

**Тема работы:** Многоконфигурационные *ab initio* расчеты электронной структуры и спектроскопических параметров фталоцианина железа и его перфторированного аналога (FePcF16).

**Состав коллектива:** Сутурина Елизавета Александровна, к.ф.-м.н., н.с. ЛСиФСМС НГУ.

**Грант:** РФФ 16-13-10155 «Высокоточные квантовые расчеты и компьютерное моделирование свойств молекулярных магнитных и энергетических материалов», руководитель – Грицан Н.П.

## **Научное содержание работы**

### **Современное состояние проблемы:**

В последние годы существенно расширяются возможности расчета различных свойств молекулярных систем из первых принципов. Однако, много десятилетий эти свойства анализировали на основании простых феноменологических представлений, например, с использованием спин-гамильтониана или теории поля лигандов. Для того чтобы сблизить два подхода и более корректно использовать уже глубоко укоренившийся феноменологические модели, развиваются методы расчета параметров феноменологических гамильтонианов методами квантовой химии. В расчетах параметров феноменологического гамильтониана теории поля лигандов существенно продвинулось удалось недавно (*Struct. Bond.* 2012, 143, 149–220; *Inorg. Chem.* 2017, 56, 8802–8816). Использование такого подхода позволило внести вклад в объяснение необычного поведения рентгеновских спектров поглощения (Fe L-edge XAS-спектры) пленок перфторированного комплекса фталоцианина железа (FePcF16). Экспериментально было установлено значительное изменение поляризованных спектров пленок FePcF16 при увеличении их толщины свыше 3 нм, в то время как для пленок FePc такой эффект не наблюдался.

### **Основные результаты:**

Чтобы установить особенности перфторированного комплекса, были проведены расчеты электронной структуры как для FePcF16, так и для его прототипа FePc. Квантовохимические расчеты проведены методом SOC-CASSCF(6,5)/NEVPT2 с пятью *d*-орбиталями и шестью электронами в активном пространстве с учетом как скалярных релятивистских, так и спин-орбитальных эффектов для всех состояний, которые можно получить для  $d^6$  конфигурации (5 квинтетных, 45 триплетных и 50 синглетных).

Рассчитанные энергии и волновые функции анализировали с помощью теории поля лигандов (ТПЛ).

В таблице 1 приведены результаты экспериментальные и теоретические значения параметров, определяющих электронную структуру исследованных комплексов.

Таблица 1. Экспериментальные и рассчитанные из первых принципов значения параметров Бальхаузена ( $D_q$ ,  $D_s$  и  $D_t$ ), описывающих расщепление d-орбиталей, и параметров Рака (C и D), характеризующих отталкивание d-электронов.

	Рассчитанные методом SOC-CASSCF/NEVPT2		Экспериментальные (L-edge XAS спектры)	
	FePc	FePcF16	FePc (1 – 4 нм) и FePcF16 (1.3 nm)	FePcF16 ( $\geq 3$ nm)
$D_q$ , эВ	0.272	0.269	0.27	0.14
$D_s$ , эВ	0.422	0.413	0.86	0.42
$D_t$ , эВ	0.242	0.238	0.247	0.26
B, $\text{cm}^{-1}$	1003.3	1002.9	993.1	993.1
C/B	3.45	3.46	3.69	3.69

Расчетные параметры для двух типов комплексов практически идентичны и неплохо согласуются с параметрами, извлеченными из спектров для пленок FePc и тонких пленок FePcF16. Существенное отличие спектров для толстых фторированных образцов можно объяснить изменением природы основного состояния с триплетной на квинтетную (в этом случае разрешены другие переходы и их количество больше). SOC-CASSCF/NEVPT2 расчеты предсказывают для обоих комплексов в газовой фазе основное триплетное состояние, но достаточно малое триплет-квинтетное расщепление:  $2372 \text{ cm}^{-1}$  для FePc и  $2113 \text{ cm}^{-1}$  для FePcF16. Таким образом, изменение окружения может привести к смене типа основного состояния.

**Использование кластера:** Многоконфигурационные CASSCF/NEVPT2 расчеты выполнены на кластере с использованием пакета программ ORCA.

**Перечень публикаций:** A. Belser, R. Karstens, P. Gruninger, P. Nagel, M. Merz, S. Schuppler, **E.A. Suturina**, A. Chasse, T. Chasse, H. Peisert, Spin State in Perfluorinated FePc Films on Cu(111) and Ag(111) in Dependence on Film Thickness. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 15390–15394. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b03436 (IF = 4.484, Q1).