

Отчет о проделанной работе с использованием оборудования ИВЦ НГУ

Тема работы.

Оценки энергии кристаллической решетки β -дикетонатных комплексов двухвалентных металлов методом теории функционала плотности

Аннотация.

При помощи квантово-химических расчетов с использованием теории функционала плотности с периодическими граничными условиями исследовано влияние строения β -дикетонатного лиганда (L) на энергии кристаллической решетки комплексов вида $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{L})_2]$ ($\text{tmeda} = \text{N,N,N',N'}$ -тетраметилэтилендиамин). Сделан вывод, что увеличение степени фторирования приводит к снижению энергий кристаллической решетки, тогда как введение объемных заместителей приводит к обратному эффекту. Получена первая корреляционная зависимость для летучих комплексов магния, которая может быть развита и использована для оценки энтальпии сублимации родственных комплексов.

Состав коллектива:

Евсеев Георгий Сергеевич. НГУ, студент магистратуры. ИНХ СО РАН, старший лаборант, дипломная практика. g.evseev@g.nsu.ru, ФФ НГУ, кафедра химической и биологической физики, 2 курс магистратуры, группа 23366. Работа является выпускной квалификационной. Обучение заканчивается в июне 2025 года. Исполнитель.

Крючкова Наталья Анатольевна. ИНХ СО РАН, к.ф.-м.н., с.н.с. Лаб. физической химии конденсированных сред, knatalinew@yandex.ru, научный руководитель. НГУ, кафедра информатики и ИКТ СУНЦ, доцент. Руководитель.

Викулова Евгения Сергеевна. ИНХ СО РАН, к.х.н., зав. Лаб. металлоорганических соединений для осаждения диэлектрических материалов, lazorevka@mail.ru, научный руководитель. НГУ, кафедра химии СУНЦ, старший преподаватель. Консультант.

Финансовая поддержка отсутствует.

Научное содержание работы:

1. Постановка задачи.

Методами теории функционала плотности изучить влияние β -дикетонатных лигандов (L, строение лигандов отображено на рис. 1) на энергию кристаллической решетки комплексов вида $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{L})_2]$ ($\text{tmeda} = \text{N,N,N',N'}$ -тетраметилэтилендиамин).

2. Современное состояние проблемы.

Существует достаточно большое число исследований, посвященных расчету энергий кристаллической решетки для органических кристаллов [1-3]. Более того, для органических кристаллов активно развиваются модели расчета более информативных (с точки зрения наблюдаемых физических величин) термодинамических функций. Так, в работе [4] показана

важность учета энергии нулевых колебаний и термических эффектов для корректного расчета относительной стабильности полиморфных структур. Авторы [5] также представили сравнительное исследование протоколов расчета энтальпий и энергий Гиббса твердофазных переходов. В исследовании [6] представлен протокол квантово-химического расчета для энтальпии сублимации, протестированный на органических кристаллах.

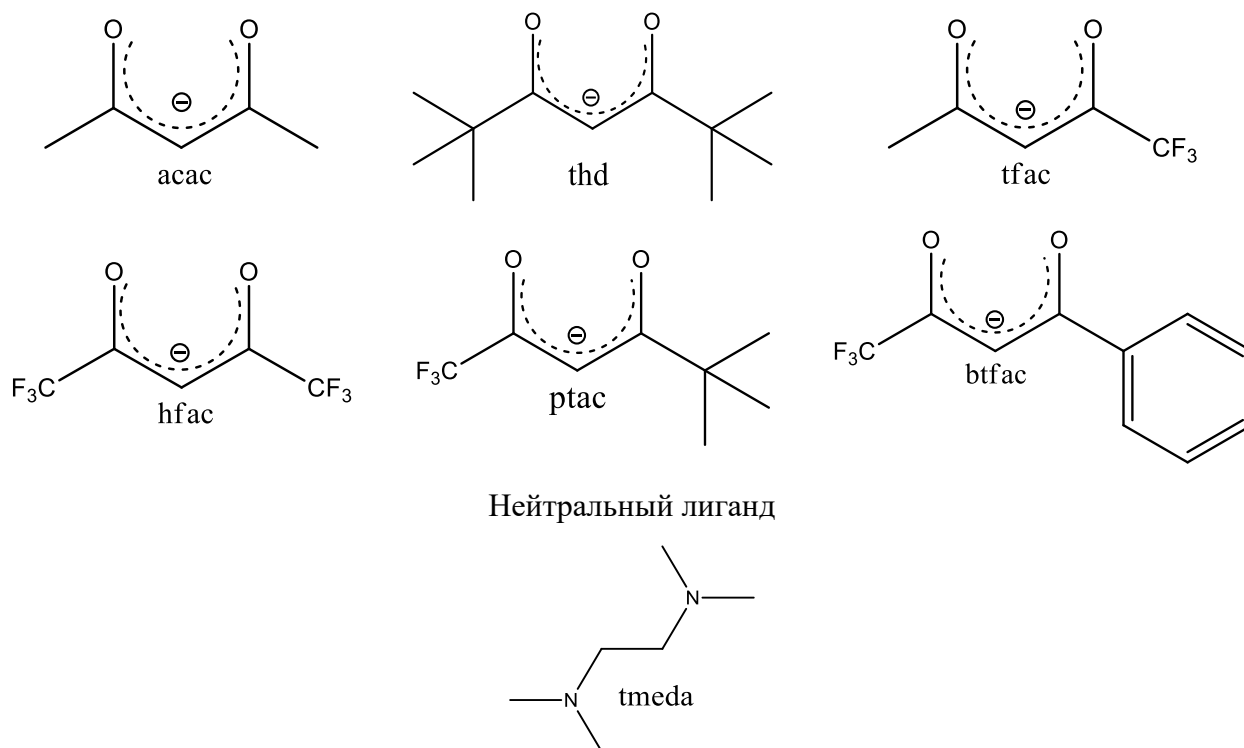


Рис. 1. Структура лигандов и их обозначения

Однако для металл-органических комплексов найти подобные исследования не удалось, что, вероятно, связано с высокой требовательностью расчетов такого уровня к вычислительным мощностям. Поэтому единичные обнаруженные работы ограничивались только расчетами энергий кристаллических решеток. Поскольку работ, учитывающих термодинамические функции при периодических расчетах, для подобных объектов не найдено, то на данном этапе наиболее реализуемым выглядит именно построение корреляционных зависимостей типа $\Delta H_{\text{субл.}} - E_{\text{крист.}}$, которые могут быть использованы для оценки $\Delta H_{\text{субл.}}$ летучих комплексов.

3. Описание работы.

Все периодические DFT расчеты проведены в пакете программ Quantum Espresso 7.4 [7-9] с использованием функционала PBEsol [10] с дисперсионной поправкой D3(BJ) и плосковолнового базисного набора с отсечкой кинетической энергии 540 Ry для волновых функций и 90 Ry для зарядовой плотности и потенциала. Атомные псевдопотенциалы взяты из библиотеки SSSP Precision [11-16]. Выбранные k-решетки Monkhorst-Pack отражены в табл. 1. Для систем изолированных молекул расчеты проведены в Γ -точке, применена поправка

Martyna-Tuckerman [17] для учета дальнедействующих взаимодействий, выбрана большая элементарная ячейка ($30 \times 30 \times 30 \text{ \AA}$). Проведена оптимизация положений атомов (для периодических систем оптимизированы также параметры элементарной ячейки), с критериями сходимости по энергии $1 \cdot 10^{-5} \text{ Ry}$ и силам, действующим на атомы, $5 \cdot 10^{-4} \text{ Ry/Bohr}$. В случае, если кристаллическая структура имела разупорядочения (например, $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{thd})_2]$ [18]), то для каждого варианта разупорядочения формировали собственную «структуру», оставляя только атомы с одной заселенностью позиций. В процессе оптимизации такие «структуры» оказывались в одном минимуме поверхности потенциальной энергии. Энергии решетки рассчитывали по уравнению:

$$E_{\text{lattice}} = \left(\frac{E_{\text{crystal}}}{n} - E_{\text{molecule}} \right)$$

Табл. 1. k-Сетки, использованные для расчета периодических структур

Структура, $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{L})_2]$, L =	Сетка k-точек
acac	$5 \times 4 \times 4$
thd ($P2_1/n$)	$5 \times 3 \times 3$
thd ($C2/c$)	$5 \times 5 \times 3$
thd ($P-1$)	$6 \times 5 \times 3$
tfac ($C2/c$)	$5 \times 4 \times 3$
tfac ($P2_1/c$)	$6 \times 3 \times 4$
hfac	$5 \times 3 \times 3$
ptac	$3 \times 5 \times 3$
btfac	$3 \times 6 \times 3$

С целью изучения зависимости энергии кристаллической решетки РЛК магния от строения β -дикетонатного лиганда рассчитаны соответствующие величины для ряда комплексов вида $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{L})_2]$, которые представлены в табл. 2. Таким образом, увеличение степени фторирования приводит к снижению энергий кристаллической решетки и энтальпий сублимации, тогда как введение объемных заместителей имеет обратный эффект. Эти тенденции согласуются с обсуждаемыми в литературе, но количественно такие эффекты практически не рассматривали.

Табл. 2. Экспериментально полученные энтальпии сублимации и рассчитанные энергии кристаллических решеток $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{L})_2]$

L	acac	tfac	hfac	thd	ptac	btfac
$-E_{\text{lattice}}$, кДж/моль	120.9	109.6	97.1	133.5	115.9	151.9
$\Delta H_{\text{subl}}(298\text{K})$, кДж/моль	-	110.9 ± 1.8	91.9 ± 4.3	122.8 ± 2.1	107.8 ± 1.7	181.1 ± 3.2

Для валидации результатов расчетов, проведена корреляция экспериментально полученных энтальпий сублимации относительно энергий кристаллической решетки. Для всей совокупности наблюдается заметное отклонение полученной корреляции от ожидаемой

линейной ($R^2 = 0.87$, рис. 2а). Однако для фторированных производных проявляется линейная зависимость ($R^2 = 0.95$, рис. 2б). Смещение комплекса с двумя трет-бутильными заместителями в β -дикетонатном лиганде ($L = \text{thd}$) может быть обусловлено разупорядочением этих групп при температурах выше 0 К.

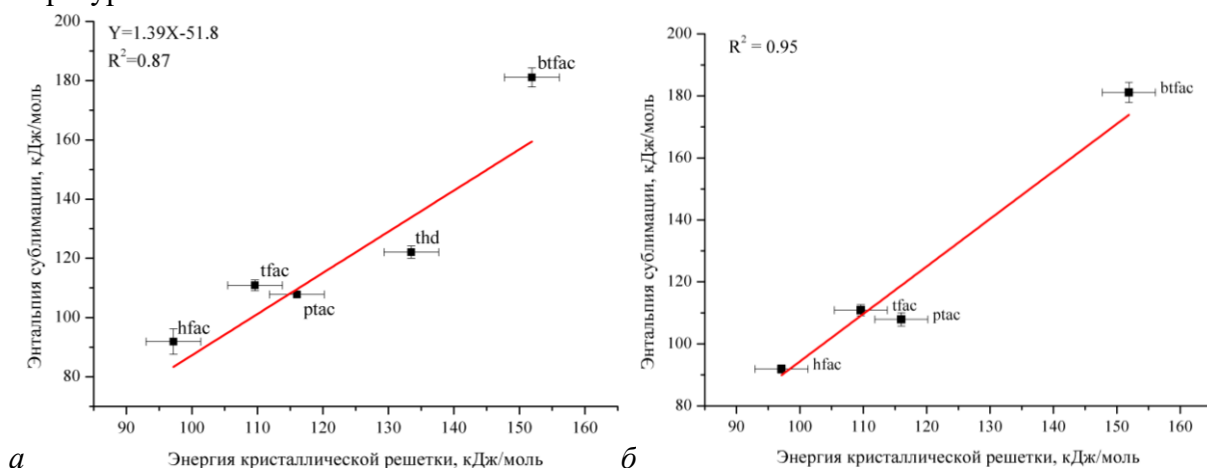


Рис. 2. Корреляция энергий кристаллической решетки и энтальпий сублимации комплексов $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{L})_2]$ (а) со всеми доступными данными; (б) без данных для $L = \text{thd}$;

Таким образом, полученная нами линейная корреляция $\Delta H_{\text{субл.}} - E_{\text{крист.}}$ может быть использована для оценки энтальпии сублимации родственных фторированных комплексов.

Полученные результаты.

Методом теории функционала плотности с периодическими граничными условиями рассчитаны энергии кристаллической решетки для ряда из 6 комплексов $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{L})_2]$ с CH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, CF_3 , C_6H_5 -заместителями в лигандах L . Найдено, что увеличение степени фторирования L или введение объемных заместителей соответственно приводит к понижению или увеличению энергий кристаллической решетки ($E_{\text{крист.}}(0 \text{ К})$: в пределах 97.1-151.9 кДж/моль) и энтальпий сублимации ($\Delta H_{\text{субл.}}(298 \text{ К})$: в пределах 91.9-181.1 кДж/моль). Получена линейная корреляция $\Delta H_{\text{субл.}} - E_{\text{крист.}}$ ($R^2 = 0.95$), которая может быть использована для оценки энтальпии сублимации родственных комплексов.

Эффект от использования кластера в достижении целей работы.

Использование оборудования ИВЦ НГУ позволило провести квантово-химические расчеты энергий кристаллической решетки в разумные сроки на уровне теории, недоступном в плане требуемых мощностей не только для персональных компьютеров, но и для части расчетных кластеров.

1. Brandenburg J. G., Maas T., Grimme S. Benchmarking DFT and semiempirical methods on structures and lattice energies for ten ice polymorphs // The Journal of Chemical Physics. 2015. Т. 142, № 12. С. 124104–124104.
2. Feng S., Li T. Predicting Lattice Energy of Organic Crystals by Density Functional Theory with Empirically Corrected Dispersion Energy // Journal of Chemical Theory and Computation. 2005. Т. 2, № 1. С. 149–156.

3. Gavezzotti A. Calculation of lattice energies of organic crystals: the PIXEL integration method in comparison with more traditional methods // *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. 2005. T. 220, № 5/6.
4. Dubok A.S., Rychkov D.A. Relative Stability of Pyrazinamide Polymorphs Revisited: A Computational Study of Bending and Brittle Forms Phase Transitions in a Broad Temperature Range // *Crystals*. 2023. T. 13, № 4. C. 617.
5. Dubok A.S., Rychkov D.A. What Is More Important When Calculating the Thermodynamic Properties of Organic Crystals, Density Functional, Supercell, or Energy Second-Order Derivative Method Choice? // *Crystals*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2025. T. 15, № 3. C. 274–274.
6. Červinka C., Fulem M. State-of-the-Art Calculations of Sublimation Enthalpies for Selected Molecular Crystals and Their Computational Uncertainty // *Journal of Chemical Theory and Computation*. 2017. T. 13, № 6. C. 2840–2850.
7. Giannozzi P. и др. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2009. T. 21, № 39. C. 395502.
8. Giannozzi P. и др. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2017. T. 29, № 46. C. 465901.
9. Giannozzi P. и др. QuantumESPRESSO toward the exascale // *The Journal of Chemical Physics*. 2020. T. 152, № 15. C. 154105.
10. Perdew J.P. и др. Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces // *Physical Review Letters*. 2008. T. 100, № 13.
11. Prandini G. и др. Precision and efficiency in solid-state pseudopotential calculations // *npj Computational Materials*. 2018. T. 4, № 1.
12. Schlipf M., Gygi F. Optimization algorithm for the generation of ONCV pseudopotentials // *Computer Physics Communications*. 2015. T. 196. C. 36–44.
13. E. Kucukbenli и др. Projector augmented-wave and all-electron calculations across the periodic table: a comparison of structural and energetic properties // *arXiv (Cornell University)*. Cornell University, 2014.
14. Dal Corso A. Pseudopotentials periodic table: From H to Pu // *Computational Materials Science*. 2014. T. 95. C. 337–350.
15. van Setten M.J. и др. The PseudoDojo: Training and grading a 85 element optimized norm-conserving pseudopotential table // *Computer Physics Communications*. 2018. T. 226. C. 39–54.
16. Garrity K.F. и др. Pseudopotentials for high-throughput DFT calculations // *Computational Materials Science*. 2014. T. 81. C. 446–452.
17. Martyna G.J., Tuckerman M.E. A reciprocal space based method for treating long range interactions in *ab initio* and force-field-based calculations in clusters // *Journal of Chemical Physics*. American Institute of Physics, 1999. T. 110, № 6. C. 2810–2821.
18. Hatanpää T. и др. Ancillary Ligand Effect on the Properties of “Mg(thd)₂” and Crystal Structures of [Mg(thd)₂(ethylenediamine)]₂, [Mg(thd)₂(tmeda)], and [Mg(thd)₂(trien)]¹ // *Inorganic Chemistry*. American Chemical Society (ACS), 2001. T. 40, № 4. C. 788–794.