

# КМ- И КМ/МД- РАСЧЕТ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ CU,AU-СОДЕРЖАЩИХ ЛИГАНД-СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ В СВОБОДНОМ СОСТОЯНИИ И В КРИСТАЛЛЕ

Рамазанов Р.Р., Нестеренко А.М., Кононов А.И.

Санкт-Петербургский государственный университет, Россия, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб.7/9 НИИФХБ им. А.Н. Белозерского МГУ, Россия, 119992, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 40; email: comcon1@ya.ru

Семейство трифосфиновых золото/медь-содержащих кластеров, в которых медь координирует три алкиновые группы, демонстрируют удивительное свойство “вапохромизма”. При помещении в пары органических растворителей, эти соединения образуют правильные кристаллы, спектр фосфоресценции которых оказывается смещенным в синюю область, по сравнению со спектрами соединений в растворе [1]. В отсутствие паров вещество образует аморфную твердую фазу, больше напоминающую по своим спектральным свойствам соединение в растворе.

В работе предлагается следующее теоретическое объяснение наблюдаемого явления. Структурная формула соединения обладает  $C_3$  симметрией, которая реализуется в растворе, как наиболее энергетически выгодное состояние. Однако данная геометрия оказывается не выгодной в кристаллическом окружении. Кроме того, релаксация триплетного состояния  $T_1$  в кристалле ограничена окружением, в то время как в растворе происходит свободно. Два этих фактора, по мнению авторов, являются причиной синего сдвига спектра фосфоресценции, наблюдаемого при кокристаллизации вещества с парами органических растворителей.

Описанная рабочая гипотеза проверяется многочисленными квантово-химическими расчетами спектров соединения в различных геометриях. При помощи методов КМ/ММ в плосковолновом представлении рассчитывается релаксация триплетного состояния в кристаллическом окружении. Полученные результаты расчетов сопоставляются с экспериментальными данными [1] и делается вывод о справедливости теоретического объяснения. Для проведения КМ расчетов использовались пакеты Orca, Firefly, GAMESS-US и Cp2k; КМ/ММ расчеты производились в программе Cp2k.

## Литература.

1. *Shakirova J.R., et al., Toward Luminescence Vapochromism of Tetranuclear Au-Cu clusters// Organometallics. 32, 2013. pp. 4061–4069.*