

На правах рукописи



КУРБАТОВ Илья Андреевич

**ТОНКАЯ СТРУКТУРА f-f ПЕРЕХОДОВ ИОНОВ
ЛАНТАНОИДОВ И НЕКОТОРЫХ ИХ СОЕДИНЕНИЙ ПО
ДАНЫМ МНОГОКОНФИГУРАЦИОННЫХ МЕТОДОВ
РАСЧЕТА**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Владивосток - 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Дальневосточный федеральный университет».

Научный

Вовна Виталий Иванович

руководитель:

д.х.н., профессор кафедры общей и экспериментальной физики ШЕН ДВФУ

**Официальные
оппоненты:**

Кочур Андрей Григорьевич

д.ф.-м.н., профессор кафедры физики ФГБОУ ВПО «Ростовский государственный университет путей сообщения»

Федосеева Юлия Владимировна

к.ф.-м.н., с.н.с. ФГБУН институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения российской академии наук лаборатория физикохимии наноматериалов

**Ведущая
организация:**

ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет»

Защита состоится 17 мая 2019 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 212.056.08 при Дальневосточном федеральном университете по адресу 690922, г. Владивосток, о. Русский, п. Аякс-10, кампус ДВФУ, корпус А, 11 уровень, зал заседаний диссертационных советов.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ДВФУ по адресу: 690090, г. Владивосток, ул. Алеутская, 65-б и на официальном сайте университета по адресу:

www.dvfu.ru/upload/medialibrary/24e/Диссертация%20Курбатов.pdf

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью учреждения, просьба направлять по адресу: 690091 г. Владивосток, ул. Суханова, 8, ученому секретарю диссертационного совета Д 212.056.08 Дьяченко О.И.

Автореферат разослан «__» _____ 2019 г.

Телефон для справок: +7 (914) 798-55-54

Ученый секретарь

диссертационного совета

Д 212.056.08, к.ф.-м.н.

Дьяченко О.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Наличие уникальных магнитных и оптических свойств ионов лантаноидов и их соединений привлекает внимание ученых различных областей. Благодаря экранированию внешними $5s$ - и $5p$ - электронными оболочками, изменение f -орбиталей под действием окружения минимально и расщепление кристаллическим полем очень слабое. Сильное экранирование f -орбиталей позволяет легко интерпретировать f - f переходы исходя из эксперимента, поскольку их положение практически не зависит от окружения. Однако данные переходы запрещены правилами отбора и коэффициент поглощения ионов лантаноидов крайне мал. Запрет снимается при взаимодействии орбиталей окружения с орбиталями иона лантаноида, при этом линии f - f переходов останутся очень узкими – с полушириной около нескольких нм. В отличие от положения, интенсивность f - f переходов сильно зависит от окружения и по интенсивностям отдельных полос оптических спектров можно получить важную информацию о ближайшем окружении иона лантаноида.

Соединения с нужными для практических приложений свойствами разрабатывают на основе фундаментальных исследований. Значительный прогресс химии лантаноидов требует развития методов исследования. Благодаря развитию вычислительной техники и теоретических методов расчета появляются дополнительные возможности для исследования оптических и электронных свойств такого рода соединений. В последнее время для исследования физико-химических свойств соединений лантаноидов всё чаще используются *ab initio* методы квантовой химии. Проведение теоретических расчетов помогает интерпретировать и предсказывать результаты эксперимента, даже в том случае, когда эксперимент невозможно провести по ряду причин: из-за недоступности экспериментальных установок, неблагоприятных требований к эксперименту и др. В связи с перспективностью квантовохимических расчетов для проведения фундаментальных исследований комплексов лантаноидов, актуален поиск и оптимизация новых подходов для исследования физико-химических свойств конкретного ряда объектов.

Таким образом, **тема диссертации**, посвященной теоретическому исследованию характеристик $f-f$ переходов ионов лантаноидов и их соединений, является актуальной.

Цель работы состояла в оптимизации *ab initio* методов квантовой химии (такие как CASSCF, XMCQDPT2, SO-CASSCF) для моделирования тонкой структуры $f-f$ переходов комплексов лантаноидов.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие **задачи**:

1. Выявить факторы, влияющие на точность и скорость расчета $f-f$ переходов. Для этого провести расчет всего ряда ионов лантаноидов от Ce^{3+} до Yb^{3+} .
2. При минимизации компьютерных затрат, оптимизировать используемый подход для получения расчетных спектров люминесценции и энергии ионизации комплексов лантаноидов.
3. Выявить факторы, влияющие на точность расчета спектров люминесценции у комплексных соединений лантаноидов. С этой целью провести расчет кристаллов $\text{NaYF}_4:\text{Eu}, \text{Tb}$; кристаллов $\text{YAG}:\text{Eu}, \text{Tb}$ (где YAG – иттрий-алюминиевый гранат); комплекса $\text{Tb}(\text{acac})_3\text{bpm}$ (где bpm – 2,2'-бипиримидин, acac – ацетилацетонат); полимера метакрилата европия – EuMacr_3 (где Macr – метакрилат-анион).
4. Дать оценку эффективности расчета энергии ионизации f -электронов. Для этого провести анализ валентной области РФЭ спектра хелатных комплексов $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\text{ГМФА}_3$ и $\text{La}(\text{NO}_3)_3\text{ГМФА}_3$ с использованием теоретических и экспериментальных методов.

Научная новизна:

1. Впервые проведен *ab initio* расчет $f-f$ переходов всего ряда ионов лантаноидов, с анализом факторов, влияющих на точность и скорость расчета.
2. Предложен наиболее оптимальный способ расчета характеристик $f-f$ переходов соединений лантаноидов. Суть подхода состоит в пошаговом учете всех наиболее значимых поправок к энергии, а также наиболее оптимальном учете электронных состояний.
3. Показано, что наиболее затратный учет радиальных $4f5f$ и угловых $4f5d$ корреляций дает значимый вклад лишь в энергию $f-f$

переходов иона Gd^{3+} . Для остальных ионов незначительные поправки к энергии нецелесообразно увеличивают компьютерные затраты. Также показано, что учет низкоспиновых состояний важен для корректного описания низколежащих высокоспиновых энергетических уровней и переходов между ними.

4. Показано, что расчетные спектры люминесценции координационных соединений чувствительны не только к первой координационной сфере, но и ко второй. Хорошо воспроизводятся расчетные спектры люминесценции хелатных комплексов лантаноидов, поскольку окружение состоит полностью из внутрисферных лигандов.

5. Впервые проведен *ab initio* расчет спектра люминесценции полимерного соединения – метакрилата европия. Представлена наиболее эффективная модель расчета, где используется лишь небольшой фрагмент полимерной цепи.

6. С помощью методов CASSCF/XMCQDPT2 впервые проведен расчет энергии ионизации f -электронов хелатного комплекса $Tb(NO_3)_3ГМФА_3$. Получены энергии одноэлектронных f -уровней, интерпретация которых на основе экспериментальных спектров невозможна.

Область применения результатов. Полученные результаты вносят значительный вклад в развитие теоретических исследований комплексов лантаноидов и актиноидов. Результаты имеют научную ценность и практическую значимость для целенаправленного синтеза новых люминесцентных материалов и могут использоваться в соответствующих организациях. Представленные в работе рекомендации могут использоваться другими исследователями для изучения оптических и электронных свойств комплексов лантаноидов, а также для улучшения теоретических подходов. В данной работе сделан определенный вклад в решение задачи эффективного и общедоступного моделирования f - f переходов соединений лантаноидов.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Ионы лантаноидов требуют индивидуального подхода для расчета характеристик f - f переходов, спектров люминесценции и энергии ионизации. Отбор учитываемых высоколежащих состояний

по степени их спин-орбитального взаимодействия с целевыми состояниями является ключевым фактором, влияющим на точность расчета. Для большинства лантаноидов учет дорогостоящих эффектов (влияние радиальных корреляций и др.) приводят лишь к повышению компьютерных затрат.

2. Использование наиболее оптимального набора состояний позволяет корректно описать энергетические уровни. При приближении электронной конфигурации к f^7 (Gd^{3+}), увеличивается вклад низкоспиновых состояний ($L \geq 2$) в положение f - f переходов, участвующих в люминесценции.

3. Для корректного воспроизведения спектров люминесценции необходимо учитывать не только первую координационную сферу, но и вторую, при этом степень детальности описания внешней координационной сферы не влияет на спектры люминесценции. Для окружения более дальнего порядка, в математической модели может быть достаточно использования точечных зарядов. Наиболее точно спектры люминесценции воспроизводятся у хелатных комплексов лантаноидов, поскольку окружение состоит полностью из внутрисферных лигандов.

4. Представлена наиболее эффективная модель расчета для полимерного комплекса европия. Для корректного воспроизведения спектра люминесценции элемента полимерной цепи, необходимо: соблюдать приближенную симметрию окружения люминесцирующего иона; использовать максимально приближенную к эксперименту геометрию; учитывать влияние соседних ячеек, а в особенности тяжелых ионов.

5. Валентные области экспериментальных РФЭ спектров изоструктурных комплексов $Tb(NO_3)_3ГМФА_3$ и $La(NO_3)_3ГМФА_3$ значительно отличаются, что говорит о существенном вкладе 4f-электронов иона тербия в валентную область. Экспериментальные спектры изоструктурных комплексов были соотнесены с результатами расчета методом CASSCF/XMCQDPT2 и приближения теории функционала плотности. Благодаря надежности и хорошему согласию полученных расчетных энергий ионизации f -электронов с экспериментом, удалось установить, что

положение перехода ${}^7\text{F} \rightarrow {}^8\text{S}$ совпадает по энергии с одноэлектронными уровнями лигандного окружения.

Достоверность результатов исследования. Результаты диссертации подтверждаются сопоставлением результатов расчетов с результатами, полученными на высокоточном оборудовании и согласием с доступными литературными данными.

Личный вклад автора. Содержание диссертации и основные положения, выносимые на защиту, отражают персональный вклад автора в опубликованные работы. Задачи, представленные в диссертации, были решены автором. Квантовохимические расчеты, получение и интерпретация РФЭ спектров, а также теоретический анализ полученных результатов сделаны самим автором, либо при его непосредственном участии.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на XXII всероссийской конференции «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь» (Владивосток, 2016); на 6-ой международной школе-конференции «Атомистическое Моделирование Функциональных Материалов» - ASFM2017 (Москва, 2017); на 7-м международном симпозиуме «Химия и химическое образование» (Владивосток, 2017); На 5-ой ежегодной студенческой научной конференции на английском языке в ДВФУ (Владивосток, 2018).

Публикации. По теме диссертационного исследования опубликовано 3 статьи входящие в системы цитирования Scopus и Web of Science, и 4 тезиса докладов в материалах конференций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации составляет 131 страницу, включая 29 рисунков, 30 таблиц и список литературы из 186 наименований.

Благодарности. Выражаю отдельную благодарность Мирочнику А. Г. (ИХ ДВО РАН) и Сергееву А. А. (ИАПУ ДВО РАН) за предоставленные спектры метакрилата европия.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** приводится общая характеристика диссертации, показана актуальность темы исследования, сформулированы цели и

задачи диссертационной работы, приводятся основные положения, которые выносятся на защиту, а также отображена научная новизна и область применения работы.

В первой главе представлен литературный обзор, относящийся к теме данного исследования.

В первом разделе описана область применения ионов лантаноидов, их особенности, а также спектроскопия трёхвалентных ионов лантаноидов.

Во втором разделе описана люминесценция комплексных соединений трёхвалентных ионов лантаноидов, а также эффекты, приводящие к тушению и усилению люминесценции.

В третьем разделе представлен обзор работ посвященных *ab initio* расчетам f - f переходов трехвалентных ионов лантаноидов.

Во второй главе описаны используемые теоретические и экспериментальные методы исследования. Описаны используемые математические модели, а также подробно изложен используемый подход.

Расчеты проводились методами CASSCF (метод самосогласованного поля полного активного пространства), XMCQDPT2 (расширенная многоконфигурационная квазивыврожденная теория возмущений второго порядка), SO-CASSCF (спин-орбитальный CASSCF) в программных комплексах FireFly и GAMESS-US.

Экспериментальные геометрии были взяты из Кембриджской базы данных рентгеноструктурного анализа. Комплексы Tb(acac)₃bpm, EuMacr₃ и Tb(NO₃)₃ГМФА₃ были оптимизированы методом DFT/PBE0.

Для получения экспериментального рентгеновского фотоэлектронного (РФЭ) спектра валентной области комплекса Tb(NO₃)₃ГМФА₃, использовался спектрометрический комплекс для исследования поверхности фирмы "SPECS" с полусферическим электростатическим энергоанализатором PNOIBOS-150. Источник рентгеновского излучения – XR-50.

Экспериментальные спектры люминесценции комплексов $\text{NaYF}_4:\text{Eu}, \text{Tb}$, $\text{YAG}:\text{Eu}, \text{Tb}$ и $\text{Tb}(\text{acac})_3\text{bpm}$ были взяты из литературных источников.

Экспериментальный спектр люминесценции метакрилата европия EuMasc_3 был получен в сотрудничестве с д.х.н. Мирочником А.Г. (ИХ ДВО РАН) и к.ф.-м.н. Сергеевым А.А. (ИАПУ ДВО РАН). Спектр снят на спектрофлуориметре Horiba Fluorolog 3 (Japan) при температуре 77 К.

В **третьей главе** представлены результаты расчета всей серии ионов лантаноидов от церия Ce^{3+} ($4f^1$) до иттербия Yb^{3+} ($4f^{13}$). Результаты расчета были соотнесены с различными литературными данными, а также результатами расчета других авторов. Представлены эффекты, влияющие на точность энергетических уровней ионов лантаноидов.

В первом разделе представлены результаты расчета ионов лантаноидов с рекомендуемым количеством учитываемых состояний.

Во втором разделе обсуждаются факторы, влияющие на точность расчета энергетических уровней ионов лантаноидов: базисный набор; количество учитываемых состояний; учет радиальных и угловых корреляций.

Исходя из расчета иона Pr^{3+} (рис. 1) было показано, что для расчета оптических спектров нет необходимости использовать более сложные базисные наборы, чем четырехэкспонентный сегментированный базис (SEG) ($14s13p10d8f6g/[10s8p5d4f3g]$). Значительное увеличение сложности расчета делает практически невозможным получение спектров комплексов лантаноидов, а точность расчета уже отлично согласуется с экспериментом. Для некоторых задач будет достаточно использовать наиболее маленький трехэкспонентный базисный набор (GUESS) ($12s11p9d8f/[5s5p4d3f]$).

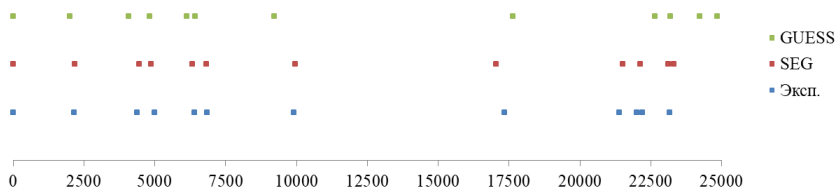


Рисунок 1. Нижние возбужденные состояния иона Pr^{3+} , рассчитанные с использованием базисных наборов GUESS (зеленый цвет) и SEG (красный цвет) + эксперимент [1].

В программном пакете Firefly метод CASSCF позволяет рассчитывать не больше 100 состояний. Учет всех возможных состояний может увеличить точность расчета интересующих состояний, но в этом случае увеличивается количество используемых компьютерных ресурсов. Поэтому нужно найти компромисс между точностью и скоростью расчета.

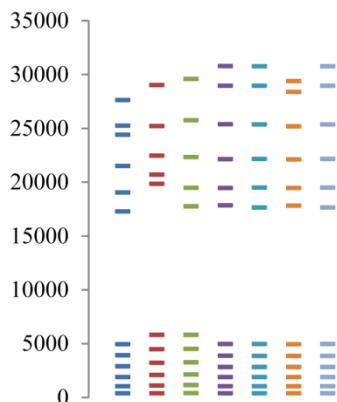


Рисунок 2. Нижние уровни свободного иона Eu^{3+} , рассчитанные с использованием различных наборов усредняемых состояний + экспериментальные данные (синий цвет) [1]. Набор 1 (красный), набор 2 (зеленый), набор 3 (фиолетовый), набор 4 (бирюзовый), набор 5 (оранжевый) и набор 6 (серый), см. текст

На рисунке 2 показаны низшие возбужденные состояния иона Eu^{3+} , рассчитанные с использованием различных наборов состояний по сравнению с экспериментальными данными по допированному Eu^{3+} LaCl_3 [1]. Для расчета использовались следующие наборы состояний:

Набор 1: 5 квинтетов и 7 септетов;

Набор 2: 3 триплета, 5 квинтетов и 7 септетов;

Набор 3: 3 триплета, 62 квинтета и 7 септетов;

Набор 4: 91 триплет, 62 квинтета и 7 септетов;

Набор 5: 1 синглет, 3 триплета, 62 квинтета и 7 септетов;

Набор 6: 86 синглетов, 3 триплета, 62 квинтета и 7 септетов.

Для точного расчета основного терма ^7F достаточно только 14 квинтетов (термы ^5D и ^5G). 40 квинтетов (термы ^5L , ^5G , ^5H , ^5F и ^5I) улучшают позиции всех уровней терма ^5D . Достаточно всего три триплета (терм ^3P) для улучшения позиции уровня $^5\text{D}_0$, который является излучающим уровнем иона Eu^{3+} . Добавление одного синглета дает лишь незначительный вклад ($\sim 200 \text{ см}^{-1}$) в позицию уровня $^5\text{D}_0$. Дополнительное включение в расчет 85 синглетов, как и 88 триплетов, не приводит к значительным улучшениям. В связи с этим для иона Eu^{3+} набор 3 является оптимальным.

На рисунке 3 можно увидеть иллюстрацию, как состояния взаимодействуют с интересующими низколежащими состояниями за счет спин-орбитального взаимодействия у иона Eu . Данная схема является удобным представлением постоянных спин-орбитального ненулевого взаимодействия CI , полученного из расчета. Интенсивность взаимодействия варьируется от 0 (белые клетки) до $\sim 30000 \text{ см}^{-1}$ (темно-красные клетки). Если какой-то терм не дает вкладов в группу интересующих состояний, то данный терм можно убрать из расчета и не использовать его в дальнейшем. Действительно, с термом ^5D взаимодействуют триплеты ^3P и ^3F , но поскольку нас интересуют только состояния с $J = 0$, терм ^3F ($J = 2, 3, 4$) мы можем опустить.

Eu	⁷ F	⁵ D	⁵ L	⁵ G	⁵ H	⁵ I	⁵ F	³ P	³ O	³ M	³ K	³ H	³ F	³ I
⁷ F														
⁵ D														
⁵ L														
⁵ G														
⁵ H														
⁵ I														
⁵ F														
³ P														
³ O														
³ M														
³ K														
³ H														
³ F														
³ I														

Рисунок 3. Ненулевые матричные элементы спин-орбитального взаимодействия иона Eu^{3+} рассчитанные с учетом 7 септетов, 62 квинтетов и 91 триплета. Насыщенность цвета обозначает значение взаимодействия от близкого к нулю (белый цвет) до 30000 см^{-1} (темно-красный цвет)

Таким образом, точность расчета зависит не от количества учитываемых состояний, а от того, какие состояния добавлены в усреднение CASSCF. Учет низкоспиновых состояний (как например триплетов иона Eu^{3+}), может быть крайне важен для повышения точности расчета.

Было проверено влияние $4f5f$ радиальных корреляций (эффект двойной оболочки – double shell effect) на точность расчета энергетических уровней (табл. 1). Учет данного эффекта важен для $4f^N-4f^{N-1}5d$ переходов и может быть важен для $4f^N-4f^N$ переходов. Это предположение было проверено на ионах Pm^{3+} , Tm^{3+} , Dy^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} и Gd^{3+} . При сопоставлении с экспериментом, учет радиальных $4f5f$ корреляций значительно улучшает энергию

низших уровней только у иона Gd^{3+} (на 1000-3000 cm^{-1}). Улучшения у ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} небольшие, а для других ионов изменения не стоят значительных затрат вычислительных ресурсов. Кроме того, предположение о важности учета $4f5d$ угловых корреляций также было проверено для ионов Dy^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} и Gd^{3+} . Рассчитанные уровни энергий практически такие же, как для чистых $4f$ расчетов.

Таблица 1 – Соотнесение низших уровней ионов Tb^{3+} и Gd^{3+} , рассчитанных без учета и с учетом радиальных и угловых корреляций + экспериментальные данные

Tb ³⁺				Gd ³⁺			
M _{Lj}	Эксп. [1]	7 септетов 62 квинтета 91 триплет		M _{Lj}	Эксп. [1]	1 октет 48 секстетов 85 квартетов	
		4 <i>f</i>	4 <i>f</i> 5 <i>f</i>			4 <i>f</i>	4 <i>f</i> 5 <i>f</i>
⁷ F ₅	2037	2145	2150	⁶ P _{7/2}	32100	34393	32834
⁷ F ₄	3281	3541	3538	⁶ P _{5/2}	32702	34892	33275
⁷ F ₃	4268	4717	4715	⁶ P _{3/2}	33282	35958	34349
⁷ F ₂	4931	5612	5612	⁶ I _{7/2}	35843	40775	38893
⁷ F ₁	5379	6225	6227	⁶ I _{9/2}	36185	41116	39226
⁷ F ₀	5616	6535	6539	⁶ I _{17/2}	36240	40914	39012
⁵ D ₄	20394	20807	20476	⁶ I _{11/2}	36461	41427	39528
⁵ D ₃	26187	27141	26808	⁶ I _{15/2}	36579	41456	39549
⁵ L ₁₀	26315	31456	30800	⁶ I _{13/2}	36614	41588	39682
⁵ D ₂	28063	29056	29177	⁶ D _{9/2}	39536	43247	41360
				⁶ D _{1/2}	40468	44706	42812
				⁶ D _{7/2}	40581	44760	42899

В третьем разделе результаты расчета данной работы сравниваются с расчетными данными других авторов.

В таблице 2 сравниваются расчеты данной работы с вычислительными результатами из работы [2]. Авторы данной работы использовали метод MRSOCI (многоконфигурационное спин-орбитальное конфигурационное взаимодействие) с модельным ядерным потенциалом. Расчеты методами CASSCF/XMCQDPT2/SO-CASSCF отлично согласуются с

экспериментальными данными и вычислительными данными из работы [2].

Таблица 2 – Сравнение энергий некоторых гиперчувствительных переходов ионов лантаноидов (см^{-1}), рассчитанных в данной работе с результатами расчета в работе [2] и экспериментальные данные

$\text{Ln}^{3+} (4f^n)$	Переход	Расчет (эта работа)	Расчет [2]	Эксп. LnBr_3 [3]
$\text{Pr}^{3+} (4f^2)$	$^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_2$	4880	5488	4800
$\text{Nd}^{3+} (4f^3)$	$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}$	17690	21748	17300
$\text{Pm}^{3+} (4f^4)$	$^5\text{I}_4 \rightarrow ^5\text{G}_2$	18870	23074	17459 ^a
$\text{Sm}^{3+} (4f^5)$	$^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^6\text{F}_{1/2}$	6760	7329	6200
$\text{Eu}^{3+} (4f^6)$	$^7\text{F}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	1040	1132	1020 ^a
	$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$	22140	23991	21500
$\text{Tb}^{3+} (4f^8)$	$^7\text{F}_6 \rightarrow ^7\text{F}_5$	2150	1885	2040 ^a
$\text{Dy}^{3+} (4f^9)$	$^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^6\text{F}_{11/2}$	8370	8739	7700
$\text{Ho}^{3+} (4f^{10})$	$^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{G}_6$	24700	26380	22200
$\text{Er}^{3+} (4f^{11})$	$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$	20330	22591	19200
	$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{G}_{11/2}$	27980	30842	26500
$\text{Tm}^{3+} (4f^{12})$	$^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4$	5450	5814	5500
	$^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$	12860	12883	12600

^a В кристалле LaCl_3 [1]

В работе [4] был проведен *ab initio* расчет комплекса $[\text{Eu}(\text{DOTP})]^{5-}$ ($\text{DOTP} = 1,4,7,10\text{-tetraazacyclododecane-1,4,7,10-tetrakis(methylenephosphonic acid)}$) методами CASSCF/CASPT2/RASSI-SO (CASPT2 теория возмущений второго порядка в полном активном пространстве; RASSI-SO спин-орбитальное взаимодействие состояний ограниченного активного пространства). В теоретической модели использовались термы ^7F , ^5D , ^5L , ^5G , ^5H , ^5F , и ^5I . Ошибка в энергии низшего перехода $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$ была 900 см^{-1} (расчетная энергия равна 18163 см^{-1} , экспериментальное значение – 17269 см^{-1}). Авторы утверждают, что погрешность связана с отсутствием учета эффектов двойной оболочки, однако ошибку можно было бы значительно уменьшить, добавив в теоретическую модель терм ^3P . Расчетное значение перехода $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$ методами CASSCF/XMCQDPT2/SO-CASSCF

равна 17830 см^{-1} для активного пространства $4f$ и 17270 см^{-1} для активного пространства $4f5f$.

Четвертая глава диссертации посвящена расчету спектров люминесценции некоторых неорганических соединений – $\text{NaYF}_4:\text{Eu}$, Tb ; $\text{YAG}:\text{Eu}$, Tb ; а также метакрилата европия – EuMacr_3 и ацетилацетоната тербия с нейтральным 2,2'-бипиридином – $\text{Tb}(\text{acac})_3\text{bpm}$. Также представлена валентная область экспериментального РФЭ спектра (кого-чего) и проведена интерпретация результатов эксперимента расчетными методами.

Первый раздел посвящен расчету спектров люминесценции ряда комплексов лантаноидов и сопоставлению результатов с экспериментальными данными.

Математическая модель для $\text{NaYF}_4:\text{Eu}$, Tb показана на рисунке 4. Координационное число ионов Ln^{3+} равно 9.

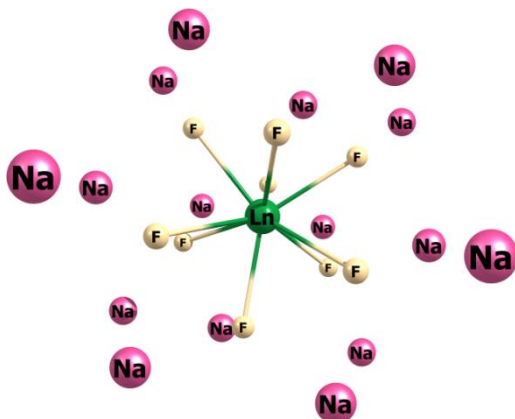


Рисунок 4. Кластерная модель $[\text{LnF}_9\text{Na}_{16}]^{10+}$ соединений $\text{NaYF}_4:\text{Eu}, \text{Tb}$

На рисунке 5 и 6 показаны рассчитанные и экспериментальные спектры $\text{NaYF}_4:\text{Eu}, \text{Tb}$ [5, 6]. Излучение рассчитано только для основных электро-дипольных $^5\text{D}_{0,4} \rightarrow ^7\text{F}_j$ переходов (для ионов европия и тербия соответственно), поэтому магнито-дипольный переход $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ в расчетном спектре комплекса европия отсутствует. Рассчитанные спектры смещены на -500 и -250 см^{-1}

для соединений европия и тербия соответственно. Смещение было произведено для удобства сравнения относительных интенсивностей переходов $^5D_{0,4} \rightarrow ^7F_{0,6}$ (для ионов европия и тербия соответственно). Данное смещение связано с погрешностью расчета излучающих уровней 5D_0 ($\sim 17300 \text{ см}^{-1}$) у иона европия и 5D_4 ($\sim 20500 \text{ см}^{-1}$) у иона тербия.

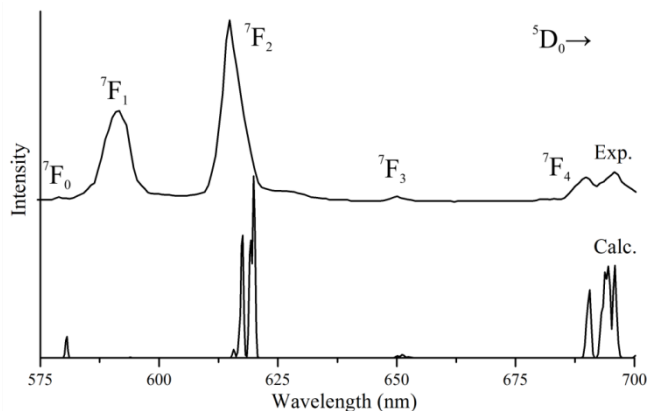


Рисунок 5. Расчетный спектр $[\text{EuF}_9\text{Na}_{16}]^{10+}$ (нижний) и экспериментальный спектр люминесценции $\text{NaYF}_4:\text{Eu}$ [5] (верхний). Только электро-дипольные переходы

Оба спектра хорошо согласуются с экспериментом. Обнаружено, что модель, содержащая только ближайшую координационную сферу – $[\text{LnF}_9]^{6-}$, плохо согласуется с экспериментом, это говорит, что рассчитанные моменты перехода очень чувствительны ко второй координационной сфере.

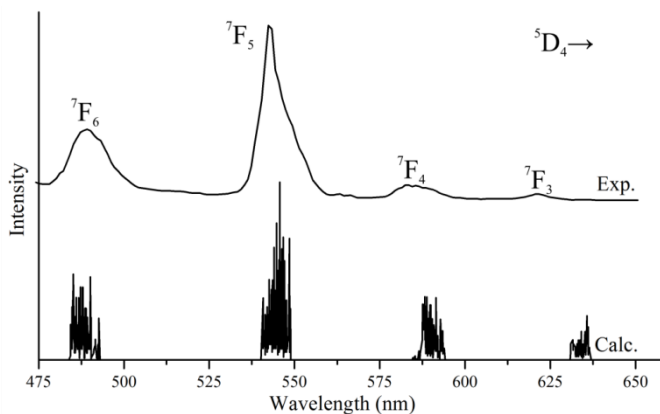


Рисунок 6. Расчетный спектр $[\text{TbF}_9\text{Na}_{16}]^{10+}$ (нижний) и экспериментальный спектр люминесценции $\text{NaYF}_4:\text{Tb}$ [6] (верхний). Только электро-дипольные переходы

При расчете более сложного органического координационного соединения $\text{Tb}(\text{асас})_3\text{brm}$ (рис. 7) использовался базисный набор GUESS(Tb). По аналогии с предыдущими спектрами, расчетные значения энергий переходов были смещены на 1500 см^{-1} . Увеличение смещения связано с уменьшением размера базисного набора, однако структура спектра не изменяется. Погрешность положения расчетного излучающего уровня $^5\text{D}_4$ ($\sim 20500 \text{ см}^{-1}$) составляет $\sim 7\%$ от экспериментального значения.

К сожалению, не было доступно экспериментального спектра $\text{Tb}(\text{асас})_3\text{brm}$. Однако формы спектров люминесценции ионов тербия трис- β -дикетонатов с основанием Льюиса очень похожи, следовательно, результаты расчета были сравнены со спектрами $\text{Tb}(\text{асас})_3\text{dibpy}$ [7], $\text{Tb}(\text{hfa})_3\text{bpm}$ [8], $\text{Tb}(\text{асас})_3\text{phen}$ [9], $\text{Tb}(\text{асас})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ [10] и $[\text{Tb}(\text{асас})_2\text{L}]\text{Cl}$ [11], где dibpy это 4,4'-диметокси-2,2'-бипиридин, hfa это 1,1,1,5,5,5-гексафторацетилацетон, phen это фенантролин, и L это бис(5-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазол-3-ил)пропан. Расчетный и экспериментальные спектры показаны на рисунке 8.

Видно, что относительные интенсивности отдельных мультиплетов хорошо согласуются с экспериментальными данными, т.к. поле лигандов сформировано только внутрисферными лигандами.

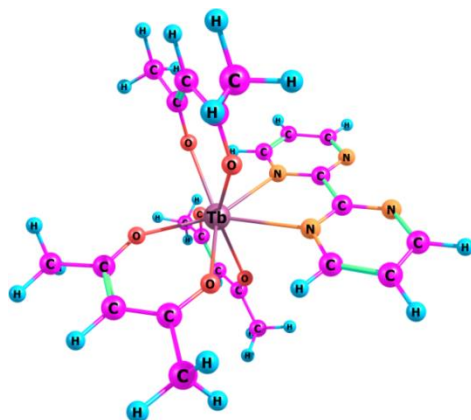


Рисунок 7. Оптимальная структура $\text{Tb}(\text{acac})_3\text{bpm}$ (DFT/PBE0)

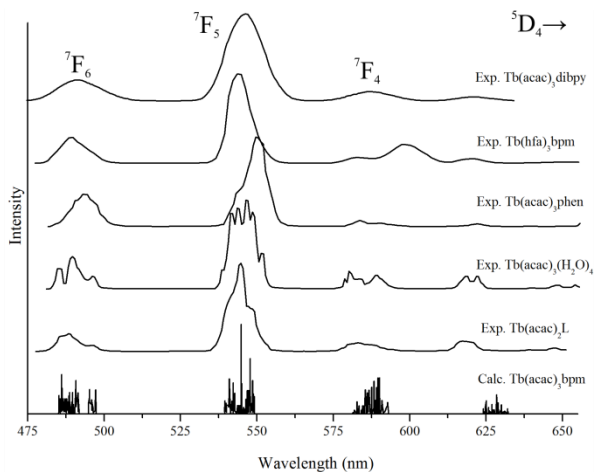


Рисунок 8. Рассчитанный спектр излучения $\text{Tb}(\text{acac})_3\text{bpm}$ (нижний) и экспериментальные спектры соответствующих дикетонатов иона тербия

Второй раздел посвящен расчету энергии ионизации $4f$ -электронов комплекса $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\text{ГМФА}_3$ (ГМФА – гексаметилфосфотриамид, $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{PO}$).

С помощью методов CASSCF/XMCQDPT2 и DFT была изучена валентная область РФЭ спектра хелатного комплекса $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\text{ГМФА}_3$ (рис 9).

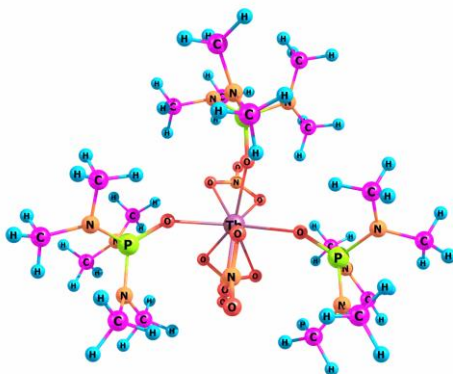


Рисунок 9 – Оптимизированная структура комплекса $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\text{ГМФА}_3$ DFT/PBE0/ECP54MWB(Tb)

Для проверки результатов соотнесения экспериментальных пиков и расчетных данных энергии ионизации $4f$ -электронов, было проведено сопоставление РФЭ спектра $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\text{ГМФА}_3$ со спектром изоструктурного комплекса лантана. На рисунке 10 представлена валентная область РФЭС комплексов тербия и лантана с результатами расчета. Расчетные энергии, полученные методами DFT и CASSCF/XMCQDPT2, нанесены в виде штрихов выше горизонтальной оси «Энергия связи».

РФЭ спектры имеют характерную структуру с явно выраженными пиками, что позволяет провести их интерпретацию на основе результатов расчета. При переходе от комплекса $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\text{ГМФА}_3$ к $\text{La}(\text{NO}_3)_3\text{ГМФА}_3$ наблюдаются серьезные изменения структуры экспериментальных РФЭ спектров, что говорит о высоком вкладе $4f$ -электронов иона тербия в валентную область РФЭС.

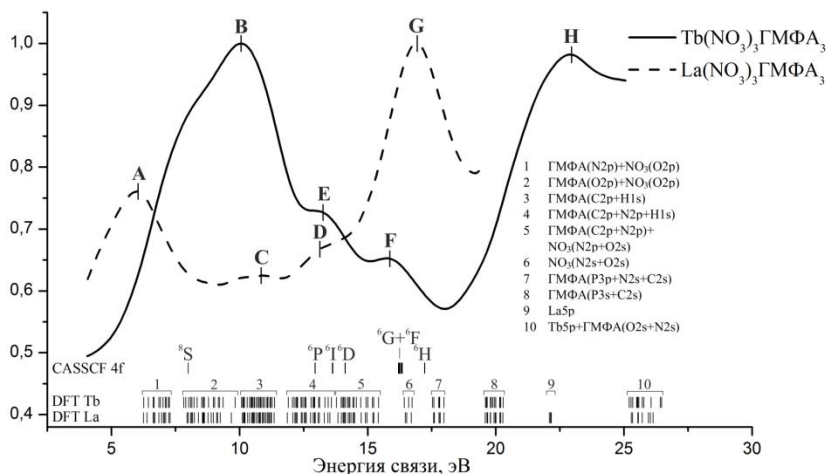


Рисунок 10 – Валентная область РФЭ спектра комплексов $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{GMFA}_3$ и $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{GMFA}_3$. Расчетные одноэлектронные уровни (CASSCF/XMCQDPT2 и DFT) нанесены в виде штрихов ниже спектров. Значительные различия в структуре валентной области РФЭС связано с значительным вкладом $4f$ -электронов тербия и с различным положением одноэлектронных уровней $5p$ -электронов ионов тербия и лантана

В валентной области до 10 эВ среди атомов лигандного окружения наибольшие сечения ионизации будут у $2p$ -электронов атома кислорода. Наиболее интенсивные пики экспериментального спектра комплекса лантана это пик А и пик G. Пик А в основном обусловлен ионизацией p -электронов кислорода NO_3 и ГМФА (группы 1 и 2), а пик G – ионизацией p -электронов иона лантана и s -электронов атома углерода (группы 8 и 9).

В отличие от комплекса лантана, энергия ионизация $5p$ -электронов иона тербия близка к энергии s -электронов атомов азота и кислорода групп ГМФА это приводит к снятию вырождения уровней $5p$ -электронов и увеличению вкладов атомов ГМФА в МО иона тербия, что скажется на характеристиках связи иона металла с лигандами ГМФА при замене иона лантаноида.

Состояние 8S иона тербия отнесено нами к широкой полосе **В** и хорошо согласуется с экспериментом. Поскольку одноэлектронный уровень 8S лежит в области энергий второй группы МО, то при ионизации иона тербия в 8S -состояние, вероятны безызлучательные переносы заряда с лигандов ГМФА на ион лантаноида.

Остальные одноэлектронные $4f$ -уровни обладают меньшим сечением ионизации и интерпретация их полос в экспериментальном спектре затруднительна, однако согласно расчетным данным они отнесены нами к пикам **Е** и **Ф** (рис. 10).

В заключении приведены основные результаты работы:

1. Из анализа факторов, влияющих на точность расчета трехвалентных ионов лантаноидов, было показано: для расчета $f-f$ переходов достаточно четырежды расщепленного базисного набора. В некоторых случаях он может быть заменен на более легкий трижды расщепленный базисный набор, при этом погрешность положения энергетических уровней увеличивается в среднем на 600 см^{-1} ; для каждого из ионов лантаноидов существует некоторый оптимальный набор состояний, который приводит к компромиссу между точностью и сложностью расчета; при приближении к иону Gd^{3+} вдоль ряда лантаноидов, увеличивается вклад низкоспиновых состояний, когда их угловой момент $L \geq 2$; учет $4f5f$ радиальных и $4f5d$ угловых корреляций слабо влияет на точность расчета и не стоит высоких компьютерных затрат. При сопоставлении с экспериментом, учет радиальных $4f5f$ корреляций значительно улучшает энергию низших уровней только у иона Gd^{3+} (на $1000-3000\text{ см}^{-1}$).

2. В соответствии с поставленной задачей, для каждого иона лантаноида разработаны расчетные подходы с наиболее оптимальными наборами состояний. Для Ce^{3+} , Yb^{3+} , Pr^{3+} и Tm^{3+} легко учитывать весь набор состояний. У Nd^{3+} и Er^{3+} оптимальный набор учитывает 56 дублетов и 35 квартетов. У Pm^{3+} и Ho^{3+} – 99 триплетов и 35 квинтетов. У Sm^{3+} – 48 квартетов и 21 секстет, у Dy^{3+} – 99 квартетов и 18 секстетов. У Eu^{3+} – 3 триплета, 62 квинтета и 7 септетов. У Tb^{3+} – 91 триплет, 62 квинтета и 7 септетов. У Gd^{3+} – 85 квартетов, 48 секстетов и 1 октет.

3. При расчете кристаллов $\text{NaYF}_4\text{:Eu,Tb}$, кристаллов YAG:Eu,Tb , комплекса $\text{Tb(асас)}_3\text{bpm}$ было показано: даже качественное воспроизведение оптических спектров требует учета не только ближайшей координационной сферы, но и второй; улучшенное описание второй (базисный набор и др.) координационной сферы слабо влияет на интенсивности переходов; наиболее точно спектры люминесценции воспроизводятся у хелатных комплексов лантаноидов, поскольку окружение состоит полностью из внутрисферных лигандов.

4. При расчете спектров люминесценции полимерного соединения метакрилата европия EuMacr_3 можно использовать небольшой фрагмент полимерной цепи в качестве расчетной модели. При этом необходимо: придерживаться симметрии относительно «люминесцирующего» иона; использовать максимально приближенную к эксперименту геометрию; учитывать влияние соседних ячеек, и в особенности, тяжелых ионов.

5. Из расчета энергии ионизации комплекса $\text{Tb(NO}_3)_3\text{ГМФА}_3$, рассчитанная энергия перехода $^7\text{F} \rightarrow ^8\text{S}$ хорошо согласуется с экспериментальными данными. Получены расчетные энергии одноэлектронных f -уровней с низким сечением ионизации в экспериментальном спектре: ^6P , ^6I , ^6D , ^6G , ^6F , ^6H лежащих в области 12,5-17,5 эВ.

Список работ опубликованных по теме диссертации:

1. **I. A. Kurbatov**, V. I. Kharchenko, A. G. Mirochnik, N. V. Petrochenkova, P. A. Zhikhareva, V. I. Vovna Vibrational Structure of Methacrylates Europium(III) and Lanthanum(III): DFT and IR Spectroscopy Study // Journal of Structural Chemistry. – 2018. – V. 59. – P. 328-334.
2. A. Ya. Freidzon, **I. A. Kurbatov**, V. I. Vovna Ab Initio Calculation of Energy Levels of Trivalent Lanthanide Ions // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2018. – V. 20. – P. 14564-14577.
3. V. I. Kharchenko, **I. A. Kurbatov**, A. I. Cherednichenko, A. G. Mirochnik, P. A. Zhikhareva Electronic structure and spectral properties of terbium(III) nitrate complex with hexamethylphosphoramide // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2017. – V. 174. – P. 297-300.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dieke, G. H. Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals / H. M. Crosswhite, H. Crosswhite. – Interscience, New York, 1968. – 190 p.
2. Hatanaka, M., Yabushita, S. Mechanisms of f–f hypersensitive transition intensities of lanthanide trihalide molecules: a spin–orbit configuration interaction study // Theoretical Chemistry Accounts. – 2014. – Vol. 133. – P. 1517-1531.
3. Gruen, D. M., DeKock, C. W., McBeth, R. L. Electronic Spectra of Lanthanide Compounds in the Vapor Phase // Advances in Chemistry Series. – 1967. – Vol. 71. – P. 102-121.
4. Janicki, R., Kedziorowski, A., Mondrya, A. The first example of ab initio calculations of f–f transitions for the case of [Eu(DOTP)]^{5–} complex—experiment versus theory // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2016. – Vol. 18. – P. 27808-27817.
5. Wang, H., Wang, Yu, Zhang, J., Gaponik, N., Rogach, A. L. Europium fluoride based luminescent materials: From hydrogels to porous cryogels, and crystalline NaEuF₄ and EuF₃ micro/nanostructures // Materials Science and Engineering: B. – 2014. – Vol. 179. – P. 48-51.
6. Song, Y., Liu, G., Wang, J., Dong, X., Yu, W. Synthesis and luminescence resonance energy transfer based on noble metal nanoparticles and the NaYF₄:Tb³⁺ shell // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2014. – Vol. 16. – P. 15139-15145.
7. Bellusci, A., Barberio, G., Crispini, A., Ghedini, M., La Deda, M. Pucci, D. Synthesis and luminescent properties of novel lanthanide(III) beta-diketone complexes with nitrogen p,p'-disubstituted aromatic ligands // Inorganic Chemistry. – 2005. – Vol. 44. – P. 1818–1825.
8. Fratini, A., Richards, G., Larder, E., Swavey, S. Neodymium, gadolinium, and terbium complexes containing hexafluoroacetylacetonate and 2,2'-bipyrimidine: structural and spectroscopic characterization // Inorganic Chemistry. – 2008. – Vol. 47. – P. 1030-1036.

9. Yawalkar, P. W., Dhoble, S. J. Synthesis of $\text{Tb}_{0.7}\text{Eu}_{0.3}(\text{acac})_3$ phen organic polymer complex for display devices // *Advanced Materials Letters*. – 2014. – Vol. 5. – P. 678-681.
10. Parra, D. F., Mucciolo, A., Brito, H. F. Green luminescence system containing a Tb^{3+} - β -diketonate complex doped in the epoxy resin as sensitizer // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2004. – Vol. 94. – P. 865-870.
11. Gusev, A. N., Hasegawa, M., Shimizu, T., Fukawa, T., Sakurai, S., Nishchymenko, G. A., Shulgin, V. F., Meshkova, S. B., Linert, W. Synthesis, structure and luminescence studies of Eu(III) , Tb(III) , Sm(III) , Dy(III) cationic complexes with acetylacetone and bis(5-(pyridine-2-yl)-1,2,4-triazol-3-yl)propane // *Inorganica Chimica Acta*. – 2013. – Vol. 406. – P. 279–284.