

Raport stiintific

privind implementarea proiectului in perioada ianuarie – decembrie 2018

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 ultracurte.

Director de proiect: Dr. Attila Bende

Etapă 2 - Identificarea diferitelor structuri de liganzi pentru obținerea tranzițiilor LS (low spin) HS (high spin) cât mai eficientă și bine controlabilă.

Activitate 2.1 - Design molecular pentru diferite structuri de liganzi care includ fragmente numite "molecule antenă" cu randament ridicat de absorbție a radiației laser.

Activitate 2.2 - Determinarea stărilor electronice excitate, respectiv spectrele de absorbție UV-VIS.

Activitate 2.3 - Localizarea punctelor de tip intersystem crossing (ISC) și determinarea cuplajului spin-orbită.

Activitate 2.4 - Selectarea sistemelor organometalice care arată o eficiență sporită pentru tranziția LS ↔ HS (spin crossover) pe baza rezultatelor anterioare.

Descrierea activității

S-a continuat investigațiile începute în etapa anterioară (Iulie – Decembrie 2017) referitor la localizarea punctelor de intersecție a suprafețelor de energii potențiale numită *intersystem crossing* (ISC) pentru complexele moleculare Ni-tetrakis(pentafluorophenyl)-porphyrin (Ni-TPP) functionalizat cu azopiridină (Ni-TPP-AP), respectiv Ni-porphyrin (Ni-P) functionalizat cu două "brațuri" de azopiridină (Ni-P-biAP) (Vezi Figura 1), respectiv calcularea cuplajelor de tip spin-orbită pentru aceste structuri moleculare.

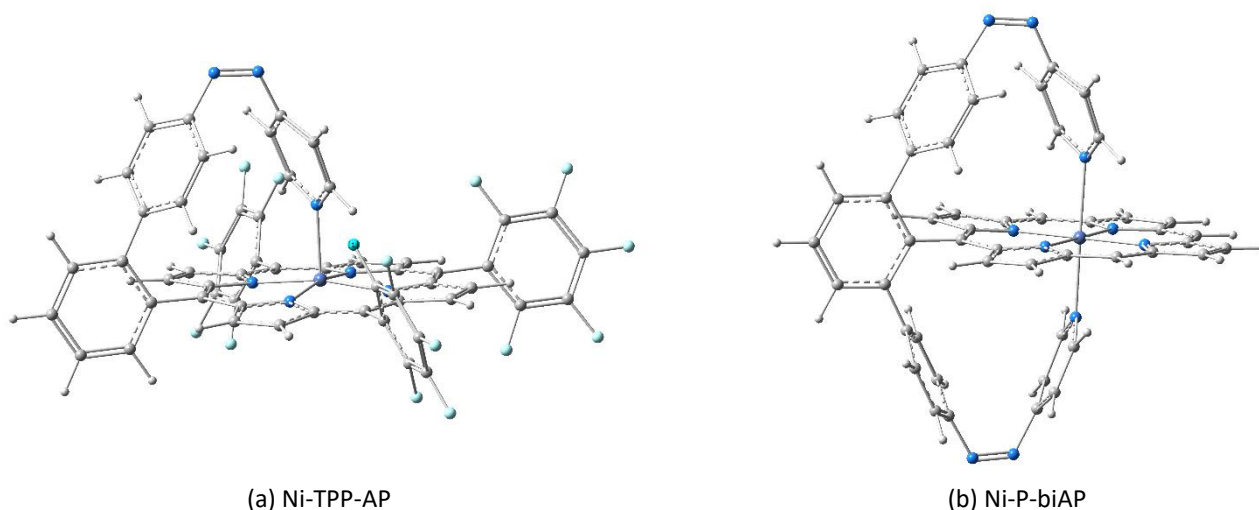


Figura 1. Configurația geometrică a complexelor moleculare Ni-TPP-AP (a), respectiv Ni-P-biAP (b) în starea de spin triplet.

În cazul structurii Ni-TPP-AP s-a considerat ca parametru variabil distanța interatomică Ni...N (atomul de azot a fragmentului de piridină). Valoarea distanței Ni...N a fost fixat pentru fiecare pas de optimizare geometrică în parte, dar ea a fost variată pas cu pas între valorile 2.1 și 3.3 Å cu un pas de 0.1 Å. Variația energiilor cu configurațiile de spini singlet, respectiv triplet de-a lungul distanței interatomice Ni...N este prezentată în Figura 2a. După cum se poate observa, la valoarea 2.45 Å curbele energetice ale stărilor de singlet, respectiv triplet se intersectează, adică între valorile 2.1 și 2.45 Å a distanței Ni...N starea de spin mai favorabilă energetic va fi tripletul, iar între valorile 2.45 și 3.3 Å sistemul se va găsi în starea de spin singlet. Bariera de potențial definit de punctul ISC având distanța interatomică Ni...N de 2.45 Å este de 0.388 eV față de nivelul de referință energetică a stării de echilibru a configurației de spin

singlet (Δ^-). Utilizând metoda de localizare a punctului de intersecție prin tehnica de "Penalty Function"¹ (PF) am obținut același configurație geometrică ca și cel obținut de-a lungul coordonatei corespunzător traiectoriei optime a parametrului de distanța interatomică Ni...N, ceea ce ne arată că tehnica PF de localizare a punctelor ISC este o soluție adecvată pentru identificarea punctelor de intersecție a hiper-suprafețelor de energii potențiale.

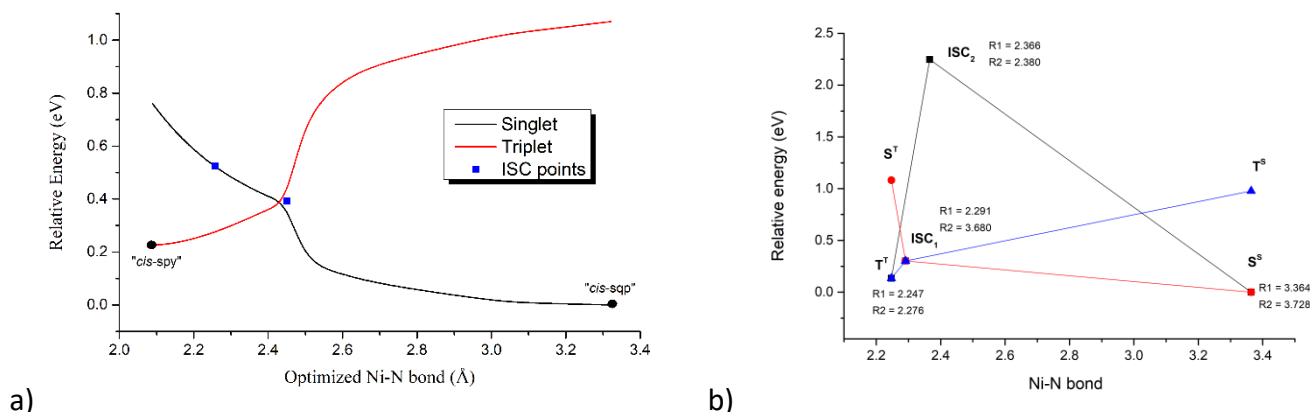


Figura 2. Variația energiilor stărilor de spini singlet, respectiv triplet de-a lungul coordonatei Ni...N pentru Ni-TPP-AP (a), respectiv Ni-P-biAP (b).

Dat fiind faptul că în cazul complexului Ni-P-biAP cu două fragmente de azopiridină considerarea unei singure coordonate corespunzător traiectoriei optime a parametrului de distanța interatomică Ni...N nu este posibilă, pentru localizare a punctelor ISC am utilizat numai tehnica PF. Astfel s-a obținut pentru complexul Ni-P-biAP o configurație geometrică asimetrică în care cele două distanțe interatomice Ni...N nu sunt egale ($R_1(\text{Ni}\cdots\text{N}) = 2.291 \text{ \AA}$, iar $R_2(\text{Ni}\cdots\text{N}) = 3.680 \text{ \AA}$) și care definește o barieră de potențial de 0.302 eV, respectiv una aproape simetrică ($R_1(\text{Ni}\cdots\text{N}) = 2.366 \text{ \AA}$, iar $R_2(\text{Ni}\cdots\text{N}) = 2.380 \text{ \AA}$), dar care din punct de vedere energetic este greu de atins din cauza barierei de energie înaltă de 2.247 eV (Vezi Figura 2b).

După identificarea punctelor de intersecție s-a trecut la calcularea cuplajelor spin-orbită (SOC) folosind programul de calcul MolSOC^{2,3,4}. Se știe că datorită efectelor de anizotropie slabă numită "zero-field splitting" generată prin prezența apropiată din punct de vedere energetic a stării singlet, starea triplet se despică în trei nivele energetice diferite (T_+ , T_0 and T_- care corespund stărilor $|\uparrow\uparrow\rangle$, $1/\sqrt{2}(|\uparrow\uparrow\rangle + |\downarrow\downarrow\rangle)$ și $|\downarrow\downarrow\rangle$ de spini). Astfel, pentru complexul Ni-TPP-AP s-a obținut următoarele valori pentru cuplajul spin-orbită: $\langle S_0 | \hat{H}_{SO} | T_+ \rangle = +18.32 \text{ cm}^{-1}$, $\langle S_0 | \hat{H}_{SO} | T_- \rangle = -18.32 \text{ cm}^{-1}$, respectiv $\langle S_0 | \hat{H}_{SO} | T_0 \rangle = +1.20 \text{ cm}^{-1}$. Aceste valori au fost obținute considerând Hamiltonianul Breit-Pauli complet². Din cauza volumului mare de calcul (un calcul de tip SOC a durat mai mult de 45 de zile), s-a utilizat o aproximație a Hamiltonianului, unde în locul formei complete am considerat unul parametrizat folosind parametrul $Z_{\text{eff}} (=0.5872)$. Astfel a fost posibil un calcul mult mai rapid (2-3 zile) cu valori foarte apropiate: $\langle S_0 | \hat{H}_{SO} | T_+ \rangle = +18.55 \text{ cm}^{-1}$, $\langle S_0 | \hat{H}_{SO} | T_- \rangle = -18.55 \text{ cm}^{-1}$, respectiv $\langle S_0 | \hat{H}_{SO} | T_0 \rangle = +1.24 \text{ cm}^{-1}$. Tot prin forma parametrizată a Hamiltonianului Breit-Pauli s-a obținut cuplajul de spin-orbită pentru complexul Ni-P-biAP care prezintă următoarele valori: $\langle S_0 | \hat{H}_{SO} | T_+ \rangle = +12.83 \text{ cm}^{-1}$, $\langle S_0 | \hat{H}_{SO} | T_- \rangle = -12.83 \text{ cm}^{-1}$, respectiv $\langle S_0 | \hat{H}_{SO} | T_0 \rangle = +0.23 \text{ cm}^{-1}$. Analizând valoric aceste cuplaje de spin-orbită putem concluziona că este vorba de un cuplaj relativ puternic și ca atare probabilitatea tranziției de spini din singlet în triplet și invers este una semnificativă⁵.

Având aceste rezultate referitor la determinarea configurațiilor geometrice, la stări excitate electronice, la cuplajele spin-orbită, respectiv cele pentru determinarea punctelor de intersecții de tip ISC, validate și prin obținerea unor concordanțe bune pentru spectrul de absorbție UV-Vis între teorie și experiment s-a trecut (**Etapa 2 de implementare a proiectului**) la design-ul unor structuri de liganzi care au proprietăți selective de excitare a stărilor electronice corespunzător stărilor de spini singlet, respectiv triplet, au domeniul de excitare electronică care se încadrează în

¹ C. Ciminelli, G. Granucci and M. Persico, *Chem.-Eur. J.* **10**, 2327 (2004).

² S. Chiodo, N. Russo, *J. Comput. Chem.*, **29**, 912 (2008).

³ S. Chiodo, N. Russo, *J. Comput. Chem.*, **30**, 832 (2009).

⁴ S. Chiodo, M. Leopoldini, *Comput. Phys. Commun.*, **185**, 676 (2014).

⁵ A.-A. Farcaș, T. A. Beu, A. Bende, *J. Photochem. Photobio. A* (trimis spre publicare)

intervalul 300 – 600 nm, arată o barieră de potențial relativ înaltă definită prin punctul de intersecție ISC și care atribuie diferitelor stări de spini o stabilitate energetică potrivită. Astfel ca liganzi organici au fost alese următoarele structuri moleculare:

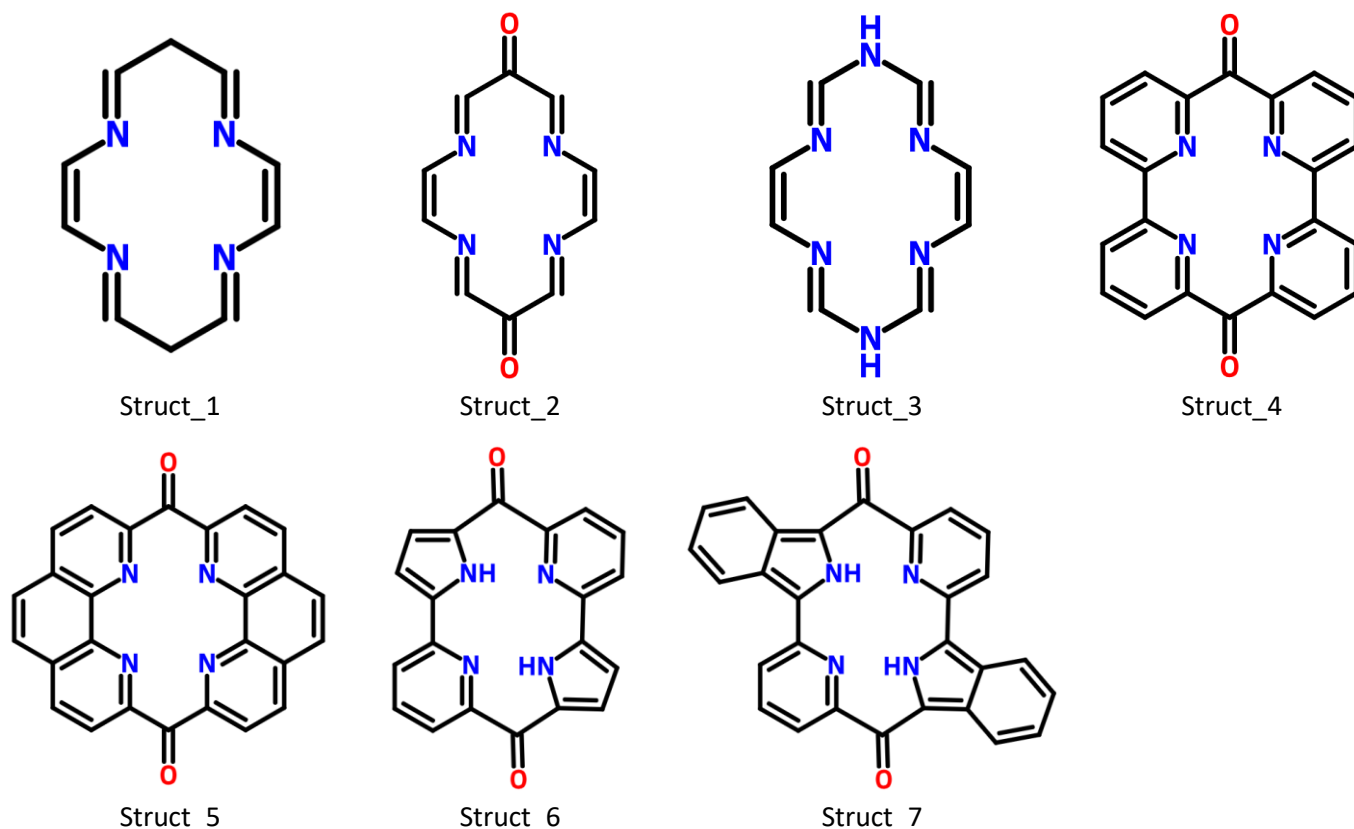


Figura 3. Schema configurației chimice ale liganzilor organici propuse pentru complexare cu Ni(II).

Pentru cele șapte structuri propuse (vezi **Figura 3**) au fost determinate geometriile de echilibru atât pentru configurația de spini singlet cât și cea de triplet, pentru care ca liganzii verticali s-a ales moleculele mesylate ($\text{CH}_3\text{-SO}_3^-$), respectiv benzen-mesylate ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-SO}_3^-$) (vezi **Figura 4**). S-a folosit metoda de calcul DFT cu funcționala schimb-corelație MN12-SX, respectiv setul de bază def2-TZVP. După optimizare s-a constatat că complexul bazat pe ligandul organic *Struct_3* s-a distorsionat, ea nu și-a păstrat configurația de coordinare octaedrică așa cum a fost prevăzut inițial. În acest caz concluzia a fost că fragmentul N-H de pe inelul de ligand atrage atomul de oxigen din gruparea mesylate, iar apropierea de metalul din centrul inelului va fi mult mai puțin probabil. În cazul complexului *Struct_6*, în starea ei de spin singlet, protonii de pe gruparea pirolică sunt transferați pe atomii de oxigeni a grupării mesylate, care din păcate stopează tranziția inversă de spin, adică transferul din singlet în starea triplet. Totodată trebuie menționat faptul că complexul *Struct_4* a fost completat și cu liganzi verticali de forma benzen-mesylate ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-SO}_3^-$) și care a fost denumit *Struct_4a*.

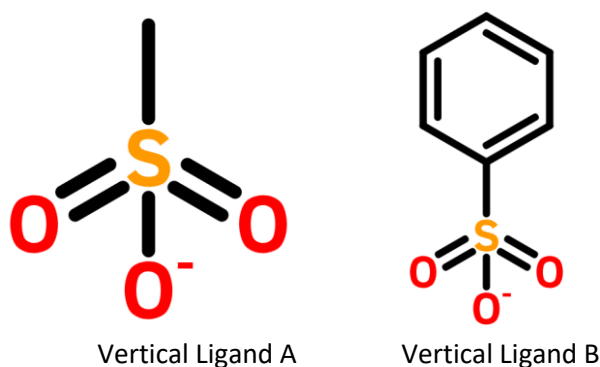


Figura 4. Schema chimică a liganzilor verticali.

Pentru șase din cele opt (7+1) structuri propuse cu forma de coordinare octaedrică s-a calculat spectrul de absorbție teoretică UV-Vis, respectiv nivelele energetice excitate active (stări excitate care prezintă o intensitate suficient de largă pentru a avea absorbție a radiației laser excitatoare) folosind metoda DFT dependentă de timp (TD-DFT).

Geom:	Struct_1	Struct_2	Struct_4	Struct_5	Struct_7	Struct_4a
E^{sing} (H)	-3442.3404706	-3590.3342839	-4050.1460117	-4202.6133649	-4133.1143178	-4433.5836821
$R^{\text{S}}(\text{Ni}\cdots\text{O})$ (Å)	2.811	2.640	2.668	2.609	1.924	2.593
E^{trip} (H)	-3442.3480159	-3590.3517147	-4050.1663279	-4202.6286404	-4133.1447417	-4433.6038005
$R^{\text{T}}(\text{Ni}\cdots\text{O})$ (Å)	2.136	2.109	2.122	2.133	2.109	2.125
$E^{\text{S-T}}$ gap (eV)	0.205	0.474	0.553	0.416	0.828	0.547
Active Excited States	S_{12} (311.99 nm)	S_4 (599.94 nm)	S_3 (521.73 nm)	S_3 (546.55 nm)	S_5 (484.20 nm)	S_2 (554.67 nm)
	T_{21} (308.77 nm)	T_7 (537.14 nm)	T_{12} (401.51 nm)	T_{12} (434.87 nm)	T_8 (463.46 nm)	T_{10} (424.54 nm)

Tabel 1. Energia totală pentru stările de spini singlet, respectiv triplet (in Hartree), lungimea de legătură $d(\text{Ni}\cdots\text{O})$ pentru geometriile având stările de spini singlet, respectiv triplet (in Å), bariera energetică adiabatică între energiile stărilor de spini singlet (in eV), respectiv triplet și energiile, respectiv ordinul stărilor electronice excitate ale nivelelor energetice active pentru geometriile având stările de spini singlet, respectiv triplet.

Rezultatele au fost colectate în **Tabelul 1**. După cum se poate observa complexe moleculare denumite *Struct_1*, respectiv *Struct_7* nu arată o selectivitate suficient de bună astfel încât excitarea nivelelor energetice ale stărilor de spini singlet, respectiv triplet să poate fi făcută independent fără a influența și cealaltă stare de spin. În cazul *Struct_1*, această diferență este de numai 3 nm, iar în cazul *Struct_7* este aproximativ 20 nm. În acest caz din urmă, semi-lărgimea la jumătatea înălțimii (full width at half-maximum sau FWHM) a lungimii de undă a laserului este încă suficient de largă astfel încât cele două frecvențe excitatorie ale laserului pentru stările singlet, respectiv triplet să prezinte o suprapunere spectrală considerabilă. Ca urmare, din cele opt sisteme propuse, patru complexe moleculare satisfac condițiile de bază pe care am stabilit inițial. Dat fiind faptul că două dintre structuri care satisfac condițiile de stabilitate și selectivitate se bazează pe configurația de ligand definită prin *Struct_4* am decis ca în prima etapă această structură să fie și propusă pentru sinteza chimică pentru Etapa 3 de implementare a proiectului. Totodată un argument în plus legat cu *Struct_4*, numită și diketo-pyrphyrin, este că în literatura de specialitate a fost deja publicată metoda de sinteză chimică⁶. Pentru acest caz s-a făcut calcul de localizare a punctului de intersecție conică numită *intersystem crossing*, care reprezintă o geometrie intermediară între cele de singlet, respectiv triplet. Astfel, distanțele de legătură $d(\text{Ni}\cdots\text{O})$ pentru cele trei geometrii: triplet – ISC – singlet sunt 2.122 Å – 2.243 Å – 2.668 Å, respectiv pentru fiecare geometrie în parte valorile $d(\text{Ni}\cdots\text{O})$ sunt perfect egale. Barierea de potențial definită prin punctul ISC este $\Delta^+ = 2.86$ eV, respectiv $\Delta^- = 3.24$ eV, unde Δ^+ și Δ^- sunt energiile de activare în stânga, respectiv în dreapta barierei.

Rezultatele Etapei a doua de implementare sunt prezentate în detaliu (în limba engleză) pe pagina de web a proiectului: http://www.itim-cj.ro/pncdi/lascro/Res_02.html

Diseminarea rezultatelor

Rezultatele etapei au fost prezentate în cadrul a trei conferințe internaționale: CECP 2018, MaCS 2018, respectiv MOLMOD 2018 care cuprinde două prezentări orale, respectiv două postere. Totodată în perioada Iulie-Septembrie a fost elaborată o lucrare legat de fenomenul numit "Light-induced excited state spin trapping sau (LIESST)" în complexe moleculare Ni-TPP-AP, respectiv Ni-P-biAP. Lucrarea a fost trimisă la revista Physical Chemistry Chemical Physics, dar din păcate nu a fost acceptată pentru publicare din cauză că potrivit opiniei unuia dintre referenți descrierea "statică", adică simpla identificare a geometriilor de echilibru a stărilor singlet și triplet, respectiv geometria de tranziție a punctului ISC nu sunt suficiente pentru a caracteriza tranziția de spini din singlet în triplet și invers. Pentru a avea o descriere cât mai realistă este nevoie de un model "dinamic", adică tranziția de spini în timp real. În opinia noastră, dinamică molecular de tip *ab initio* în care sunt incluse și efectele non-adiabatică (cazul în care aproximația Born-Oppenheimer nu este valabilă) nu este posibil din cauza dimensiunii mari a sistemelor moleculare studiate. Drept

⁶ E. Joliat-Wick, N. Weder, D. Klose, C. Bachmann, B. Spingler, B. Probst, and R. Alberto, *Inorg. Chem.*, **57**, 1651, (2018).

urmare am fost nevoiți să schimbăm strategia de diseminare a rezultatelor. Astfel, am decis ca în locul prezentării unui model teoretic mai general, utilizând metode DFT, respectiv TD-DFT, pentru a descrie fenomenul de tranziție de spin în complexe metalorganice să descriem cazul particular al fenomenului în complexele moleculare Ni-TPP-AP, respectiv Ni-P-biAP și ca atare să diseminăm rezultatele într-o revistă de specialitate din domeniul fotochimiei.

Plan de activitate pentru Etapa a 3-a de implementare

În anul 2019 vom iniția partea experimentală a studiilor așa cum a fost planificat în planul de realizare a proiectului. Structura *Struct_4* pentru inelul de ligand a fost deja propusă pentru sinteză chimică, pe lângă care intenționăm să includem paralel și sinteza inelului *Struct_5*. După obținerea complexării cu metalul Ni(II) și realizarea formei de coordinare octaedrică cu ajutorul liganzilor verticali (vezi Figura 4) structurile vor fi analizate prin metode de difracție de raza X, respectiv RMN pentru a elucida forma și parametrii structurali al complexelor metalorganice și pentru a verifica stabilitatea stărilor de spini singlet, respectiv triplet. În pasul următor vom efectua măsurători de spectroscopie de absorbție în tranziție pentru a determina stările electronice excitate active din punct de vedere a absorbției radiației laser, respectiv pentru a estima domeniul temporal al tranziției de spini. Paralel, vom continua calculele teoretice în cazul celor patru structuri alese în Etapa a 2-a de implementare ca posibili candidați pentru tranziții de spini și vom elabora o altă lucrare care va include rezultatele teoretice obținute până în prezent.

Rezumatul etapei:

- ✓ S-a determinat condițiile energetice corespunzător tranziției de spini în starea electronică fundamentală între configurațiile de spini singlet, respectiv triplet folosind metoda "Penalty Function", respectiv metoda traiectoriei optime pentru complexele organometalice Ni-TPP-AP, respectiv Ni-P-biAP.
- ✓ S-a obținut valorile cuplajului spin-orbită în geometria punctului de intersecție de ISC pentru complexele organometalice Ni-TPP-AP, respectiv Ni-P-biAP. Rezultatele arată cuplaje relativ puternice și ca atare probabilitatea tranziției de spini din singlet în triplet și invers este una semnificativă.
- ✓ În cazul complexelor organometalice Ni-TPP-AP, respectiv Ni-P-biAP au fost identificate stările electronice excitate care prezintă proprietăți de absorbție a radiației laser.
- ✓ Pe baza rezultatelor obținute în cazul complexelor organometalice Ni-TPP-AP, respectiv Ni-P-biAP au fost propuse opt noi structuri organometalici cu formă de coordinare octaedrică.
- ✓ Din cele opt structuri propuse pentru patru structuri s-au demonstrat teoretic că prezintă proprietăți de tranziție de spini. Concluziile finale au fost deduse pe baza următoarelor studii i) stabilitate energetică a stărilor electronice fundamentale cu configurații de spini singlet, respectiv triplet; ii) localizare a punctelor de intersecție de tip ISC în starea electronică fundamentală între configurațiile de spini singlet, respectiv triplet folosind metoda "Penalty Function"; iii) determinarea stărilor electronice excitate care prezintă proprietăți de absorbție a radiației laser pentru configurațiile de spini singlet, respectiv triplet.
- ✓ S-a găsit o legătură directă între direcția transferului de sarcină de la liganzi la metalul central, respectiv intensitatea cuplajului spin-orbită.
- ✓ S-a propus pentru sinteză chimică complexul organometalic definit prin inelul de liganzi *Struct_4*.

Publicații

(Ianuarie – Decembrie 2018)

Articole ISI:

1. A.-A. Farcaș and A. Bende: "*The influence of the metal-to-ligand charge transfer on the strength of the spin-orbit coupling in Ni(II)-based metal-ligand complexes*", Chemical Physics Letters, (2018) – în curs de elaborare.

2. A.-A. Farcaș, T. A. Beu and A. Bende: "*Mapping the light-induced intersystem crossings in Ni(II)-based macrocyclic-ligand complex-es: A DFT study*", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, (2018). – trimis spre publicare.

Conferințe:

1. 9th Conference on Molecular Modeling in Chemistry and Biochemistry (MOLMOD 2018), 28 – 30 October 2018 in Cluj Napoca, Romania; **Oral presentation:** A. Bende: "*DFT modeling of singlet-triplet spin transitions in Ni(II)-based macrocyclic-ligand supramolecular complexes*".
2. 9th Conference on Molecular Modeling in Chemistry and Biochemistry (MOLMOD 2018) 28 – 30 October 2018 in Cluj Napoca, Romania; **Poster presentation:** A.-A. Farcaș and A. Bende: "*Intersystem crossing in metalligand coordination complexes with pyramidal-planar and octahedral coordination configurations*".
3. 12th Joint Conference on Mathematics and Computer Science (MaCS 2018) 14 – 17 June 2018 in Cluj-Napoca, Romania; **Oral presentation:** A.-A. Farcaș and A. Bende: "*Modeling laser-induced spin crossover transitions using time-dependent density functional theory*".
4. Central European Conference on Photochemistry (CECP 2018); 4 – 8 February 2018 in Bad Hofgastein, Austria; **Poster presentation:** A.-A. Farcaș and A. Bende: "*Structural stability and laser induced singlet-triplet transition in Ni(II) macrocyclic ligand complex: A TD-DFT study*".