

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Казань – 2026

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Научный консультант: доктор химических наук, профессор,
Галяметдинов Юрий Геннадьевич

Официальные оппоненты: **Фурер Виктор Львович**, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский государственный архитектурно-строительный университет», кафедра физики, электротехники и автоматики, заведующий кафедрой;

Усольцева Надежда Васильевна, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный университет», научно-исследовательский институт наноматериалов, директор;

Верещагина Яна Александровна, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», кафедра физической химии, профессор.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук

Защита диссертации состоится « 22 » декабря 2026 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 24.2.312.01, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, 68, зал заседаний ученого совета (А-330).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «КНИТУ» <https://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=596995>.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета 24.2.312.01, кандидат
химических наук, доцент



Николаева Екатерина Валерьевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 моноядерными 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведены обоснования актуальности и практической значимости работы, сформулированы цель и задачи исследования, представлена научная новизна

результатов, выносимых на защиту.

В первой главе приведен литературный обзор с описанием особенностей квантово-химического моделирования молекулярного строения, надмолекулярной организации, энергий возбужденных состояний и ряда других физико-химических свойств комплексов Ln(III), подходов к анализу их координационных полиэдров, эффективности люминесценции и др. Приведено описание текущих разработок и проблем в создании композиционных материалов на основе комплексов Ln(III), особенностей применения моделирования с целью подбора компонентов материалов.

Вторая глава включает описание объектов исследования, теоретических подходов и экспериментальных методов изучения фотофизических свойств мезогенных комплексов Ln(III), методов моделирования комплексов Ln(III), полимеров и полупроводниковых КТ.

В третьей главе представлены результаты квантово-химического моделирования мезогенных комплексов Ln(III). Исходная геометрия молекул комплексов Ln(III) (рис. 1) для оптимизации была получена путем замены лигандов в модельных соединениях из Кембриджского банка структурных данных на лиганды, придающие ЖК свойства. Оптимизация проводилась с учетом релятивистских эффектов методом DFT (PBE/rL11,rL1), продемонстрировавшим лучшее соответствие экспериментальным данным PCA. Энергетически выгодной при меньших стерических затруднениях оказалась перекрестная ориентация объемных заместителей в соседних β -дикетонах (рис. 2). Сравнение с данными PCA, экспериментально полученными только для Ln(CPDK₃₋₅)₃Phen (Ln = La(III), Sm(III), Eu(III), Tb(III)), подтвердило подобное расположение заместителей. Соответствие оптимизированных геометрий локальному минимуму на поверхности потенциальной энергии оценивалось по расчетам матриц вторых производных полной энергии системы по координатам ядер (гессиан) и отсутствию мнимых частот колебаний. Также вычисленные колебательные частоты ИК-спектров (PBE/rL11,rL1) и химические сдвиги ЯМР (метод GIAO) сравнивались с экспериментальными. Для корректировки рассчитанных значений колебательных частот в области 500–2500 см⁻¹ использовался близкий к единице множитель (0,990), а для 2500–4000 см⁻¹ – 0,980. Химические сдвиги были определены с относительной погрешностью не более 3%.

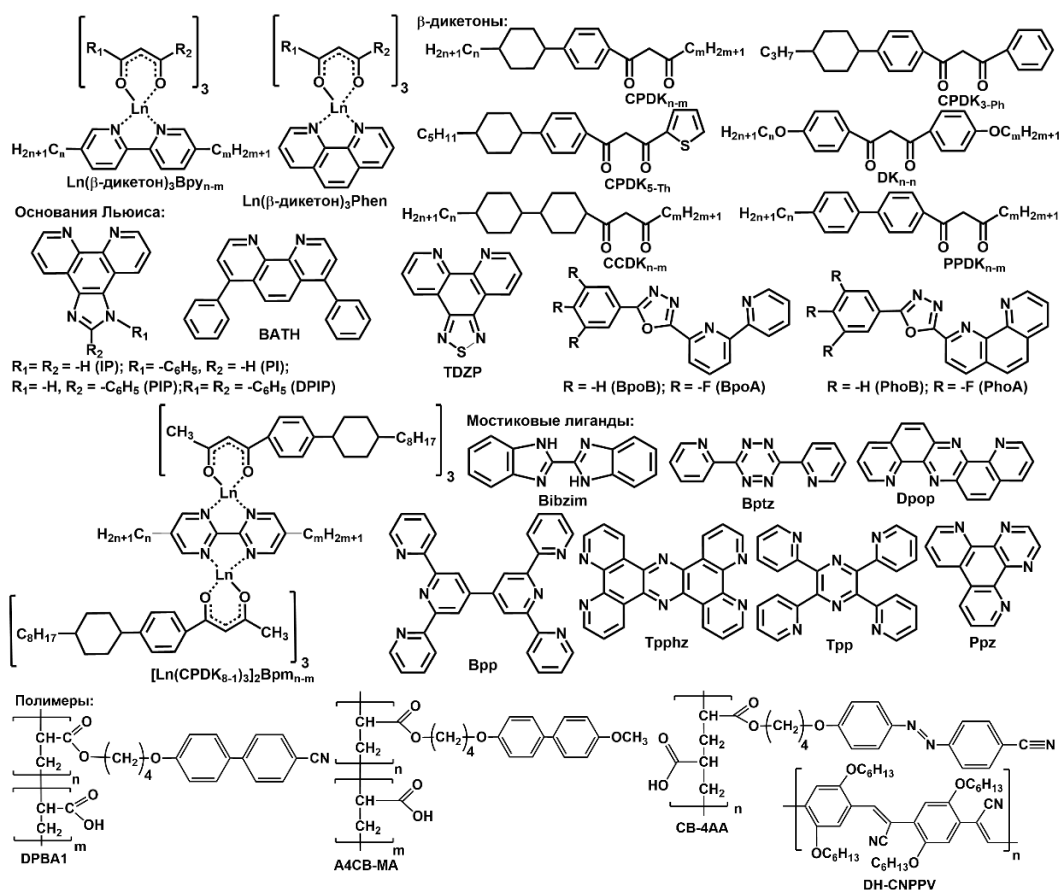


Рис. 1. Структурные формулы мезогенных комплексов Ln(III) и некоторых полимеров

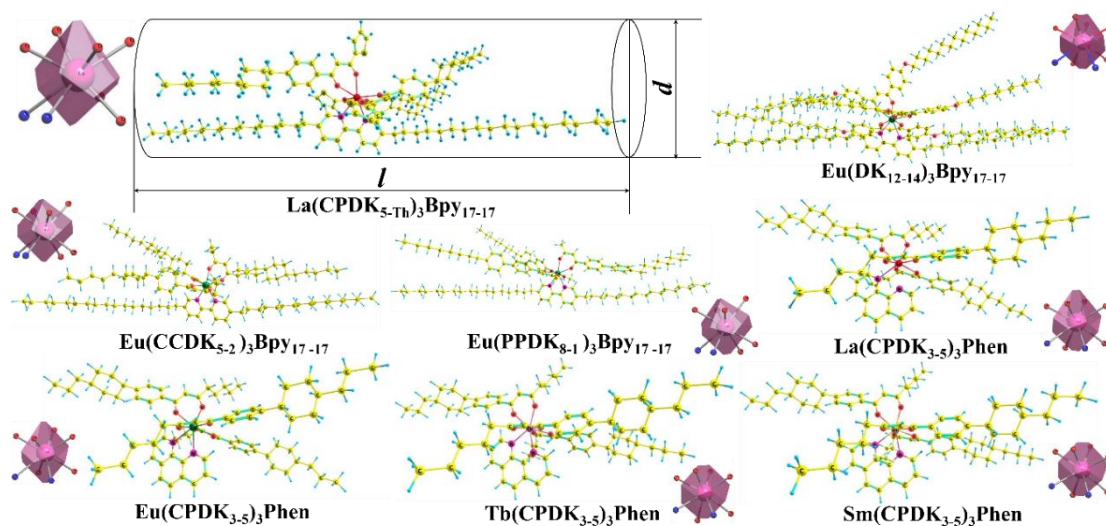


Рис. 2. Оптимизированные методом РВЕ/tL11,rL1 геометрии некоторых из изученных мезогенных моноядерных комплексов Ln(III) и их ПВД

Оптимизация приводила к незначительным искажениям координационных полиэдров Ln(III) вследствие стерических затруднений от концевых заместителей в лигандах. Полиэдры мезогенных и модельных соединений соответствовали одному

типу: слегка искаженной квадратной антипризме ($\text{Ln}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Phen}$) и треугольному додекаэдру ($\text{Ln}(\text{CPDK}_{3-\text{Ph}})_3\text{Vru}_{17-17}$). Анализ полиэдров моноядерных комплексов $\text{Ln}(\text{III})$ с координационным числом 8 и точечной группой C_1 показал, что их тип в большей мере зависит от природы β -дикетона и его заместителей, в то время как основание Льюиса и размер его заместителей определяют степень искажения и отклонения полиэдра от модельного. Рассчитанные значения длин связей и углов соответствовали данным модельных соединений $\text{Ln}(\text{III})$ и РСА для $\text{Ln}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Phen}$.

Выбранные мостиковые лиганды в биядерных мезогенных комплексах $\text{Ln}(\text{III})$ (рис. 3) соответствуют трем вариантам расположения координационных центров ионов $\text{Ln}(\text{III})$ относительно плоскости мостиковых лигандов: «линейному» (Trphz , Vpr , Trp) с расположением ионов $\text{Ln}(\text{III})$ напротив друг друга, «угловому» (Prz) и «ступенчато-параллельному» (Bptz и Dpop) с расположением под углом или со смещением ионов относительно друг друга. В комплексах с Vpm , Bibzim , Bptz , Dpop , Prz и Trphz полиэдр является треугольным додекаэдром. У комплексов с Vpr и Trp с координационным числом девять были отмечены наибольшие отклонения положений атомов полиэдров (повернутый бикупол и двухшапочная тригональная призма) от вершин эталонных многогранников.

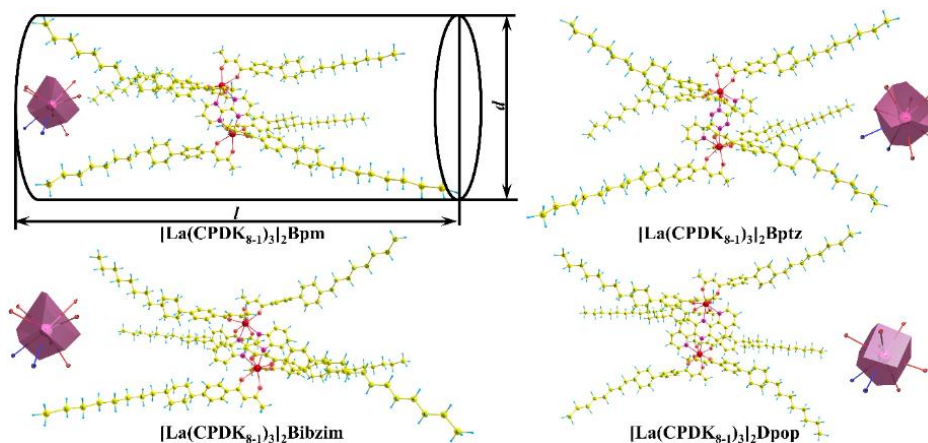


Рис. 3. Оптимизированные методом PBE/rL11, rL1 геометрии некоторых из изученных мезогенных биядерных комплексов $\text{Ln}(\text{III})$ и их ПВД

Моделирование надмолекулярной организации мезогенных комплексов $\text{Ln}(\text{III})$ было выполнено в различных фазовых и ЖК состояниях методами *ab initio* молекулярной динамики (AIMD) и молекулярной динамики (MD), в том числе с

использованием машинно-обучаемых межатомных потенциалов (MLIP): UMA (версии oc20-td3, omat-td3, omc-vdw-builtin, omol), на основе графовых нейронных сетей eqV2-M, orb-d3-v2, SevenNet-l3i5, mace-mp-0b2, mace-mp-0b3, mace-mpa-0, PET-MAD (версии mad-td3, oam-td3, omatres-td3, omad-td3). Сравнение результатов MD расчетов с использованием различных MLIP показало, что модели машинного обучения позволяют проводить моделирование мезогенных комплексов Ln(III) с точностью *ab initio* подходов. Наилучшее соответствие рассчитанной геометрии и надмолекулярной организации экспериментальным данным было обеспечено MLIP eqV2-M, PET-MAD (omatres-td3) и UMA (omol) при большей вычислительной эффективности PET-MAD. Организация молекул в ЖК фазах сопровождалась проникновением алкильных заместителей лигандов в соседние слои молекул, образованием водородных связей C–H $\cdots$ O и C–H $\cdots$ N, множественными межмолекулярными взаимодействиями вида π – π , C–H $\cdots$ π и т. д. (рис. 4). Для оценки ориентации лигандов в ходе AIMD расчетов рассчитывались углы между плоскостью *bc* ионов Ln(III) и векторами, проходящими через атомы кислорода и азота лигандов. При росте температуры в расчетах β -дикетоны в ЖК комплексах не претерпевали резких изменений в ориентации. Вру₁₇₋₁₇ сильнее изменял ориентацию относительно плоскости Ln(III) в сравнении с Phen, который в основном находился в плоскости Ln(III) из-за отсутствия алкильных заместителей. Наибольшие изменения наблюдались у комплексов без ЖК свойств.

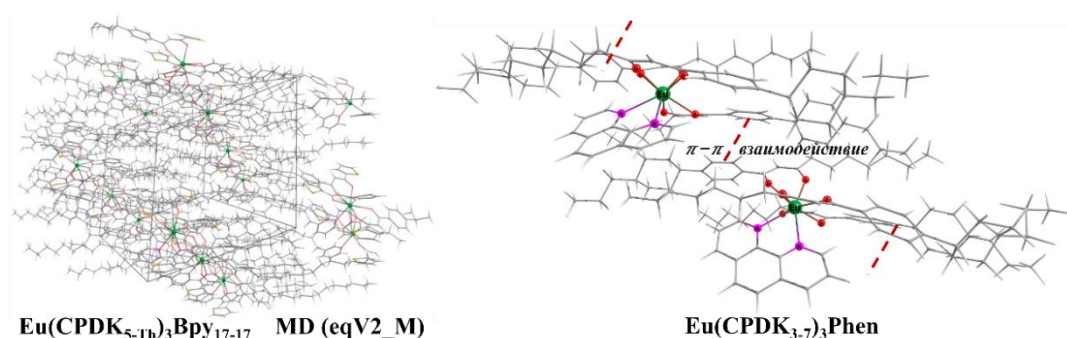


Рис. 4. Геометрии после MD моделирования с MLIP

Расчеты параметров координационных полиэдров мезогенных комплексов Ln(III) в рамках метода полиэдров Вороного-Дирихле (ПВД) выполнялись для геометрий молекул после оптимизаций методами PBE/rL11,rL1, PBE+D3/PAW в

периодических граничных условиях, AIMD и MD расчетов. Анализ параметров ПВД выявил их систематические изменения в ряду ионов Ln(III) и их чёт-нечётную альтернацию значениям температур фазовых переходов в ЖК состояния (рис. 5).

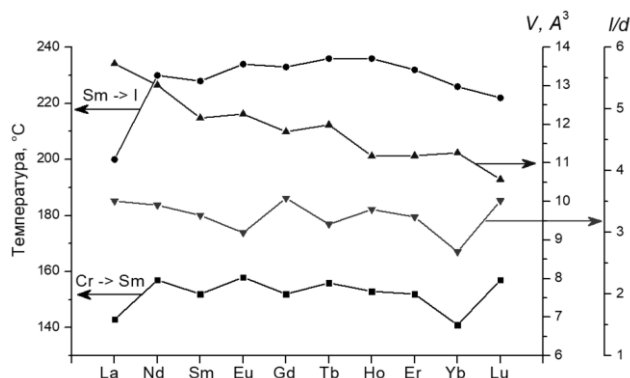


Рис. 5. Температуры фазовых переходов и геометрические параметры $\text{Ln}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Vpy}_{17-17}$

Следовательно, даже незначительные искажения в координационной сфере Ln(III) влияют на фазовое поведение комплексов, а параметры ПВД на качественном уровне отражают его особенности. $\text{La}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Vpy}_{17-17}$

отличался существенным искажением полиэдра и большей величиной безразмерного нормированного второго момента инерции полиэдра G_3 (0,0847 по

сравнению с 0,0812–0,0824 у комплексов с другими Ln(III)), характеризующего степень сферичности полиэдра и асимметрии в расположении лигандов. Также этот комплекс обладает смектической В фазой, в то время как другие комплексы – смектической А фазой. Наименьший G_3 (0,0819) соответствовал $\text{La}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Vpy}_{17-17}$. Замена CPDK_{3-5} на $\text{CPDK}_{5-\text{Th}}$ привела к росту G_3 (0,0847) и к большей асимметрии в расположении лигандов, что, возможно, объясняется π - π взаимодействиями между $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$ - заместителями в $\text{CPDK}_{5-\text{Th}}$.

По результатам AIMD и MD расчетов при температурах фазовых переходов было обнаружено, что величины G_3 коррелируют с числом ЖК фаз, присущих комплексам. Комплексы с наименьшими G_3 (0,0855 у $\text{La}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Vpy}_{17-17}$) имеют две ЖК фазы (нематическую и смектическую), комплексы с большими G_3 (0,0911 у $\text{La}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Vpy}_{17-17}$) – одну смектическую фазу, а комплексы без ЖК свойств – наибольшие G_3 (0,0954 у $\text{La}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Phen}$). Значительные G_3 могут указывать на ослабление межмолекулярных взаимодействий, что приводит к отсутствию ЖК свойств. При росте температуры в ходе моделирования G_3 возрастал, что отражает усиление искажений в окружении Ln(III) вследствие влияния температурных эффектов. Таким образом, параметры ПВД по AIMD и MD данным позволяют заранее охарактеризовать особенности ЖК поведения мезогенных комплексов Ln(III).

Для комплексов с одинаковыми ионами Ln(III) были отмечены близкие значения объемов ($V_{\text{ПВД}}$) и радиусов сферической области (домена) полиэдров ($R_{\text{СД}}$) из-за схожей природы лигандов и ближайших к Ln(III) атомов. В ходе моделирования при температурах фазовых переходов значения $V_{\text{ПВД}}$ и $R_{\text{СД}}$ незначительно возрастали за счет усиления тепловых колебаний и межмолекулярных взаимодействий. Наибольшие $R_{\text{СД}}$ наблюдались у комплексов без ЖК свойств. Например, 1,560 Å у $\text{La}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Phen}$ по сравнению с 1,520 Å у $\text{La}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Vpy}_{17-17}$. Из-за небольших изменений $R_{\text{СД}}$ в ходе MD и AIMD расчетов полиэдры Ln(III) в комплексах можно представить в виде легко деформируемых сфер постоянного объема.

Биядерные комплексы Ln(III) имеют близкие $V_{\text{ПВД}}$ и $R_{\text{СД}}$. Наибольшее значение G_3 у $[\text{Eu}(\text{CPDK}_{5-1})_3]_2\text{Bptz}$ (0,0822) может указывать на значительные искажения геометрии полиэдра и асимметрию в расположении лигандов. Схожие G_3 (0,0819) имеют $[\text{Eu}(\text{CPDK}_{5-1})_3]_2\text{Vpm}$ и $[\text{Eu}(\text{CPDK}_{5-1})_3]_2\text{Bibzim}$ с наибольшими l/d . Наличие подобных полиэдров может означать существенную магнитную анизотропию молекул и способность к ориентации в слабом внешнем магнитном поле. Наименьшие G_3 и значения анизотропии геометрии соответствовали комплексам $[\text{Eu}(\text{CPDK}_{5-1})_3]_2\text{Vpr}$ и $[\text{Eu}(\text{CPDK}_{5-1})_3]_2\text{Trp}$, что характеризует высокую степень сферичности окружения ионов Eu(III) и, вероятно, слабые межмолекулярные взаимодействия ближнего порядка, что может привести к отсутствию ЖК свойств.

Влияние лигандного окружения и природы ионов Ln(III) мезогенных комплексов Ln(III) на их ЖК свойства. Для прогнозирования проявления ЖК свойств у мезогенных комплексов Ln(III) до их экспериментального получения был использован параметр анизотропии геометрии (или анизометрии) молекул, определяемый как отношение длины молекулы к диаметру фигуры вращения вокруг ее длинной оси (l/d) (рис. 2). Согласно данным расчетов методом PBE/rL11, rL1, у ЖК комплексов l/d составляет от 2,5 до 3,5. В ряду комплексов Ln(III) с одинаковым лигандным окружением анизометрия определенной зависимости от радиуса иона Ln(III) не имеет. В ряду $\text{Ln}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Vpy}_{17-17}$ максимальное (2,80) и минимальное (2,52) значения l/d соответствуют комплексам Nd(III) и Sm(III) . Алкильные заместители в структуре лигандов увеличивают этот показатель по сравнению с модельными соединениями Ln(III) (l/d от 1,03 до 1,26). Наибольший вклад в l/d вносят

Vру_{n-m} и размер его заместителей, в меньшей степени влияют заместители в β -дикетонах (за исключением DK_{n-m}). Например, l/d у $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Vру}_{17-17}$ (2,81) превышает l/d у $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Phen}$ (1,95), которое не достигает порогового значения (2,5), поэтому данный комплекс не проявляет ЖК свойств. Изменение природы заместителей в β -дикетонах не приводит к появлению ЖК свойств у комплексов с Phen. У $\text{Eu}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Phen}$ и $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-\text{Ph}})_3\text{Phen}$ l/d составляют 2,39 и 2,09, а у $\text{Eu}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Vру}_{17-17}$ и $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-\text{Ph}})_3\text{Vру}_{17-17}$ этот параметр (2,52 и 2,75) превышает 2,5. $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Vру}_{17-17}$ и $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-\text{Ph}})_3\text{Vру}_{17-17}$ с наибольшими l/d проявляют разнообразные ЖК свойства и две ЖК фазы (смектическую и нематическую). $\text{Eu}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Vру}_{17-17}$ с меньшим l/d имеет только смектическую мезофазу.

Природа заместителей в β -дикетонах оказывает большее влияние на ширину молекулы (d). Замена CPDK_{3-5} на $\text{CPDK}_{5-\text{Th}}$ в комплексах с одинаковым основанием Льюиса оказывает большее влияние на d из-за громоздких заместителей $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}^-$ в $\text{CPDK}_{5-\text{Th}}$. Наибольшее значение d для $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Phen}$ по сравнению с другими комплексами с Phen приводит к наименьшему соотношению l/d . $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{Vру}_{17-17}$ демонстрирует смектический мезоморфизм и наименьшую величину l/d (2,19) среди ЖК комплексов с Vру_{17-17} из-за алкильных заместителей в DK_{12-14} . Большая длина заместителей $\text{C}_{12}\text{H}_{25}^-$ и $\text{C}_{14}\text{H}_{29}^-$ в DK_{12-14} по сравнению с другими β -дикетонами увеличивает как длину, так и ширину молекулы. Присутствие гибких алкильных заместителей $\text{C}_5\text{H}_{11}^-$ в CPDK_{3-5} , в отличие от более жестких $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}^-$ в $\text{CPDK}_{5-\text{Th}}$, уменьшает d . Комплексы с CPDK_{n-m} также отличаются более «разветвленной» геометрией и, вероятно, меньшими силами межмолекулярных взаимодействий, что приводит к более низким температурам фазовых переходов у $\text{La}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Vру}_{17-17}$ и наличию двух ЖК фаз. Также различаются геометрические параметры в координационной сфере $\text{La}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Vру}_{17-17}$ и $\text{La}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Vру}_{17-17}$, проявляющего одну смектическую ЖК фазу и большие температуры фазовых переходов. В отличие от $\text{La}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Vру}_{17-17}$, в котором может происходить π - π сопряжение между заместителями $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}^-$, $\text{La}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Vру}_{17-17}$ проявляет дополнительно нематическую мезофазу из-за меньшего перекрытия молекул в ЖК фазе вследствие стерических затруднений. Таким образом, природа β -дикетонов и их заместителей может определять количество и тип ЖК фаз, а длина заместителей в основании Льюиса в

целом определяет проявление ЖК свойств. В мезогенных комплексах Ln(III) с Phen главную роль в обеспечении ЖК свойств играют β -дикетоны, тогда как Phen используется для усиления поглощательных и люминесцентных свойств.

При повышении температуры и переходе в мезофазу изменяется конфигурация алкильных заместителей в лигандах и степень их взаимного проникновения в соседние слои молекул. AIMD и MD расчеты при 0 К и температурах фазовых переходов позволили выявить различия в изменениях параметров l , d и l/d молекул. Комплексы Ln(III), у которых были отмечены значительные изменения l/d по данным AIMD при 0 К и DFT расчетов, отличаются большей гибкостью молекул и наличием нескольких ЖК фаз. Например, у $\text{La}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Vru}_{17-17}$ l и d уменьшились на 2,0 и 4,0 Å. Комплексы с меньшими изменениями l/d отличали менее разнообразное ЖК поведение и наличие одной ЖК фазы. У $\text{La}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Vru}_{17-17}$ только со смектической фазой l и d стали меньше на 3,3 и 2,3 Å. Соединения, проявившие в ходе AIMD расчетов незначительные изменения l/d , не обладали ЖК свойствами. Так у $\text{La}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Phen}$ без ЖК свойств l и d уменьшились лишь на 0,8 и 0,4 Å. Подобный эффект можно связать с влиянием соседних молекул на конфигурацию лигандов, особенно в случае длинных алкильных заместителей в β -дикетонах и Vru_{17-17} . Параметр l/d возрос от 3,1 до 3,9 для $\text{La}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Vru}_{17-17}$, от 2,58 до 2,73 для $\text{La}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Vru}_{17-17}$ и от 2,4 до 2,5 для $\text{La}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Phen}$. В ходе AIMD и MD расчетов при температурах фазовых переходов значения l/d уменьшались из-за более интенсивных тепловых колебаний молекул при нагреве. Наибольшее уменьшение l/d (на 0,3) наблюдалось для комплексов с большим числом ЖК фаз. У $\text{La}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Phen}$ без ЖК свойств показатель l/d изменился на 0,05. Наименьшее значение l/d у $\text{La}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Vru}_{17-17}$ составило 3,26 при температуре 367 К, соответствующей переходу в нематическую фазу с большей степенью проникновения заместителей лигандов между соседними молекулами. Более высокое значение l/d (3,39) было отмечено при 407 К, соответствующее переходу в изотропный раствор. При 349 К l/d составило 3,62, что соответствует смектической фазе. Высокая вариация значений анизотрии при различных температурах свидетельствует о высокой гибкости молекул и приводит к проявлению нескольких ЖК фаз при нагреве. Для $\text{La}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Vru}_{17-17}$ в ходе AIMD расчетов l/d изменялось менее существенно

(от 2,64 до 2,73 при переходе от 0 до 473 K). Меньшие изменения l/d приводят к меньшему количеству ЖК фаз и к отсутствию нематической фазы, по сравнению с $\text{La}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Vpy}_{17-17}$. Для $\text{La}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Phen}$ без ЖК свойств значения l/d были наименьшими (2,4–2,55) и в ходе AIMD расчетов практически не изменились.

ЖК комплексы демонстрируют значения анизотропии геометрии в диапазоне от 2,5 до 3,5, что можно считать основным фактором, по которому можно прогнозировать наличие ЖК свойств у мезогенных комплексов $\text{Ln}(\text{III})$, молекулярная геометрия которых была оптимизирована в газовой фазе без учета симметрии полуэмпирическими, *ab initio* и DFT методами. После релаксации молекул в периодических граничных условиях, MD и AIMD расчетов l/d возрастает в среднем на 13% при 0 K и на 6,9 % при температурах фазовых переходов, что подчеркивает роль межмолекулярных взаимодействий и учета упаковки молекул. В результате диапазон l/d достигает 2,8–4,0 при AIMD моделировании при 0 K, 2,7–3,7 при AIMD расчетах при температурах фазовых переходов и 2,9–4,1 при MD моделировании и MD с MLIP.

На основе значений показателя анизометрии и параметров полиэдров были предсказаны новые мезогенные комплексы $\text{Ln}(\text{CCDK}_{n-m})_3\text{Vpy}_{17-17}$, $\text{Ln}(\text{CCDK}_{n-m})_3\text{Phen}$, $\text{Ln}(\text{PPDK}_{n-m})_3\text{Vpy}_{17-17}$ и $\text{Ln}(\text{PPDK}_{n-m})_3\text{Phen}$, которые могут потенциально проявить ЖК свойства при определенной длине углеводородных заместителей. Начиная с 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 анизометрии превышает пороговое значение 2,5, но для комплексов с Vpy_{17-17} данное условие выполняется вне зависимости от β -дикетонов и обеспечивается основанием Льюиса. Дальнейшее увеличение заместителей несущественно изменяет длину молекулы, одновременно существенно увеличивая ширину с последующим уменьшением l/d . Максимальный l/d (3,93) соответствовал $\text{Eu}(\text{CCDK}_{5-3})_3\text{Vpy}_{17-17}$. При замене Vpy_{17-17} на Phen было отмечено понижение l и l/d (до 2,62) у $\text{Eu}(\text{CCDK}_{5-3})_3\text{Phen}$.

Мезогенные биядерные комплексы $[\text{Ln}(\text{CPDK}_{n-m})_3]_2\text{Vpm}$ (при $n = 5, 8$) с l/d вблизи 2,5 больше других могут быть склонны к ЖК поведению. Одновременное увеличение длины заместителей $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-$ и $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}-$ в β -дикетонах приводит к большему росту ширины молекулы, чем длины. Поэтому предпочтительно применять один длинный заместитель при малой длине второго (CPDK_{5-1} или CPDK_{8-1}). У комплексов с другими мостиковыми лигандами значения l/d оказались в диапазоне от

1,13 до 2,10. Наличие двух Ln(III) и особенности их координации к Trphz и Vpp приводят к значительной ширине молекул, которая превышает значения моноядерных комплексов на 7–10 Å, а у комплекса с DK₁₂₋₁₆ – более чем в два раза. Наибольшие l/d соответствовали комплексам с Vpm, Bibzim и Bptz, а наименьшие – комплексам с «угловым» (Prz) и «ступенчато-параллельным» (Dpp, Bptz) расположением координационных центров Ln(III) относительно плоскости мостиковых лигандов.

Таким образом, особенности ЖК поведения мезогенных комплексов Ln(III) определяются их лигандным окружением, природой ионов Ln(III), анизотропией молекулярной геометрии и межмолекулярных взаимодействий, особенностями строения и параметрами координационных полиэдров Ln(III). Полученные данные позволили предсказать ЖК свойства у новых мезогенных комплексов Ln(III).

В четвертой главе представлены результаты моделирования фотофизических свойств мезогенных комплексов Ln(III). Расчеты возбужденных состояний в геометриях основного, синглетного и триплетного возбужденных состояний комплексов Ln(III) были выполнены исходя из того, что лимитирующими стадиями фотовозбуждения комплексов являются синглет-триплетная конверсия и внутримолекулярный перенос энергии возбуждения с лигандного окружения на Ln(III). Для оценки влияния данных процессов на эффективность люминесценции комплексов Ln(III) было произведено моделирование энергий низших триплетных (T_1) и синглетных (S_1) возбужденных состояний в геометриях основного (S_0), синглетного и триплетного возбужденных состояний с помощью многоконфигурационного *ab initio* подхода XMCQDPT2/CASSCF. Для Ln(III) применялись скалярные квазирелятивистские *4f-in-core* псевдопотенциалы ECP-MWB с соответствующими базисными наборами и базис 6-31G(d,p) для остальных атомов. Оптимизация геометрии в возбужденном состоянии методом SS-CASSCF приводила к локализации возбуждения на отдельном лиганде и изменению его геометрии по сравнению с S_0 . Первые три состояния были локализованы на β -дикетонах, а четвертое – на основании Льюиса. При локализации возбуждения на одном и том же лиганде в разных комплексах наблюдались схожие изменения в геометрии лигандов. Таким образом, несмотря на глубокие различия в спектрах люминесценции комплексов Ln(III), лигандно-локализованное возбужденное состояние практически

не зависит от природы Ln(III) и других лигандов. В случае β -дикетонов наблюдалось более заметное изменение их геометрии по сравнению с геометрией S_0 и возбуждениями оснований Льюиса. Изменения касались длин связей (на 0,1–0,2 Å) и углов наклона заместителей (до 10–13°). Таким образом, преимущественную роль в переносе энергии играют β -дикетоны благодаря их гибкой геометрии по сравнению с основаниями Льюиса. При локализации возбуждения на Phen происходило только изменение длин связей, но в случае Вру и Вру_{n-m} – еще и углов в ароматических кольцах. Значительные деформации Вру и Вру_{n-m} могут привести к сдвигу энергетических минимумов основного и возбужденных состояний, к пересечению их потенциальных кривых. Следовательно, молекула может перейти на кривую основного состояния и отрелаксировать до стационарного состояния без излучения. Жесткая геометрия комплексов Ln(III) с Phen минимизирует безызлучательную деактивацию и повышает эффективность излучения. Согласно расчетам, наибольшей эффективностью интеркомбинационной конверсии обладает Eu(CPDK_{n-m})₃Phen с $\Delta E(S_1-T_1)$ равными 0,55 и 0,74 эВ при локализации возбуждения на β -дикетоне и Phen, соответственно. Менее эффективной конверсией обладают комплексы с Вру и Вру_{n-m}.

Параметры полиэдров Вороного-Дирихле в геометриях триплетных возбужденных состояний. Асимметрия ближайшего окружения ионов Ln(III) была оценена с помощью параметра G_3 ПВД в геометриях основного и триплетного возбужденного состояний. Расчеты проводились методом TDDFT с помощью функционала PBE0 с учетом дисперсионных поправок и предварительной релаксации геометрий возбужденных состояний методом CIS. Полиэдры Ln(III) в основном состоянии имели схожие G_3 (0,0812–0,0828), типичные G_3 для модельных комплексов составляют 0,081–0,085. Самые низкие G_3 соответствовали Eu(DK₁₂₋₁₄)₃Вру₁₇₋₁₇ (0,0812) и Eu(CPDK₃₋₅)₃Phen (0,0813). Замена CPDK₃₋₅ на CPDK_{3-Ph} и CPDK_{5-Th} привела к небольшому росту G_3 , что можно объяснить взаимодействиями между заместителями C₆H₅– в CPDK_{3-Ph} и C₄H₃S– в CPDK_{5-Th}. В триплетном возбужденном состоянии G_3 варьируется от 0,0811 до 0,0838 (табл. 1). Локализация возбуждения на β -дикетоне привела к росту G_3 из-за изменений геометрии молекулы и искажений полиэдра. В случае возбуждения основания Льюиса уменьшение G_3 было менее значительным. Более существенный рост G_3 наблюдался для комплексов с Phen.

Комплексы с локализацией возбуждений на CPDK_{5-Th} и DK₁₂₋₁₄ имели самые высокие G_3 (0,0833 и 0,0838), а самые низкие G_3 (0,0811) соответствовали Eu(CPDK₃₋₅)₃Phen и Eu(DK₁₂₋₁₄)₃Vru₁₇₋₁₇ при возбуждении оснований Льюиса. При фотовозбуждении наблюдалось увеличение $V_{ПВД}$ на 4% при локализации возбуждения на основаниях Льюиса и на 4–7% в случае β -дикетонов. $R_{сд}$ также незначительно возрастал (табл. 1). Одни из самых высоких $R_{сд}$ были отмечены для триплетных возбуждений CPDK₃₋₅ и CPDK_{5-Th} в комплексах с Phen без ЖК свойств. Таким образом, фотовозбуждение β -дикетонов приводит к большему изменению полиэдров Ln(III). Природа основания Льюиса регулирует ЖК свойства мезогенных комплексов Ln(III), а выбор β -дикетонов оказывает влияние на их поглощательные свойства и эффективность люминесценции. Хотя насыщенные заместители в лигандах не влияют на их поглощательную способность, их присутствие в комплексах приводит к изменениям полиэдра, что может влиять на люминесценцию Ln(III).

Расчеты фотофизических параметров мезогенных моноядерных комплексов Ln(III), скоростей прямого (W_{ET}) и обратного (W_{BT}) внутримолекулярного переноса энергии возбуждения, квантового выхода люминесценции (Q) на основе вычисленных возбужденных состояний в оптимизированных геометриях основного состояния (S_0) и триплетных возбужденных состояний (T_1) при локализации возбуждений на отдельных лигандах (табл. 1) позволили установить основные каналы переноса энергии и проанализировать эффективность процессов. Комплексы с Vru₁₇₋₁₇ отличала меньшая разница между S_1 и T_1 , что может привести к большему вкладу обратного переноса, поэтому Eu(CPDK₃₋₅)₃Vru₁₇₋₁₇ (табл. 1) характеризуется одной из самых высоких W_{BT} ($3,47 \cdot 10^8$ с⁻¹). Энергия T_1 Vru₁₇₋₁₇ (2,790 эВ у Eu(CPDK₃₋₅)₃Vru₁₇₋₁₇) соответствует переносу энергии на 5D_2 (2,667 эВ) уровень Eu(III), что может приводить к потерям энергии из-за дополнительных стадий межлигандного или безызлучательного переноса между 5D_J уровнями Eu(III). Это объясняет наименьшее Q (8,7 %) у Eu(CPDK₃₋₅)₃Vru₁₇₋₁₇. T_1 CPDK_{5-Th} (2,207 эВ) и DK₁₂₋₁₄ (2,294 эВ) близки по энергии к 5D_1 (2,359 эВ) Eu(III) и могут частично передавать энергию на 5D_0 (2,141 эВ). Наличие дополнительного канала переноса энергии и большая разница между T_1 и 5D_0 увеличивают вероятность потерь энергии из-за обратного процесса, дезактивации за счет фосфоресценции

лигандов, безызлучательного рассеивания энергии и меньшей эффективности люминесценции Eu(III). Поэтому Eu(DK₁₂₋₁₄)₃Bpy₁₇₋₁₇ характеризуется меньшим Q (10,8 %). Противоположная картина наблюдается в случае T₁ CPDK₃₋₅ (2,362 эВ), CPDK_{3-Ph} (2,311 эВ) и Phen (2,606 эВ), находящихся в резонансе с ⁵D₁ уровнем Eu(III), что отвечает условиям эффективного переноса энергии, меньшего вклада обратного процесса и безызлучательной релаксации. Этим требованиям соответствуют Eu(CPDK₃₋₅)₃Phen и Eu(CPDK_{3-Ph})₃Phen с самыми высокими Q (26,4 и 22,4 %).

Таблица 1

Энергии триплетных возбуждённых состояний (ΔE) в комплексах Eu(III),
характеристики ПВД и фотофизические характеристики

Комплекс		ΔE, эВ		W _{ET} , c ⁻¹	Q, %		V _{ПВД} , Å ³	R _{сд} , Å	G ₃
		Расч.	Эксп.		Теор.	Эксп.			
S ₀	Eu(CPDK ₃₋₅) ₃ Bpy ₁₇₋₁₇	-	-	-	-	-	12,41	1,436	0,0817
T ₁	CPDK ₃₋₅	2,362	2,440	3,19·10 ⁹	8,7	11,0	13,25	1,468	0,0823
	Bpy ₁₇₋₁₇	2,790	2,870				12,88	1,454	0,0813
S ₀	Eu(CPDK ₃₋₅) ₃ Phen	-	-	-	-	-	12,44	1,437	0,0813
T ₁	CPDK ₃₋₅	2,385	2,440	3,10·10 ⁹	26,4	30÷32	13,33	1,471	0,0822
	Phen	2,606	2,684				12,92	1,455	0,0811
S ₀	Eu(CPDK _{5-Th}) ₃ Bpy ₁₇₋₁₇	-	-	-	-	-	12,37	1,435	0,0828
T ₁	CPDK _{5-Th}	2,192	2,260	3,83·10 ⁸	13,6	-	13,24	1,465	0,0833
	Bpy ₁₇₋₁₇	2,803	2,870				12,92	1,455	0,0824
S ₀	Eu(CPDK _{5-Th}) ₃ Phen	-	-	-	-	-	12,39	1,435	0,0820
T ₁	CPDK _{5-Th}	2,207	2,260	3,75·10 ⁸	15,4	20÷21	13,27	1,469	0,0828
	Phen	2,617	2,684				12,90	1,455	0,0817
S ₀	Eu(CPDK _{3-Ph}) ₃ Phen	-	-	-	-	-	12,40	1,436	0,0821
T ₁	CPDK _{3-Ph}	2,311	2,380	2,08·10 ⁸	22,4	25÷27	12,93	1,456	0,0819
	Phen	2,605	2,684				12,89	1,455	0,0814
S ₀	Eu(DK ₁₂₋₁₄) ₃ Bpy ₁₇₋₁₇	-	-	-	-	-	14,18	1,502	0,0812
T ₁	DK ₁₂₋₁₄	2,294	2,375	2,33·10 ⁸	10,8	20÷23	14,93	1,896	0,0838
	Bpy ₁₇₋₁₇	2,784	2,870				14,56	1,701	0,0811

Оценка эффективности люминесценции биядерных мезогенных комплексов

Ln(III). Биядерным мезогенным комплексам Eu(III) с мостиковыми лигандами Prpz и Vpp соответствовали малые Q (9%) вследствие положения T₁ Prpz и Vpp между уровнями ⁵D₂ и ⁵D₃ Eu(III). T₁ уровень Trpp расположен слишком близко по энергии к ⁵D₁ Eu(III), что может привести к частичному переносу энергии на ⁵D₀. В случае комплексов с Bptz и Dppr более вероятным также является перенос энергии T₁ → ⁵D₀ с существенным энергетическим зазором между уровнями и потерями энергии из-за обратного переноса, рассеивания или дезактивации молекулы путем фосфоресценции лигандов, что уменьшает эффективность люминесценции. Поэтому [Eu(CPDK₅₋₁)₃]₂Bptz и [Eu(CPDK₅₋₁)₃]₂Dppr соответствовали меньшие рассчитанные Q (5,13 и 4,98 %). Trpphz и Bptz лучше подходят для сенсibilизации Nd(III). [Eu(DK₁₂₋₁₆)₃]₂Vpp и [Eu(CPDK₅₋₁)₃]₂Trpphz соответствовали более высокие Q (10,7 и 9,0 %), т. к. T₁ лигандов расположены между ⁵D₁ и ⁵D₂ уровнями Eu(III), что приводит к меньшим потерям энергии. Наибольшие значения параметров интенсивности в рамках теории Джадда-Офельта были также отмечены у [Eu(DK₁₂₋₁₆)₃]₂Vpp.

Для биядерных комплексов Ln(III) был изучен межионный перенос энергии, приводящий к усилению люминесценции одного из ионов. В случае биядерного комплекса с ионами Eu(III) и Tb(III) можно предположить дополнительный эффект фотовозбуждения ⁵D₁ акцепторного уровня Eu(III) путем переноса энергии с резонансного донорного ⁵D₄ уровня Tb(III). Расстояние между ионами в комплексах способствует этому процессу и составляет для комплексов с Vpp – 6,83 Å, в случае комплексов с Bibzim – наименьшее значение 6,74 Å. Но поскольку Bibzim является самым коротким мостиковым лигандом, он способствует более быстрой передаче энергии между Ln(III). Таким образом, ЖК свойства с большей вероятностью следует экспериментально ожидать в соединениях с мостиковыми лигандами Vpp, Bibzim и Bptz, эффективную интеркомбинационную конверсию – с Dppr и Trpphz, а интенсивную люминесценцию – в комплексах Eu(III) и Tb(III) с Vpp и Vpp.

Влияние лигандного окружения и природы ионов Ln(III) мезогенных комплексов Ln(III) на эффективность их люминесценции. Варьирование заместителей позволяет подобрать лиганды с энергетически выгодными положениями T₁ относительно состояний Ln(III). При введении непредельных и

гетероциклических заместителей в β -дикетоны происходит понижение энергии T_1 . Введение ароматических заместителей усиливает поглощательную способность лигандов и должно улучшать люминесцентные характеристики комплексов, однако может приводить к сильному уменьшению T_1 и меньшему Q , как в случае комплексов Eu(III) с DK_{12-14} и $\text{CPDK}_{5-\text{Th}}$. В наиболее выгодном положении относительно 5D_1 уровней Eu(III) находится T_1 CPDK_{n-m} из-за резонанса с 5D_1 уровнем Eu(III) .

По результатам моделирования, наилучшими излучательными характеристиками обладают комплексы с более жесткой геометрией лигандов, как в случае Phen , что способствует снижению вклада безызлучательной дезактивации по сравнению с комплексами с Вру и Вру_{n-m} . Фторирование алкильных заместителей в β -дикетонах и Вру_{n-m} влияло на повышение эффективности излучения комплексов, снижая тушение люминесценции. Наибольшие 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. Для $\text{Eu(TTA)}_3\text{Phen}$ и $\text{Eu(TTA)}_3\text{PIR}$ были отмечены более значительные Q (42,3 и 40,7%) среди соединений с другими замещенными Phen (IP , PI , DPIR). Комплекс Eu(III) с Phen также отличался большей W_{ET} по направлению $T_1 \rightarrow ^5D_1$.

Результаты MD моделирования надмолекулярной организации мезогенных комплексов Ln(III) продемонстрировали, что эффект π - π взаимодействий между заместителями (например, в CPDK_{n-m} и PPDK_{n-m}) регулирует энергию T_1 , что приводит к повышению W_{ET} при меньшей W_{BT} и росту Q на ~5,5% по сравнению с соединениями с лигандами, не способными к таким взаимодействиям (CCDK_{n-m}). Реализация π - π взаимодействий между заместителями лигандов ограничивает внутримолекулярные вращения, снижает вклад потерь энергии на рассеивание и безызлучательную релаксацию. Результаты MD моделирования и сравнения с данными PCA для $\text{Ln(CPDK}_{3-5})_3\text{Phen}$ подтвердили практически параллельное расположение фенильных заместителей в β -дикетонах соседних молекул на расстоянии ~3,90–4,20 Å для реализации π - π взаимодействий между ними (рис. 4).

Для спрогнозированных новых мезогенных комплексов $\text{Ln(CCDK}_{n-m})_3\text{Вру}_{17-17}$, $\text{Ln(CCDK}_{n-m})_3\text{Phen}$, $\text{Ln(PPDK}_{n-m})_3\text{Вру}_{17-17}$ и $\text{Ln(PPDK}_{n-m})_3\text{Phen}$ были рассчитаны

фотофизические параметры. Для CCDK_{n-m} может реализовываться перенос энергии T_1 (2,850 эВ) $\rightarrow {}^5D_2$ (Eu(III)), как и в случае Вру_{n-m} , что повышает риск потерь энергии и снижает эффективность излучения. Теоретические Q для $\text{Eu}(\text{CCDK}_{5-2})_3\text{Phen}$ и $\text{Eu}(\text{CCDK}_{5-2})_3\text{Вру}_{17-17}$ составили 15,55 % и 11,68 %, соответственно. Для $\text{Eu}(\text{CCDK}_{5-2})_3\text{Phen}$ была отмечена меньшая $W_{\text{ВТ}}$ при большей $W_{\text{ЕТ}}$. Наиболее предпочтительны для комплексов Tb(III) лиганды CCDK_{5-2} и Вру_{17-17} , уровни T_1 которых на 0,250–0,396 эВ превышают по энергии 5D_4 (2,550 эВ) Tb(III). В комплексе Tb(III) с Phen близкое расположение T_1 к 5D_4 может увеличить вклад обратного переноса энергии, поэтому рассчитанные Q для $\text{Tb}(\text{CCDK}_{5-2})_3\text{Phen}$ и $\text{Tb}(\text{CCDK}_{5-2})_3\text{Вру}_{17-17}$ составили 7,26 и 5,24 %, соответственно. Важную роль во внутримолекулярном переносе энергии в комплексах Tb(III) играет возбужденное S_1 состояние CCDK_{5-2} , которое может участвовать в переносе энергии на 5D_1 уровень Tb(III). Для Sm(III) CCDK_{n-m} и Вру_{17-17} отличают слишком высокое положение T_1 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 T_1 (PPDK_{n-m} с $T_1 = 2,795$ эВ). В резонанс с низшими уровнями Dy(III) (2,611 эВ) и Er(III) (2,529 эВ) способны вступить Phen и PPDK_{n-m} .

Следовательно, природа Ln(III), лигандов и их заместителей, взаимодействия между ними, особенности межмолекулярных взаимодействий, надмолекулярной организации и строения координационных полиэдров оказывают влияние на строение, ЖК и люминесцентные свойства мезогенных комплексов Ln(III).

Пятая глава посвящена изучению композиционных материалов на основе мезогенных комплексов Ln(III). С целью рационального подбора компонентов материалов были проведены расчеты молекулярного строения и отдельных свойств компонентов материалов, моделирование взаимодействий между ними.

Моделирование строения и оптических свойств ряда полимеров. Для моделирования были подобраны сопряженные полимеры, используемые в устройствах оптоэлектроники, в том числе ЖК полимеры и сополимеры на рис. 1, содержащие различные функциональные группы, (поли(9-винилкарбазол) (PVK), полифлюорен (PFO), поли(п-фенилен-винилен) (PPV), политиофен (PT), поли [2-метокси-5-(2-этилгексилокси)-1,4-фениленвинилен] (МЕН-PPV), поли [2-(6-циано-6-

метил-гептилокси)-1,4-фенилен] (CN-PPP) и др. Для верификации результатов геометрической оптимизации полимерных цепочек было выполнено моделирование их ИК-спектров, разницы между энергиями высшей занятой (ВЗМО) и низшей вакантной (НВМО) молекулярных орбиталей, спектров поглощения с последующим сопоставлением с экспериментальными. Расчеты проводились с базисными наборами 6-31G(d,p) и 3-21G с использованием методов HF, MP2 и MP4, DFT с функционалами PBE, PBE1PBE, B3LYP, DSD-PBEP86(fc)-D2 и HSEH1PBE. Наилучшее совпадение с экспериментом показал подход HSEH1PBE/6-31G(d,p), с помощью которого отклонение (ВЗМО–НВМО) от эксперимента составило не более 0,1 эВ. Оптимизация геометрий возбужденных состояний вначале проводилась методом CIS, далее сводилась к локализации возбуждения методом SS-CASSCF, что приводило к изменениям геометрии молекулы. Затем был использован метод TDDFT, который показал чуть более высокую сходимость с экспериментальными значениями. При расчете полимерных цепочек с различным числом мономерных звеньев (1, 3, 5, 8) наилучшее соотношение точности результатов и вычислительных затрат было достигнуто в случае объектов с тремя звеньями. При увеличении числа звеньев были получены схожие значения энергий возбужденных состояний, отличающиеся на 0,10–0,15 эВ, при значительно возрастающих вычислительных затратах.

Моделирование строения и оптических свойств ряда полупроводниковых квантовых точек. При моделировании полупроводниковых КТ с d-элементами, в том числе типа «ядро/оболочка» и «ядро/оболочка/оболочка» (CdS, CdSe, CdSe/ZnS, CdSe/CdS, CdTe/CdSe, CdSe/ZnSe/ZnS и др.), был проведен сравнительный анализ рассчитанных и экспериментальных геометрических параметров элементарных ячеек объемных материалов, поверхностных и внутренних слоев КТ, электронных и оптических свойств. На начальном этапе расчетов методом PBE+D3/PAW было выявлено, что невозможно подобрать единое значение поправки Хаббарда к энергии, которое воспроизводило бы с одинаковой точностью все свойства вещества. Поэтому отдельные параметры были подобраны либо для воспроизведения строения, электронных свойств и ширины запрещенной зоны, либо из условия минимизации общей ошибки при расчете нескольких свойств. После релаксации элементарных ячеек значительных изменений их параметров относительно экспериментальных не

наблюдалось. На основе оптимизированных ячеек были построены модели поверхностей КТ с кристаллографической плоскостью (001), каждая из которых включала минимум 3 монослоя, нижний из которых был зафиксирован для имитации ядра КТ. При моделировании КТ «ядро/оболочка» и «ядро/оболочка/оболочка» оболочка состояла из 2-5 монослоев, ядро – из 4. В результате был выявлен рост ширины запрещенной зоны КТ относительно объемных материалов, наиболее выраженный при уменьшении размера частиц. Оптимизация (001) геометрии поверхности КТ показала, что КТ сохраняют исходную структуру кристаллической решетки в ядре и оболочке. Атомы металла в поверхностном слое оболочки образуют связи с тремя соседними атомами и имеют возможность для координации одной молекулы поверхностного агента (ПА). Геометрические параметры в ядре и на поверхности отличались от исходной геометрии элементарной ячейки. Процесс оптимизации приводил к незначительному увеличению длин связей в объеме и к их сокращению на поверхности КТ (на 3-5%), что указывает на отклонение геометрии поверхности от ядра. На основе рассчитанных энергий донорно-акцепторных связей, образующихся между молекулами ПА (триоктилфосфиноксид, гексадециламин, 1-октантиол и др.) и поверхностными атомами КТ, было установлено, что заключение КТ в оболочку из гексадециламина позволит добиться большей стабилизации формы, размера и свойств КТ, предотвратить их агломерацию в ходе синтеза.

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

На основе моделирования взаимодействий между поверхностными атомами металлов КТ и функциональными группами полимеров и расчетов энергий образуемых при этом донорно-акцепторных связей было изучено влияние природы полимеров на свойства КТ. Было продемонстрировано, что полимеры могут выступать в роли ПА для наночастиц, в результате при их координации на поверхности КТ наблюдалось уменьшение длин связей в поверхностных слоях более чем на 3% по сравнению с геометрическими параметрами в объеме КТ. Было выявлено, что наибольшей прочностью донорно-акцепторной связи с поверхностью КТ обладает ЖК полимер ВА-6РА с аминогруппами (рис. 6). Схожие показатели с разницей $\sim 0,2$ эВ были отмечены для полимеров с нитрильными группами. Меньшие энергии были выявлены

у полимеров с тиольной, метоксильной и карбоксильной (в расчете на один атом кислорода) группами. Однако координация молекул полимера с карбоксильной

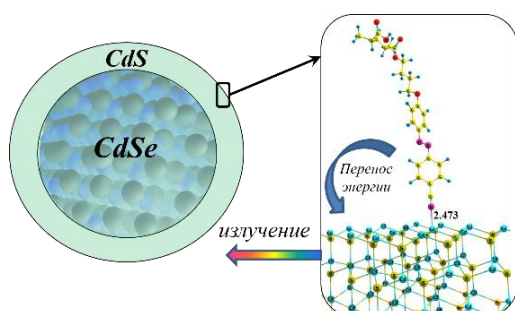


Рис. 6. Координация мономерного звена ЖК полимера на поверхности КТ

рассчитанным энергиям T_1 и S_1 , ЖК полимеры могли бы участвовать в межмолекулярном переносе энергии возбуждения на КТ, что способствовало бы усилению их излучения. По результатам оптимизации геометрий возбужденных состояний молекул полимеров на поверхности КТ, расстояния между поверхностью КТ и центрами поглощения на полимерах составляют более 15 Å, что, с учетом используемых при синтезе ПА и неоднородностей поверхности, является достаточным расстоянием для переноса энергии.

Сравнение эффективности люминесценции мезогенных комплексов $Ln(III)$ в материалах и растворах. Для изучения влияния природы полимерной матрицы на эффективность люминесценции мезогенных комплексов $Ln(III)$ были выбраны PVK и полиметилметакрилат, часто используемые при экспериментальном получении материалов на основе мезогенных комплексов $Ln(III)$ ввиду их инертности, прочности, химической устойчивости и удобства применения. В случае PVK по сравнению с полиметилметакрилатом наблюдались более существенные искажения длин связей $Ln-O$ в молекулах комплексов, а также угловые и линейные деформации координационных полиэдров. Отмеченный рост параметров интенсивности в рамках теории Джадда-Офелта также может быть объяснен угловыми деформациями полиэдров, которые могут ослаблять ограничения, накладываемые правилами отбора для излучательных переходов $Ln(III)$. Структурные искажения, обусловленные плотной упаковкой полимерных цепей вокруг молекул комплексов, приводят к снижению локальной симметрии ионов $Ln(III)$, к изменению энергий T_1 лигандов, что

группой происходит с помощью двух атомов кислорода, следовательно, применение такого полимера также может способствовать сохранению наночастицам формы и размера, обеспечить организацию наночастиц в объеме полимера, предотвратить агломерацию и стабилизировать их свойства. Согласно

влияет на скорости межмолекулярного переноса энергии возбуждения и на рост Q (на несколько процентов). Полимер играет «защитную» роль, предотвращая снижение скорости излучательного затухания и тем самым повышая Q за счет более высоких значений A_{rad} . Большая скорость W_{ET} также обусловлена уменьшением длин связей $\text{Ln}-\text{O}$ при распределении комплекса в полимерной матрице по сравнению с отдельной молекулой. Полученные результаты показывают, что более высокие Q достигаются не только за счет оптимизации внутримолекулярного переноса энергии, но и за счет увеличения заселенности и излучательного затухания мультиплетов $\text{Ln}(\text{III})$. Следовательно, для разработки эффективных оптических материалов на основе комплексов $\text{Ln}(\text{III})$ следует выходить за рамки обсуждения лишь эффективности внутримолекулярного переноса энергии и учитывать структурные свойства комплекса, внедренного в полимер, и природу функциональных групп в полимере, что может влиять на динамику распределения энергетических состояний.

Особенности процессов переноса энергии в материалах на основе мезогенных комплексов $\text{Ln}(\text{III})$. Разработка оптических материалов на основе комплексов $\text{Ln}(\text{III})$ осложняется агрегацией молекул, вызывающей тушение люминесценции, и низкой эффективностью межмолекулярного переноса энергии. Образование донорно-акцепторных и ковалентных связей между лигандами комплексов и полимерными матрицами представляет собой перспективный вариант создания стабильных и однородных систем. В работе квантово-химическое моделирование позволило подобрать оптимальные пары «лиганд – матрица» и провести анализ взаимодействий между ними. При сравнении результатов расчетов комплексов $\text{Ln}(\text{III})$ с модифицированными основаниями Льюиса, включающими различные функциональные группы для взаимодействия с группами матриц, большая величина скорости прямого переноса энергии на $\text{Ln}(\text{III})$ была отмечена у комплекса $\text{Eu}(\text{III})$ с Phen, содержащим аминогруппу, при меньшем вкладе обратного переноса и большем значении квантового выхода. Силы взаимодействий и стабильность материалов зависят от природы и стерических факторов фрагментов матриц. Согласно вычисленным энергиям образования связей между комплексами $\text{Ln}(\text{III})$ с Phen, включающим различные азотсодержащие группы для образования ковалентных связей с модельными фрагментами полимерных матриц на основе

хлорметилированного полистирола и неорганической силикатной матрицы, наиболее перспективным вариантом оказалась полимерная матрица.

При теоретическом анализе эффективности межмолекулярного переноса энергии в системах мезогенных комплексов Ln(III) с сопряженными полимерами учитывалось наибольшее перекрытие спектров излучения полимеров и спектров поглощения комплексов, а также соотношение между возбужденными уровнями полимеров и лигандов в комплексах. Уровни T_1 полимеров PPV, PVK, PFO, МЕН-PPV, РТ и CN-PPP по энергии расположены выше, чем у лигандного окружения мезогенных комплексов Ln(III), следовательно, они могут эффективно участвовать в межмолекулярном переносе энергии. При сопоставлении рассчитанных спектров поглощения комплексов и спектров излучения полимеров наибольшее перекрытие спектров было выявлено у $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Phen}$ и полимера PVK, при этом разница в энергиях донорного и акцепторного состояний составляет 0,478 эВ, что входит в диапазон 0,4–0,5 эВ, соответствующий условиям наиболее эффективного переноса энергии. Кроме того, данный комплекс Eu(III) обладает наибольшим квантовым выходом из всех исследованных мезогенных комплексов. В случае других комплексов наиболее эффективного межмолекулярного переноса энергии между возбужденными уровнями полимерной матрицы и лигандного окружения комплексов следует ожидать в системах « $\text{Eu}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Bpy}_{17-17} - \text{A4CB-MA}$ », « $\text{Eu}(\text{CPDK}_{5-\text{Th}})_3\text{Phen} - \text{DH-CNPPV}$ », « $\text{Eu}(\text{DK}_{12-16})_3\text{Phen} - \text{DH-CNPPV}$ ». Положения T_1 полимеров в системах способствуют меньшему вкладу обратного переноса энергии и приводят к более высокой эффективности излучения Eu(III). В случае CB-4AA возможен преимущественно межмолекулярный перенос энергии на возбужденные уровни β -дикетонных вследствие низкого положения T_1 уровня полимера (2,430 эВ).

Таким образом, на основе результатов моделирования были подобраны компоненты, 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 или 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 – $\text{Eu}(\text{CPDK}_{5-7})_3\text{Phen}$ или $\text{Eu}(\text{DK}_{12-16})_3\text{Phen}$;
- КТ CdSe/CdS – полимер PVK или PFO – $[(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Eu}(\text{L})\text{Tb}(\text{CCDK}_{5-2})_3]$, где L = Bpm, Bibzim, Bptz и др.

При комбинировании данных веществ возможно создание новых композиционных материалов. К примеру, формирование «белого» излучения в оптических материалах требует баланса компонентов с излучением в «красном» (620 нм), «зелёном» (530 нм) и «синем» (450 нм) диапазонах. «Красное» излучение Eu(III) в комплексах с наибольшими Q обеспечивается переносом энергии с CPDK_{3-5} , Phen и Vpy_{17-17} на Eu(III) (рис. 7). Фотовозбуждение лигандов посредством многоканального переноса энергии может приводить к «зеленому» излучению КТ (например, CdSe/CdS). Возбуждение КТ может вызывать люминесценцию Eu(III) с участием лигандов. Возможна передача энергии на КТ от полимера PFO с «синим» излучением, поглощающего свет в одной области с комплексами Eu(III) и КТ. PFO способен к межмолекулярному переносу энергии возбуждения на уровни лигандов.

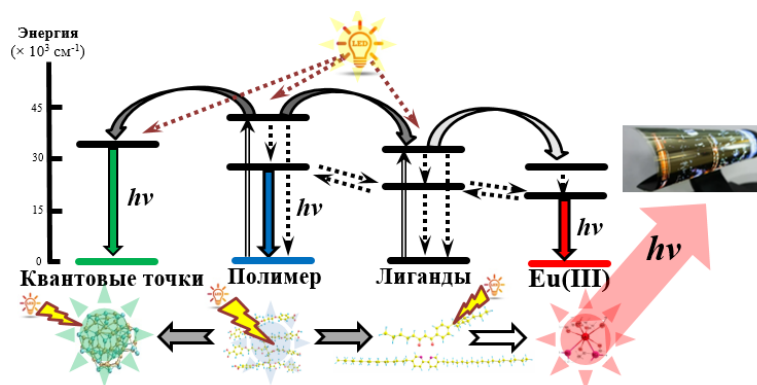


Рис. 7. Процессы фотовозбуждения и переноса энергии в композиционных материалах на основе мезогенных комплексов Eu(III) , КТ и полимеров

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

изложено в следующих работах

1. **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.
2. **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.
3. **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.
4. **Romanova, K.A.** Quantum-chemical study of interactions in polymer

composites with zinc sulfide quantum dots / **К.А. Романова**, Yu.G. Galyametdinov // Doklady Chemistry. – 2026. – Vol. 521. – № 1. – P. 26-32.

5. **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.

6. **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.

7. **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.

8. **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.

9. **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.

10. **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.

11. **Romanova, K.A.** Quantum-chemical study of the photophysical behavior of mesogenic europium(III) complexes with β -diketones and Lewis bases / **К.А. Романова**, Yu.G. Galyametdinov // ChemistrySelect. – 2024. – Vol. 9. – No. 41. – Art. Num. e202402004.

12. **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.

13. **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.

14. **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.

15. **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.

16. **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.

17. **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.

18. **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.

19. **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.

20. **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. – Art. Num. 022040.

21. **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.

22. **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.

23. **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.

24. **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.

25. **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.

26. **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.

27. 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.

28. Knyazev, A.A. Influence of Lewis bases on the mesogenic and luminescent properties of homogeneous films of europium(III) tris(β -diketonate) adducts / A.A. Knyazev, M.E. Karyakin, **K.A. Romanova**, B. Heinrich, B. Donnio, Yu.G. Galyametdinov // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2017. – Vol. 2017. – No. 3. – P. 639-645.

29. 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**, Yu.G. Galyametdinov // Inorganic Chemistry. – 2017. – Vol. 56. – No. 11. – P. 6067-6075.

30. **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.

31. **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.

32. 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.

33. 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.

34. **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.

35. **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.

36. **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.

37. **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.

38. 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.

Монографии:

39. **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.

40. **Romanova, K.A.** Computer simulation of functional materials based on lanthanides / **K.A. Romanova**, Yu.G. Galyametdinov // Kazan: ООО ПК «Astor i YA». – 2023. – 100 p. – ISBN 978-5-6050957-4-3.