

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, н.с. ЛСиФСМС НГУ, dmitralexey@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 новых гетерометаллических карбоксилатных 1D-полимеров с Dy и Yb, а также новых сера-азотных красителей, полученных на основе радикалов Герца, и их производных. Была установлена и объяснена электронная структура и магнитные свойства комплексов $[Ln^{III}Cd_2(piv)_7(H_2O)_2]$ ($Ln = Dy, Yb$), для 5-6-6-6-5 и 5-6-7-6-5 пентациклических сера-азотных красителей и их долгоживущих редокс-производных определены электронные структуры и спектроскопические свойства, 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 и лантаниды, 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. Кроме того, использование ионов лантанидов позволяет получать системы с высоким спиновым состоянием, которое может сохраняться продолжительное время благодаря медленной магнитной релаксации. Методы квантовой химии в применении к подобным системам позволяют детально определять их электронную структуру и свойства, 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 4.2.1 и OpenMOLCAS.

Расчеты свойств $[\text{Ln}^{\text{III}}\text{Cd}_2(\text{piv})_7(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Yb}$) (Рис. 1) выполнялись в несколько этапов:

- 1) Выбор активного пространства для CASSCF расчетов, включающего 7 4f-орбиталей Ln с 9 (Dy) и 13 (Yb) электронами на них. Базисный набор – ANO-RCC-VTZP для Ln и ANO-RCC-VDZ для остальных атомов.
- 2) CASSCF(9,7) и CASSCF(13,7) расчеты электронной структуры комплексов в состояниях с различными мультиплетностями от 6 до 2 и разным количеством корней. Поиск оптимального количества корней для различных мультиплетностей.
- 3) NEVPT2 расчеты электронной структуры с оптимальным набором корней, в которых производится учет электронной корреляции.
- 4) Учет спин-орбитального взаимодействия вне рамок теории возмущений в модуле RASSI.

5) Расчет g -тензоров для нижних дублетов Крамерса, барьеров блокировки намагниченности и температурной зависимости магнитной восприимчивости в модуле SINGLE-ANISO.

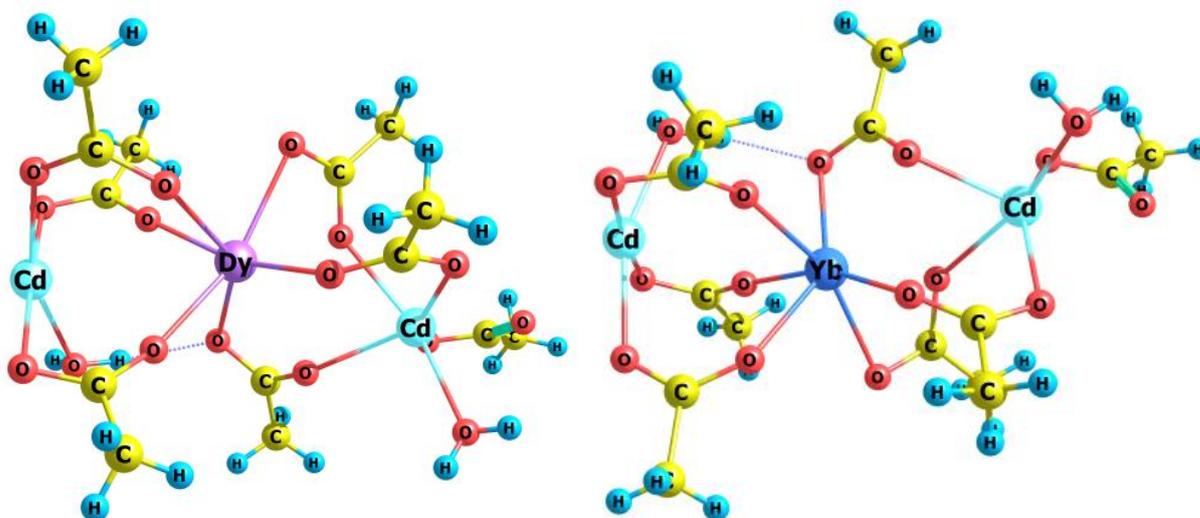


Рис. 1. PCA структуры $[\text{Ln}^{\text{III}}\text{Cd}_2(\text{piv})_7(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Yb}$).

Расчеты свойств красителей **1** и **2** (Рис. 2):

- 1) Оптимизация геометрий обоих красителей и их окисленных/восстановленных форм в THF и DMF методом B3LYP/def2-TZVP.
- 2) Расчеты UV-Vis-NIR спектров всех стабильных соединений методом TD-B2PLYP/def2-TZVP.

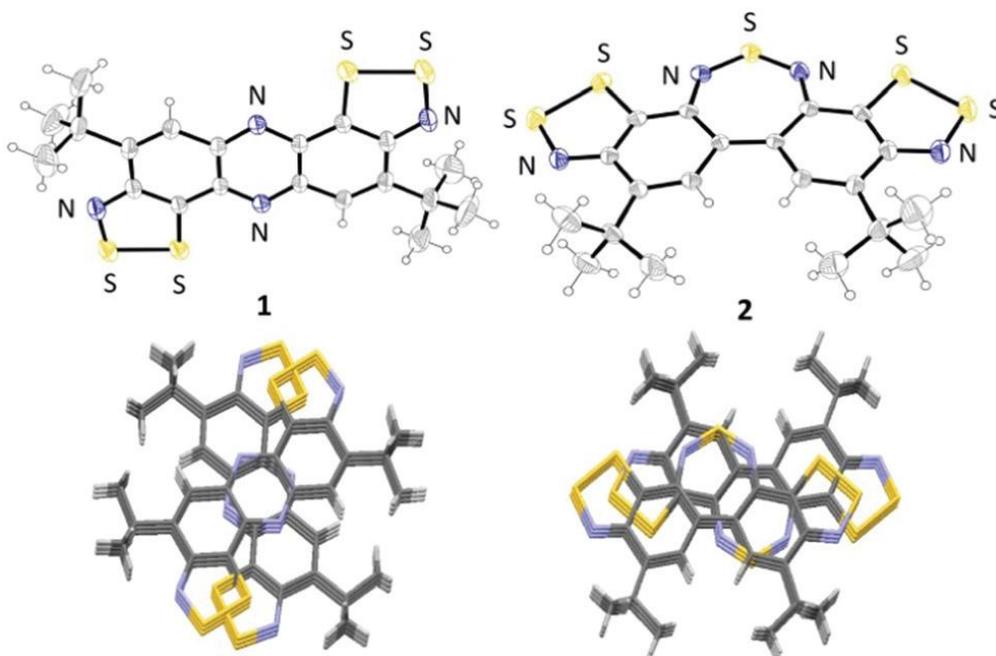


Рис. 2. PCA структуры красителей **1** и **2** и π -стеки, которые они образуют в кристаллической решетке.

Результаты:

Установлены электронные структуры комплексов $\text{Dy}^{\text{III}}\text{Cd}_2$ и $\text{Yb}^{\text{III}}\text{Cd}_2$ с основными секстетным и дублетным состояниями, соответственно. Эти соединения проявляют свойства индуцированных полем одномолекулярных магнетиков (Single-Molecule Magnets, SMM). Рассчитанные барьеры блокировки намагниченности обоих комплексов показывают достаточно высокий вклад квантового туннелирования намагниченности (quantum tunneling of magnetization, QTM) в процесс релаксации намагниченности. Сумма механизмов Рамана и QTM преобладает в процессе релаксации намагниченности для $\text{Dy}^{\text{III}}\text{Cd}_2$, сумма прямого и механизма Рамана – для $\text{Yb}^{\text{III}}\text{Cd}_2$. Механизм Орбаха был исключен из рассмотрения из-за особенностей координационного окружения. Рассчитанные температурные зависимости магнитной восприимчивости хорошо согласуются с экспериментальными данными (Рис. 3).

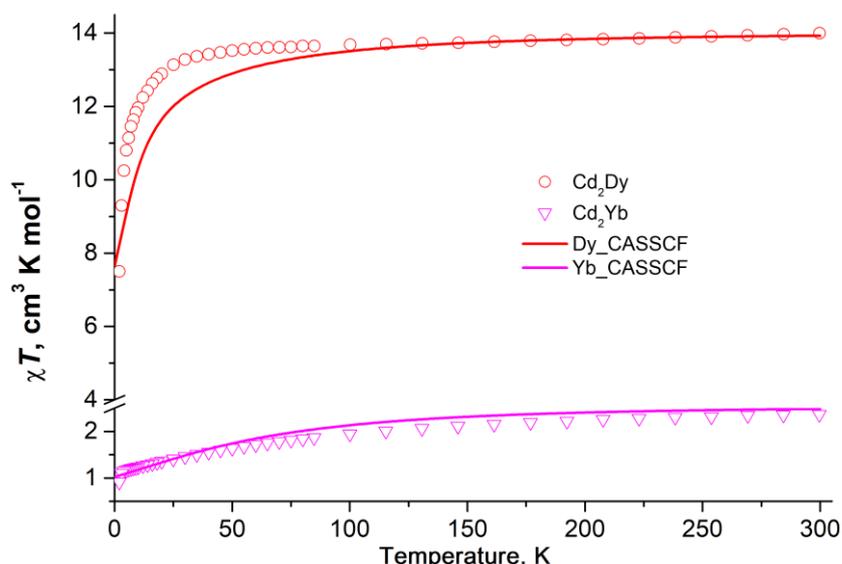


Рис. 3. Экспериментальные и расчетные температурные зависимости магнитной восприимчивости комплексов $\text{Dy}^{\text{III}}\text{Cd}_2$ и $\text{Yb}^{\text{III}}\text{Cd}_2$.

Для красителей **1** и **2** и их окисленных/восстановленных производных была оптимизирована геометрия в растворителях THF и DMF. Краситель **1** имеет пять стабильных редокс-состояний со степенями окисления от -2 до 2. У красителя **2** были обнаружены три стабильных состояния со степенями окисления от -1 до 1, оптимизация геометрий с зарядами -2 и 2 приводит к необратимому распаду. Для всех стабильных соединений рассчитанные UV-Vis-NIR спектры отличаются друг от друга.

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.

Список публикаций:

1. M.A. Shmelev, R.A. Polunin, N.V. Gogoleva, I.S. Evstifeev, P.N. Vasilyev, A.A. Dmitriev, E.A. Varaksina, N.N. Efimov, I.V. Taydakov, A.A. Sidorov, M.A. Kiskin, N.P. Gritsan, S.V. Kolotilov, I.L. Eremenko, Cadmium-Inspired Self-Polymerization of $\{Ln^{III}Cd_2\}$ Units: Structure, Magnetic and Photoluminescent Properties of Novel Trimethylacetate 1D-Polymers (Ln = Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Yb), *Molecules*, 2021, V. 26(14), 4296. DOI: 10.3390/molecules26144296.
2. A.Y. Makarov, Y.M. Volkova, L.A. Shundrin, A.A. Dmitriev, I.G. Irtegov, I.Y. Bagryanskaya, I.K. Shundrina, N.P. Gritsan, J. Beckmann, A.V. Zibarev, Chemistry of Herz radicals: A new way to near-IR dyes with multiple long-lived and differently-coloured redox states, *Chem. Comm.*, 2020, V.56, P.727-730. DOI: 10.1039/C9CC08557B.