

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕЗОГЕННЫХ КОМПЛЕКСОВ ЕВРОПИЯ(III) И ИХ КОМПОЗИТОВ С ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ ПОЛИМЕРАМИ

Композиционные материалы на основе комплексов лантаноидов(III) (Ln(III)) и жидкокристаллических (ЖК) полимеров сочетают повышенную эффективность излучения и узкие полосы люминесценции ионов Ln(III) с анизотропией свойств, легкостью обработки, прочностью и эластичностью полимеров [1, 2]. Внедрение в данные материалы термостабильных мезогенных комплексов Ln(III) позволяет настраивать их люминесценцию и поляризацию за счет упорядоченного расположения молекул, что существенно повышает эффективность оптоэлектронных устройств на их основе. Существенную роль при этом играет возможность легкой ориентации лантанидомезогенов под действием слабых внешних электрических и магнитных полей вследствие их повышенной анизотропии магнитной восприимчивости [3]. Применение ЖК полимеров позволяет увеличить концентрацию излучающих ионов Ln(III) и уменьшить вклад их концентрационного тушения за счет локализации и организации молекул. В данной работе квантово-химические расчеты позволили подобрать системы из мезогенных комплексов Eu(III) и ЖК полимеров для их совместного применения при создании композитов для оптоэлектроники.

Оптимизация геометрии комплексов Eu(III) и мономерных звеньев полимеров проводилась методом DFT с использованием обменно-корреляционного функционала PBE в газовой фазе без учета симметрии. Моделирование положения низших возбужденных состояний было выполнено методом TDDFT. Для иона Eu(III) был применен скалярный квазирелятивистский *4f-in-core* псевдопотенциал ECP52MWB с соответствующим базисным набором, для остальных атомов – 6-31G (d,p). Экспериментальные значения триплетных возбужденных уровней для соединений Eu(III) были определены по спектрам фосфоресценции комплексов гадолиния(III) с соответствующими лигандами.

Координационные полиэдры изученных комплексов Eu(III) (рис. 1) представляют собой додекаэдр и искаженную квадратную антипризму. Геометрия полиэдров для запуска расчетов была заимствована

из Кембриджской базы структурных данных для аналогичных комплексов. Геометрические параметры полученных оптимизированных структур мезогенных комплексов Eu(III) схожи с данными для ранее изученных мезогенных комплексов Eu(III) [1–3] и близки к величинам для модельных соединений. Средняя длина связи Eu–N составила 2,63 Å (у модельных комплексов 2,60 Å). Длина связи Eu–O в среднем оказалась равна 2,48 Å в сравнении с 2,36 Å для модельных. Средние рассчитанные величины углов совпадают с экспериментальными в пределах 5 градусов.

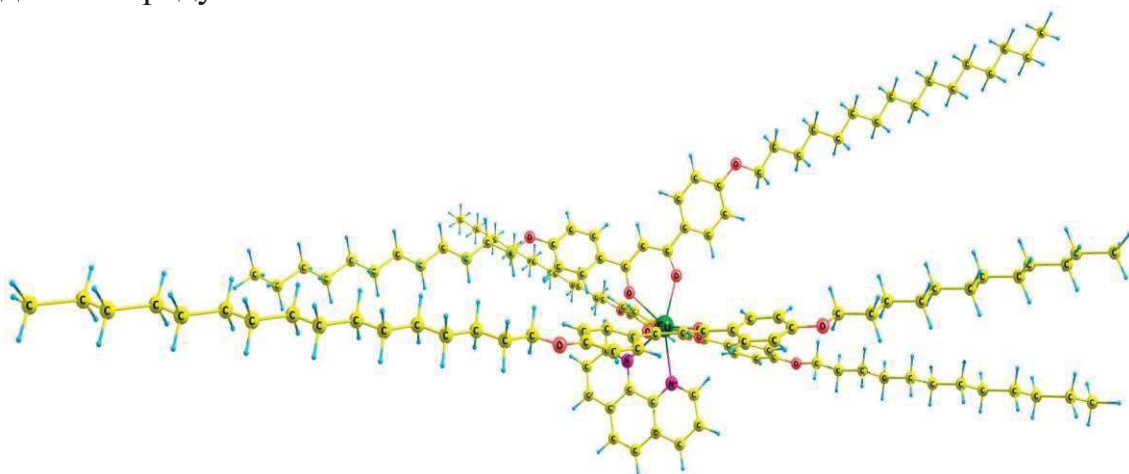


Рисунок 1 – Пример оптимизированной геометрии ЖК комплекса Eu(III)

Подбор компонентов для композитных материалов определяется эффективностью внутри- и межмолекулярного переноса энергии и взаимным расположением возбужденных уровней лигандного окружения комплексов Ln(III), иона Ln(III) и полимеров [1, 2]. Полимеры могут усиливать возбуждение лигандов за счет межмолекулярного переноса энергии. Рассчитанные значения низших триплетных возбужденных состояний в комплексах Eu(III) хорошо согласуются с экспериментальными данными и отличаются локализацией возбуждения на отдельных лигандах. С триплетных состояний, локализованных на основании Льюиса 1,10-фенантролине (2,61 эВ), энергия возбуждения передается на подуровень мультиплета 5D_1 (2,36 эВ) иона Eu(III) (рис. 1). Экспериментальные и теоретические исследования показали [1–3], что наибольшую эффективность люминесценции стоит ожидать от комплексов Eu(III), у которых в внутримолекулярном переносе энергии участвует подуровень 5D_1 , расположенный выше излучающего 5D_0 (2,14 эВ). Таким образом, комплексы с 1,10-фенантролином соответствуют экспериментальному правилу.

В случае комплексов с производными 2,2'-бипиридина внутримолекулярный перенос энергии стоит ожидать с триплетного уровня лиганда (2,80 эВ) на подуровень 5D_2 (2,67 эВ) мультиплета Eu(III) , что означает дополнительные потери энергии либо на стадиях межлигандного переноса, либо переноса между различными подуровнями мультиплета иона Eu(III) . Триплетный уровень β -дикетона на рис. 1 составил 2,31 эВ и оказался слишком близко расположен к уровню 5D_1 иона Eu(III) и, как следствие, может частично участвовать в обратном переносе, либо переносе энергии на 5D_0 . Наличие данного канала передачи энергии, большая энергетическая щель между уровнем триплета лиганда и 5D_0 , близость 5D_1 может привести к потере энергии за счет обратного переноса, дезактивации молекулы за счет фосфоресценции лигандов и к уменьшению эффективности излучения Eu(III) .

Подобранные в работе полимеры могут повышать эффективность излучения рассмотренных мезогенных комплексов Eu(III) , поскольку их возбужденные состояния расположены по энергии выше уровней лигандов. Например, полимер ДН-СНРРВ (рис. 2) [2], рассчитанное положение триплетного уровня которого составило 2,79 эВ, может участвовать в межмолекулярном переносе энергии на возбужденные уровни 1,10-фенантролина и β -дикетонов.

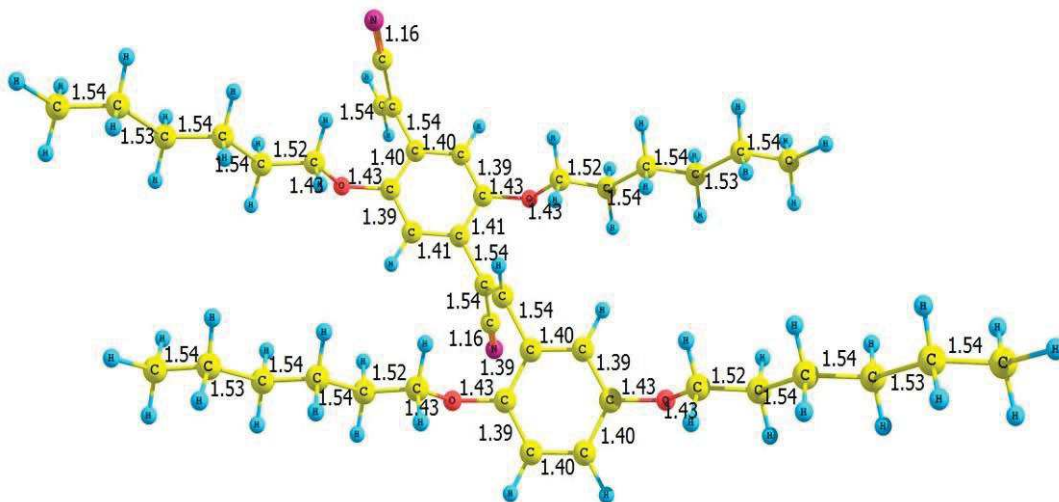


Рисунок 2 – Оптимизированная геометрия цепочки из двух мономерных звеньев ЖК полимера ДН-СНРРВ

Таким образом, в работе была проведена теоретическая оценка эффективности излучения комплексов Eu(III) и их композитов с ЖК полимерами с учетом результатов моделирования положений низших возбужденных состояний и анализа основных каналов внутри- и межмолекулярного переноса энергии. Показано, что рассмотренные ЖК полимеры могут повышать эффективность люминесценции мезогенных комплексов Eu(III) за счет межмолекулярного переноса энергии

возбуждения на уровне лигандов, а также обеспечивать их равномерное распределение в полимерной матрице, предотвращать концентрационное тушение излучения, улучшать механические и оптические свойства композитов на их основе.

Квантово-химические расчеты и исследования были проведены с использованием суперкомпьютеров «Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН».

ЛИТЕРАТУРА

1. Романова К. А., Галяметдинов Ю. Г. Теоретическое моделирование структуры и фотофизических свойств некоторых лантаноид-содержащих металломезогенов // Жидк. крист. и практич. использ. 2016. № 2. С. 80–89.

2. Романова К. А., Галяметдинов Ю. Г. Особенности координационных полиэдров и жидкокристаллических свойств комплексов лантаноидов(III) по данным квантово-химического моделирования // Жидк. крист. и практич. использ. 2022. № 1. С. 16–26.

3. Romanova K. A., Kremleva A. V., Galyametdinov Yu. G. Ab initio molecular dynamics study of the structure and supramolecular organization in mesogenic lanthanum(III) complexes with β -diketones and Lewis bases // International Journal of Quantum Chemistry. 2020. V. 121. № 7. e26569.

УДК 535.35

Д.О. Сагдеев, доц., канд. хим. наук;
А.С. Крупин, доц., канд. хим. наук;
А.А. Князев, проф., д-р хим. наук;
Ю.Г. Галяметдинов, проф., д-р хим. наук
(КНИТУ, г. Казань)

ФЁРСТЕРОВСКИЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ МЕЖДУ ПАРАМАГНИТНЫМИ КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ И МЕЗОГЕННЫМ КОМПЛЕКСОМ ТЕРБИЯ

Сочетание оптических и жидкокристаллических свойств координационных соединений редкоземельных металлов в определённых температурных интервалах делает их уникальными материалами для фотоники и оптоэлектроники. Они находят своё применение в излучающих устройствах, фоторезисторах, люминесцентной термометрии [1]. Однако одной из проблем является низкоинтенсивная люминесценция ряда ионов, таких как тербий и самарий. В связи с высокой стоимостью ионов лантаноидов существует задача повышения эффективности их люминесценции.