

УДК 541.14:535.37:546.64

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ И ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ ХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ИТТРИЯ

<sup>1</sup>Харченко В.И., <sup>2</sup>Алексеико Л.Н., <sup>1</sup>Мирочник А.Г., <sup>1</sup>Жихарева П.А.,  
<sup>1</sup>Чердниченко А.И.

<sup>1</sup>ФГБУН «Институт химии ДВО РАН», Владивосток, e-mail: vikharchenko@ich.dvo.ru;

<sup>2</sup>ФГАОУ ВПО «Дальневосточный федеральный университет»,  
Владивосток, e-mail: alexeiko.ln@mail.ru

С целью изучения особенностей возбужденных синглетных и триплетных электронных состояний и механизма люминесценции хелатных комплексов иттрия  $Y(NO_3)_3(GMFA)_3$  и  $Y(BTFA)_2NO_3(TFFO)_2$  (ГМФА – гексаметилфосфотриамид, БТФА – бензоилтрифторацетонат-анион, ТФФО – трифенилфосфин-оксид) квантово-химическими методами исследованы их электронное строение в основном и возбужденных состояниях. В вакуумном приближении методами функционала плотности DFT и TDDFT с гибридным обменно-корреляционным функционалом PBE0, Штутгартским псевдопотенциалом и базисом ECP-MWB смоделированы структура и спектральные свойства данных комплексов, дана интерпретация особенностей экспериментальных электронных спектров поглощения и люминесценции. Показано, что изученные молекулярные системы являются полярными, их дипольный момент равен 9,6 и 10,5 Д соответственно. По результатам моделирования сделаны выводы о механизме люминесценции, обсуждена возможность управления люминесценцией в наноструктурированных материалах.

**Ключевые слова:** хелаты, иттрий, квантово-химические расчеты, электронный спектр поглощения, люминесценция

## QUANTUM CHEMICAL STUDY OF THE ELECTRONIC STRUCTURE AND EXCITED STATES OF YTTRIUM CHELATE COMPLEXES

<sup>1</sup>Kharchenko V.I., <sup>2</sup>Alexeiko L.N., <sup>1</sup>Mirochnik A.G., <sup>1</sup>Zhikhareva P.A.,  
<sup>1</sup>Cherdnichenko A.I.

<sup>1</sup>Institute of Chemistry, Far-Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok,  
e-mail: vikharchenko@ich.dvo.ru;

<sup>2</sup>Far-Eastern Federal University, Vladivostok, e-mail: alexeiko.ln@mail.ru

In order to research features of the excited singlet and triplet electronic states and the luminescence mechanism of the chelate yttrium complexes  $Y(NO_3)_3(HMPA)_3$  and  $Y(BTFA)_2NO_3(TPPO)_2$  (HMPA – hexamethylphosphotriamide, BTFA – benzoyltrifluoroacetate-anion, TPPO – triphenylphosphine oxide), the electronic structure of the complexes in the ground and excited states was studied by quantum chemical methods. The structure and spectral properties of the complexes were simulated by the density functional methods DFT and TDDFT with the hybrid exchange-correlation functional PBE0, and the Stuttgart pseudopotential and basis ECP-MWB in the vacuum approximation. The explanation was done of features of the experimental electronic absorption and luminescence spectra. The studied molecular systems are shown to be polar, their dipole moment is 9,6 and 5,10 D, respectively. According to the simulations, the conclusions were done on the mechanism of luminescence, possibility of the luminescence control in nanostructured materials was discussed.

**Keywords:** chelates, yttrium, quantum chemical calculations, electronic absorption spectrum, luminescence

Для хелатных комплексов редкоземельных элементов (РЗЭ) характерно наличие интенсивной люминесценции [1, 2]. Исследования явления люминесценции актуальны с фундаментальной (изучение механизма преобразования световой энергии) и с прикладной точек зрения (разработка многофункциональных светотрансформирующих материалов нового поколения). Ранее авторами были проведены экспериментальные исследования электронных переходов и квантово-химическое моделирование электронной структуры, возбужденных состояний и спектров поглощения хелата лантана (III) состава  $La(NO_3)_3(GMFA)_3$  [4, 5] и фосфаалкенов [3, 9, 11], являющихся перспективными лигандами в химии комплексов соединений РЗЭ.

Целью настоящей работы является теоретическое физико-химическое исследование структуры, электронного строения и спектрального поведения хелатов иттрия состава  $Y(NO_3)_3(GMFA)_3$  (I) и  $Y(BTFA)_2NO_3(TFFO)_2$  (II) (БТФА –  $C_6H_5COCHCOF_3$ , бензоилтрифторацетонат-анион, ТФФО –  $OP(C_6H_5)_3$ , трифенилфосфин-оксид).

### Материалы и методы исследования

С помощью программы GAMESS-US [8] методами функционала плотности DFT и TDDFT с гибридным обменно-корреляционным функционалом PBE0 [6], Штутгартским псевдопотенциалом и базисом ECP-MWB [10] в вакуумном приближении выполнены квантово-химические расчеты электронного строения и физико-химических свойств хелатных комплексов I и II в основном и возбужденных состояниях.

### Результаты исследования и их обсуждение

Согласно проведенным расчетам методом DFT, модельная геометрическая структура комплексов I, II согласуется с экспериментальными данными для изоструктурных лантанидных комплексов аналогичного состава [1, 2]. Оценка параметров электронного строения кристаллической фазы проведена на основе квантово-химических расчетов соединений  $Y(NO_3)_3 \cdot 3GMFA_3$  и  $Y(BTFA)_2 \cdot NO_3 \cdot (TFFO)_2$ . Расчетные порядки связей комплекса II при переходе от экспериментальной к оптимальной геометрии изменяются мало, но в комплексе I порядки связей Y-O с нейтральными лигандами GMFA уменьшаются, что подтверждается ростом длин этих связей.

Квантово-химическое моделирование показало, что данные молекулярные системы являются сильно полярными, их дипольный момент равен 9,6 и 10,5 Д соответственно. Установлено, что распределение электронной плотности комплексов I и II при переходе от оптимальной к экспериментальной геометрии изменяется значительно, заряд РЗ атома уменьшается на 0,40e и 0,14e соответственно. При этом изменении геометрии дипольный момент молекул увеличивается на 5,9 и 5,0 Д соответственно, что свидетельствует о существенном росте поляризации молекулы при переходе в кристаллическую фазу.

Состав граничных молекулярных орбиталей (МО) (рис. 1) и энергетические щели между ними позволили определить параметры электронного строения молекулярных систем I, II.

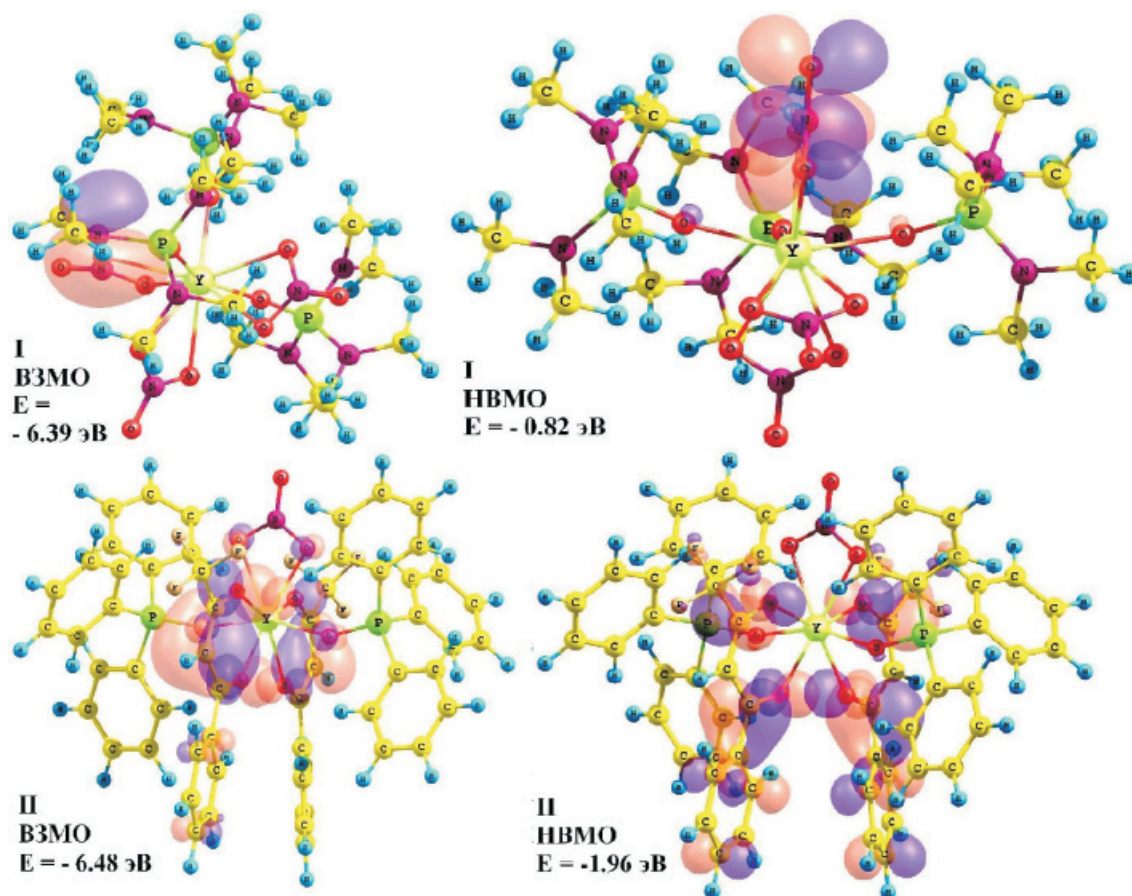


Рис. 1. Энергии и состав граничных МО комплексов I и II

Согласно расчетным данным, верхняя занятая МО (ВЗМО) комплекса I с энергией - 6,39 эВ является  $n_N$ -МО, характеризующей неподеленную электронную пару (НЭП) атома азота лиганда GMFA, а ВЗМО комплекса II с энергией -6,48 эВ является

$\pi$ -МО, характеризующей  $\pi$ -систему  $-C(O)CH_2C(O)-$  хелатного кольца бензоилтрифторацетоната. Нижняя вакантная МО (НВМО) комплекса I с энергией -0,82 эВ является  $\pi^*$ -МО, характеризующей  $\pi$ -систему группы  $NO_3$ , а НВМО комплекса II с энер-

гией  $-1,96$  эВ является  $\pi^*$ -МО, характеризующей  $\pi$ -системы бензоилтрифторацетонатов. Разности энергий ВЗМО и НВМО комплексов I и II составляют  $5,57$  и  $4,52$  эВ соответственно. Из состава граничных МО следует, что электронное возбуждение данных молекулярных систем будет определяться в основном свойствами лигандов, т.е. в электронных спектрах поглощения и люминесценции вероятно появление ин-

тенсивных пиков, обусловленных возбуждением электронов лигандов.

Методом TDDFT/PBE0/ECP-MWB проведен расчет 20 возбужденных синглетных и триплетных состояний хелатных комплексов I и II, смоделированы их УФ-спектры поглощения (рис. 2). Сопоставление результатов расчетов с экспериментальными спектрами поглощения соединений I и II показало следующее.

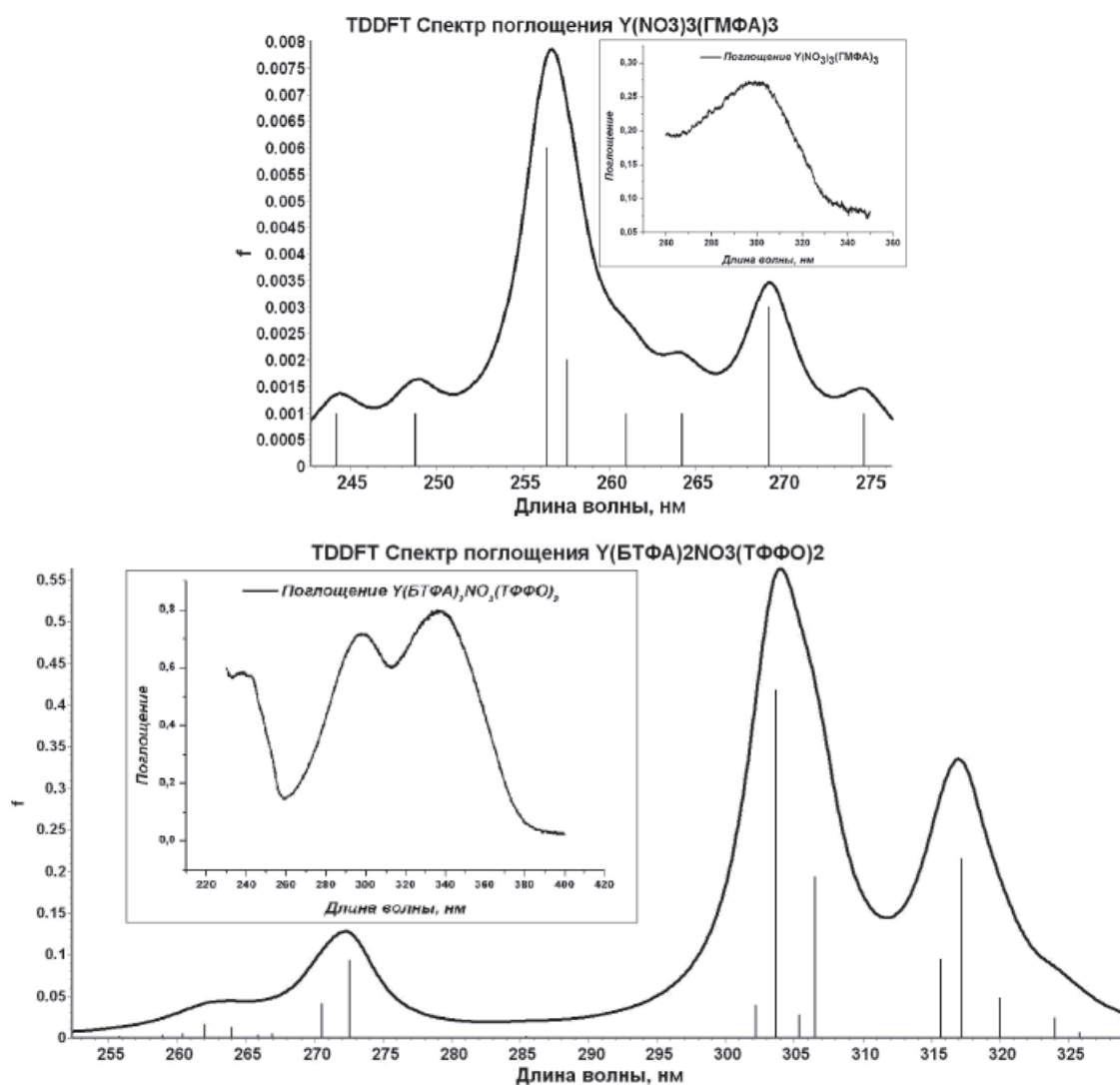


Рис. 2. Модельные спектры поглощения комплексов I и II (На вкладках – экспериментальные спектры поглощения [5])

Согласно квантово-химическим расчетам электронных синглет-синглетных переходов комплекса  $Y(NO_3)_3(GMFA)_3$ , возбуждение молекулы в синглетном состоянии более чем на 80% обусловлено переходами валентных электронов, соответствующих НЭП атомов азота и СН-связям нейтральных лигандов ГМФА, на вакантные молекулярные уровни, соответствующие несвязывающей  $\pi^*$ -МО  $\pi$ -си-

стем групп  $NO_3$ . Таким образом, наиболее вероятные центры электронного возбуждения при переходе комплекса I в возбужденные состояния локализованы на лигандах. На основании этого можно предположить, что широкая полоса с максимальной интенсивностью ( $\lambda_{\text{погл}} = 300$  нм) экспериментального спектра поглощения комплекса I обусловлена электронными переходами в лигандах.

По данным расчетов э соединения  $Y(BTFA)_2NO_3(TFFO)_2$ , возбуждение молекулярной системы в синглетном состоянии более чем на 90% обусловлено переходами валентных электронов, соответствующих  $\pi$ -системам  $C(O)CHC(O)$  хелатного кольца и фенильного кольца бензоилтрифторацетоната, на вакантные молекулярные уровни, соответствующие несвязывающим  $\pi^*$ -МО  $\pi$ -систем этих колец. Очевидно, что наиболее вероятные центры электронного возбуждения при переходе комплекса II в возбужденные синглетное и мультиплетные состояния локализованы именно на лигандах. Можно предположить, что интенсивные полосы ( $\lambda_{\text{полн}} = 317, 307$  и  $273$  нм) экспериментального спектра поглощения данного хелатного комплекса также обусловлены электронными переходами в лигандах.

словлены электронными переходами в лигандах.

Анализ электронных синглет–синглетных переходов изученных молекулярных систем из возбужденного состояния в основное состояние показал, что в соединении I эти процессы в основном обусловлены переходами валентных электронов с вакантных молекулярных уровней, соответствующих несвязывающей  $\pi^*$ -МО  $\pi$ -систем групп  $NO_3$ , на уровни, соответствующие  $n_N$ - и  $\sigma_{CH}$ -МО, отвечающим НЭП атомов азота и СН-связям ГМФА. Полоса флуоресценции с максимальной интенсивностью ( $\lambda_{\text{флуор}} = 430$  нм) экспериментального спектра комплекса I обусловлена этими электронными переходами (рис. 3).

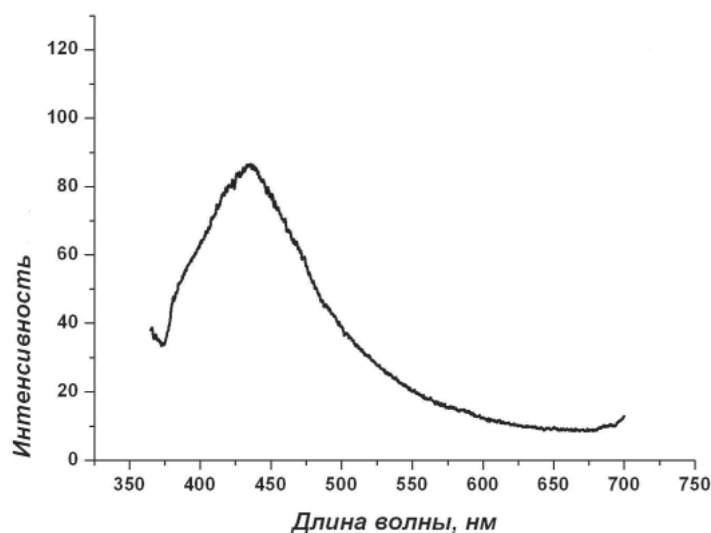


Рис. 3. Спектр люминесценции комплекса I ( $\lambda_{\text{возб}} = 300$  нм) [5]

В соединении II переходы системы из возбужденного в основное состояние связаны с переходами валентных электронов с вакантных молекулярных уровней, соответствующие несвязывающим  $\pi^*$ -МО  $\pi$ -систем  $C(O)CHC(O)$  хелатного кольца и фенильного кольца бензоилтрифторацетоната, на уровни, соответствующие  $\pi$ -МО этих колец. Таким образом, полосы флуоресценции с максимальной интенсивностью экспериментального спектра люминесценции комплекса II также обусловлены электронными переходами в лигандах.

#### Выводы

Методами функционала плотности DFT и TDDFT/PBE0/ESP-MWB в вакуумном приближении смоделированы структура и спектральные свойства хелат-

ных комплексов иттрия  $Y(NO_3)_3(ГМФА)_3$  и  $Y(BTFA)_2NO_3(TFFO)_2$ . Выполнены квантово-химические расчеты геометрического и электронного строения хелатов иттрия в основном и возбужденных состояниях. Показано, что изученные молекулярные системы являются полярными, их дипольный момент равен 9,6 и 10,5 Д соответственно. На основе моделирования дана интерпретация особенностей экспериментальных электронных спектров поглощения и люминесценции, сделаны выводы о механизме люминесценции.

Работа проводилась при частичной финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания Дальневосточного федерального университета № 3.2261.2011.

Список литературы

1. Кристаллическая структура и триболоминесценция комплекса [Тб(БТФА)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)(ТФФО)<sub>2</sub>] / А.Г. Мирочник, Б.В. Буквецкий, П.А. Жихарева, Н.В. Полякова, В.Е. Карасев // Журн. неорг. химии. – 2006. – Т. 51, № 5. – С. 804–809.
2. Кристаллическая структура и триболоминесценция centrosymmetric complex [Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(ГМФА)<sub>3</sub>] / Б.В. Буквецкий, А.Г. Мирочник, П.А. Жихарева, В.Е. Карасев // Журн. структ. химии. – 2010. – Т. 51, № 6. – С. 1200–1205.
3. Пеньковский В.В., Харченко В.И., Алексейко Л.Н. Электронные факторы в реакциях (4 + 2)-циклоприсоединения фосфаалкенов // Теоретическая и экспериментальная химия. – 1991. – Т. 27, № 4. – С. 462–466.
4. Стабилизация комплексов иттрия и лантана: квантово-химическое моделирование и экспериментальное исследование / В.И. Харченко, Л.Н. Алексейко, А.И. Чередниченко, П.А. Жихарева, А.Г. Мирочник, И.А. Курбагов, Н.А. Кравченко // Математическое и компьютерное моделирование в биологии и химии. Перспективы развития: сб. трудов Межд. Интернет-конф. – Казань, 28-30 мая 2012. – С. 176–177.
5. Электронное строение и особенности возбужденных состояний комплекса лантана (III): квантово-химическое моделирование / В.И. Харченко, Л.Н. Алексейко, И.А. Курбагов, А.Г. Мирочник, А.И. Чередниченко, П.А. Жихарева // Совр. пробл. науки и образ. – 2013. – № 2. – URL: www.science-education.ru/108-8680 (дата обращения: 26.03.2013).
6. Adamo C., Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model // J. Chem. Phys. – 1999. – Vol. 110, № 13. – P. 6158–6171.
7. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. – 1993. – Vol. 98, № 7. – P. 5648–5652.
8. General Atomic and Molecular Electronic-Structure System / M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S.J. Su, T.L. Windus, M. Dupius, J.A. Montgomery // J. Comp. Chem. – 1993. – Vol. 14, № 11. – P. 1347–1363.
9. Halogen effects on the electronic characteristics of C = C, N = C, P = C bonds / V.I. Kharchenko, L.N. Alexeiko, V.V. Penkovsky, S.A. Pavlenko, A.V. Kashin // J. Mol. Struct (Theochem). – 1991. – Vol. 233. – P. 35–44.
10. Martin J. M. L., Sundermann A. Correlation consistent valence basis sets for use with the Stuttgart-Dresden-Bonn relativistic effective core potentials: The atoms Ga-Kr and In-Xe // J. Chem. Phys. – 2001. – Vol. 114, № 8. – P. 3408–3420.
11. Penkovsky V., Kharchenko V., Alexeiko L. Quantum chemical aspects of diene-phosphaalkene cycloadditions // Phosphorus, Sulfur and Silicon, and the Related Elements. – 1993. – Vol. 77, № 1–4. – P. 81–84.

References

1. Mirochnik A.G., Bukvetskiy B.V., Zhikhareva P.A., Polyakova N.V., Karasev V.E. Kristallicheskaya struktura i triboluminescenciya kompleksa [Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(ГМФА)<sub>3</sub>], Zhurn. neorg. khimii, 2006, Vol. 51, no. 5, pp. 804–809.

2. Bukvetskiy B.V., Mirochnik A.G., Zhikhareva P.A., Karasev V.E. Kristallicheskaya struktura i triboluminescenciya tsentralnosimmetrichnogo kompleksa [Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(ГМФА)<sub>3</sub>], Zhurn. strukt. khimii, 2010, Vol. 51, no. 6, pp. 1200–1205.
3. Penkovsky V.V., Kharchenko V.I., Alexeiko L.N. Elektronnyye faktory v reaktsiyakh (4 + 2)-tsikloprisoedineniya fosfaalkenov, Teoreticheskaya i eksperimentalnaya khimiya, 1991, Vol. 27, no. 4, pp. 462–466.
4. Kharchenko V.I., Alexeiko L.N., Cherednichenko A.I., Zhikhareva P.A., Mirochnik A.G., Kurbatov I.A., Kravchenko N.A. Stabilizatsiya kompleksov itriya i lantana: kvantovo-khimicheskoe modelirovanie i eksperimentalnoe issledovanie, Sb. Trudov Mezhd. Internet-Conf. «Matematicheskoe i kompyuternoe modelirovanie v biologhii i khimii. Perspektivy razvitiya» (Proc. Int. Internet-Conf. «Mathematical and computer simulations in biology and chemistry. Prospects of development»), Kazan, 2012, pp. 176–177.
5. Kharchenko V.I., Alexeiko L.N., Kurbatov I.A., Mirochnik A.G., Cherednichenko A.I., Zhikhareva P.A. Электронное строение и особенности возбужденных состояний комплекса лантана (III): квантово-химическое моделирование, Sovr. probl. nauki i obraz., 2013, no. 2, available at: www.science-education.ru/108-8680.
6. Adamo C., Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model // J. Chem. Phys. – 1999. – Vol. 110, No. 13. – P. 6158–6171.
7. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98, no. 7. pp. 5648–5652.
8. General Atomic and Molecular Electronic-Structure System / M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S.J. Su, T.L. Windus, M. Dupius, J.A. Montgomery // J. Comp. Chem. 1993. Vol. 14, no. 11. pp. 1347–1363.
9. Halogen effects on the electronic characteristics of C = C, N = C, P = C bonds / V.I. Kharchenko, L.N. Alexeiko, V.V. Penkovsky, S.A. Pavlenko, A.V. Kashin // J.Mol.Struct (Theochem). 1991. Vol. 233. pp. 35–44.
10. Martin J.M.L., Sundermann A. Correlation consistent valence basis sets for use with the Stuttgart-Dresden-Bonn relativistic effective core potentials: The atoms Ga-Kr and In-Xe // J. Chem. Phys. 2001. Vol. 114, no. 8. pp. 3408–3420.
11. Penkovsky V., Kharchenko V., Alexeiko L. Quantum chemical aspects of diene-phosphaalkene cycloadditions // Phosphorus, Sulfur and Silicon, and the Related Elements. 1993. Vol. 77, no. 1–4. pp. 81–84.

Рецензенты:

Игнатъева Л.Н., д.х.н., заведующая лабораторией фторидных материалов, ФГБУН «Институт химии ДВО РАН», г. Владивосток;

Кавун В.Я., д.х.н., заведующий лабораторией химической радиоспектроскопии, ФГБУН «Институт химии ДВО РАН», г. Владивосток.

Работа поступила в редакцию 07.05.2013.