

Raport stiintific

privind implementarea proiectului in perioada iulie – decembrie 2017

Denumirea Programului din PN III: Cercetare fundamentală și de frontieră

Subprogram: Proiecte de cercetare exploratorie (PCE)

Codul proiectului: PN-III-P4-ID-PCE-2016-0208

Titlul proiectului: Designul unor structuri supramoleculare de tip spin-crossover controlabile prin pulsuri laser ultrascurte.

Director de proiect: Dr. Attila Bende

Introducere

Materiale cu proprietăți de tip „*spin crossover*” (SCO) sau „*spin transition*” (ST) prezintă un interes major prin potențialele aplicații ca memorii moleculare, senzori sau comutatori moleculari¹. Ideea de bază care stă în spatele acestui fenomen este ca printr-o perturbație externă, fie temperatură, presiune sau lumină excitatoare, sistemul, având o stare de spin bine definită trece într-o altă stare stabilă dar cu multiplicitate diferită de spin. Dacă trecerea este de o singură direcție sistemele respective se încadrează în categoria materialelor cu proprietăți de tip ST, iar dacă această tranziție este reversibilă ele au proprietăți de tip SCO. Trecerea dintr-o stare de spini numită „*low spin state*” (LS) cu multiplicitate joasă (de ex. $S=0$) într-o stare de spini cu multiplicitate mai ridicată (de ex. $S=2$), numită „*high spin state*” (HS) implică schimbări în volum, al răspunsului magnetic sau pur și simplu a culorii materialului². Noutatea constă în faptul că aceste proprietăți pot fi exploatate pentru a realiza sisteme moleculare cu volum variabil manipulată prin radiația laser sau sisteme cu stări magnetice controlabile. Schema energetică a fenomenului de tip SCO este prezentată în figura următoare:

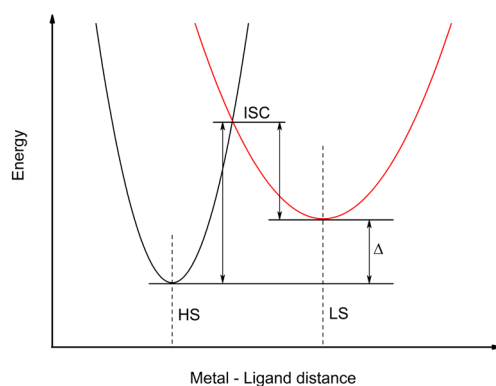


Figura 1. Schema energetică a fenomenului de tip SCO.

Așa cum se poate observa din diagrama prezentată în figura 1, tranziția dintr-o stare într-o altă stare stabilă de spini implică trecerea barierei de potențial definită print punctul izoenergetic numit „*intersystem crossing*” (ISC). În acest caz, stimulul extern nu face altceva decât să ajute sistemul pentru a trece de această barieră. Pe de altă parte schimbarea stării de spini din HS în LS sau invers implică și un cuplaj de spini suficient de puternic astfel încât tranziția să se facă cu o eficiență bună în ambele direcții. În cazul în care bariera de potențial este relativ mare (> 1 eV) efectele de temperatură sau de presiune nu mai sunt în stare să-l ajute sistemul să treacă dintr-o stare stabilă într-o altă stare stabilă de spini. Singura posibilitate pentru a trece această barieră este să-l utilizăm proprietățile stărilor electronice excitate astfel încât prin

¹ J. A. Real, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, *Dalton Trans.*, **12**, 2062 (2005).

² A. Hauser, *Topics in Current Chemistry*, **234**, 786 (2004).

excitare sistemul trece într-o stare apropiată sau chiar superioară energetic punctului ISC de unde se poate ajunge mult mai ușor în cealaltă stare de spin (Vezi figura 2). Tranzitii de spini indusă de radiația electromagnetică (Light Induced Excited Spin State Trapping - LIESST) a fost prima dată observată de Decurtins³ și colaboratorii în anul 1984 în cazul sistemului Fe-(propyltetrazole)₆-(BF₄)₂. Folosind o sursă de radiație de 514 nm sistemul aflat inițial în starea de spin LS a fost transferat într-o altă stare metastabilă (T ≈ 1 μs) având starea de spini HS. Doi ani mai târziu, în 1986, unul dintre autori⁴ a reușit să inducă și transformarea inversă HS → LS folosind o altă lungime de undă având valoarea de 752.7 nm.

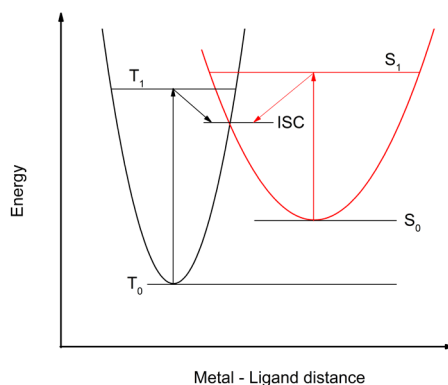


Figura 2. Schema energetică a fenomenului de tip SCO indusă de radiația electromagnetică.

Metodologia de lucru

Fiind sisteme supramoleculare cu un număr mai mare de 50 – 60 de atomi, metodele teoretice bazate pe rezolvarea ecuației Schrödinger, respectiv determinarea unor proprietăți moleculare cu ajutorul funcției de undă devine aproape imposibilă. Teoria funcționalelor de densitate (Density Functional Theory – DFT)⁵ poate fi considerată ca o soluție alternativă care descrie sistemul electronic la nivelul densității de electroni (depinde coordonatele XYZ) și nu a funcției de undă (un număr de 3N, N = nr. atom). DFT, fiind astfel o teorie mai simplă și ca atare pot fi abordate sisteme moleculare cu un număr de atomi mai mare. În cadrul teoriei DFT, acuratețea descrierii sistemelor moleculare este dată de forma funcționalei de schimb-corelație. Ca atare, pentru a avea o abordare cât mai corectă este nevoie să folosim funcționale care includ atât efectele interacției de schimb prin includerea termenului de tip „exact exchange” cât și efectele de corelație care conțin ambii termeni de tip dinamic (corelație între perechi de electroni), respectiv de tip static (corelație între stări electronice apropiate energetic).

Validarea metodei. Pentru a valida metoda de lucru alegem un caz relativ simplu pentru care metodele teoretice cu un cost computațional ridicat, cum ar fi metode multireferință sau coupled cluster pot fi aplicate cu succes. Din acest punct de vedere considerăm că molecula de fenotiazină este o alegere potrivită prin faptul că pe o parte conține fragmente moleculare cu caracter aromatic, respectiv hetero atomi de tipul azot sau sulf, iar pe de altă parte este o moleculă suficient de mică pentru care pot fi aplicate cu succes metode avansate de tipul *equation-of-motion coupled cluster* (EOM-CCSD)⁶, *laplace transformed density fitting local CC2* (LT-DF-LCC2)⁷ și *multireference self consistent field* (MCSCF)⁸. În cazul

³ S. Decurtins, P. Gutlich, C. P. Kohler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, **105**, 1 (1984)

⁴ A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, **124**, 543 (1986).

⁵ P. Hohenberg, W. Kohn, *Physical Review*. **136** (3B), B864 (1964).

⁶ T. Korona and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, **118**(7), 3006 (2003).

⁷ D. Kats, T. Korona and M. Schütz, *J. Chem. Phys.*, **125**(10), 104106 (2006).

⁸ P. Celani and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, **112**(13), 5546 (2000).

moleculii de fenotiazină am comparat rezultatele obținute prin cele trei metode avansate, definite anterior, cu metoda DFT considerând funcționala de schimb-corelație MN12-SX⁹. Datele pentru energiile stărilor electronice excitate, a tăriei oscilatorului (intensitatea absorbției) pentru primele trei stări excitate obținute cu patru metode teoretice diferite sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1. Energia de excitare vertical în eV (și în nm) respective tăria oscilatorului pentru primele trei stări excitate ale fenotiazinei obținute cu diferite metode teoretice.

	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄
MCSCF	5.39 eV (230 nm) 0.0027	5.52 eV (224.7 nm) 0.0344	5.71 eV (217.2 nm) 0.0607	--
EOM-CCSD	4.34 eV (285.9 nm) 0.0006	4.50 eV (275.5 nm) 0.0274	4.64 eV (267.3 nm) 0.0497	--
LT-DF-LCC2	3.66 eV (338.9 nm) 0.0006	3.94 eV (314.7 nm) 0.0271	4.10 eV (302.3 nm) 0.0778	4.90 eV (252.9 nm) 0.1311
MN12-SX	3.80 eV (326.3 nm) 0.0004	4.19 eV (296.1 nm) 0.0301	4.33 eV (286.3 nm) 0.1090	5.21 eV (238.1 nm) 0.1818
Exp. ¹⁰	--	320 nm	--	250 nm

După cum se poate observa metoda avansată LT-DF-LCC2 reproduce cu o bună aproximație frecvențele de absorbție UV-Vis. Celelalte metode avansate de tipul MCSCF și EOM-CCSD subestimează substanțial valorile experimentale, ca atare ele nu pot fi folosite pentru a calibra metoda DFT¹¹. Funcționala de schimb corelație MN12-SX prezintă a soluție viabilă pentru studiul stărilor excitate prin faptul că valorile energetice a stărilor electronice excitate sunt foarte apropiate de cele obținute prin metoda avansată LT-DF-LCC2. Energiile LT-DF-LCC2 sunt puțin subestimate dar diferența dintre cele două seturi de rezultate este mică.

Rezultate

Aplicații în cazul complexului molecular Ni-tetrakis(pentafluorophenyl)-porphyrin (Ni-TPP) functionalizat cu azopiridină (Ni-TPP-AP). Pentru a obține o concordanță și mai bună pentru metoda MN12-SX am ales complexului molecular Ni-TPP-AP care prezintă un comportament de tip „spin crossover” și pentru care există în literatura de specialitate date experimentale referitor la spectrele de absorbție UV-Vis¹².

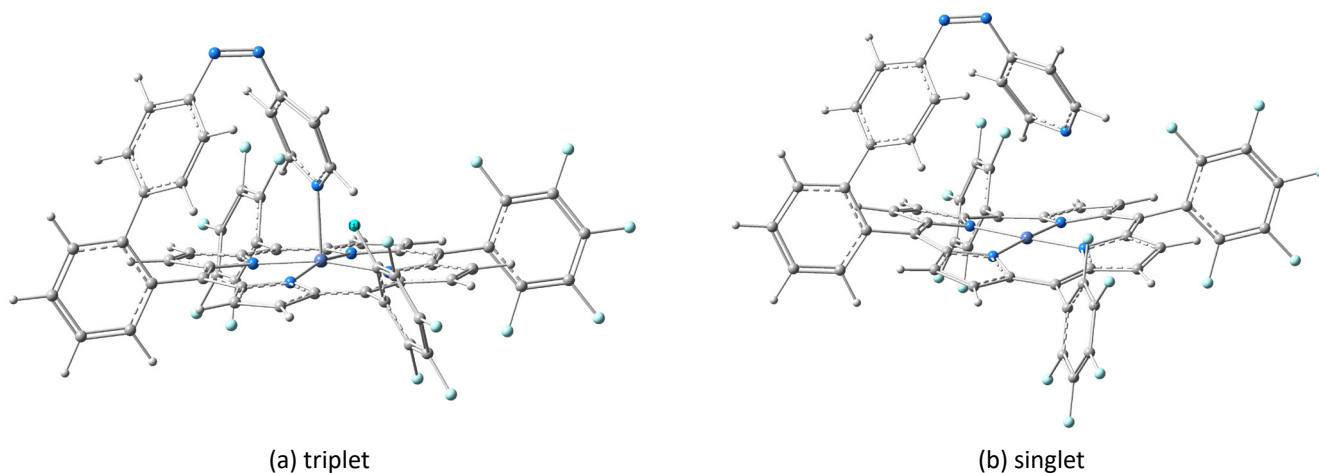


Figura 3. Configurația geometrică a complexului molecular Ni-TPP-AP în cele două stări de spini triplet (a), respectiv singlet (b).

⁹ R. Pevearia and D. G. Truhlar, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 16187 (2012).

¹⁰ J. A. VanAllan, G. A. Reynolds and R. E. Adel, *J. Org. Chem.* **27**, 1659 (1962).

¹¹ A. Bende, AIP Conf. Proc., (2017). – acceptat spre publicare.

¹² S. Venkataramani, U. Jana, M. Dommaschk, F. D. Sönnichsen, F. Tuzek, R. Herges, *Science*, **331**, 445 (2011).

S-a optimizat geometria de echilibru atât în configurația de spini singlet cât și triplet și pentru care am calculat spectrele teoretice de absorbție UV-Vis considerând ca metodă de descriere MN12-SX/def2-TZVP și incluzând primele 30 de stări electronice excitate. Structurile geometrice pentru Ni-TPP-AP având cele două stări de spini sunt prezentate în figura 3, iar spectrele de de absorbție UV-Vis sunt prezentate în figura 4.

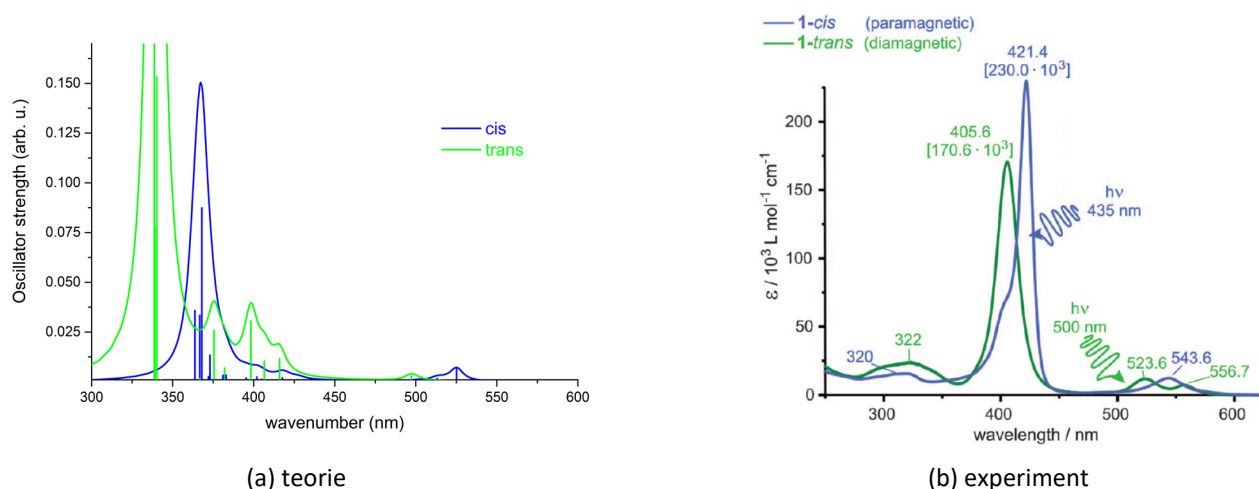


Figura 4. Spectrele de absorbție UV pentru complexului molecular Ni-TPP-AP obținute prin modelare teoretică (a), respectiv prin tehnici experimentale¹¹ (b).

După cum se poate observa, spectrul teoretic de absorbție UV-Vis calculată prin metoda MN12-SX/def2-TZVP reproduce cu o bună aproximare forma spectrală și poziția picurilor de absorbție obținută prin tehnici experimentale. Deplasarea spre roșu (diferența față de valorile experimentale) este în medie 30 cm^{-1} . Diferența de energie ($\Delta E = E_T - E_S$) între cele două stări de spini este 0.533 eV pentru geometria de echilibru a stării triplet, respectiv -2.017 eV pentru geometria de echilibru a stării singlet. Iar diferența conformațională între geometriile de echilibru a stărilor singlet, respectiv triplet este 0.227 eV . În cazul complexului molecular Ni-TPP-AP avem un schemă de coordinare în formă piramidală, dar este la fel de interesant și schema de coordinare octaedrică. Din acest motiv am construit un alt complex molecular, unde în locul unui singur fragment de azopiridină am considerat două fragmente astfel încât atomul de azot din al doilea fragment de azopiridină face o nouă legătură de coordinare și la sfârșit obținem pentru atomul de nichel (II) schema de coordinare octaedrică. Totodată din cauza volumului mare de calcul am renunțat la cele trei grupări de pentafluorofenili (Ni-P-biAP).

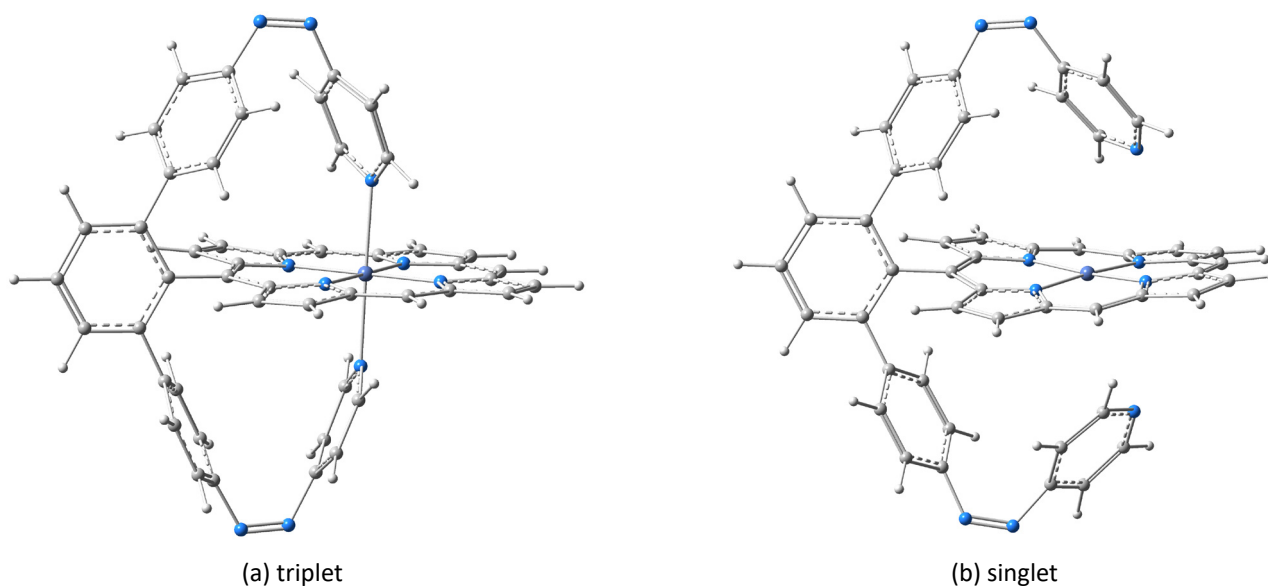


Figura 5. Configurația geometrică a complexului molecular Ni-P-biAP în cele două stări de spini triplet (a), respectiv singlet (b).

Aplicații în cazul complexului molecular Ni-P-biAP. La fel ca și în cazul precedent am determinat geometria de echilibru pentru cele două configurații de spini singlet, respectiv triplet. După care am generat spectrele teoretice de absorbție UV-Vis incluzând în mod asemănător primele 30 de stări electronice excitate. Structurile geometrice pentru Ni-TPP-biAP având cele două stări de spini sunt prezentate în figura 5, iar spectrele de de absorbție UV-Vis sunt prezentate în figura 6.

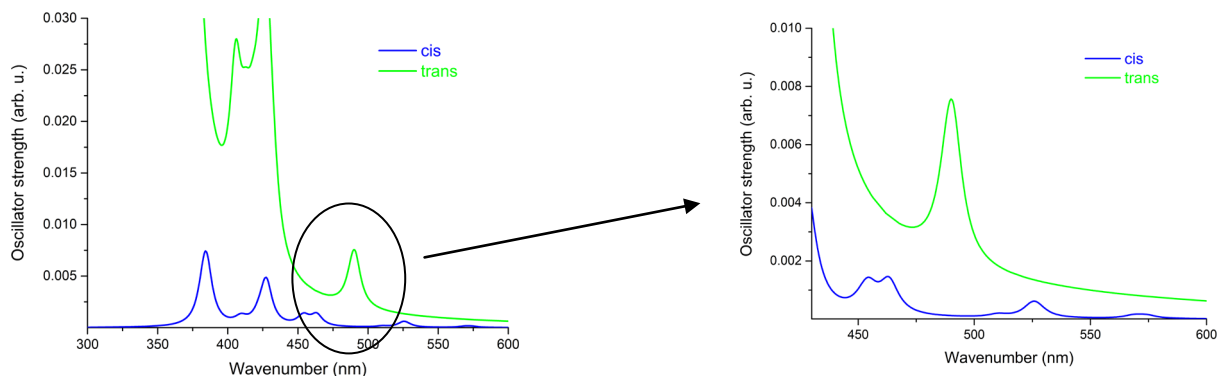


Figura 6. Spectrul de absorbție UV pentru complexului molecular Ni-P-biAP obținute prin modelare teoretică.

Diferența de energie ($\Delta E = E_T - E_S$) între cele două stări de spini este 0.947 eV pentru geometria de echilibru a stării triplet, respectiv -0.978 eV pentru geometria de echilibru a stării singlet. Iar diferența conformațională între geometriile de echilibru a stărilor singlet, respectiv triplet este 0.135 eV.

Punctele de tip intersystem crossing (ISC). Prin algoritmul numit „Penalty Function”¹³ am identificat posibilele puncte de intersecție pe hiper-suprafața energiilor potențiale pentru cele două configurații de spini singlet, respectiv triplet. Pentru complexul molecular Ni-TPP-AP am inițiat metoda de căutare a punctului de intersecție unde pentru o geometrie dată energiile configurațiilor de spini singlet, respectiv triplet sunt egale. Această geometrie este caracterizată printr-o lungire a legăturii Ni-N de la 2.089 Å specific stării singlet la 2.257 Å în cazul geometriei de tip ISC. Bariera de potențial specific acestui punct ISC este de 0.273 eV. În cazul complexului molecular Ni-P-biAP am găsit acest punct aproape de geometria de echilibru a stării triplet, pentru această intersecție distanța de legătura Ni-N este 2.379 Å față de valoarea 2.276 Å corespunzător geometriei de echilibru a stării triplet. Bariera de potențial specific acestui punct ISC este de 2.063 eV.

Rezumatul etapei:

- ✓ Funcționala MN12-SX a fost validată ca metodă potrivită pentru a descrie stările electronice excitate și spectrele de absorbție UV-Vis atât în cazul sistemului molecular mai simplu a fenotoazinei cât și pentru complexul molecular Ni-TPP-AP.
- ✓ S-a obținut geometriile de echilibru cât și s-a calculat spectrele teoretice de absorbție UV-Vis pentru cele două configurații de spini singlet, respectiv triplet al complexului molecular Ni-TPP-AP.
- ✓ S-a obținut geometriile de echilibru cât și s-a calculat spectrele teoretice de absorbție UV-Vis pentru cele două configurații de spini singlet, respectiv triplet al complexului molecular Ni-P-biAP.

¹³ C. Ciminelli, G. Granucci and M. Persico, *Chem.-Eur. J.* **10**, 2327 (2004).

- ✓ A fost identificat cât un punct de intersecție pentru cele două structuri moleculare Ni-TPP-AP, respectiv Ni-P-biAP, dar este nevoie de noi calcule pentru a identifica toate punctele posibile care au un rol important în tranziția de spin singlet-triplet.
- ✓ S-a desenat schema energetică prin identificarea barierei de potențial pentru tranziția de spin.

Publicații

(Iulie – Decembrie 2017)

Articole ISI:

1. A. Bende: „*Low-Lying Excited States and Their Relaxation Pathways of Phenothiazine*” AIP Conf. Proc., (2017). – acceptat spre publicare.

Conferințe:

1. International Conference on "Processes in Isotopes and Molecules" (PIM 2017); 27 – 29 September 2017 in Cluj Napoca, Romania. **Poster presentation:** A. Bende: "*Low-lying excited states and their relaxation pathways of phenothiazine.*"

Director proiect,
