81	75,24	85,31	101,12
	Опт. (omc-vdw-builtin)	15,98	15,06	19,38	84,55	82,83	115,08
	Опт. (omol)	15,46	14,99	18,34	76,09	89,63	108,38
	Опт. (mad-td3)	16,58	14,24	17,78	78,16	88,20	109,41
	Опт. (oam-td3)	16,29	14,64	17,75	73,57	85,71	102,09
	Опт. (omad-td3)	15,58	14,96	18,20	76,67	90,22	109,05
	Опт. (omatres-td3)	16,67	14,43	17,69	75,54	88,47	107,48
	MD/omol	16,08	14,74	18,43	76,09	89,63	108,38
	MD/mad-td3	16,76	13,64	19,43	76,67	90,21	109,04
	MD/omatres-td3	17,01	15,17	16,74	75,54	88,47	107,48
Tb(CPDK ₃₋₇) ₃ Phen	Исх.	31,50	25,37	43,79	90,00	90,00	120,00
	Опт.	25,41	10,01	17,53	86,62	26,91	97,02
Tb(CPDK ₃₋₇) ₃ Phen (2 молекулы)	Исх.	40,35	31,81	46,07	90,00	90,00	120,00
	Опт.	21,15	10,59	30,33	114,40	102,65	125,31
Eu(CCDK ₅₋₂) ₃ Phen	Исх.	27,56	26,05	48,63	90,00	90,00	120,00
	Опт.	18,56	12,36	22,00	65,15	32,00	87,86
Tb(CCDK ₅₋₂) ₃ Phen	Исх.	26,19	25,48	48,69	90,00	90,00	120,00
	Опт.	18,58	11,62	24,33	62,04	29,38	81,84

Таблица П11

Параметры элементарных ячеек и рассчитанные межслоевые расстояния (a_{is}^*) для комплексов La(III) в кристаллической конфигурации до (Исх.) и после (Опт.) оптимизаций методом PBE+D3/PAW в элементарных ячейках

№	Комплекс		a , Å	b , Å	c , Å	α , °	β , °	γ , °	a_{is}^* , Å
1	La(CPDK ₃₋₅) ₃ Bpy ₁₇₋₁₇	Исх.	45,15	14,04	8,57	90,0	90,0	120,0	39,10
		Опт.	37,17	12,57	7,82	95,0	81,2	137,3	25,00
2	La(CPDK _{5-Th}) ₃ Bpy ₁₇₋₁₇	Исх.	44,06	11,20	7,01	90,0	90,0	120,0	38,16
		Опт.	34,97	12,05	7,66	53,8	89,9	115,2	31,70
3	La(CPDK _{5-Th}) ₃ Phen	Исх.	33,68	12,62	8,69	90,0	90,0	120,0	29,17
		Опт.	28,30	12,32	7,53	106,7	94,6	128,8	22,10

Таблица П12

Средние длины связей La–O и La–N со стандартными отклонениями в скобках, углы между плоскостью ионов La(III) и векторами, проходящими через атомы кислорода β -дикетонных ($\theta(OO)$) и атомы азота оснований Льюиса ($\theta(NN)$), для кристаллических конфигураций комплексов La(III) при температурах фазовых переходов

Т (фазовое состояние)	$\theta(OO)$, °	$\theta(OO)$, °	$\theta(OO)$, °	$\theta(NN)$, °	La–O, Å	La–N, Å
La(CPDK ₃₋₅) ₃ Bpy ₁₇₋₁₇						
0 K (Cr)	81,9	46,2	53,7	38,0	2,45	2,72
349 K (SmA)	82,8 (3,0)	43,1 (5,5)	72,4 (5,9)	44,7 (9,4)	2,47 (0,02)	2,78 (0,07)
367 K (N)	83,1 (4,2)	40,5 (3,9)	74,1 (7,2)	42,7 (5,5)	2,48 (0,03)	2,79 (0,09)
407 K (I)	81,0 (4,0)	39,2 (3,2)	73,9 (6,1)	35,9 (6,3)	2,49 (0,04)	2,74 (0,06)
La(CPDK _{5-Th}) ₃ Bpy ₁₇₋₁₇						
0 K (Cr)	59,9	63,0	78,5	62,7	2,41	2,74
416 K (SmA/B)	75,5 (2,7)	58,9 (3,3)	73,1 (3,4)	21,3 (0,6)	2,44 (0,03)	2,68 (0,06)
473 K (I)	74,5 (2,2)	61,2 (4,0)	71,2 (4,3)	21,4 (1,0)	2,44 (0,04)	2,71 (0,08)
La(CPDK _{5-Th}) ₃ Phen						
0 K (Cr)	80,1	42,6	81,8	44,3	2,42	2,77
463 K (I)	70,8 (6,5)	30,7 (3,8)	50,9 (11,5)	11,3 (9,8)	2,48 (0,04)	2,81 (0,07)

Рассчитанные длинные (l_{AIMD}) и короткие (d_{AIMD}) оси инерции, рассчитанные (a_{is}^*) и экспериментальные (a_{is}) [208, 218] значения межслоевых расстояний для кристаллических конфигураций комплексов La(III). При температуре выше 0 К приведены средние значения вместе со стандартными отклонениями в скобках

$l_{\text{AIMD}}, \text{\AA}$	$d_{\text{AIMD}}, \text{\AA}$	$l_{\text{AIMD}}/d_{\text{AIMD}}$	$a_{\text{is}}^*, \text{\AA}$	$a_{\text{is}}, \text{\AA}$	T (фазовое состояние)
La(CPDK ₃₋₅) ₃ Bpy ₁₇₋₁₇					
49,15	12,61	3,90	-	-	0 К (Cr)
46,54 (0,91)	12,85 (0,56)	3,62	25,0	31,0	349 К (SmA)
46,31 (0,27)	14,19 (0,45)	3,26	-	-	367 К (N)
46,01 (0,54)	13,57 (0,19)	3,39	-	-	407 К (I)
La(CPDK _{5-Th}) ₃ Bpy ₁₇₋₁₇					
46,95	17,22	2,73	-	-	0 К (Cr)
45,60 (0,33)	17,24 (0,18)	2,64	29,7	37,0	416 К (SmA/B)
45,73 (0,13)	16,91 (0,40)	2,70	-	-	473 К (I)
La(CPDK _{5-Th}) ₃ Phen					
35,22	14,07	2,50	-	-	0 К (Cr)
35,69 (0,93)	14,02 (0,20)	2,55	20,7	-	463 К (I)

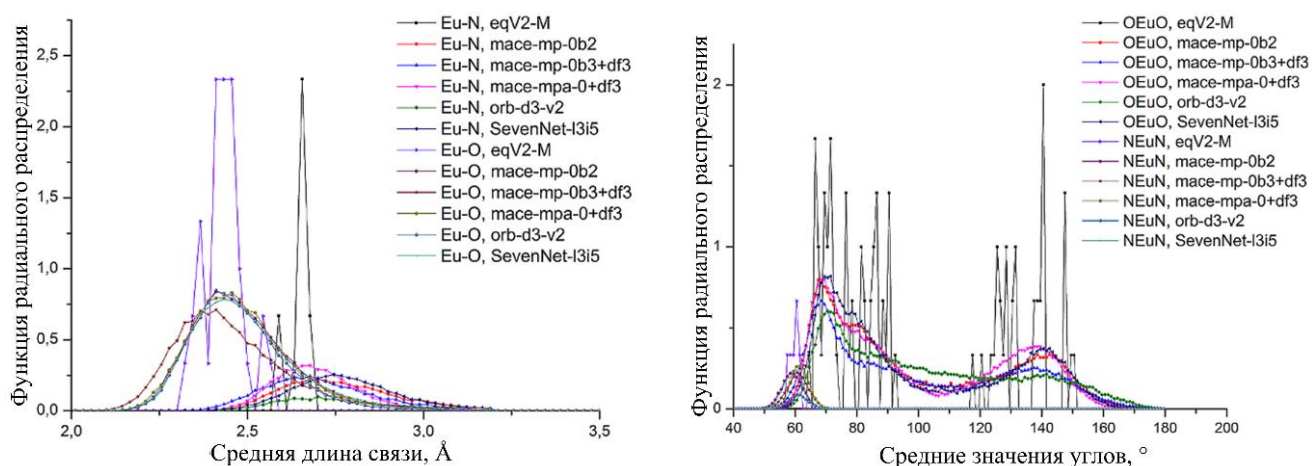


Рисунок П2 – Функции радиального распределения для некоторых средних значений длин связей и углов в молекулах комплекса Eu(CPDK_{5-Th})₃Bpy₁₇₋₁₇ после MD моделирования с использованием нескольких MLIP

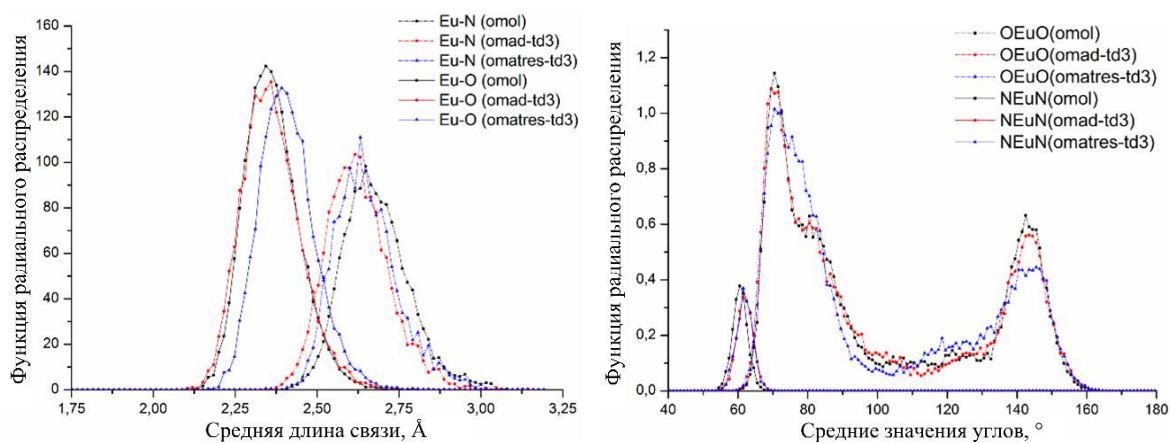


Рисунок ПЗ – Функции радиального распределения для некоторых средних значений длин связей и углов в $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-7})_3\text{Phen}$ после MD моделирования при 300 К с MLIP

Таблица П14

Параметры элементарных ячеек мезогенных биядерных комплексов $\text{La}(\text{III})$ до (Исх.) и после (Опт.) оптимизаций методом PBE+D3/PAW, MD моделирования

№	Комплекс		a , Å	b , Å	c , Å	α , °	β , °	γ , °
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	$[\text{La}(\text{CPDK}_{8-1})_3]_2\text{Bpm}$	Исх.	47,58	28,92	19,35	90,00	90,00	120,00
	1 молекула	Опт.	36,83	14,60	13,24	74,10	122,76	142,90
	3 молекулы	MD	22,23	26,48	23,72	63,45	124,12	100,31
	4 молекулы	MD	26,68	26,48	23,72	63,45	83,25	66,61
2	$[\text{La}(\text{CPDK}_{8-1})_3]_2\text{Bptz}$	Исх.	46,41	18,54	30,51	90,00	90,00	120,00
		Опт.	26,15	10,27	16,56	92,41	90,57	122,15
3	$[\text{La}(\text{CPDK}_{8-1})_3]_2\text{Bibzim}$	Исх.	50,07	18,37	30,81	90,00	90,00	120,00
		Опт.	26,56	9,79	16,89	88,21	90,34	119,85
4	$[\text{La}(\text{CPDK}_{8-1})_3]_2\text{Dpor}$	Исх.	46,60	18,32	31,78	90,00	90,00	120,00
		Опт.	25,50	10,17	17,75	88,12	91,67	122,05
5	$[\text{La}(\text{CPDK}_{8-1})_3]_2\text{Tpp}$	Исх.	51,26	16,91	39,55	90,00	90,00	120,00
		Опт.	27,31	9,19	20,33	89,41	88,97	121,64

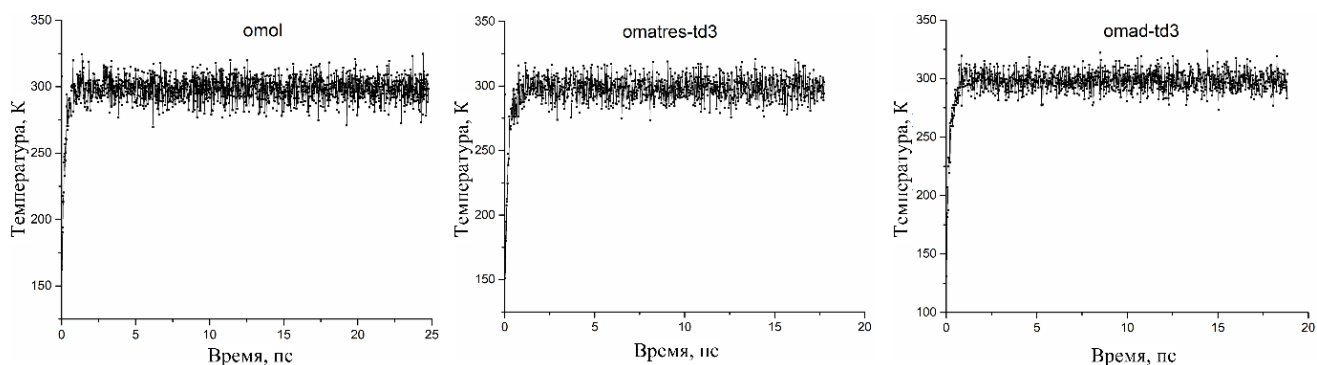


Рисунок П4 – Изменение температуры в зависимости от времени в ходе MD моделирования $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-7})_3\text{Phen}$ при 300 К с различными MLIP

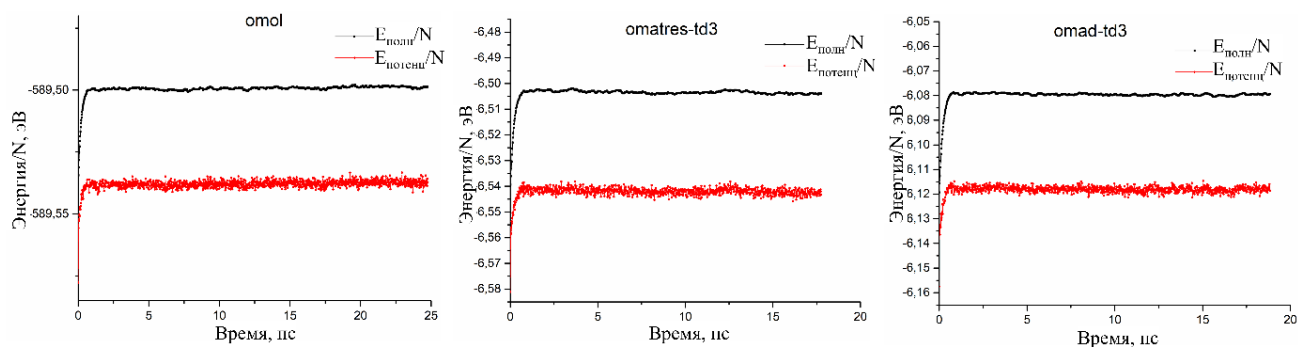


Рисунок П5 – Изменения полной и потенциальной энергии в зависимости от времени в ходе MD моделирования $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-7})_3\text{Phen}$ при 300 К с MLIP

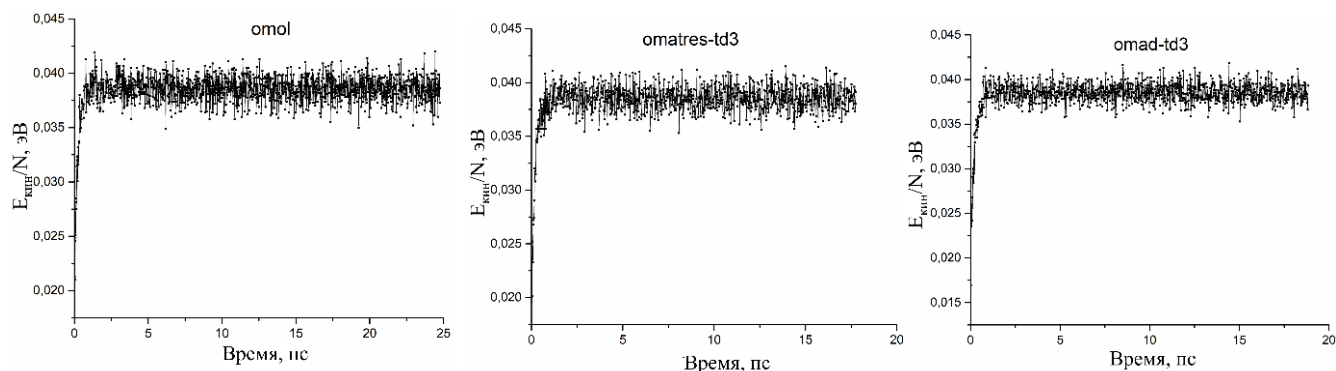


Рисунок П6 – Изменение кинетической энергии в зависимости от времени в ходе MD моделирования $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-7})_3\text{Phen}$ при 300 К с различными MLIP

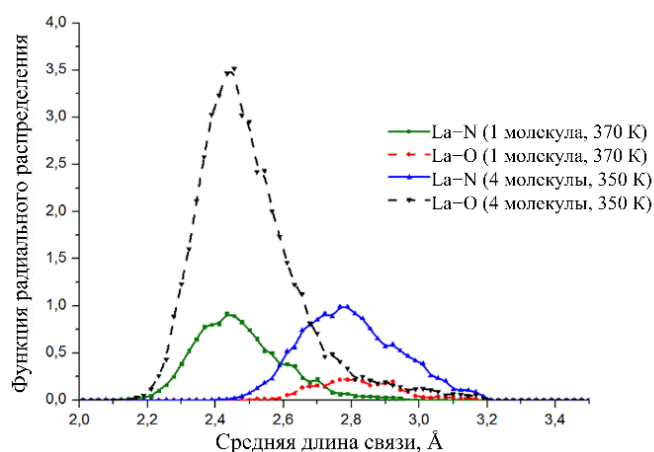


Рисунок П7 – Функции радиального распределения для средних значений длин связей La–O and La–N в $[\text{La}(\text{CPDK}_{8-1})_3]_2\text{Bpm}$ после MD моделирования с одной (при 370 K) и четырьмя (при 350 K) молекулами

Таблица П15

Рассчитанные методом TDDFT с использованием различных функционалов значения низших триплетных уровней (эВ) с локализацией возбуждения на отдельных лигандах в комплексах Gd(III)

Комплекс	PBE	PBE0	BLYP	CAM-B3LYP	B3LYP	BHHLYP	HFLYP	Лиганд
$\text{Gd}(\text{Acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$	3,011	3,012	3,014	3,021	3,034	3,053	3,719	Acac
$\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3\text{Bpy}$	2,977	2,958	2,995	3,005	3,057	2,533	3,216	Bpy
$\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3\text{Phen}$	2,901	2,686	2,912	2,904	2,820	2,152	2,958	Phen
$\text{Gd}(\text{Acac})_3\text{Bpy}$	3,039;	3,032;	3,036;	3,061;	3,051;	3,066;	3,739;	Acac;
	3,142	2,968	3,147	3,103	3,075	2,511	3,220	Bpy
$\text{Gd}(\text{Acac})_3\text{Phen}$	3,048;	3,038;	3,023;	3,076;	3,053;	3,067;	3,738;	Acac;
	2,946	2,652	2,962	3,121	2,741	2,104	2,922	Phen

Рассчитанные различными методами энергии низших триплетных возбужденных состояний (эВ) в комплексах Gd(III) с локализацией возбуждений на отдельных лигандах по сравнению с экспериментальными данными ($T_{\text{эксп}}$)

Комплекс	CIS	CIS (Опт.)	CASSCF	XMCQDPT2/CASSCF	$T_{\text{эксп}}$, эВ
Gd(Acac) ₃ (H ₂ O) ₂	3,447	3,447	3,254	3,095 (T ₁) – Acac; 4,022 (T ₁) – Acac; 4,093 (T ₁) – Acac; 3,410 (S ₁) – Acac.	3,174 [336]; 3,138 [337]; 3,224 [338].
Gd(H ₂ O) ₃ Cl ₃ Bpy	2,990	2,992	2,958	2,838 (T ₁) – Bpy; 4,358 (T ₁) – Bpy; 4,193 (S ₁) – Bpy.	2,870 [52]
Gd(H ₂ O) ₃ Cl ₃ Phen	2,716	2,716	2,763	2,700 (T ₁) – Phen; 4,013 (T ₁) – Phen; 3,915 (S ₁) – Phen.	2,684 [52]
Gd(Acac) ₂ Acac*Bpy	3,681	3,560	3,251	3,161 (T ₁) – Acac; 3,765 (T ₁) – Bpy; 3,979 (T ₁) – Acac; 3,992 (T ₁) – Acac; 3,416 (S ₁) – Acac.	3,174 [336]; 3,138 [337]; 3,224 [338].
Gd(Acac) ₃ Bpy*	2,985	2,908	2,948	2,841 (T ₁) – Bpy; 3,556 (T ₁) – Acac; 3,544 (T ₁) – Acac; 3,569 (T ₁) – Acac; 3,435 (S ₁) – Bpy.	2,870 [52]
Gd(Acac) ₃ Acac*Phen	3,681	3,543	3,261	3,179 (T ₁) – Acac; 3,687 (T ₁) – Phen; 3,940 (T ₁) – Acac; 4,042 (T ₁) – Acac; 3,541 (S ₁) – Acac.	3,174 [336]; 3,138 [337]; 3,224 [338].
Gd(Acac) ₃ Phen*	2,678	2,606	2,769	2,666 (T ₁) – Phen; 3,559 (T ₁) – Acac; 3,576 (T ₁) – Acac; 3,589 (T ₁) – Acac; 3,882 (S ₁) – Phen.	2,684 [52]

Рассчитанные методом CASSCF энергии возбужденных состояний (эВ) в основном (S_0) и триплетных возбужденных (T_1) состояниях комплексов $Ln(III)$ в сравнении с экспериментальными значениями триплетных уровней

CASSCF	$T_{расч}$ (мультиплетность), эВ	$T_{эксп}$, эВ	Локализация возбуждения
Eu(Acac) ₃ Bpm (S_0)			
(8;8)	3,993 (3); 4,077 (3); 4,267 (1); 4,151 (3); 4,556 (3).	-	Асас; Асас; Асас; Асас; Врум.
Eu(Acac) ₂ Асас*Врум (T_1)			
(8;8)	3,063 (3); 3,280 (1); 3,362 (3); 3,374 (3); 4,489 (3).	3,174 [336]; 3,138 [337]; 3,224 [338].	Асас; Асас; Асас; Асас; Врум.
Eu(Acac) ₃ Врум* (T_1)			
(8;8)	2,727 (3); 2,892 (1); 3,015 (3); 3,124 (3); 3,179 (3).	2,988 [266, 339]	Врум; Врум; Асас; Асас; Асас.
Tb(Acac) ₃ Bpm (S_0)			
(8;8)	4,012 (3); 4,213 (3); 4,299 (1); 4,241 (3); 4,612 (3).	-	Асас; Асас; Асас; Асас; Врум.
Tb(Acac) ₂ Асас*Врум (T_1)			
(8;8)	3,160 (3); 3,301 (1); 3,456 (3); 3,468 (3); 4,592 (3).	3,174 [336]; 3,138 [337]; 3,224 [338].	Асас; Асас; Асас; Асас; Врум.
Tb(Acac) ₃ Врум* (T_1)			
(8;8)	2,794 (3); 2,914 (1); 2,946 (3); 3,053 (3); 3,151 (3).	2,988 [266, 339]	Врум; Врум; Асас; Асас; Асас.
[(H ₂ O) ₃ Cl ₃ Eu(Bpm)Tb(H ₂ O) ₃ Cl ₃] (S_0)			
(4;4)	3,790 (3); 4,327 (1).	-	Врум; Врум.
[(H ₂ O) ₃ Cl ₃ Eu(Bрум*)Tb(H ₂ O) ₃ Cl ₃] (T_1)			
(4;4)	2,902 (3); 3,805 (1).	2,988 [266, 339]	Врум; Врум.
Gd(H ₂ O) ₃ Cl ₃ Bpm (S_0)			
(4;4)	3,693 (3); 3,992 (1).	-	Врум; Врум.
Gd(H ₂ O) ₃ Cl ₃ Врум* (T_1)			
(4;4)	2,810 (3); 3,798 (1).	2,988 [266, 339]	Врум; Врум.
Gd ₂ (H ₂ O) ₆ Cl ₆ Bpm (S_0)			
(4;4)	3,722 (3); 4,063 (1).	-	Врум; Врум.
Gd ₂ (H ₂ O) ₆ Cl ₆ Врум* (T_1)			
(4;4)	2,897 (3); 3,863 (1).	2,988 [266, 339]	Врум; Врум.

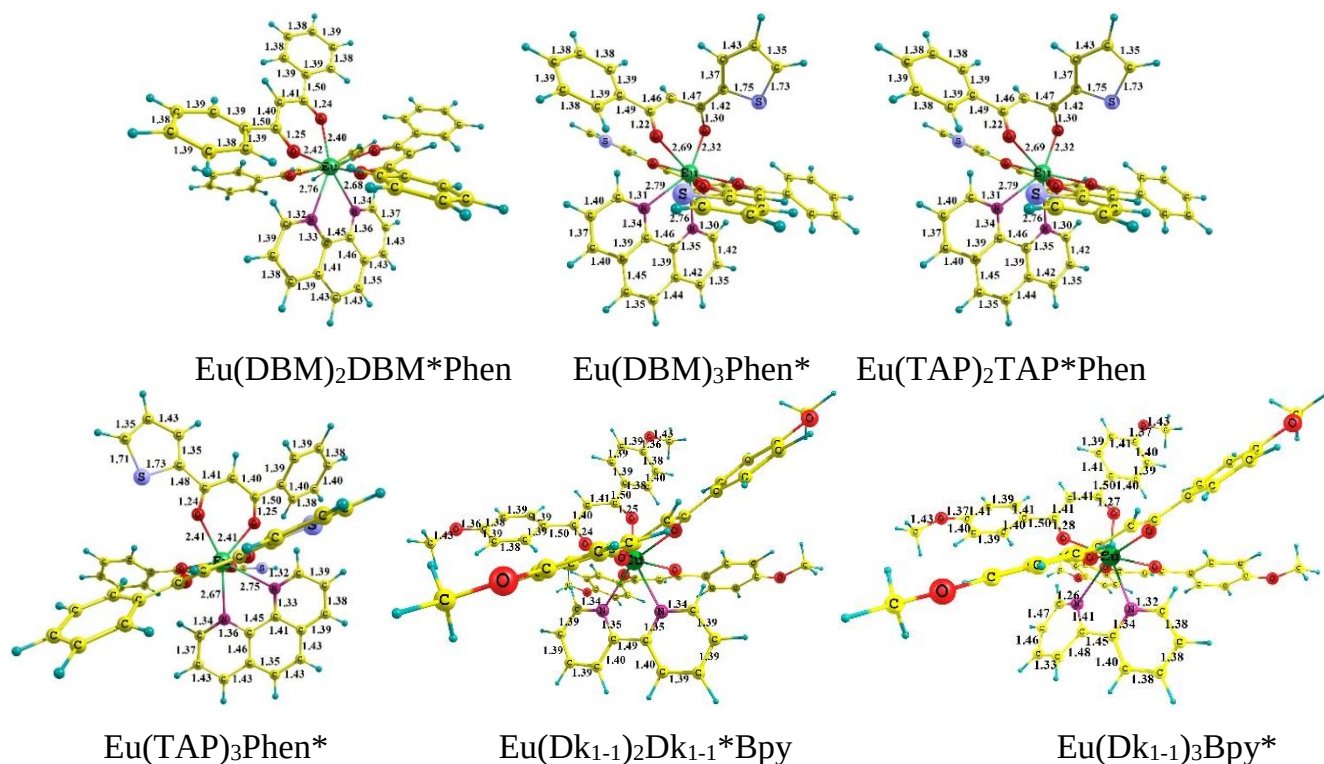


Рисунок П8 – Оптимизированные геометрии возбужденных состояний при локализации синглетного возбуждения на разных лигандах, обозначенных символом «*»

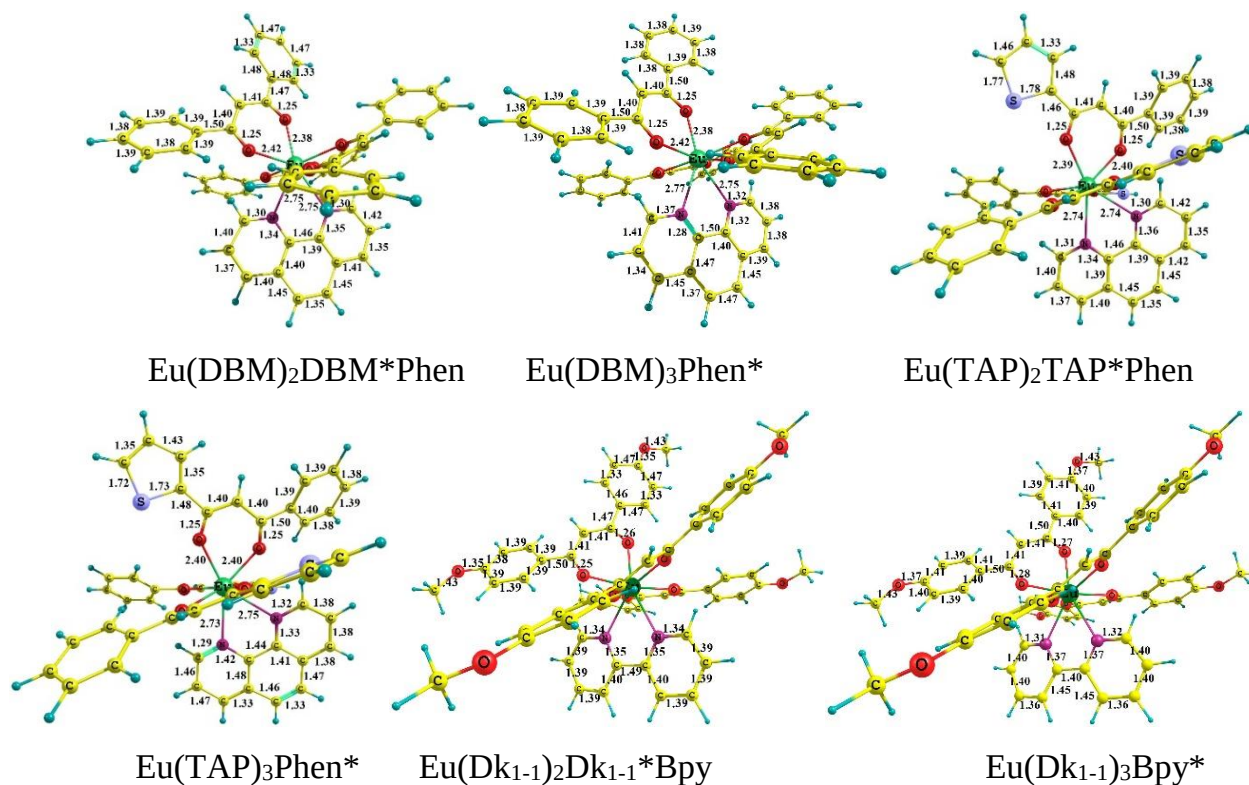


Рисунок П9 – Оптимизированные геометрии возбужденных состояний при локализации триплетного возбуждения на разных лигандах, обозначенных символом «*»

Таблица П18

Вычисленные методом ХМCQDPT2/CASSCF энергии возбужденных состояний ($E_{\text{расч}}$) при различных мультиплетностях (М) в оптимизированных геометриях триплетного возбуждения, локализованного на разных лигандах, модельных комплексов Eu(III) в сравнении с экспериментальными триплетными уровнями ($E_{\text{эксп}}$)

Комплекс	М	$E_{\text{расч}}$, эВ	$E_{\text{эксп}}$, эВ	Лиганд	Комплекс	М	$E_{\text{расч}}$, эВ	$E_{\text{эксп}}$, эВ	Лиганд
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Eu(Bzac) ₂ Bzac*Phen	3	2,681	2,702	Bzac	Eu(DBM) ₂ DBM*Bpy	3	2,634	2,678	DBM
	3	3,020	[203];	Bzac		3	3,489	[321];	DBM
	3	3,281	2,672	Bzac		3	3,521	2,546	DBM
	3	3,591	[340].	Phen		3	3,935	[322].	Bpy
	1	3,709		Bzac		1	3,381		DBM
	1	3,912		Bzac		1	3,943		DBM
	1	3,989		Bzac		1	4,015		DBM
	1	4,335		Phen		1	4,421		Bpy
Eu(Bzac) ₃ Phen*	3	2,656	2,684	Phen	Eu(DBM) ₃ Bpy*	3	2,852	2,870	Bpy
	3	3,659	[52]	Bzac		3	4,163	[52]	DBM
	3	3,776		Bzac		3	4,194		DBM
	3	3,889		Bzac		3	4,230		DBM
	1	3,867		Phen		1	3,679		Bpy
	1	4,298		Bzac		1	4,94		DBM
	1	4,313		Bzac		1	5,348		DBM
	1	4,374		Bzac		1	5,369		DBM

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Eu(DBM) ₂ DBM*Phen	3	2,605	2,678	DBM	Eu(TAP) ₂ TAP*Bpy	3	2,512	2,494	TAP
	3	3,222	[321];	DBM		3	3,499	[341]	TAP
	3	3,349	2,546	DBM		3	3,523		TAP
	3	4,060	[322].	Phen		3	4,098		Bpy
	1	3,408		DBM		1	3,220		TAP
	1	4,021		DBM		1	3,940		TAP
	1	4,015		DBM		1	4,177		TAP
	1	4,557		Phen		1	4,630		Bpy
Eu(DBM) ₃ Phen*	3	2,655	2,684 [52]	Phen	Eu(TAP) ₃ Bpy*	3	2,887	2,870	Bpy
	3	3,121		DBM		3	4,099	[52]	TAP
	3	3,149		DBM		3	4,113		TAP
	3	3,205		DBM		3	4,198		TAP
	1	3,577		Phen		1	3,547		Bpy
	1	4,220		DBM		1	4,946		TAP
	1	4,349		DBM		1	5,142		TAP
	1	4,407		DBM		1	5,227		TAP
Eu(TAP) ₂ TAP*Phen	3	2,475	2,494	TAP	Eu(Dk ₁₋₁) ₂ (Dk ₁₋₁)*Bpy	3	2,401	2,375	Dk ₁₋₁
	3	3,608	[341]	TAP		3	3,578	[322]	Dk ₁₋₁
	3	3,762		TAP		3	3,617		Dk ₁₋₁
	3	4,112		Phen		3	4,145		Bpy

Продолжение табл. П18

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	1	3,171		TAP		1	3,388		Dk ₁₋₁
	1	3,945		TAP		1	4,042		Dk ₁₋₁
	1	4,011		TAP		1	4,137		Dk ₁₋₁
	1	4,399		Phen		1	4,512		Bpy
Eu(TAP) ₃ Phen*	3	2,659	2,684 [52]	Phen	Eu(Dk ₁₋₁) ₃ Bpy*	3	2,863	2,870 [52]	Bpy
	3	3,402		TAP		3	3,549		Dk ₁₋₁
	3	3,676		TAP		3	3,613		Dk ₁₋₁
	3	3,838		TAP		3	3,698		Dk ₁₋₁
	1	3,480		3,480		1	3,897		Bpy
	1	4,391		4,391		1	4,262		Dk ₁₋₁
	1	4,525		4,525		1	4,326		Dk ₁₋₁
	1	4,616		4,616		1	4,401		Dk ₁₋₁
Eu(Dk ₁₋₁) ₂ (Dk ₁₋₁)*Phen	3	2,390	2,375 [322]	Dk ₁₋₁	Eu(Dk ₁₋₁) ₃ Phen*	3	2,690	2,684 [52]	Phen
	3	3,564		Dk ₁₋₁		3	3,433		Dk ₁₋₁
	3	3,612		Dk ₁₋₁		3	3,502		Dk ₁₋₁
	3	4,021		Phen		3	3,596		Dk ₁₋₁
	1	3,371		Dk ₁₋₁		1	3,727		Phen
	1	3,957		Dk ₁₋₁		1	4,150		Dk ₁₋₁
	1	4,075		Dk ₁₋₁		1	4,209		Dk ₁₋₁
	1	4,394		Phen		1	4,312		Dk ₁₋₁

Таблица П19

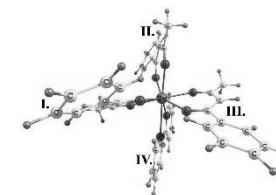
Вычисленные методом XMCQDPT2/CASSCF энергии триплетных уровней в оптимизированных геометриях триплетных возбуждений модельных комплексов Ln(III) в сравнении с экспериментальными значениями ($T_{1,эксп}$)

Комплекс	Лиганд	$T_{1,эксп}$, эВ	Nd(III)	Sm(III)	Eu(III)	Gd(III)	Tb(III)	Er(III)	Tm(III)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ln(Bzac) ₂ Bzac*Bpy Ln(Bzac) ₃ Bpy*	Bzac	2,702 [203]; 2,672 [340].	2,634	2,683	2,699	2,612	2,691	2,660	2,713
	Bzac		3,382	3,515	3,435	3,522	3,450	3,449	3,611
	Bzac		3,481	3,606	3,446	3,598	3,556	3,502	3,551
	Bpy		3,817	3,872	3,786	3,702	3,703	3,773	3,706
	Bpy	2,870 [52]	2,788	2,790	2,826	2,682	2,850	2,812	2,843
	Bzac		4,172	3,944	4,096	3,823	4,127	4,003	4,154
	Bzac		4,199	4,066	4,128	3,101	4,143	4,117	4,212
	Bzac		4,302	4,090	4,140	4,133	4,226	4,239	4,290
Ln(Bzac) ₂ Bzac*Phen Ln(Bzac) ₃ Phen*	Bzac	2,702 [203]; 2,672 [340].	2,606	2,677	2,665	2,610	2,694	2,713	2,631
	Bzac		3,134	3,152	3,020	3,129	3,099	3,115	3,111
	Bzac		3,211	3,334	3,281	3,277	3,104	3,192	3,243
	Phen		3,617	3,611	3,591	3,770	3,605	3,603	3,568
	Phen	2,684 [52]	2,699	2,622	2,656	2,712	2,677	2,690	2,655
	Bzac		3,552	3,611	3,659	3,703	3,692	3,899	3,745
	Bzac		3,634	3,694	3,776	3,758	3,752	4,017	3,861
	Bzac		3,797	3,831	3,889	3,823	3,811	4,119	3,931

1	2	3	6	6	6	6	6	6	6
Ln(DBM) ₂ DBM*Phen Ln(DBM) ₃ Phen*	DBM	2,678 [321]; 2,546 [322].	2,553	2,567	2,605	2,638	2,594	2,652	2,577
	DBM		3,198	3,259	3,222	3,289	3,167	3,262	3,123
	DBM		3,305	3,270	3,349	3,344	3,334	3,391	3,250
	Phen		3,922	3,969	4,060	4,180	4,080	4,161	4,100
	Phen	2,684 [52]	2,654	2,629	2,635	2,679	2,662	2,692	2,677
	DBM		3,323	3,255	3,121	3,467	3,265	3,311	3,333
	DBM		3,418	3,335	3,149	3,533	3,364	3,394	3,411
	DBM		3,576	3,402	3,205	3,599	3,482	3,404	3,447
Ln(TAP) ₂ TAP*Phen Ln(TAP) ₃ Phen*	TAP	2,494 [341]	2,435	2,430	2,475	2,502	2,492	2,512	2,467
	TAP		3,532	3,593	3,608	3,691	3,675	3,608	3,582
	TAP		3,613	3,733	3,762	3,787	3,803	3,762	3,625
	Phen		4,272	4,192	4,012	4,105	3,963	4,012	3,967
	Phen	2,684 [52]	2,698	2,682	2,619	2,703	2,694	2,712	2,602
	TAP		3,431	3,480	3,402	3,512	3,497	3,573	3,332
	TAP		3,496	3,526	3,676	3,698	3,602	3,683	3,463
	TAP		3,582	3,652	3,838	3,812	3,733	3,777	3,661

Таблица П20

Рассчитанные (ХМСQDPT2/CASSCF) энергии возбужденных состояний ($E_{\text{расч}}$) $\text{Eu}(\text{PB})_3\text{Bpy}$ в геометриях триплетных возбужденных состояний в сравнении с экспериментальными ($E_{\text{эксп}}$)



Комплекс	Мульти- плетность	$E_{\text{расч}}$, эВ	$E_{\text{эксп}}$, эВ	Локализация возбуждения	Комплекс	Мульти- плетность	$E_{\text{расч}}$, эВ	$E_{\text{эксп}}$, эВ	Локализация возбуждения
$\text{Eu}(\text{Bzac})_2\text{Bzac}^*\text{Bpy}$ (I)	3	2,685	2,702	Bzac	$\text{Eu}(\text{Bzac})_2\text{Bzac}^*\text{Bpy}$ (III)	3	2,671	2,702	Bzac
	3	3,409	[203];	Bzac		3	3,410	[203];	Bzac
	3	3,501	2,672	Bzac		3	3,492	2,672	Bzac
	3	3,791	[340].	Bpy		3	3,714	[340].	Bpy
	1	3,573		Bzac		1	3,616		Bzac
	1	4,067		Bzac		1	3,913		Bzac
	1	4,131		Bzac		1	4,147		Bzac
	1	4,375		Bpy		1	4,299		Bpy
$\text{Eu}(\text{Bzac})_2\text{Bzac}^*\text{Bpy}$ (II)	3	2,699	2,702	Bzac	$\text{Eu}(\text{Bzac})_3\text{Bpy}^*$ (IV)	3	2,826	2,870	Bpy
	3	3,435	[203];	Bzac		3	4,096	[52]	Bzac
	3	3,446	2,672	Bzac		3	4,128		Bzac
	3	3,786	[340].	Bpy		3	4,140		Bzac
	1	3,531		Bzac		1	3,617		Bpy
	1	3,961		Bzac		1	4,914		Bzac
	1	4,016		Bzac		1	4,948		Bzac
	1	4,361		Bpy		1	4,969		Bzac

Таблица П21

Геометрические параметры¹ мезогенных и модельных комплексов Eu(III) в основном (S_0) состоянии и при локализации триплетного возбуждения (T_1) на β -дикетоне (верхняя строка) и основании Льюиса (нижняя строка) (длины связей в Å, углы в °)

Комплекс	Eu–O	C–O	Eu–N	OEuO	NEuN	NEuO	l, Å	d, Å	l/d
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Eu(CPDK ₃₋₅) ₃ Bpy ₁₇₋₁₇									
S ₀	2,51	1,26	2,71	71,2	59,8	74,8	50,9	18,1	2,81
T ₁	2,40	1,25	2,75	69,9	58,7	73,2	50,2	16,7	3,01
	2,59	1,25	2,72	69,8	59,5	74,3			
Eu(CPDK ₃₋₅) ₃ Phen									
S ₀	2,49	1,29	2,68	68,2	61,2	73,9	30,8	15,8	1,95
T ₁	2,40	1,25	2,52	69,7	59,5	74,1	30,2	15,4	1,96
	2,38	1,29	2,51	69,8	59,1	73,2			
Eu(CPDK _{5-Th}) ₃ Bpy ₁₇₋₁₇									
S ₀	2,40	1,27	2,58	71,3	60,1	73,5	50,1	19,9	2,52
T ₁	2,39	1,25	2,68	69,4	59,3	73,7	50,1	19,9	2,52
	2,38	1,28	2,73	68,8	57,8	73,3			
Eu(CPDK _{5-Th}) ₃ Phen									
S ₀	2,38	1,27	2,49	71,5	61,1	73,3	35,6	14,9	2,39
T ₁	2,39	1,25	2,68	69,6	60,0	73,6	35,6	14,9	2,39
	2,62	1,25	2,72	69,2	60,1	73,4			

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Eu(CPDK _{3-Ph}) ₃ Phen									
S ₀	2,39	1,27	2,55	71,1	60,6	73,1	30,5	14,6	2,09
T ₁	2,39	1,25	2,71	69,6	59,7	73,7	30,8	14,7	2,10
	2,38	1,28	2,72	69,3	58,9	73,2			
Eu(DK ₁₂₋₁₄) ₃ Bpy ₁₇₋₁₇									
S ₀	2,51	1,30	2,73	67,1	59,8	74,5	49,1	22,4	2,19
T ₁	2,40	1,25	2,72	68,1	58,9	73,9	48,8	22,0	2,22
	2,52	1,31	2,70	67,2	59,5	75,3			
2,2'-Бипиридил-трис(4,4,4-трифтор-1-фенил-1,3-бутандионат)-европия(III) [342]									
S ₀	2,36	1,25	2,58	71,6	62,5	73,1	14,9	9,8	1,52
2,2'-Бипиридил-трис(2-тиеноилтрифторацетонат) европия(III) [330]									
S ₀	2,35	1,26	2,58	72,1	62,1	73,8	14,4	11,6	1,24
Трис(добензоилметанидо)-(о-фенантролин-N,N')-европия(III) [343]									
S ₀	2,36	1,28	2,64	71,3	62,1	72,7	15,0	13,0	1,15

¹Средние арифметические величины: длин химических связей (Eu–O, C–O, Eu–N); углов между Eu(III) и атомами кислорода одного β-дикетона (OЕuO); углов между атомом азота, ионом Eu(III) и ближайшим атомом кислорода β-дикетона (NEuO).

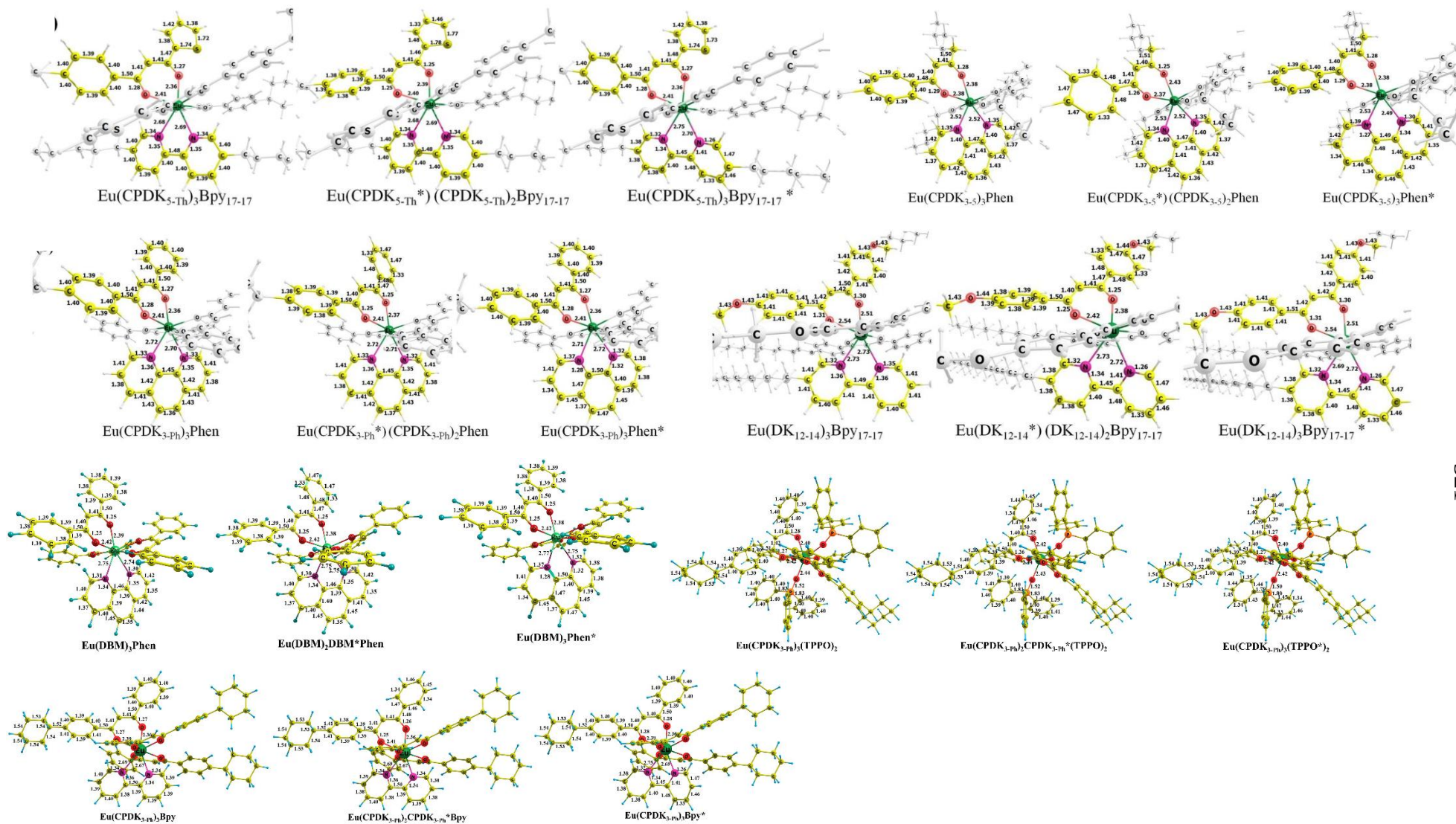


Рисунок П10 – Оптимизированные геометрии модельных комплексов Eu(III) в основном и триплетных возбужденных состояниях, локализованных на лигандах (обозначены символом «*»)

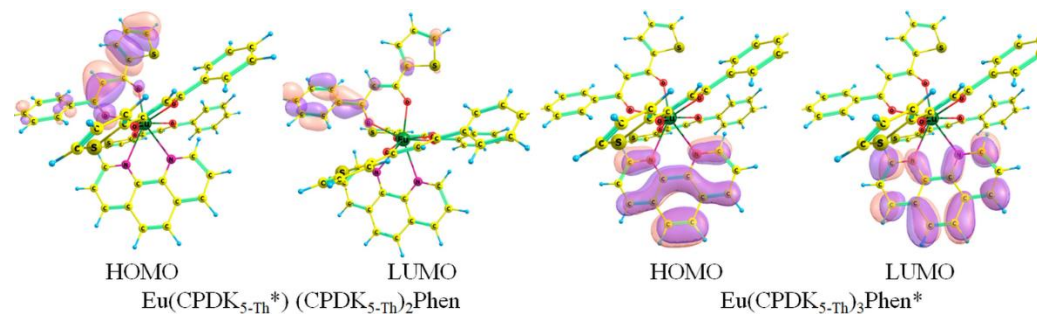


Рисунок П11 – Примеры НОМО и LUMO орбиталей комплекса $\text{Eu}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Phen}$ с локализацией триплетного возбуждения на различных лигандах, обозначенная символом «*»

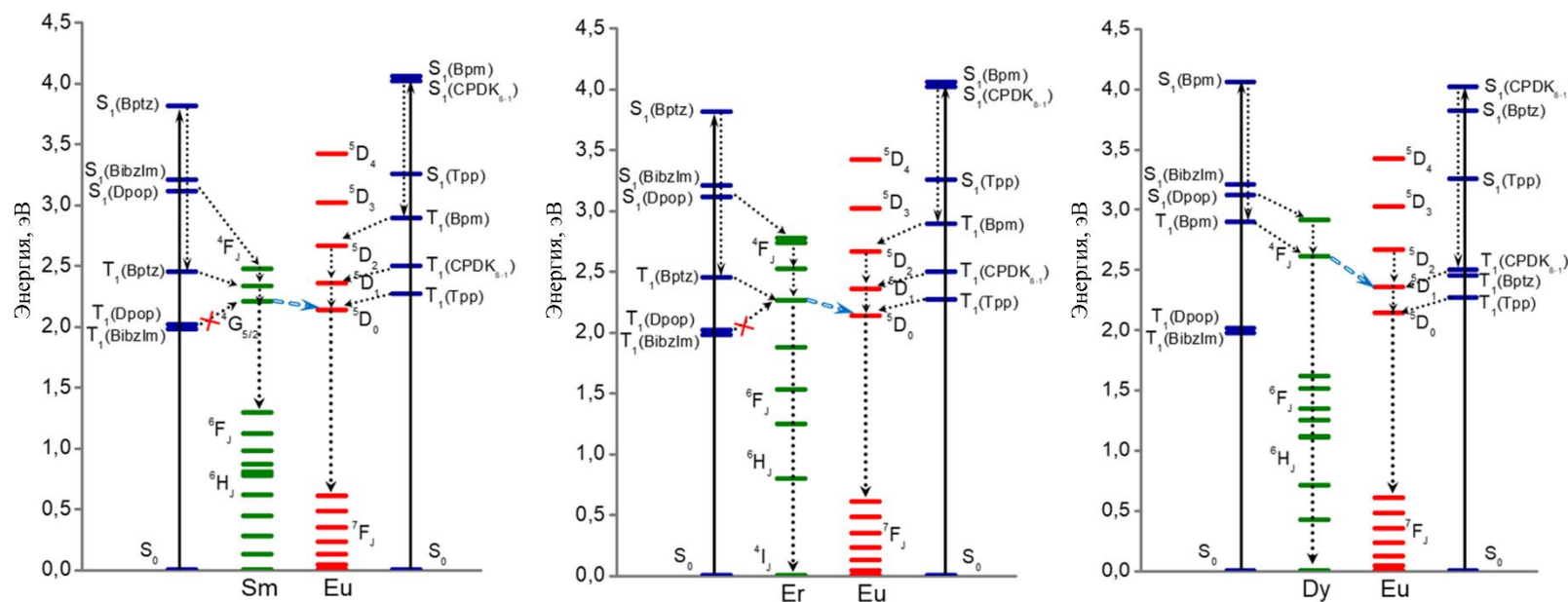


Рисунок П12 – Диаграммы энергетических уровней в биядерных мезогенных комплексах $\text{Ln}(\text{III})$

Рассчитанные энергии низших возбужденных состояний, параметры интенсивности люминесценции и фотофизические характеристики для геометрий молекул мезогенных комплексов Tb(III), оптимизированных различными методами

Метод расчета	T ₁ , эВ	S ₁ , эВ	Ω ₂ ; Ω ₄ ; Ω ₆ · 10 ²⁰ , см ²	Канал	W _{ET} , с ⁻¹	W _{BT} , с ⁻¹	A _{rad} , с ⁻¹	A _{nrad} , с ⁻¹	η _{sens} , %	Q, %
Tb(CPDK ₃₋₇) ₃ Phen										
SMLC/RM1	2,559	3,835	5,79; 1,63; 0,06	T ₁ → ⁵ G ₆	1,80 · 10 ⁷	1,51 · 10 ¹⁷	303,50	3696,5	97,19	7,37
				T ₁ → ⁵ G ₅	1,07 · 10 ⁷	2,93 · 10 ¹⁸				
				S ₁ → ⁵ G ₅	4,33 · 10 ⁷	4,13				
PBE+D3/PAW	2,520	3,826	4,72; 3,01; 0,87	T ₁ → ⁵ G ₆	1,52 · 10 ⁷	2,71 · 10 ¹⁹	290,63	3709,37	98,56	7,16
				T ₁ → ⁵ G ₅	9,11 · 10 ⁶	4,31 · 10 ²⁰				
				S ₁ → ⁵ G ₅	6,63 · 10 ⁷	0,51				
Tb(CCDK ₅₋₂) ₃ Phen										
SMLC/RM1	2,557	3,848	5,48; 0,92; 0,07	T ₁ → ⁵ G ₆	4,75 · 10 ⁹	5,92 · 10 ¹⁶	226,26	2804,04	99,9	7,46
				T ₁ → ⁵ G ₅	2,76 · 10 ⁹	1,46 · 10 ¹⁸				
				S ₁ → ⁵ G ₅	5,18 · 10 ⁸	31,34				
PBE+D3/PAW	2,461	3,773	3,74; 2,76; 1,13	T ₁ → ⁵ G ₆	2,44 · 10 ⁹	6,71 · 10 ¹⁶	203,05	2827,25	99,81	6,69
				T ₁ → ⁵ G ₅	1,42 · 10 ⁹	1,61 · 10 ¹⁸				
				S ₁ → ⁵ G ₅	2,53 · 10 ⁸	3,40 · 10 ⁻⁴				

Результаты расчетов триплетных возбужденных состояний и теоретического квантового выхода модельных комплексов

Eu(III) при локализации возбуждения на β -дикетоне (первая строка) и на основании Льюиса (вторая строка)

Комплекс	T _{1,расч} , эВ	T _{1,эксп} , эВ	W _{ЕТ} ·10 ⁻⁷ , с ⁻¹	Q, %	Комплекс	T _{1,расч} , эВ	T _{1,эксп} , эВ	W _{ЕТ} ·10 ⁻⁷ , с ⁻¹	Q, %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Eu(Acac) ₃ Bpy	3,103 2,811	3,224 [338] 2,870 [52]	0,16	23,2	Eu(DTKT) ₃ Phen	2,283 2,690	2,335 [344] 2,684 [52]	8,27	27,3
Eu(DBM) ₃ Bpy	2,605 2,824	2,546 [322] 2,870 [52]	3,12	28,7	Eu(MeT-tta) ₃ Phen	2,486 2,755	2,357 [344] 2,684 [52]	5,16	37,1
Eu(TTA) ₃ Bpy	2,518 2,873	2,520 [322] 2,870 [52]	4,09	33,5	Eu(NTA) ₃ Phen	2,467 2,699	2,442 [345] 2,684 [52]	5,74	39,2
Eu(Acac) ₃ Phen	3,263 2,709	3,224 [338] 2,684 [52]	0,05	29,3	Eu(BPTA) ₃ Phen	2,886 2,700	- 2,684 [52]	0,93	37,1
Eu(TFacac) ₃ Phen	2,794 2,703	2,817 [337] 2,684 [52]	1,56	31,3	Eu(TPTA) ₃ Phen	2,701 2,650	- 2,684 [52]	2,66	28,4
Eu(Fod) ₃ Phen	2,786 2,694	2,790 [344] 2,684 [52]	1,65	35,6	Eu(THA) ₃ Phen	3,116 2,645	- 2,684 [52]	0,22	22,3
Eu(Hfac) ₃ Phen	2,611 2,671	2,684 [345] 2,684 [52]	3,72	34,6	Eu(CPD) ₃ Phen	2,855 2,671	2,976 [348] 2,684 [52]	1,18	25,6
Eu(Btfa) ₃ Phen	2,742 2,713	2,677 [203] 2,684 [52]	1,99	37,2	Eu(AIND) ₃ Phen	2,999 2,602	- 2,684 [52]	0,56	28,3

Продолжение таблицы П23

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Eu(TTA) ₃ Phen	2,477 2,733	2,520 [322] 2,684 [52]	5,41	46,1	Eu(BIND) ₃ Phen	2,991 2,729	- 2,684 [52]	0,45	30,1
Eu(TTA) ₃ (TOPO) ₂	2,588 2,696	2,520 [322] -	3,93	15,0	Eu(TTA) ₃ (PHPO) ₂	2,478 2,632	2,520 [322] -	5,92	26,0
Eu(TTA) ₃ POPO	2,579 2,672	2,520 [322] -	4,18	19,0	Eu(TTA) ₃ (TPPO) ₂	2,429 2,381	2,520 [322] 2,350 [320]	7,79	27,1

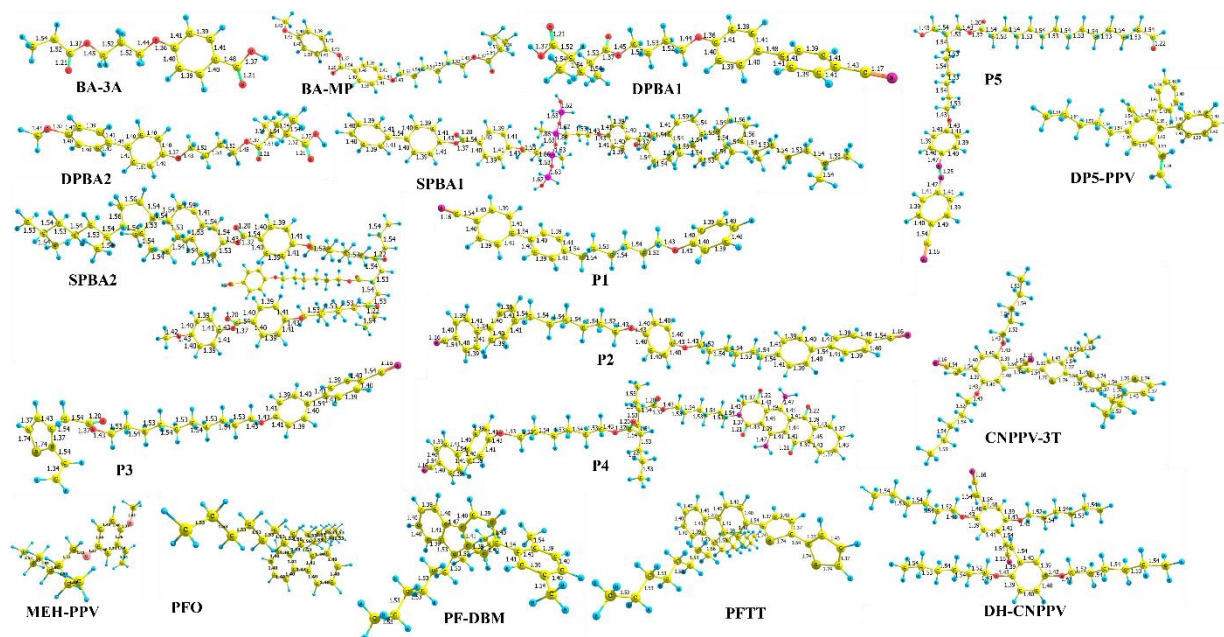


Рисунок П13 – Оптимизированные геометрии мономерных звеньев изученных полимеров, длины связей приведены в Å

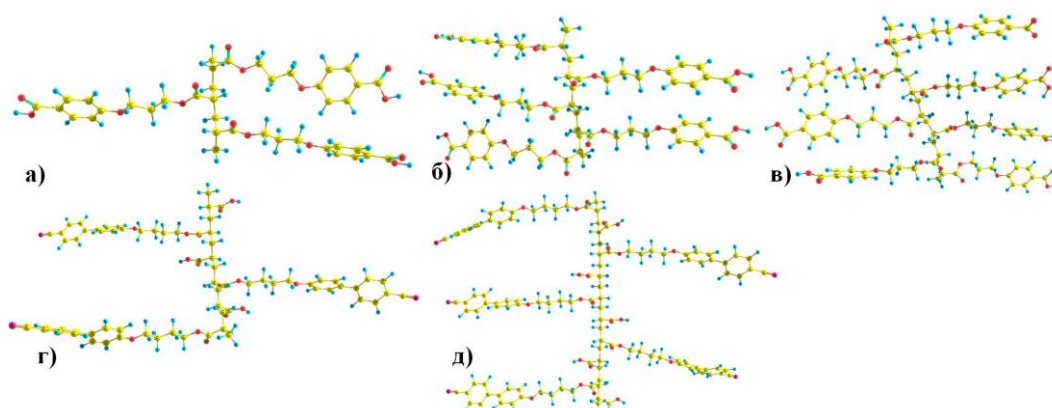


Рисунок П14 – Полученные в результате оптимизации цепочки из трех (а), пяти (б), семи (в) мономерных звеньев ВА-ЗРА и трех (г) и пяти (д) звеньев DPBA1

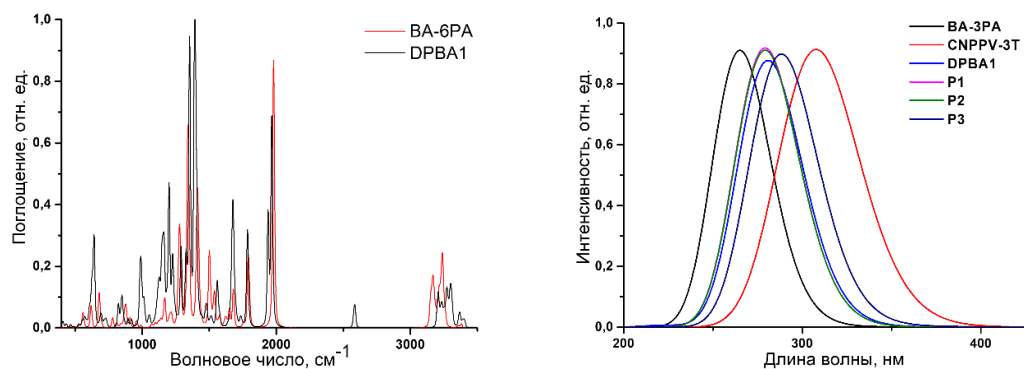


Рисунок П15 – Примеры рассчитанных ИК-спектров (DSD-PBEP86(fc)-D2/6-311G(d,p), масштабирующий множитель – 0,99) и спектров поглощения (HSEH1PBE/6-31G(d,p)) некоторых из полимеров

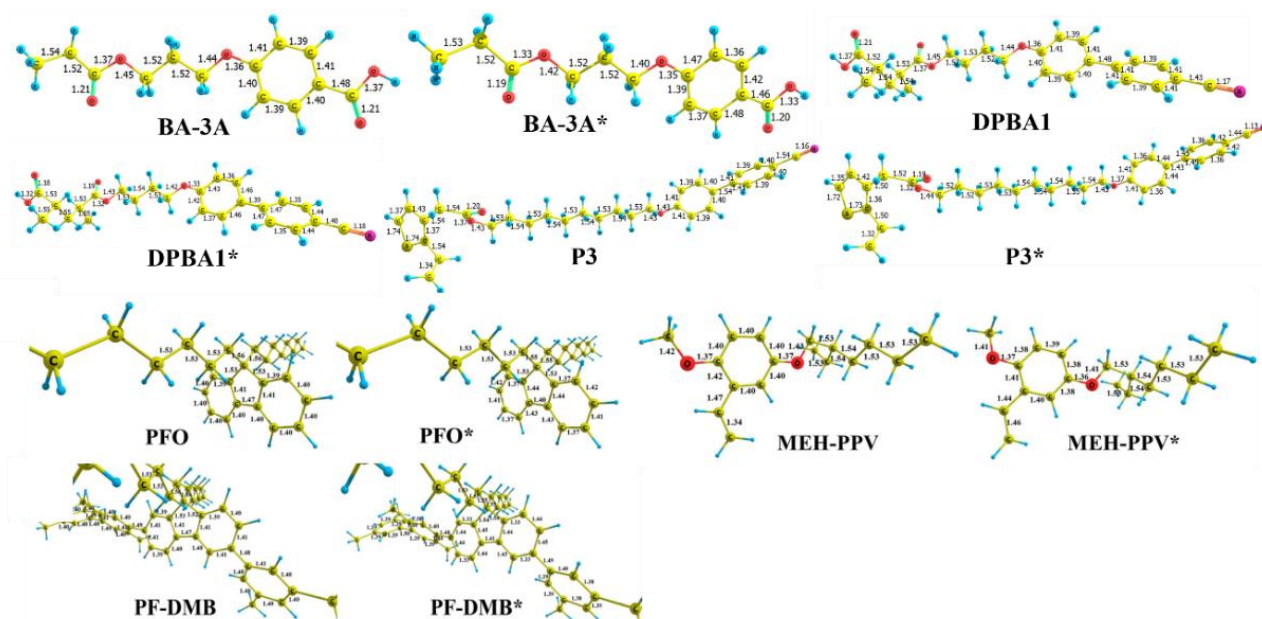


Рисунок П16 – Оптимизированные методом SS-CASSCF геометрии элементарных звеньев некоторых полимеров в основном и триплетном возбужденном (обозначены символом «*»), длины связей в Å

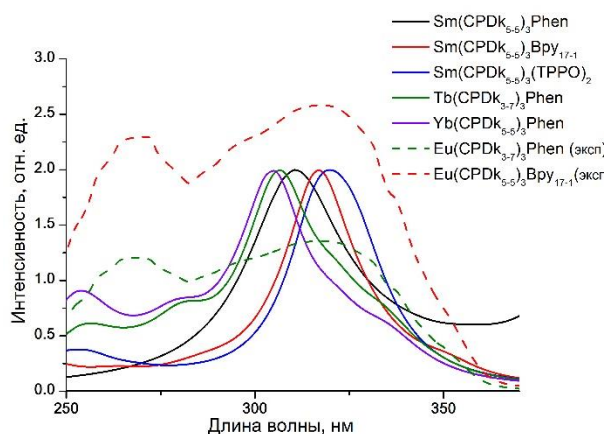


Рисунок П17 – Рассчитанные методом ZINDO/S спектры поглощения мезогенных комплексов Ln(III) в сравнении с экспериментальными спектрами

Таблица П24

Рассчитанные методом TDDFT с помощью различных функционалов плотности значения низших триплетных (T_1) и синглетных (S_1) возбужденных уровней (эВ) изученных полимеров в сравнении с экспериментальными данными

Полимер	Состояние	TDDFT						Эксп.
		PBE	HSEH1PBE	BLYP	B3LYP	BHHLYP	HFLYP	
BA-3PA	T_1	3,455	3,606	3,452	3,595	3,649	3,587	-
	S_1	4,862	4,915	4,843	5,000	5,454	5,990	5,100 [157]
DPBA1	T_1	2,880	3,125	2,884	3,115	3,206	3,112	-
	S_1	4,050	4,350	4,041	4,230	4,817	5,232	4,350 [158]
DPBA2	T_1	3,269	3,415	3,272	3,422	3,450	3,302	-
	S_1	4,420	4,401	4,477	4,649	5,203	5,574	4,423 [158]
P5	T_1	2,232	2,428	2,216	2,331	2,529	2,453	-
	S_1	3,056	3,317	2,924	3,289	3,621	3,864	3,397 [349]
МЕН-PPV	T_1	1,602	1,782	1,642	1,821	2,124	2,356	-
	S_1	2,482	2,630	2,541	2,521	3,065	3,284	2,610 [350,351]
PFO	T_1	2,012	2,070	2,001	2,102	2,339	2,267	-
	S_1	3,032	3,221	3,094	3,363	3,531	3,742	3,179 [352]

Таблица П25

Рассчитанные различными методами значения возбужденных состояний изученных полимеров в сравнении с экспериментальными величинами

Полимер	Состояние	CIS	CIS (Опт.)	TDDFT (HSEH1PBE)	CASSCF	XMCQDPT2/CASSCF
1	2	3	4	5	6	7
BA-3PA	T_1	4,149	3,977	3,606	3,798	3,583
	S_1	5,977	5,564	4,915	5,212	5,110
DPBA1	T_1	3,664	3,343	3,125	3,138	3,032
	S_1	5,213	4,643	4,350	4,447	4,345
DPBA2	$T_1; S_1$	-	-	3,415; 4,401	-	-

1	2	3	4	5	6	7
BA-MP	T ₁	4,331	4,278	3,978	4,077	3,943
	S ₁	5,695	5,157	4,999	4,954	4,883
P1	T ₁ S ₁	-	-	3,498; 4,705	-	-
P2	T ₁	3,957	3,732	3,512	3,544	3,476
	S ₁	5,375	4,875	4,693	4,786	4,612
P3	T ₁	4,167	3,821	3,509	3,678	3,406
	S ₁	4,994	4,761	4,464	4,664	4,456
P4	T ₁		-	2,338	-	-
	S ₁			3,125		
P5	T ₁	3,242	2,764	2,428	2,643	2,512
	S ₁	3,967	3,779	3,317	3,512	3,401
SPBA1	T ₁	2,669	2,565	2,492	2,534	2,475
	S ₁	4,911	4,660	4,260	4,384	4,228
SPBA2	T ₁	-	-	2,085	-	-
	S ₁			4,040		
MEH-PPV	T ₁	2,816	2,790	1,782	1,731	1,622
	S ₁	3,798	3,346	2,630	2,875	2,603
DH-CNPPV	T ₁	-	-	2,788	-	-
	S ₁			4,044		
CNPPV-3T	T ₁	-	-	2,454	-	-
	S ₁			3,816		
DP5-PPV	T ₁	-	-	2,754	-	-
	S ₁			4,023		
PFO	T ₁	2,412	2,376	2,070	2,270	2,173
	S ₁	3,735	3,599	3,221	3,354	3,181
PF-DBM	T ₁	-	-	2,005	-	-
	S ₁			2,988		
PFTT	T ₁	-	-	2,102	-	-
	S ₁			2,817		

Таблица П26

Рассчитанные энергии низших возбужденных состояний мезогенных комплексов Eu(III) при локализации возбуждений на отдельных лигандах, теоретические фотофизические характеристики для образцов комплексов в пленках и растворах толуола (значения в скобках) для геометрий молекул, оптимизированных методами SMLC/RM1 (I) и PBE+D3/PAW (II)

Комплекс		Лиганд	S ₁ , эВ	T ₁ , эВ	Ω ₂ ; Ω ₄ ; Ω ₆ ·10 ²⁰ , см ²	Канал	W _{ЕТ} , с ⁻¹	W _{ВТ} , с ⁻¹	A _{rad} , с ⁻¹	A _{nrad} , с ⁻¹	Q, %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Eu(CPDK _{3-Ph}) ₃ Bpy	I	CPDK _{3-Ph}	3,843	2,477	20,68; 3,47; 0,0782 (22,43; 2,65; 0,0698)	T ₁ → ⁵ D ₀	3,27·10 ⁹	8,47·10 ³	886,40	799,94	52,03
						T ₁ → ⁵ D ₁	2,57·10 ⁹	2,73·10 ⁷	(757,75)	(1325,59)	(36,01)
						S ₁ → ⁵ D ₄	6,36·10 ⁴	4,95·10 ⁻³			
		Bpy	4,230	2,856		T ₁ → ⁵ D ₀	6,09·10 ⁷	6,66·10 ⁻⁵	886,40	799,94	52,01
						T ₁ → ⁵ D ₁	9,62·10 ⁷	0,43	(757,75)	(1325,59)	(35,99)
						S ₁ → ⁵ D ₄	1,87·10 ⁴	4,61·10 ⁻¹⁰			
Eu(CPDK _{3-Ph}) ₃ Bpy ₉₋₉	I	CPDK _{3-Ph}	3,794	2,414	20,68; 3,48; 0,0818 (22,43; 2,65; 0,0696)	T ₁ → ⁵ D ₀	8,52·10 ⁹	2,47·10 ⁵	886,58	799,76	51,97
						T ₁ → ⁵ D ₁	5,98·10 ⁹	7,10·10 ⁸	(757,75)	(1325,59)	(35,96)
						S ₁ → ⁵ D ₄	2,26·10 ⁵	0,119			
		Bpy ₉₋₉	4,211	2,857		T ₁ → ⁵ D ₀	2,96·10 ⁷	3,18·10 ⁻⁵	886,58	799,76	51,99
						T ₁ → ⁵ D ₁	4,68·10 ⁷	0,205	(757,75)	(1325,59)	(35,96)
						S ₁ → ⁵ D ₄	2,37·10 ⁴	1,22·10 ⁻⁹			
Eu(CPDK _{3-Ph}) ₃ Bpy ₁₂₋₁₂	I	CPDK _{3-Ph}	3,794	2,417	20,69; 3,47; 0,0883 (22,42; 2,64; 0,0783)	T ₁ → ⁵ D ₀	8,07·10 ⁹	2,07·10 ⁵	886,77	799,57	51,99
						T ₁ → ⁵ D ₁	5,70·10 ⁹	5,98·10 ⁸	(757,3)	(1326,03)	(35,95)
						S ₁ → ⁵ D ₄	2,26·10 ⁵	0,121			

Продолжение табл. П26

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Eu(CPDK _{3-Ph}) ₃ Bpy ₁₂₋₁₂	I	Bpy ₁₂₋₁₂	4,199	2,856		T ₁ → ⁵ D ₀	3,35·10 ⁷	3,74·10 ⁻⁵	886,77	799,57	52,01
						T ₁ → ⁵ D ₁	5,29·10 ⁷	0,241	(757,3)	(1326,03)	(35,95)
						S ₁ → ⁵ D ₄	2,53·10 ⁴	2,13·10 ⁻⁹			
Eu(CPDK _{3-Ph}) ₃ Bpy ₁₂₋₁₂	II	CPDK _{3-Ph}	3,629	2,366	19,42; 6,57; 1,2404 (20,47;	T ₁ → ⁵ D ₀	5,39·10 ⁸	1,00·10 ⁵	898,93	787,41	52,20
						T ₁ → ⁵ D ₁	3,46·10 ⁸	2,64·10 ⁸	(765,88)	(1317,45)	(36,07)
						S ₁ → ⁵ D ₄	2,61·10 ⁵	82,3			
		Bpy ₁₂₋₁₂	4,333	2,908	7,00; 1,2380)	T ₁ → ⁵ D ₀	8,85·10 ⁷	1,28·10 ⁻⁵	898,93	787,41	52,76
						T ₁ → ⁵ D ₁	1,54·10 ⁸	9,13·10 ⁻²	(765,88)	(1317,45)	(36,38)
						S ₁ → ⁵ D ₄	2,34·10 ⁴	1,10·10 ⁻¹¹			
Eu(CPDK _{3-Ph}) ₃ Bpy ₁₆₋₁₆	I	CPDK _{3-Ph}	3,804	2,438	20,68; 3,48; 0,0943 (22,42;	T ₁ → ⁵ D ₀	6,91·10 ⁹	8,06·10 ⁴	886,59	799,75	52,02
						T ₁ → ⁵ D ₁	5,07·10 ⁹	2,41·10 ⁸	(757,30)	(1326,03)	(35,97)
						S ₁ → ⁵ D ₄	2,54·10 ⁵	9,22·10 ⁻²			
		Bpy ₁₆₋₁₆	4,214	2,855	2,64; 0,0840)	T ₁ → ⁵ D ₀	3,37·10 ⁷	3,86·10 ⁻⁵	886,59	799,75	51,99
						T ₁ → ⁵ D ₁	5,32·10 ⁷	0,249	(757,30)	(1326,03)	(35,95)
						S ₁ → ⁵ D ₄	2,50·10 ⁴	1,15·10 ⁻⁹			
Eu(CPDK _{3-Ph}) ₃ Bpy ₁₆₋₁₆	II	CPDK _{3-Ph}	3,604	2,411	20,46; 4,40; 0,6894 (21,94;	T ₁ → ⁵ D ₀	6,07·10 ⁸	1,97·10 ⁴	896,24	790,10	52,52
						T ₁ → ⁵ D ₁	4,24·10 ⁸	5,63·10 ⁷	(771,59)	(1311,75)	(36,61)
						S ₁ → ⁵ D ₄	4,63·10 ⁵	3,74·10 ²			
		Bpy ₁₆₋₁₆	4,287	2,845	4,48; 1,1025)	T ₁ → ⁵ D ₀	1,53·10 ⁸	1,64	896,24	790,10	52,61
						T ₁ → ⁵ D ₁	2,37·10 ⁸	1,29·10 ⁻¹¹	(771,59)	(1311,75)	(36,66)
						S ₁ → ⁵ D ₄	4,75·10 ³				

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Eu(CPDK _{3-Ph}) ₃ Bpy ₁₇₋₁₇	I	CPDK _{3-Ph}	3,795	2,420	20,67; 3,49; 0,0899 (22,42;	T ₁ → ⁵ D ₀	7,88·10 ⁹	1,84·10 ⁵	886,41 (757,46)	799,93 (1325,88)	51,97 (35,96)
						T ₁ → ⁵ D ₁	5,59·10 ⁹	5,32·10 ⁸			
		Bpy ₁₇₋₁₇	4,198	2,855	2,65; 0,0808)	S ₁ → ⁵ D ₄	2,24·10 ⁵	0,114			
						T ₁ → ⁵ D ₀	3,03·10 ⁷	3,41·10 ⁻⁵	886,41	799,93	51,98
Eu(CPDK _{3-Ph}) ₃ Bpy ₁₉₋₁₉	I	CPDK _{3-Ph}	3,803	2,438	20,67; 3,47; 0,1009 (22,42;	T ₁ → ⁵ D ₀	6,85·10 ⁹	7,97·10 ⁴	886,05 (757,31)	800,29 (1326,02)	51,99 (35,97)
						T ₁ → ⁵ D ₁	5,02·10 ⁹	2,39·10 ⁸			
		Bpy ₁₉₋₁₉	4,212	2,855	2,64; 0,0920)	S ₁ → ⁵ D ₄	2,53·10 ⁵	9,45·10 ⁻²			
						T ₁ → ⁵ D ₀	3,37·10 ⁷	3,79·10 ⁻⁵	886,05	800,29	51,96
Eu(CPDK _{3-Ph}) ₃ Bpy ₁₆₋₁	I	CPDK _{3-Ph}	3,805	2,384	20,68; 3,49; 0,0862 (22,42;	T ₁ → ⁵ D ₀	9,24·10 ⁹	8,63·10 ⁵	886,78 (757,46)	799,56 (1325,88)	51,78 (35,84)
						T ₁ → ⁵ D ₁	6,13·10 ⁹	2,34·10 ⁹			
		Bpy ₁₆₋₁	4,202	2,856	2,65; 0,0797)	S ₁ → ⁵ D ₄	2,10·10 ⁵	7,16·10 ⁻²			
						T ₁ → ⁵ D ₀	3,29·10 ⁷	3,61·10 ⁻⁵	886,78	799,56	52,00
Eu(CPDK _{3-Ph}) ₃ Bpy ₁₆₋₁	II	CPDK _{3-Ph}	3,625	2,451	20,69; 3,47; 0,0866	T ₁ → ⁵ D ₀	4,49·10 ⁸	3,18·10 ³	886,77 (758,61)	799,57 (1324,72)	52,04 (36,04)
						T ₁ → ⁵ D ₁	3,37·10 ⁸	9,76·10 ⁶			
						S ₁ → ⁵ D ₄	3,75·10 ⁵	1,38·10 ²			

Продолжение табл. П26

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Eu(CPDK _{3-Ph}) ₃ Bpy ₁₆₋₁	II	Bpy ₁₆₋₁	4,298	2,890	(22,42; 2,72; 0,2048)	T ₁ → ⁵ D ₀ T ₁ → ⁵ D ₁ S ₁ → ⁵ D ₄	6,94·10 ⁷ 1,17·10 ⁸ 1,50·10 ⁴	2,07·10 ⁻⁵ 0,142 2,68·10 ⁻¹¹	886,77 (758,61)	799,57 (1324,72)	52,04 (36,03)
Eu(CPDK _{3-Ph}) ₃ Bpy ₁₇₋₁	I	CPDK _{3-Ph}	3,805	2,383	20,68; 3,47; 0,0859 (22,42;	T ₁ → ⁵ D ₀ T ₁ → ⁵ D ₁ S ₁ → ⁵ D ₄	9,26·10 ⁹ 6,14·10 ⁹ 2,10·10 ⁵	8,86·10 ⁵ 2,40·10 ⁹ 7,19·10 ⁻²	886,41 (757,30)	799,93 (1326,03)	51,75 (35,83)
		Bpy ₁₇₋₁	4,202	2,856	2,64; 0,0787)	T ₁ → ⁵ D ₀ T ₁ → ⁵ D ₁ S ₁ → ⁵ D ₄	3,22·10 ⁷ 5,09·10 ⁷ 2,33·10 ⁴	3,52·10 ⁻⁵ 0,227 1,69·10 ⁻⁹	886,41 (757,3)	799,93 (1326,03)	51,98 (35,95)
	II	CPDK _{3-Ph}	3,494	2,371	20,70; 3,54; 0,1721 (22,33;	T ₁ → ⁵ D ₀ T ₁ → ⁵ D ₁ S ₁ → ⁵ D ₄	1,27·10 ⁹ 8,21·10 ⁸ 1,82·10 ⁵	1,92·10 ⁵ 5,09·10 ⁸ 1,05·10 ⁴	888,53 (764,96)	797,81 (1318,38)	51,70 (36,09)
		Bpy ₁₇₋₁	4,209	2,858	3,30; 0,5414)	T ₁ → ⁵ D ₀ T ₁ → ⁵ D ₁ S ₁ → ⁵ D ₄	7,66·10 ⁷ 1,21·10 ⁸ 1,66·10 ⁴	7,78·10 ⁻⁵ 0,505 9,19·10 ⁻¹⁰	888,53 (764,96)	797,81 (1318,38)	52,14 (36,34)
Eu(CPDK _{3-Ph}) ₃ Bpy ₁₉₋₁	I	CPDK _{3-Ph}	3,805	2,383	20,67; 3,48; 0,0863 (22,41;	T ₁ → ⁵ D ₀ T ₁ → ⁵ D ₁ S ₁ → ⁵ D ₄	9,27·10 ⁹ 6,14·10 ⁹ 2,11·10 ⁵	9,00·10 ⁵ 2,44·10 ⁹ 7,31·10 ⁻²	886,22 (757,01)	800,12 (1326,33)	51,74 (35,81)
		Bpy ₁₉₋₁	4,202	2,856	2,64; 0,0791)	T ₁ → ⁵ D ₀ T ₁ → ⁵ D ₁ S ₁ → ⁵ D ₄	2,72·10 ⁷ 4,29·10 ⁷ 2,34·10 ⁴	2,97·10 ⁻⁵ 0,192 1,74·10 ⁻⁹	886,22 (757,01)	800,12 (1326,33)	51,96 (35,93)