

УДК 661.143:544.183:541.49:546.(64 + 654)

## ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ АКРИЛАТОВ ИТТРИЯ И ЛАНТАНА: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

<sup>1,2</sup>Харченко В.И., <sup>1</sup>Курбатов И.А., <sup>1,2</sup>Чередниченко А.И.

<sup>1</sup>ФГАОУ ВПО «Дальневосточный федеральный университет»,

Владивосток, e-mail: vikharchenko@gmail.com;

<sup>2</sup>ФГБУН «Институт химии» ДВО РАН, Владивосток, e-mail: vikharchenko@ich.dvo.ru

С целью теоретического исследования эффекта дисперсионного взаимодействия на электронное строение димеров комплексов  $M_2(\text{Acr})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$  ( $M = \text{Y}, \text{La}$ ) квантово-химическим методом теории функционала плотности (DFT) изучены их геометрическая структура и электронные характеристики в основном состоянии. Показано, что учет дисперсионных поправок с помощью метода DFT-D3 позволяет получить более корректные геометрические характеристики молекулярных кластеров данных комплексов, при этом длины связей внутри лигандов практически не изменяются. Включение дисперсионного взаимодействия в схему расчета не приводит к значительному перераспределению электронной плотности в рассмотренных слабополярных молекулярных системах. При этом энергия ВЗМО возрастает, а НВМО снижается, энергетическая щель ВЗМО-НВМО уменьшается на 0,03 эВ. Увеличение ионного радиуса РЗЭ приводит к увеличению дисперсионного взаимодействия в системе. Таким образом, при квантово-химическом моделировании комплексов РЗЭ обязателен учет дисперсионного взаимодействия для корректного описания физико-химических свойств и технологических процессов.

**Ключевые слова:** акрилат, полимер, иттрий, лантан, квантово-химические расчеты, теория функционала плотности, электронное строение, дисперсионные взаимодействия

## EFFECT OF DISPERSION INTERACTION ON THE ELECTRONIC STRUCTURE OF YTTRIUM AND LANTHANUM ACRYLATES: A QUANTUM-CHEMICAL STUDY

<sup>1,2</sup>Kharchenko V.I., <sup>2</sup>Kurbatov I.A., <sup>1,2</sup>Cherednichenko A.I.

<sup>1</sup>Far-Eastern Federal University, Vladivostok, e-mail: vikharchenko@gmail.com;

<sup>2</sup>Institute of Chemistry, Far-Eastern Branch of the Russian Academy  
of Sciences, Vladivostok, e-mail: vikharchenko@ich.dvo.ru

In order to consider theoretically the effect of dispersion interaction on the electronic structure of dimers of complexes  $M_2(\text{Acr})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$  ( $M = \text{Y}, \text{La}$ ), their structural parameters and electronic characteristics in the ground state were studied by the quantum-chemical method within the density functional theory (DFT). It is shown that the inclusion of dispersion corrections by the DFT-D3 method provides more correct structural parameters of molecular clusters of these complexes, at that, intra-ligand bond lengths virtually do not change. The inclusion of dispersion interactions into the calculation scheme does not lead to a significant redistribution of electron density in the considered low-polar molecular systems. At that, the HOMO energy increases, and the LUMO energy decreases, the HOMO-LUMO energy gap decreases by 0,03 eV. An increase in the ionic radius of the rare earth element leads to an increase in dispersion interaction in the system. Thus, when quantum-chemical modeling of REE complexes, the dispersion interactions should be considered in order to describe correctly physical-chemical properties and technological processes.

**Keywords:** acrylate, polymer, yttrium, lanthanum, quantum chemical calculations, density functional theory, electronic structure, dispersion interactions

Комплексы редкоземельных элементов (РЗЭ) представляют большой практический интерес для современных химических технологий и оптоэлектроники. Полимеризация комплексных соединений РЗЭ приводит к получению новых полимеров и композиций на их основе, полимерные звенья которых содержат эквивалент металла, что обеспечивает не только улучшение многих свойств, присущих мономерам, но и возникновение новых перспективных характеристик. Возможность гомо- и сополимеризации комплексов лантаноидов (III) позволяет получить светотрансформирующие полимеры с заданными свойствами,

отличающимися от свойств низкомолекулярных аналогов. Например, установлено, что структура кристаллов акрилата европия (III) и метакрилата тербия (III) представлена бесконечными цепями комплексов РЗЭ, связанных водородными связями и ван-дер-ваальсовым взаимодействием, причем в структуру комплексов входят молекулы воды, участвующие в водородных связях внутри цепи и между бесконечными цепочками полиэдров [2, 3].

В связи с тем, что данные по пространственному и электронному строению полимеров комплексов РЗЭ крайне ограничены, изучение строения кластеров и исходных

комплексных соединений очень актуально. Изучение физико-химическими методами особенностей геометрической структуры и электронного строения способствует описанию механизмов электронного возбуждения и фотохимических процессов в молекулярных системах данных классов, что продиктовано необходимостью создания новых наноструктурированных оптоэлектронных материалов для современных устройств мониторинга технологических процессов [6, 7].

Увеличение числа мономерных звеньев в полимерной цепи комплексов РЗЭ приводит к росту влияния дисперсионного взаимодействия, поэтому целью настоящей работы является теоретическое физико-химическое исследование эффекта дисперсионных взаимодействий на геометрическое и электронное строение комплексов  $M(\text{Acr})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$  ( $M = \text{Y}, \text{La}$ ; Acr – акрилат-анион,  $\text{CH}_2\text{CHCOO}^-$ ).

#### Материалы и методы исследования

Квантово-химические расчеты геометрической структуры и электронного строения комплексов  $M(\text{Acr})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$  и  $M_2(\text{Acr})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$  проведены в вакуумном приближении методом теории функционала плотности (DFT) с гибридным обменно-корреляционным функционалом PBE0 [1] с помощью программных пакетов GAMESS-US (версия 05.12.2014) [9], FireFly (PC GAMESS) (v8.1, b9035) [4]. Для атомов иттрия и лантана использован Штутгартский псевдопотенциал и базис ECP28MWB(Y) и ECP46MWB(La) [8],

для других атомов взят базис 6-31G(d,p). В качестве начального приближения при оптимизации геометрии использованы экспериментальные геометрические параметры комплекса европия(III) аналогичного состава [2]. Условие минимума энергии молекулы проверялось по гессиану. Дисперсионные энергетические поправки в основном состоянии комплексов учтены в рамках эмпирических соотношений Grimme с помощью метода DFT-D3 [5], который позволяет корректно учитывать межмолекулярное взаимодействие комплексных соединений и молекул растворителя. Результаты расчетов визуализировались с помощью программы Chemcraft 1.8 (b436) [10].

#### Результаты исследования и их обсуждение

Для проведения квантово-химического моделирования звена полимера геометрические параметры биметаллического фрагмента были взяты из экспериментальной геометрической структуры аналогичного комплекса европия (III), содержащей два иона РЗЭ, шесть акрилат-анионов и четыре молекулы воды. Установлено, что оптимизированные геометрические структуры комплексов  $\text{Y}_2(\text{Acr})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$  (I) и  $\text{La}_2(\text{Acr})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$  (II) подобны (рис. 1).

Акрилат-анионы в изоструктурных комплексах I и II можно разделить на два типа: бидентантные (Б), связанные с одним ионом РЗЭ (например, акрилат-анион с атомами углерода  $\text{C}_1-\text{C}_3$ ), и бидентантно-мостиковые (БМ), связанные с двумя ионами РЗЭ ( $\text{C}_4-\text{C}_6$ ).

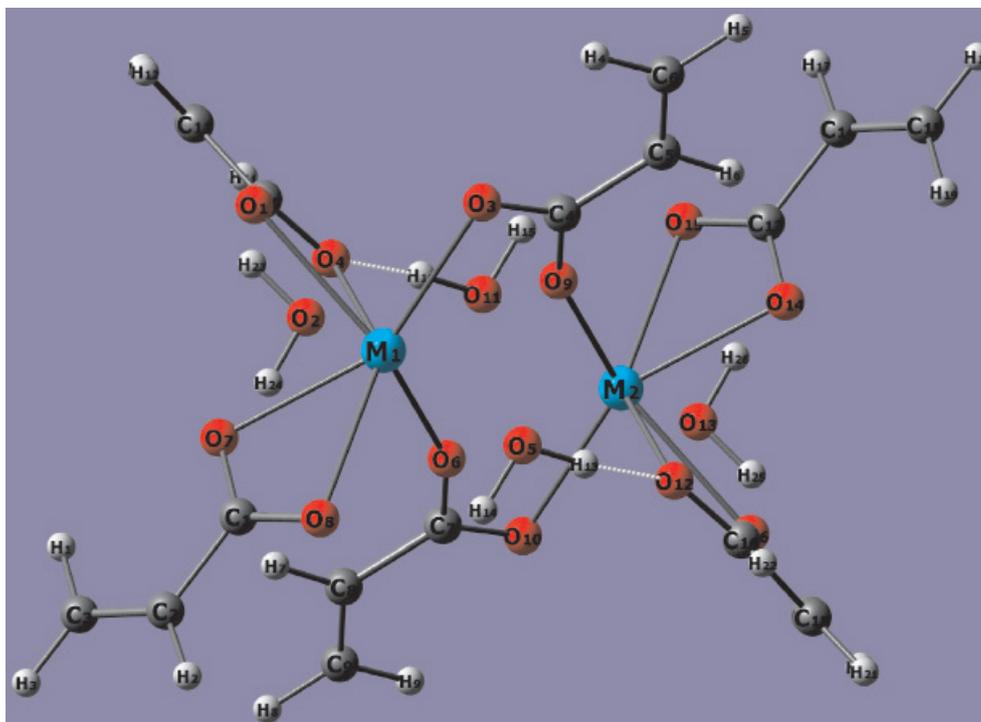


Рис. 1. Оптимизированная геометрическая структура комплексов  $M_2(\text{Acr})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$

Таблица 1

Рассчитанные длины связей (Å), полная энергия  $E_{\text{полн}}$  (а.е.) комплексов  $M_2(\text{Acpr})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$

$E_{\text{полн}}$ \ Связь	$Y_2(\text{Acpr})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$			$\text{La}_2(\text{Acpr})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		
	DFT	DFT-D3	$\Delta^a$	DFT	DFT-D3	$\Delta$
$M_1-M_2$	3,962	3,940	-0,022	4,293	4,281	-0,012
$M_1-O_7$	2,375	2,367	-0,008	2,592	2,587	-0,005
$M_1-O_8$	2,486	2,477	-0,009	2,529	2,519	-0,010
$O_7-C_1$	1,264	1,265	0,001	1,266	1,267	0,001
$O_8-C_1$	1,273	1,272	-0,001	1,276	1,275	-0,001
$C_1-C_2$	1,486	1,485	-0,001	1,486	1,485	-0,001
$C_2-C_3$	1,333	1,333	0,000	1,332	1,332	0,000
$M_1-O_3$	2,377	2,375	-0,002	2,579	2,584	0,005
$M_1-O_9$	2,531	2,512	-0,019	2,653	2,633	-0,020
$M_2-O_9$	2,299	2,292	-0,007	2,503	2,500	-0,003
$O_3-C_4$	1,252	1,251	-0,001	1,253	1,252	-0,001
$O_9-C_4$	1,287	1,287	0,000	1,290	1,291	0,001
$C_4-C_5$	1,478	1,477	-0,001	1,480	1,479	-0,001
$C_5-C_6$	1,333	1,333	0,000	1,333	1,333	0,000
$E_{\text{полн}}$	-1980, 398798	-1980, 451765	-0,052967	-1966, 879675	-1966, 928542	-0,048867

Примечание.  $^a \Delta r = r(\text{DFT-D3}) - r(\text{DFT})$ ,  $\Delta E_{\text{полн}} = E_{\text{полн}}(\text{DFT-D3}) - E_{\text{полн}}(\text{DFT})$ .

Таблица 2

Рассчитанные заряды на атомах (по Малликену), дипольный момент  $\mu$  (Д) и энергии  $\epsilon_i$  (эВ) граничных МО комплексов  $M_2(\text{Acpr})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$

Атом/ $\mu/\epsilon$	$Y_2(\text{Acpr})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$			$\text{La}_2(\text{Acpr})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		
	DFT	DFT-D3	$\Delta^a$	DFT	DFT-D3	$\Delta$
$M_1$	0,893	0,886	-0,007	1,401	1,400	-0,001
$M_2$	0,890	0,883	-0,007	1,400	1,399	-0,001
$O_7$	-0,537	-0,537	0,000	-0,577	-0,578	-0,001
$O_8$	-0,597	-0,593	0,004	-0,621	-0,618	0,003
$C_1$	0,652	0,650	-0,002	0,605	0,603	-0,002
$C_2$	-0,163	-0,160	0,003	-0,147	-0,146	0,001
$C_3$	-0,269	-0,271	-0,002	-0,267	-0,268	-0,001
$O_3$	-0,524	-0,523	0,001	-0,565	-0,562	0,003
$O_9$	-0,606	-0,606	0,000	-0,703	-0,706	-0,003
$C_4$	0,709	0,709	0,000	0,665	0,663	-0,002
$C_5$	-0,160	-0,156	0,004	-0,159	-0,157	0,002
$C_6$	-0,266	-0,267	-0,001	-0,264	-0,265	-0,001
$\mu$	0,003	0,003	0,000	0,006	0,008	0,002
$\epsilon_{\text{ВЗМО}}$	-7,763	-7,747	0,016	-7,698	-7,698	0,000
$\epsilon_{\text{НВМО}}$	-1,151	-1,165	-0,014	-1,121	-1,154	-0,033
$\Delta\epsilon^b$	6,612	6,582	-0,030	6,577	6,544	-0,033

Примечание.  $^a \Delta q = q(\text{DFT-D3}) - q(\text{DFT})$ ,  $\Delta\mu = \mu(\text{DFT-D3}) - \mu(\text{DFT})$ ;  $^b \Delta\epsilon = \epsilon(\text{DFT-D3}) - \epsilon(\text{DFT})$ .

При учете дисперсионных поправок полная энергия системы понижается на 0,053 а.е. (I) и 0,049 а.е. (II), наибольшие изменения наблюдаются у длин связей металл-металл и металл-кислород, а связи внутри лигандов изменяются незначительно (табл. 1).

Очевидно, что при моделировании полимерных цепочек комплексов РЗЭ увеличение размера молекулярного кластера приведёт к росту дисперсионного взаимодействия, поэтому его учет необходим для получения корректных геометрических характеристик макромолекулярных систем комплексов РЗЭ.

Учет дисперсионного взаимодействия приводит к незначительному перераспределению электронной плотности в молекулярных системах I и II, причем заряд иона с меньшим ионным радиусом (иттрий) изменяется больше, как и длина связи металл-металл (табл. 2). Изменение дипольного момента в I и II также незначительно, поскольку рассмотренные системы характеризуются низкой полярностью, дипольный момент равен 0,003 и 0,008 Д соответственно.

Согласно проведенным расчетам, при учете дисперсионных поправок верхняя занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО) (номер 142) дестабилизируется, а нижняя вакантная МО (НВМО) (143) стабилизируется, в результате чего разность энергий граничных МО уменьшается на 0,03 эВ для обеих систем (табл. 2).

При учете дисперсионного взаимодействия вклады атомных орбиталей (АО) акрилат-анионов в МО комплекса II по сравнению с комплексом I (рис. 2). Включение дисперсионных поправок в схему расчета приводит к значительному перераспределению вкладов АО в МО и увеличивает вклады АО бидентантных акрилат-анионов в граничные МО комплексов. Большой рост вкладов АО бидентантно-мостиковых акрилат-анионов в НВМО приводит к её стабилизации. Таким образом, увеличение ионного радиуса РЗЭ связано с увеличением числа электронов и с ростом влияния дисперсионного взаимодействия в молекулярной системе.

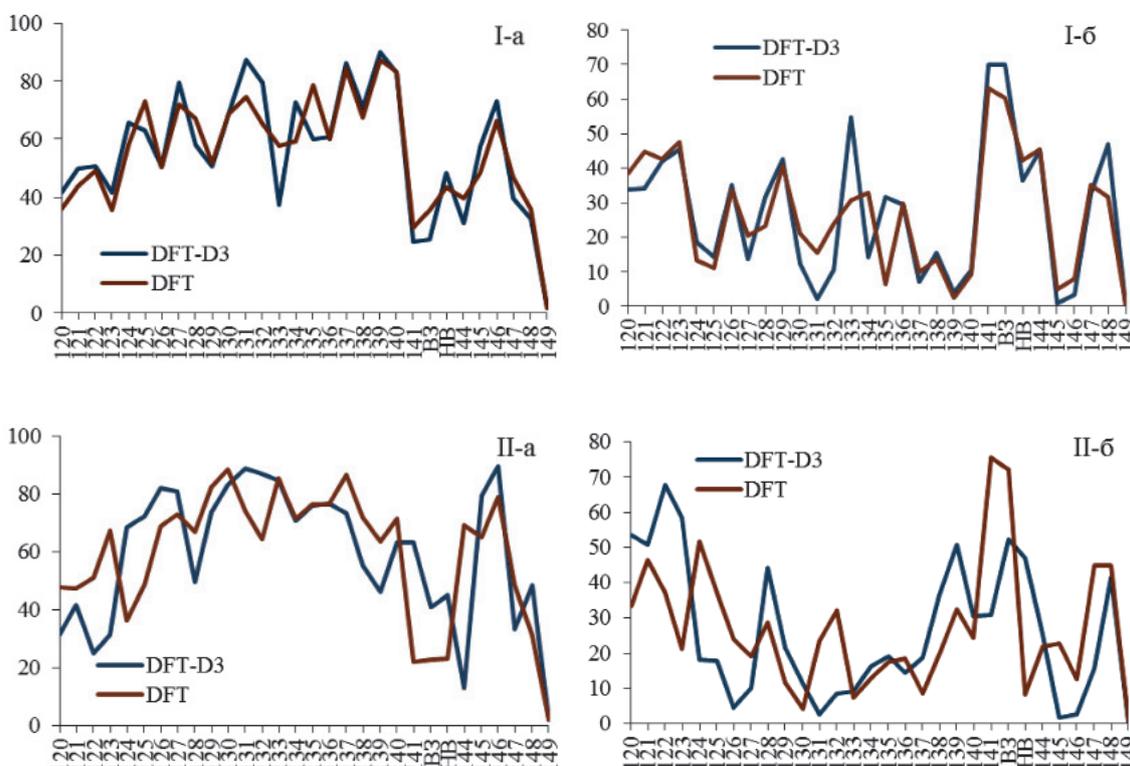


Рис. 2. Вклады АО бидентантных (а) и бидентантно-мостиковых (б) акрилат-анионов в МО (номера 120–149) комплексов  $M_2(Acr)_6 \cdot (H_2O)_4$  ( $M = Y$  (I),  $La$  (II))

### Выводы

Методом функционала плотности DFT/PBE0/ЕСРМWB в вакуумном приближении рассчитаны геометрическая структура и электронное строение комплексов иттрия и лантана  $M_2(Asr)_6 \cdot (H_2O)_4$ . Показано, что учет дисперсионных поправок в квантово-химических расчетах акрилатов данных РЗЭ позволяет получить более корректные геометрические характеристики комплексов, при этом длины связей внутри лигандов практически не изменяются. Включение дисперсионного взаимодействия в схему расчета не приводит к значительному перераспределению электронной плотности в рассмотренных слабополярных молекулярных системах. Энергия ВЗМО возрастает, а НВМО снижается, энергетическая щель уменьшается на 0,03 эВ. При квантово-химическом моделировании наноструктурированных молекулярных систем на основе комплексов РЗЭ для корректного описания физико-химических свойств и технологических процессов необходим учет дисперсионной поправки, поскольку увеличение ионного радиуса РЗЭ и рост размеров молекулярного кластера приводят к увеличению дисперсионного взаимодействия в системе.

*Работа проводилась при финансовой поддержке «Стипендии имени Гензо Шимадзу» и Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного контракта № 2015/36 с Дальневосточным федеральным университетом (проект № 1137).*

### Список литературы

1. Adamo C., Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model // J. Chem. Phys. – 1999. – Vol. 110, № 13. – P. 6158–6171.
2. Bukvetskii B.V., Petrochenkova N.V., Mirochnik A.G. Crystal structure and luminescence of europium(III) acrylate // J. Struct. Chem. – 2009. – Vol. 50, № 3. – P. 485–489.
3. Bukvetskii B.V., Petrochenkova N.V., Mirochnik A.G. Crystal structure and luminescence of terbium(III) methacrylate // J. Struct. Chem. – 2010. – Vol. 51, № 1. – P. 194–197.
4. Granovsky A.A. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly>.
5. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu / S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg // J. Chem. Phys. – 2010. – Vol. 132, № 15. – P. 154104, P. 1–19.
6. Quantum Chemical Study of the Electronic Structure and Excited States of Yttrium Chelate Complexes / V.I. Kharchenko, L.N. Alekseyko, A.G. Mirochnik, P.A. Zhikhareva, A.I. Cherednichenko // Fund. Res. – 2013. – № 6, Part 4. – P. 901–905.

7. Kharchenko V.I., Cherednichenko A.I., Alekseyko L.N. A Quantum chemical study of hexamethylthiophosphoramide dimerization effect on the photoelectron spectrum // Fund. Res. – 2015. – № 2, Part 23. – P. 5094–5099.

8. Martin J.M.L., Sundermann A. Correlation consistent valence basis sets for use with the Stuttgart-Dresden-Bonn relativistic effective core potentials: The atoms Ga-Kr and In-Xe // J. Chem. Phys. – 2001. – Vol. 114, № 8. – P. 3408–3420.

9. General Atomic and Molecular Electronic-Structure System / M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S.J. Su, T.L. Windus, M. Dupius, J.A. Montgomery // J. Comp. Chem. – 1993. – Vol. 14, № 11. – P. 1347–1363.

10. Zhurko G.A., Zhurko D.A. Chemcraft 1.8 (b436). Available at: <http://www.chemcraftprog.com> (Accessed on July 02 2015).

### References

1. Adamo C., Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model // J. Chem. Phys. 1999. Vol. 110, no. 13. pp. 6158–6171.
2. Bukvetskii B.V., Petrochenkova N.V., Mirochnik A.G. Crystal structure and luminescence of europium(III) acrylate // J. Struct. Chem. 2009. Vol. 50, no. 3. pp. 485–489.
3. Bukvetskii B.V., Petrochenkova N.V., Mirochnik A.G. Crystal structure and luminescence of terbium(III) methacrylate // J. Struct. Chem. 2010. Vol. 51, no. 1. pp. 194–197.
4. Granovsky A.A. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly>.
5. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu / S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg // J. Chem. Phys. 2010. Vol. 132, no. 15. 154104, pp. 1–19.
6. Quantum Chemical Study of the Electronic Structure and Excited States of Yttrium Chelate Complexes / V.I. Kharchenko, L.N. Alekseyko, A.G. Mirochnik, P.A. Zhikhareva, A.I. Cherednichenko // Fund. Res. 2013. no. 6, Part 4. pp. 901–905.
7. Kharchenko V.I., Cherednichenko A.I., Alekseyko L.N. A Quantum chemical study of hexamethylthiophosphoramide dimerization effect on the photoelectron spectrum // Fund. Res. 2015. no. 2, Part 23. pp. 5094–5099.
8. Martin J.M.L., Sundermann A. Correlation consistent valence basis sets for use with the Stuttgart-Dresden-Bonn relativistic effective core potentials: The atoms Ga-Kr and In-Xe // J. Chem. Phys. 2001. Vol. 114, no. 8. pp. 3408–3420.
9. General Atomic and Molecular Electronic-Structure System / M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S.J. Su, T.L. Windus, M. Dupius, J.A. Montgomery // J. Comp. Chem. 1993. Vol. 14, no. 11. pp. 1347–1363.
10. Zhurko G.A., Zhurko D.A. Chemcraft 1.8 (b436). Available at: <http://www.chemcraftprog.com> (Accessed on July 02 2015).

### Рецензенты:

Кавун В.Я., д.х.н., заведующий лабораторией химической радиоспектроскопии, ФГБУН «Институт химии» ДВО РАН, г. Владивосток;

Мирочник А.Г., д.х.н., заведующий лабораторией светотрансформирующих материалов, ФГБУН «Институт химии» ДВО РАН, г. Владивосток.