

**Романова К.А., Галяметдинов Ю.Г.**

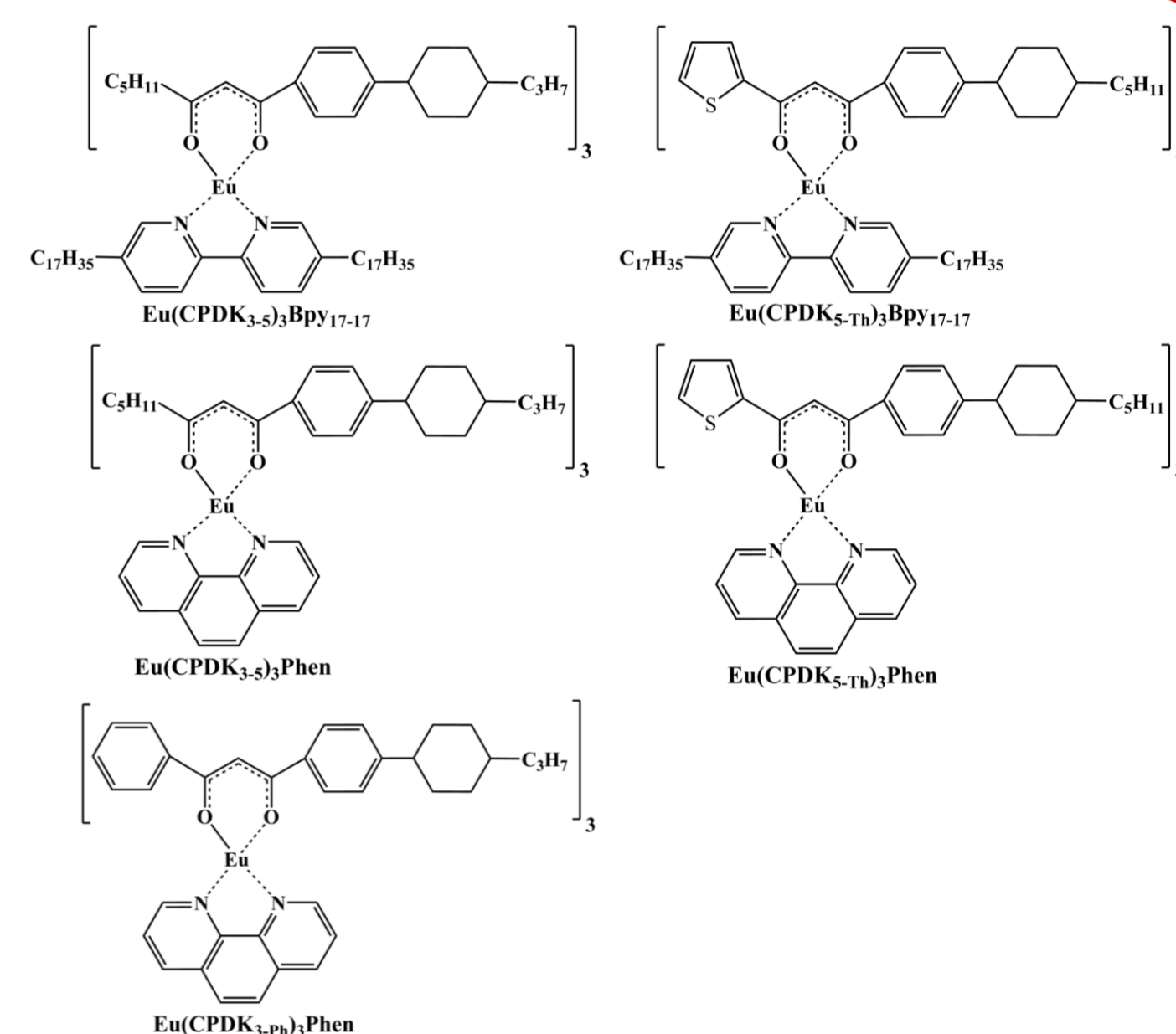
*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*

*romksenia@kstu.ru*

Отличительные по своему строению жидкокристаллические (ЖК) комплексы Ln(III) обладают комплексом уникальных оптических, ЖК и магнитных свойств, являются редким примером термостабильных полиморфных металломезогенов. Наличие иона Ln(III) не только обеспечивает им эффективные люминесцентные свойства, но также увеличивает анизотропию магнитной восприимчивости и оптическую чувствительность полифункциональных материалов на их основе. В то время, как ион Ln(III) подбирается вместе с лигандным окружением на стадии синтеза, строение получаемых координационных полиэдров, в том числе при фотовозбуждении молекул, установлено достаточно неоднозначно. В данной работе представлены результаты квантово-химического моделирования некоторых ЖК β-дикетонатных комплексов Ln(III) с основаниями Льюиса. Рассмотрена взаимосвязь между геометрическими параметрами молекул, особенностями строения координационных полиэдров комплексов и их ЖК свойствами.

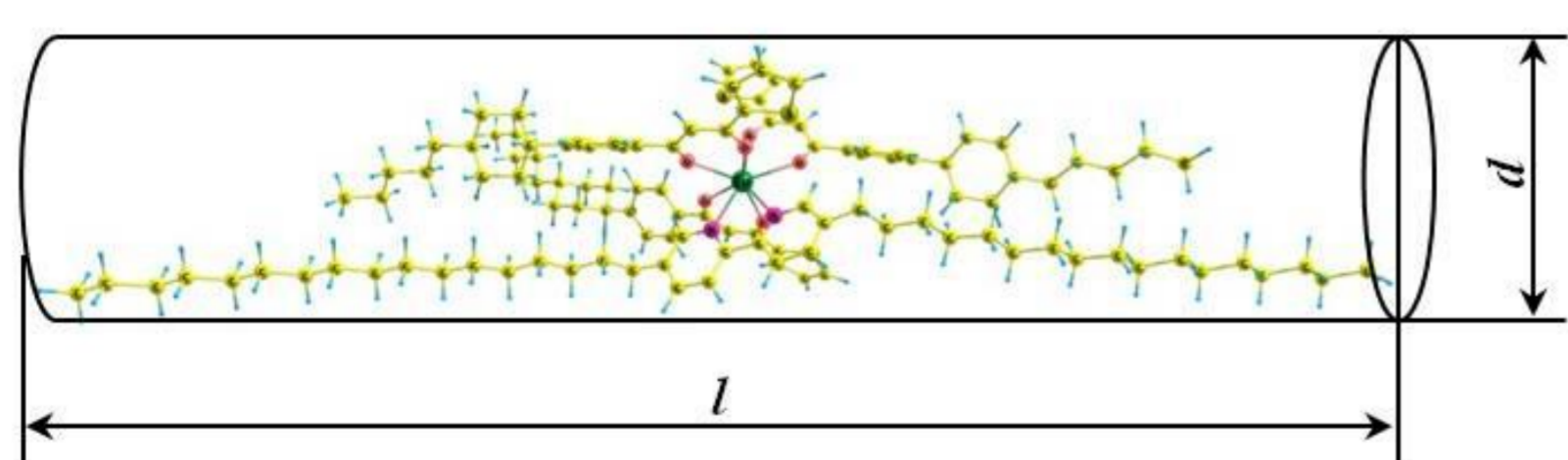
### Объекты исследования и методы

- Оптимизация геометрии в основном состоянии: **DFT/PBE** в программе **Priroda 06** с релятивистским базисом **rL11** для Ln(III) и **rL1** для других атомов.
- Оптимизация геометрии в триплетном возбужденном состоянии: метод **CIS** со скалярными релятивистскими **4f-in-core** псевдопотенциалами (например, ECP52MWB для Eu(III)) с соответствующими базисами и **6-31G(d,p)** для других атомов в программе **Firefly 8.2.0**.
- Расчет энергий низших возбужденных состояний: **TDDFT/PBE**.
- Виды координационных полиэдров в **SHAPE**.
- Анализ ПВД в **ToposPro**.

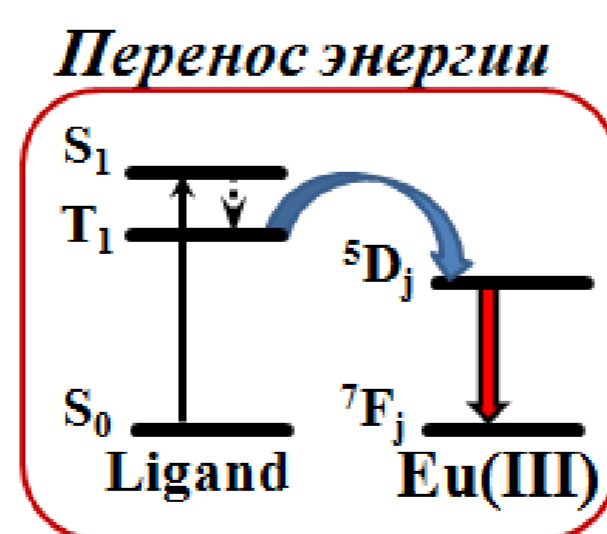


### Результаты и обсуждение

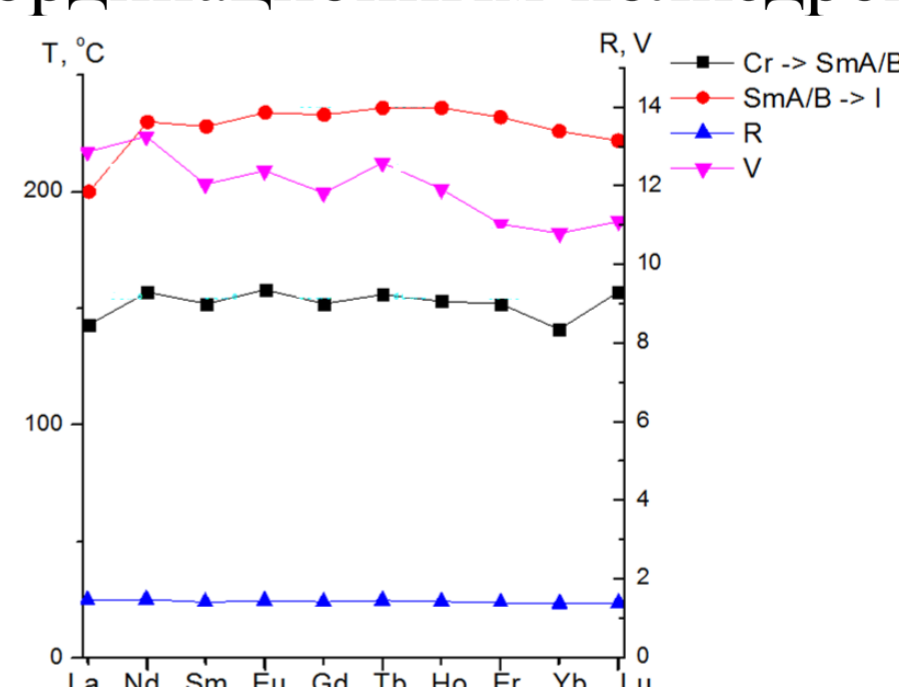
- ✓ Определены значения анизотропии геометрии молекул, при которых наблюдаются ЖК мезофазы (от 2.5).
- ✓ Установлено, что основание Льюиса определяет наличие ЖК свойств у комплексов, а строение β-дикетонов и их заместителей - количество и тип мезофаз.
- ✓ В основном и триплетном возбужденном состоянии рассчитаны параметры полиэдров Вороного-Дирихле (ПВД).
- ✓ Установлено, что природа иона Ln(III) и его первой координационной сферы влияют на анизотропию свойств.
- ✓ Изменения параметров полиэдров при переходе в ряду от La(III) к Lu(III) коррелируют с изменениями в температурах их фазовых переходов.
- ✓ Рассчитанные энергии лигандно-локализованных возбужденных состояний были использованы для определения каналов внутримолекулярной передачи энергии.
- ✓ Выявлено, что магнитные свойства комплексов определяются в основном координационным полиэдром, ЖК свойства - лигандным окружением, а люминесценция - обоими из этих факторов.



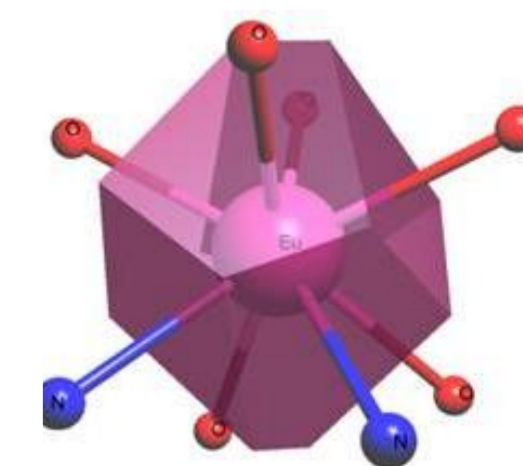
Оптимизированная геометрия Eu(CPDK<sub>5-Tb</sub>)<sub>3</sub>Bpy<sub>17-17</sub>



Перенос энергии



Температуры фазовых переходов и параметры ПВД



### **Благодарности**

Квантово-химические расчеты были проведены с использованием суперкомпьютеров МВС-10П и МВС-100К «Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН». Работа выполнена при финансовой поддержке проекта № ГСГК-0064/21. Проект реализуется победителем Конкурса на предоставление грантов преподавателям магистратуры благотворительной программы «Стипендиальная программа Владимира Потанина» Благотворительного фонда Владимира Потанина.