

Тема работы:

Квантовохимические расчеты электронной структуры, магнитных, электрохимических и спектральных свойств комплексов переходных и редкоземельных металлов с диамагнитными и парамагнитными органическими лигандами.

Состав коллектива:

Грицан Нина Павловна, д.х.н., профессор, заведующая лабораторией механизмов реакций ИХКиГ СО РАН, в.н.с. ЛСиФСМС НГУ, gritsan@kinetics.nsc.ru

Дмитриев Алексей Анатольевич, к.ф.-м.н., н.с. лаборатории механизмов реакций ИХКиГ СО РАН, м.н.с. ЛСиФСМС НГУ, dmitralexy@gmail.com

Научное содержание работы:

Постановка задачи:

Квантовохимические расчеты методами теории функционала плотности (DFT) с различными функционалами, а также высокоуровневые многоконфигурационные расчеты (CASSCF, CASPT или NEVPT2) электронной структуры, магнитных и спектроскопических свойств комплексов переходных металлов с редокс-активными диоксоленовыми лигандами. Была установлена и объяснена электронная структура комплекса $[(4\text{-NIT-Py})_2\text{Mn}(\text{Diox})_2]$, расчетные данные сопоставлены с имеющимися экспериментальными данными.

Современное состояние проблемы:

Одной из важнейших задач современной химии и науки о материалах является дизайн, синтез и исследование свойств новых функциональных материалов. Научные области, связанные с молекулярными магнитными и проводящими материалами, а также металлоорганическими соединениями, применяемыми в катализе, активно развиваются в настоящее время. Поиск перспективных строительных блоков для создания новых молекулярных материалов с уникальными свойствами остается актуальной задачей. Большую роль в решении этой задачи в настоящее время играет квантовая химия. Квантовохимические расчеты позволяют проводить детальный анализ свойств новых материалов на микроуровне, а также могут быть использованы для предсказания свойств еще не полученных соединений. К настоящему времени удается достаточно точно рассчитывать электронную структуру и различные

физико-химические свойства молекулярных систем размером до ~100 атомов. Но расчет параметров металлоорганических соединений, в состав которых входят переходные металлы, остаётся нетривиальной задачей. Металлы такого типа широко применяются для создания комплексов с редокс-активными лигандами, которые обладают уникальными электронными, магнитными, химическими и каталитическими свойствами. Редокс-активными лигандами называются те лиганды, которые могут быть легко окислены или восстановлены и служат резервуаром для электронов. Одними из наиболее распространенных лигандов такого типа являются диоксоленовые (Diox) лиганды, полученные из орто-хинонов. В металлических комплексах они могут находиться в дианионном катехолатном (Cat), анион-радикальном о-семихиноновом (SQ) или нейтральном о-хиноновом (Q) состояниях окисления. Эффективным способом улучшения магнитных характеристик металлорганических соединений является синтез комплексов переходных металлов с редокс-активными лигандами, в состав которых входят нитронил-нитроксильные радикалы, позволяющие получать состояния с высоким спином. Методы квантовой химии в применении к подобным системам позволяют детально определять электронную структуру и свойства таких систем, что предоставляет возможности для интерпретации экспериментальных данных.

Современное состояние квантовой химии позволяет получить детальную количественную информацию о свойствах материалов и происходящих в них процессах, которую трудно извлечь экспериментальными методами.

Описание работы:

Для выполнения работы были использованы квантовохимические пакеты ORCA 4.0.1 и 4.2.1. Расчеты свойств $[(4\text{-NIT-Py})_2\text{Mn}(\text{Diox})_2]$ (Рис. 1) выполнялись в несколько этапов:

- 1) Выбор активного пространства для CASSCF расчетов, включающего 5 3d-орбиталей марганца, 2 НСМО диоксоленовых лигандов и 2 орбитали нитронил-нитроксильных радикалов с 9 электронами на них (Рис. 2). Базисный набор – def2-TZVP.
- 2) CASSCF(9,9) расчеты электронной структуры комплекса в состояниях с различными мультиплетностями от 10 до 2 и разным количеством корней. Поиск оптимального количества корней для различных мультиплетностей.
- 3) CASSCF(9,9)/NEVPT2 расчеты электронной структуры с оптимальным набором корней, в которых производится учет электронной корреляции.
- 4) Учет спин-орбитального взаимодействия по теории возмущений в модуле MRCI.

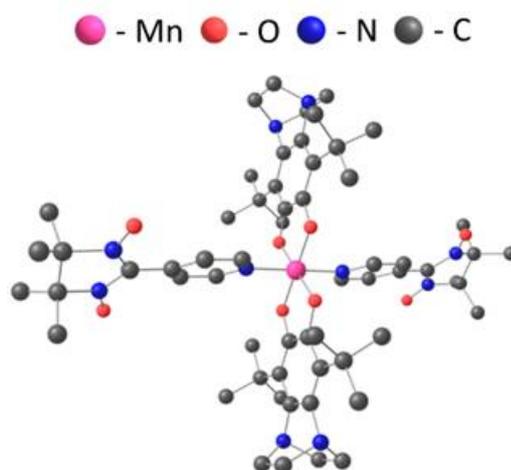


Рис. 1 РСА структура $[(4\text{-NIT-Py})_2\text{Mn}(\text{Diox})_2]$ (без атомов водорода).

Результаты:

Для комплекса $[(4\text{-NIT-Py})_2\text{Mn}(\text{Diox})_2]$ расчеты предсказывают основное секстетное состояние с двумя кватертными и одним дублетным, находящимися в энергетическом диапазоне 2 см^{-1} . Их волновые функции имеют практически равные вклады от трёх идентичных конфигураций, отличающихся друг от друга населенностью связывающей и разрыхляющей комбинаций НСМО одного диоксоленового лиганда и 3d-орбиталей марганца, притом НСМО второго диоксоленового лиганда населена двумя электронами во всех случаях. Из этого следует равновесие между двумя формами, $(\text{SQ})\text{Mn}^{\text{III}}(\text{Cat}) \leftrightarrow (\text{Cat})\text{Mn}^{\text{III}}(\text{SQ})$. Учет динамической корреляции приводит к существенному понижению по энергии части возбужденных уровней, для которых имеется небольшой вклад от конфигурации $(\text{SQ})\text{Mn}^{\text{II}}(\text{SQ})$, что свидетельствует о валентном таутомеризме, $(\text{Cat})\text{Mn}^{\text{III}}(\text{SQ}) \leftrightarrow (\text{SQ})\text{Mn}^{\text{II}}(\text{SQ})$. Другие валентные состояния недостижимы при нагреве системы, поскольку энергия таких состояний заметно выше по энергии.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости была частично воспроизведена в многоконфигурационных расчетах. Нитронил-нитроксильные радикалы слабо влияют на поведение температурной зависимости магнитной восприимчивости исследованного комплекса, которое в основном определяется обменным взаимодействием между спинами на 3d-орбиталях марганца и НСМО диоксоленовых лигандов и большим расщеплением в нулевом поле.

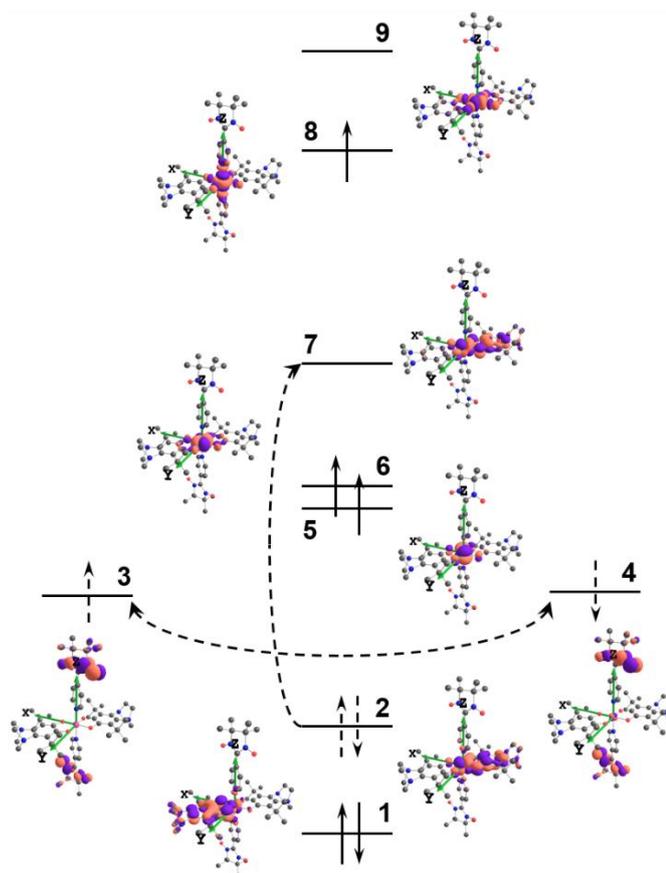


Рис. 2 Молекулярные орбитали, включенные в активное пространство CASSCF(9,9) расчетов.

Использование расчетных мощностей кластера позволило заметно ускорить выполнение некоторых этапов всего проекта, таких как многоконфигурационные расчеты электронной структуры комплекса в состояниях с различными мультиплетностями и разным числом корней, учет динамической корреляции и спин-орбитального взаимодействия, которые оказались затратными по времени и ресурсам.