

УДК 544.183.2

**ПРОБЛЕМЫ ВЫБОРА БАЗИСНОГО НАБОРА
ДЛЯ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ
САМАРИЙСОДЕРЖАЩИХ МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМ**

© 2022 г. Ю. В. Стулов*

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального исследовательского центра “Кольский научный центр Российской академии наук”, Апатиты, Россия

*e-mail: iu.stulov@ksc.ru

Поступила в редакцию 29.06.2022 г.

После доработки 19.07.2022 г.

Принята к публикации 25.07.2022 г.

В работе рассмотрены основные проблемы, возникающие при квантово-химическом моделировании комплексных ионов лантаноидов (Ln). Основную сложность представляет наличие у ионов Ln открытой 4f-оболочки, что приводит к большому количеству квазивырожденных электронных состояний, которые не могут быть корректно описаны одноконфигурационными методами. Проанализированы различные подходы к квантовохимическому моделированию систем, содержащих комплексы Ln. Рассмотрены базисные наборы, в которых 4f-электроны учитываются в явном виде (*4f-in-valence*) и базисы, в которых 4f-электроны учтены в эффективном остовом (под остовом понимается некоторое количество электронов, находящихся вблизи ядра и не участвующих в образовании химических связей) потенциале (*4f-in-core*). Показано, что квантово-химический расчет методами Хартри–Фока и теории функционала плотности может приводить как к некорректному распределению электронной плотности комплекса, что характерно для базисов *4f-in-valence*, так и к неверному описанию координационного числа комплексного иона при использовании базисных наборов *4f-in-core*. Некорректное воспроизведение структуры комплексов, по-видимому, связано с невозможностью учесть при расчете взаимодействие 4f-орбиталей с полем лигандов. Тем не менее предложен подход, который заключается в использовании базиса *4f-in-core* для атома самария совместно с фиксацией структуры комплекса. Это позволяет получить корректное воспроизведение состава первой координационной сферы комплексов и неискаженное электронное строение комплексной частицы. При этом наблюдается хорошее согласие результатов квантово-химического моделирования с экспериментальными данными. В работе показано, что использование базисов *4f-in-core* также приводит к существенному уменьшению затрат машинного времени, что позволяет использовать эти базисы при массовых расчетах. Данный подход может быть расширен и для других Ln-содержащих модельных систем.

Ключевые слова: квантово-химические расчеты, метод Хартри–Фока, теория функционала плотности, комплексы лантаноидов, самарий, *4f-in-core*

DOI: 10.31857/S0235010622060123

ВВЕДЕНИЕ

Соединения трехвалентных лантаноидов и различные неорганические материалы, лигированные катионами Ln³⁺, широко используются в современной технике в каче-

стве катализаторов [1–3], магнитных, оптических и лазерных материалов [4–8], в органической электронике [9, 10], в преобразователях солнечной энергии [11–14].

Квантово-химические расчеты могут быть использованы для предсказания различных свойств соединений лантаноидов без проведения непосредственных измерений на дорогостоящей аппаратуре. С другой стороны, использование квантово-химических методов для исследования процессов синтеза этих соединений представляет большой интерес для оценки термодинамических и кинетических характеристик протекающих химических реакций. Методы квантовой химии могут быть полезны и при исследовании процессов переноса заряда, что дает средства для верификации различных гипотез о механизмах переноса электрона, в том числе и в расплавленных солях.

Методы точного описания свойств как основного, так и возбужденного состояний для d - и f -элементов должны обеспечивать корректное и сбалансированное описание статической и динамической электронной корреляции, а также релятивистских эффектов [15, 16]. Для корректного проведения квантово-химических исследований методами Хартри–Фока (ХФ) и теории функционала плотности (ТФП) следует уделять особое внимание выбору базисов и функционалов. Наш опыт показывает [15–17], что на качественном уровне гибридный функционал B3LYP совместно с базисами семейства Stuttgart 1997 ECP хорошо описывает модельные системы, состоящие из комплексной частицы переходного металла (Nb, Cr, Ti), окруженной молекулами электролита MX (где M – щелочной металл, а X – F или Cl). Использование псевдопотенциалов (Effective core potential, ECP) для описания электронов, находящихся вблизи атомного ядра, имеет несколько преимуществ: во-первых, снижаются затраты компьютерного времени для квантово-химических расчетов, во-вторых, обеспечивается высокая точность и достоверность результатов расчета, и, в-третьих, остоновый псевдопотенциал учитывает релятивистские эффекты для движения электронов вблизи атомного ядра [18].

При исследовании процессов переноса электрона в модельных системах, содержащих катионы лантаноидов, дополнительным осложнением является тот факт, что имеются открытые $4f$ -, $5d$ - и $6s$ -оболочки. Это создает сложности при квантовохимическом моделировании таких модельных систем методами Хартри–Фока и теории функционала плотности. Так, например, катион с электронным строением $[\text{Xe}]4f^M$, имеет следующее количество различных электронных конфигураций:

$$N_{\text{state}} = \frac{14!}{M!(14 - M)!}. \quad (1)$$

Таким образом, при размещении M электронов на семи $4f$ -орбиталях каждый катион Ln будет иметь большое число конфигураций, которые неэквивалентны друг другу вследствие кулоновского взаимодействия. Следовательно, открытая $4f$ -оболочка будет иметь множество квазивырожденных состояний [19]. И при моделировании самарий-содержащих систем методами ХФ и ТФП с явным описанием $4f$ -электронов (*4f-in-valence*) энергия занятых и свободных $4f$ молекулярных орбиталей будет существенно искажаться [20, 21].

В то же время желательно, чтобы методология квантово-химических исследований была общеприменимой и эффективно использующей машинное время, что позволило бы проводить *ab initio* расчеты для больших молекул. Хотя общего решения этой проблемы не существует, для соединений трех- и двухвалентных лантаноидов можно использовать подход, в котором открытые $4f$ -орбитали включаются в остоновый псевдопотенциал. Это возможно благодаря низкой степени ковалентности при образовании химической связи катион Ln^{3+} -лиганд, отсутствию открытых $5d$ -, $6s$ - и $6p$ -оболочек у катиона Ln^{3+} и слабому взаимодействию $4f$ -электронов с другими электронными орбиталями. Таким образом использование базисных наборов, в которых $4f$ -электроны исключаются из валентной части базиса и полностью учитываются в псевдопотен-

циале (*4f-in-core* базисные наборы), является перспективным для квантово-химического моделирования молекул и модельных систем, в состав которых входят катионы Ln^{3+} и Ln^{2+} [22, 23].

Цель данной работы – обоснование выбора оптимального базисного набора для корректного квантово-химического описания катиона самария в модельных системах вида $18\text{NaCl} + n\text{Na}^+ + \text{SmF}_{3+n}^{n-}$ для последующего квантово-химического моделирования электрохимических процессов переноса электрона на комплекс самария через границу раздела фаз электрод/расплав.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Расчеты проведены с помощью пакета квантово-химических программ Firefly [24], частично основанного на исходных кодах программы GAMESS(US) [25], методами Хартри-Фока и теории функционала плотности DFT/B3LYP. Базисные наборы были получены с использованием базы данных “Basis Set Exchange” [26–28]. Для самария использовался полноэлектронный базис WTBS [29, 30], а также квазирелятивистские ECP базисы, Stuttgart RCS 1997 ECP (*4f-in-valence*) [22] и *4f-in-core* ECP51MWB научной группы Stuttgart/Cologne [22, 23, 31]. Для катиона Na^+ использовался базис Crenbl ECP [32], а для катионов K^+ , Rb^+ и Cs^+ – базисы семейства Stuttgart RCS 1997 ECP [33]. Анионы фтора и хлора описывались семейством базисов Stuttgart RLC ECP [34]. Во всех случаях поиск оптимизированной геометрии сопровождался контрольным расчетом колебательных частот и, таким образом, все приведенные данные соответствуют истинным минимумам на поверхности потенциальной энергии (отсутствуют мнимые частоты).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Правильное воспроизведение структуры комплексных частиц – один из важнейших критериев для выбора базиса при квантово-химическом моделировании. При расчете большое влияние на строение комплексного иона оказывает выбор базиса для комплексообразователя. Другой, не менее важный, критерий при выборе базиса – правильность воспроизведения электронного строения модельной системы.

Спектроскопическими исследованиями расплавленных систем типа $\text{MCl}-\text{RCl}_3$ (R – редкоземельный металл (РЗМ), $\text{M} = \text{Li}, \text{K}, \text{Na}$) показано, что в расплавах преобладает комплексный анион RCl_6^{3-} [35–38]. Подобные исследования для систем типа $\text{MCl}-\text{RF}_3$ и $\text{MF}-\text{RF}_3$ нам не известны. Тем не менее анион хлора и анион фтора относятся к лигандам слабого поля, следовательно, при замене анионов хлора на анионы фтора в первой координационной сфере (КС) комплексных ионов не будет происходить значительной перестройки электронной конфигурации, и координационное число 6 при переходе от хлоридных к фторидным комплексам самария сохраняется [39].

Первичные расчеты энергий изолированных комплексов вида SmF_x^{3-x} показали, что энергия образования комплексной частицы E_{is} , определяемая по уравнению:

$$E_{\text{is}} = E(\text{SmF}_x^{3-x}) - E(\text{Sm}^{3+}) - nE(\text{F}^-) \quad (2)$$

проходит через минимум при $n = 4.5$ (рис. 1). Этот минимум связан с возрастанием кулоновского отталкивания анионов F^- по мере увеличения их числа. Данная зависимость сохраняется при использовании как базиса Stuttgart/Cologne *4f-in-core*, так и при использовании базисов Stuttgart RSC ECP 1997 и полноэлектронного базиса WTBS для атома самария. То есть расчетная структура комплекса самария имеет координационное число (КЧ) равное 4, что не соответствует прямым спектроскопическим ис-

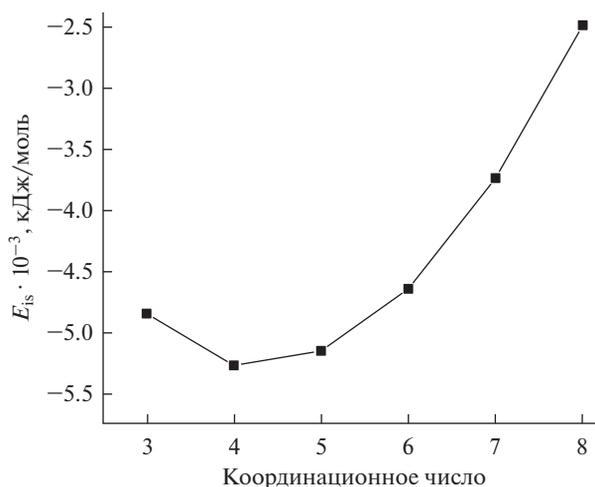


Рис. 1. Зависимость энергии образования комплекса SmF_x^{3-x} от координационного числа.

следованиям расплавов, содержащих самарий [35–38]. Комплексы самария имеют октаэдрическую структуру с КЧ равным 6. Наши предыдущие исследования [40–43] показывают, что для более точного квантово-химического моделирования необходим переход от малых модельных систем ($n\text{Na}^+ + \text{SmF}_{3+n}^{n-}$) к расширенным ($18\text{NaCl} + n\text{Na}^+ + \text{SmF}_{3+n}^{n-}$). Для этого рассмотрим следующие модельные системы: $18\text{NaCl} + \text{NaSmF}_4$, $18\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SmF}_5$, $18\text{NaCl} + \text{Na}_3\text{SmF}_6$, $18\text{NaCl} + \text{Na}_4\text{SmF}_7$ и $18\text{NaCl} + \text{Na}_5\text{SmF}_8$.

Во время поиска оптимальной структуры в указанных выше модельных системах в некоторых случаях наблюдалось искажение изначально заданной структуры комплекса самария: в состав первой КС в процессе поиска оптимизированной геометрии входили один или два аниона хлора (рис. 2). Таким образом, наше предположение оказывается верным и окружающие ионы действительно стабилизируют октаэдрическую структуру комплексов самария.

Такое поведение наблюдалось для модельных систем $18\text{NaCl} + \text{NaSmF}_4$, $18\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SmF}_5$, независимо от использованных базисов для атома самария. Однако для модельной системы $18\text{NaCl} + \text{Na}_3\text{SmF}_6$ базис ECP51MWB приводил к изменению в процессе геометрической оптимизации системы координационного числа самария (рис. 3). В то же время при использовании базиса Stuttgart RSC ECP 1997 для атома самария подобного искажения координации самария не наблюдалось. По всей видимости, это связано со взаимодействием $4f$ -электронов самария с полем лигандов. Включение же $4f$ -электронов в основной потенциал приводило к невозможности учесть это взаимодействие и, как следствие, к искажению структуры первой координационной сферы комплексов. Известно, что ближе к концу ряда лантаноидов вклад $4f$ -орбиталей в образование химической связи уменьшается [44]. Таким образом, для первых семи лантаноидов учет $4f$ -электронов в валентной части базиса является необходимым условием для правильного воспроизведения структуры первой координационной сферы комплексных ионов.

С одной стороны, квантово-химический расчет с использованием $4f$ -in-core базисных наборов дает корректную электронную структуру комплексов лантаноидов, но неверно описывает их КЧ, а с другой стороны, включение $4f$ -электронов в валентную

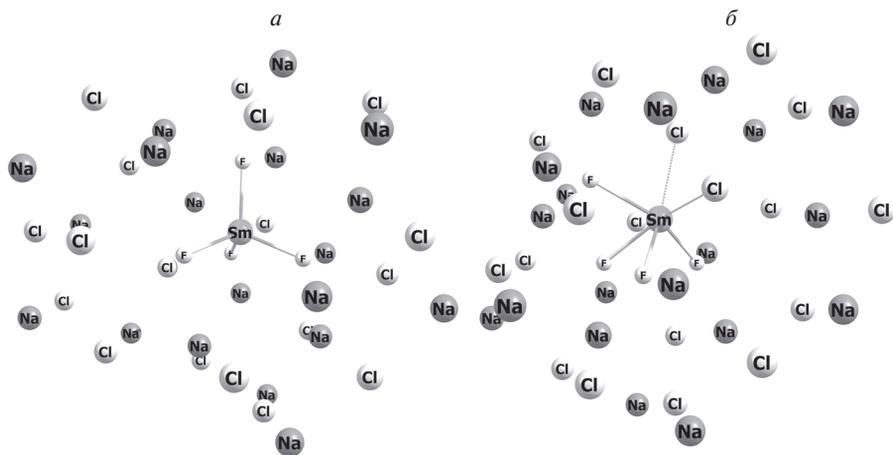


Рис. 2. Модельная система $18\text{NaCl} + \text{NaSmF}_6$ до (а) и после (б) поиска оптимальной геометрии.

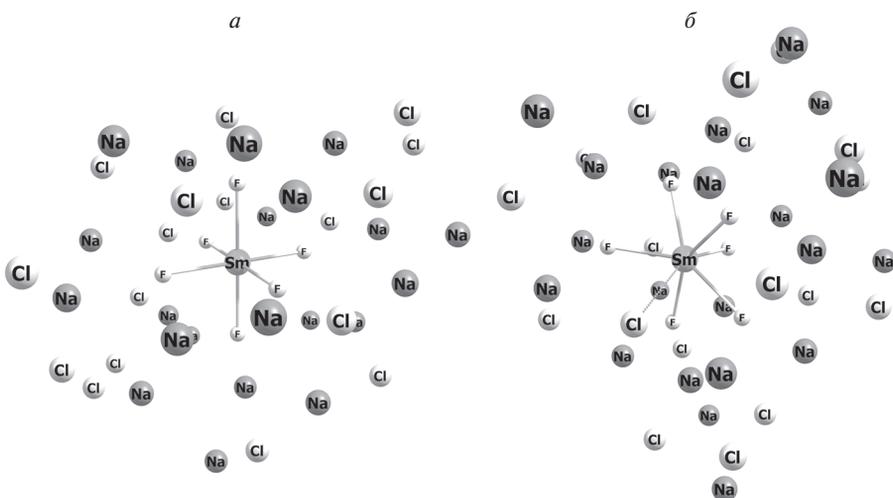


Рис. 3. Модельная система $18\text{NaCl} + \text{Na}_3\text{SmF}_6$ до (а) и после (б) поиска оптимальной геометрии. Используемый базис для атома самария – ECP51MWB.

часть базиса приводит к правильному КЧ комплексов, но в силу особенности алгоритмов расчета методами ХФ и ТФП (которые являются одноконфигурационными методами) не верно описывает электронную структуру комплексного иона [20, 21].

Эта проблема имеет несколько решений. Можно использовать подход, описанный в работе [23], который заключается в модификации f -части псевдопотенциалов для лантаноидов путем усреднения энергетических состояний $4f$ -электронов с последующим учетом поля лигандов. Расчетные спектроскопические константы для двухатомных соединений церия, европия, гадолиния и иттербия показали хорошее согласие с экспериментально определенными.

Другой метод решения вышеуказанной проблемы — это использование многоконфигурационных квантово-химических методов. Для относительно небольших квантово-химических систем этот метод дает очень хорошее согласие между различными расчетными и экспериментально определенными характеристиками [18, 31]. Один из наиболее часто используемых многоконфигурационных методов — это метод самосогласованного поля в полном активном пространстве [45, 46]. Он позволяет достоверно описывать как строение комплексных частиц, так и их электронную конфигурацию как в основном, так и в возбужденном состояниях. Тем не менее, главный недостаток этого метода — большое количество затрачиваемого машинного времени, так как согласно формуле Вейла число возможных конфигураций функций состояния равно [47, 48]:

$$K_{n,N,S} = \frac{2S+1}{n+1} \binom{n+1}{N/2-S} \binom{n+1}{N/2+S+1}, \quad (3)$$

где N — число электронов в рассматриваемом активном пространстве, n — количество активных орбиталей, S — спиновое квантовое число. В нашем случае активное пространство включает в себя $4f$ -, $5d$ - и $6s$ -орбитали ионов Sm^{2+} и Sm^{3+} с соответствующим количеством электронов. А в случае рассмотрения процессов переноса электрона в подобных системах в активное пространство необходимо включить соответствующие s -орбитали внешнесферных катионов. В итоге количество рассматриваемых конфигураций будет приблизительно составлять 10^6 . В следствие этого многоконфигурационные методы не подходят для поиска структуры переходного состояния при квантово-химическом моделировании процессов переноса электрона.

В свою очередь, мы предлагаем подход, который позволяет с небольшими затратами машинного времени проводить квантово-химические расчеты в самарийсодержащих модельных системах. Для этого необходимо использовать базис *4f-in-core* и зафиксировать валентные углы между центральным ионом комплекса (в нашем случае — самария) и лигандом (фтором) в процессе поиска оптимальной геометрии системы. Таким образом координационное число самария не претерпевает изменений, но при этом останется возможность релаксации длин связей Sm-F и окружения во время геометрической оптимизации модельной системы. А использование базиса *4f-in-core* позволяет получить корректное электронное строение комплексной частицы SmF_6^{3-} . Прямое сравнение времени оптимизации модельной системы с использованием *4f-in-core* и *4f-in-valence* базисов для самария зачастую лишено смысла. Дело в том, что алгоритмы самосогласования поля электронов, используемые в большинстве квантово-химических пакетов, не оптимизированы для высокоспиновых состояний. В результате при квантово-химическом расчете не достигается сходимость самосогласованного поля и машинное время затрачивается впустую.

Контрольные расчеты показали, что использование базиса ECP51MWB совместно с фиксацией валентных углов приводило к увеличению полной энергии модельной системы (нормированной на количество частиц, участвующих в расчете) на 1.0–1.5% по сравнению с расчетами с использованием базиса Stuttgart RSC ECP 1997. Таким образом, использование базиса *4f-in-core* совместно с фиксацией структуры комплекса самария позволяет с достаточной достоверностью описывать модельные системы вида $18\text{MC1} + \text{M}_n\text{SmF}_{3+n}$ с относительно низкими затратами машинного времени. При этом наблюдается хорошее согласие результатов квантовохимического моделирования с экспериментальными данными [35–38]. Данный подход может быть расширен и для других Ln-содержащих модельных систем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен подход, с помощью которого при квантово-химическом моделировании комплексов самария достигается корректное воспроизведение координационного числа комплексов самария и его электронная конфигурация. Использование базиса *4f-in-core* совместно с фиксацией структуры комплекса самария позволяет с достаточной достоверностью описывать модельные системы вида $18MCl + M_nSmF_{3+n}$ с относительно низкими затратами машинного времени.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Feltham H.L.C., Clérac R., Ungur L., Chibotaru L.F., Powell A.K., Brooker S. By design: A macrocyclic *3d-4f* single-molecule magnet with quantifiable zero-field slow relaxation of magnetization // *Inorg. Chem.*, 2013. **52**. № 6. P. 3236–3240.
2. Rosado Piquer L., Sañudo E.C. Heterometallic *3d-4f* single-molecule magnets // *Dalt. Trans.* 2015. **44**. № 19. P. 8771–8780.
3. Dhers S., Feltham H.L.C., Rouzières M., Clérac R., Brooker S. Macrocyclic {*3d-4f*} SMMs as building blocks for 1D-polymers: selective bridging of *4f* ions by use of an O-donor ligand // *Dalt. Trans.* 2016. **45**. № 45. P. 18089–18093.
4. Geusic J.E., Marcos H.M., Van Uitert L.G. Laser oscillations in nd-doped yttrium aluminum, yttrium gallium and gadolinium garnets // *Appl. Phys. Lett.* 2004. **4**. № 10. P. 182.
5. Purnawirman P., Coolbaugh D., Magden E.S., Leake G., Singh G., Bradley J.D.B., Moresco M., Watts M.R., Li N., Adam T.N. Resonant pumped erbium-doped waveguide lasers using distributed Bragg reflector cavities // *Opt. Lett.* 2016. **41**. № 6. P. 1189–1192.
6. Purnawirman P., Coolbaugh D., Magden E.S., Leake G., Bradley J.D.B., Byrd M., Watts M.R., Li N., Adam T.N., Su Z. Ultra-compact and low-threshold thulium microcavity laser monolithically integrated on silicon // *Opt. Lett.* 2016. **41**. № 24. P. 5708–5711.
7. Werts M.H.V. Making sense of lanthanide luminescence. // *Sci. Prog.* 2005. **88**. № 2. P. 101–131.
8. Wang R., Zhang F. Ch. I. Lanthanide-based near infrared nanomaterials for bioimaging // *RSC Nanosci. Nanotechnol.* 2016. № 40. P. 1–39.
9. Wang G., Peng Q., Li Y. Lanthanide-doped nanocrystals: Synthesis, optical-magnetic properties, and applications // *Acc. Chem. Res.* 2011. **44**. № 5. P. 322–332.
10. Kalinowski J. *Organic light-emitting diodes: Principles, characteristics, and processes*. N.Y.: Marcel Dekker, 2005.
11. Wang X., Wang T., Tian X., Wang L., Wu W., Luo Y., Zhang Q. Europium complex doped luminescent solar concentrators with extended absorption range from UV to visible region // *Sol. Energy*. 2011. **85**. № 9. P. 2179–2184.
12. Wang T., Zhang J., Ma W., Luo Y., Wang L., Hu Z., Wu W., Wang X., Zou G., Zhang Q. Luminescent solar concentrator employing rare earth complex with zero self-absorption loss // *Sol. Energy*. 2011. **85**. № 11. P. 2571–2579.
13. Chen X.F., Duan C.Y., Zhu X.H., You X.Z., Shanmuga Sundara Raj S., Fun H.K., Wu J. Triboluminescence and crystal structures of europium(III) complexes // *Mater. Chem. Phys.* 2001. **72**. № 1. P. 11–15.
14. Reisfeld R., Kalisky Y. Improved planar solar converter based on uranyl neodymium and holmium glasses // *Nat.* 1980. **283**. № 5744. P. 281–282.
15. Кременецкий В.Г., Кузнецов С.А. Квантовохимический анализ механизма переноса электрона в модельной системе $MgNbF_7 + 12MgCl_2$ методом граничных орбиталей // *Электрохимия*. 2018. **54**. № 9. С. 779–785.
16. Кременецкий В.Г., Кузнецов С.А. Квантовохимическое исследование механизма переноса заряда в системе $MgTiF_6 + 12MgCl_2$ // *Расплавы*. 2017. № 6. С. 453–460.
17. Кременецкий В.Г., Николаев А.И., Кузнецов С.А. Анализ механизмов электрохимического переноса электрона в солевых расплавах методом граничных орбиталей // *Доклады Академии наук*. 2017. **475**. № 2. С. 166–170.
18. Fujiwara T., Mori H., Mochizuki Y., Osanai Y., Miyoshi E. *4f-in-core* model core potentials for trivalent lanthanides // *Chem. Phys. Lett.* 2011. **510**. № 4–6. P. 261–266.
19. Seth M., Dyall K.G., Shepard R., Wagner A. The calculation off-f spectra of lanthanide and actinide ions by the MCDf-CI method // *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* 2001. **34**. № 12. P. 2383.
20. Peverati R., Truhlar D.G. Quest for a universal density functional: the accuracy of density functionals across a broad spectrum of databases in chemistry and physics // *Philos. Trans.* 2014. **372**. № 2011.
21. Petit L., Borel A., Daul C., Maldivi P., Adamo C. A theoretical characterization of covalency in rare earth complexes through their absorption electronic properties: *f-f* transitions // *Inorg. Chem.* 2006. **45**. № 18. P. 7382–7388.

22. Dolg M., Stoll H., Savin A., Preuss H. Energy-adjusted pseudopotentials for the rare earth elements // *Theor. Chim. Acta.* 1989. **75**. № 3. P. 173–194.
23. Dolg M., Stoll H., Preuss H. Theoretica Chimica Acta A combination of quasirelativistic pseudopotential and ligand field calculations for lanthanoid compounds // *Theor. Chim. Acta.* 1993. **85**. P. 441–450.
24. Granovsky A.A. Firefly version 8.2.0. Available at: <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
25. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General atomic and molecular electronic structure system // *J. Comput. Chem.* 1993. **14**. № 11. P. 1347–1363.
26. Feller D. The role of databases in support of computational chemistry calculations // *J. Comput. Chem.* 1996. **17**. № 13. P. 1571–1586.
27. Schuchardt K.L., Didier B.T., Elsethagen T., Sun L., Gurumoorthi V., Chase J., Li J., Windus T.L. Basis set exchange: a community database for computational sciences // *J. Chem. Inf. Model.* 2007. **47**. № 3. P. 1045–1052.
28. Pritchard B.P., Altarawy D., Didier B., Gibson T.D., Windus T.L. New basis set exchange: an open, up-to-date resource for the molecular sciences community // *J. Chem. Inf. Model.* 2019. **59**. № 11. P. 4814–4820.
29. Huzinaga S., Klobukowski M. Well-tempered Gaussian basis sets for the calculation of matrix Hartree-Fock wavefunctions // *Chem. Phys. Lett.* 1993. **212**. № 3–4. P. 260–264.
30. Huzinaga S., Miguel B. A comparison of the geometrical sequence formula and the well-tempered formulas for generating GTO basis orbital exponents // *Chem. Phys. Lett.* 1990. **175**. № 4. P. 289–291.
31. Dolg M. Segmented contracted Douglas–Kroll–Hess adapted basis sets for lanthanides // *J. Chem. Theory Comput.* 2011. **7**. № 10. P. 3131–3142.
32. Fernandez Pacios L., Christiansen P.A. Ab initio relativistic effective potentials with spin-orbit operators. I. Li through Ar // *J. Chem. Phys.* 1985. **82**. № 6. P. 2664–2671.
33. Leininger T., Nicklass A., Küchle W., Stoll H., Dolg M., Bergner A. The accuracy of the pseudopotential approximation: non-frozen-core effects for spectroscopic constants of alkali fluorides XF (X = K, Rb, Cs) // *Chem. Phys. Lett.* 1996. **255**. № 4–6. P. 274–280.
34. Bergner A., Dolg M., Küchle W., Stoll H., Preuß H. Ab initio energy-adjusted pseudopotentials for elements of groups 13–17 // *Mol. Phys.* 1993. **80**. № 6. P. 1431–1441.
35. Fukushima K., Yamoto H., Iwadate Y. Raman spectroscopic study of molten SmCl–AlCl systems (A₅Li, Na, K) // *J. Alloys Compd.* 1999. **290**. P. 114–118.
36. Smolenski V., Novoselova A., Volkovich V.A., Ryzhov A.A., Yan Y., Xue Y., Ma F. Speciation of dysprosium in molten LiCl–KCl–CsCl eutectic: An electrochemistry and spectroscopy study // *J. Electroanal. Chem.* 2022. **904**.
37. Uda T., Fujii T., Iwadate Y., Uehara A., Yamana H. Raman spectroscopic study of rare earth chlorides in alkali chloride eutectic melts // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie.* 2013. **639**. № 5. P. 765–769.
38. Choi S., Bae S.-E., Park T.-H. Electrochemical and Spectroscopic Monitoring of Interactions of Oxide Ion with U(III) and Ln(III) (Ln = Nd, Ce, and La) in LiCl–KCl Melts // *J. Electrochem. Soc.*, 2017. **164**. № 8. P. H5068–H5073.
39. Lawrance G.A. Introduction to Coordination Chemistry // *Introduction to Coordination Chemistry*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2010.
40. Kremenetsky V., Kuznetsov S. Comparison of model systems (M⁺)_n[CrX₆³⁻] and M₃CrX₆ + 18MX based on quantum-chemical calculations (X: F, Cl) // *J. Chem.* 2016. **2016**. P. 1–5.
41. Kuznetsov S.A., Kremenetsky V.G. Comparison of Some Structural Parameters of the Model Systems nM⁺[CrX₆³⁻] and 3M⁺[CrX₆³⁻] + 18MCl (M = Na, K, Cs; X = F, Cl; n = 1–6) // *ECS Trans.* 2014. **64**. № 4. P. 183–188.
42. Stulov Y.V., Kremenetsky V.G., Kuznetsov S.A. Quantum-chemical study of the titanium complexes stability in the model system M²⁺[Ti(3)F₆]³⁻ + 12MCl₂ // *ECS Trans.* 2018. **86**. № 14. P. 187–192.
43. Kremenetsky V.G., Kremenetskaya O.V., Kuznetsov S.A., Kalinnikov V.T. Quantum-chemical validation of formation of stable complex species in molten alkali metal halides // *Dokl. Phys. Chem.* 2013. **452**. № 1. P. 213–216.
44. Wang S.G., Pan D.K., Schwarz W.H.E. Density functional calculations of lanthanide oxides // *J. Chem. Phys.* 1998. **102**. № 23. P. 9296.
45. Cramer C.J. Essentials of computational chemistry theories and models second edition. England: John Wiley & Sons, Ltd. 2004. P. 166–176.
46. Frank J. Introduction to computational chemistry, 3rd edition. England: John Wiley & Sons, Ltd. 2017.

47. Paldus J. Group theoretical approach to the configuration interaction and perturbation theory calculations for atomic and molecular systems // J. Chem. Phys. 2003. **61**. № 12. P. 5321.
48. Eyring H., Henderson D. Theoretical chemistry : advances and perspectives. V. 2. Academic Press, 1976.

CHALLENGES OF SELECTING A BASIS SET FOR QUANTUM-CHEMICAL MODELLING OF SAMARIUM CONTAINING MODEL SYSTEMS

Yu. V. Stulov

*Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre
“Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences” Science Centre of RAS, Apatity, Russia*

The main problems appearing in the quantum-chemical modeling of complex lanthanide (Ln) ions are considered. The principal difficulty is the presence of an open $4f$ -shell in the Ln ions, which leads to a large number of quasi-revealed electronic states that cannot be correctly described by single-configuration methods. Various approaches to the quantum chemical modeling of systems containing Ln complexes are analyzed. We considered the basis sets in which $4f$ -electrons are taken into account explicitly (*4f-in-valence*) and the bases in which $4f$ -electrons are taken into account in the effective core potential (the core potential is determined by a number of electrons located near the nucleus and not involved in the formation of chemical bonds, *4f-in-core*). It is shown that quantum-chemical calculations by the Hartree–Fock methods and the density functional theory can lead both to the incorrect distribution of the electron density of the complex, which is typical for the *4f-in-valence* bases, and to the incorrect description of the coordination number of the complex ion when using the *4f-in-core* basis sets. The incorrect reproduction of the structure of the complexes is apparently related to the inability to take into account the interaction of the $4f$ -orbitals with the ligand field. Nevertheless, we proposed an approach that consists in using the *4f-in-core* basis for the samarium atom together with locking the structure of the complex. This makes it possible to obtain a correct simulation of the composition of the first coordination sphere of the complexes and the undistorted electronic structure of the complex particle. A good agreement between the results of quantum-chemical modeling and experimental data is observed. It is shown that the use of *4f-in-core* bases also leads to a significant reduction in the amount of machine time required, which makes it possible to use these bases in routine calculations. This approach can be extended for other Ln-containing model systems as well.

Keywords: quantum-chemical calculations, Hartree–Fock method, density functional theory, lanthanide complexes, samarium, *4f-in-core*

REFERENCES

1. Feltham H.L.C., Clérac R., Ungur L., Chibotaru L.F., Powell A.K., Brooker S. By design: A macrocyclic $3d$ – $4f$ single-molecule magnet with quantifiable zero-field slow relaxation of magnetization // Inorg. Chem., 2013. **52**. № 6. P. 3236–3240.
2. Rosado Piquer L., Sañudo E.C. Heterometallic $3d$ – $4f$ single-molecule magnets // Dalt. Trans. 2015. **44**. № 19. P. 8771–8780.
3. Dhers S., Feltham H.L.C., Rouzières M., Clérac R., Brooker S. Macrocyclic $\{3d$ – $4f\}$ SMMs as building blocks for 1D-polymers: selective bridging of $4f$ ions by use of an O-donor ligand // Dalt. Trans. 2016. **45**. № 45. P. 18089–18093.
4. Geusic J.E., Marcos H.M., Van Uitert L.G. Laser oscillations in nd-doped yttrium aluminum, yttrium gallium and gadolinium garnets // Appl. Phys. Lett. 2004. **4**. № 10. P. 182.
5. Purnawirman P., Coolbaugh D., Magden E.S., Leake G., Singh G., Bradley J.D.B., Moresco M., Watts M.R., Li N., Adam T.N. Resonant pumped erbium-doped waveguide lasers using distributed Bragg reflector cavities // Opt. Lett. 2016. **41**. № 6. P. 1189–1192.
6. Purnawirman P., Coolbaugh D., Magden E.S., Leake G., Bradley J.D.B., Byrd M., Watts M.R., Li N., Adam T.N., Su Z. Ultra-compact and low-threshold thulium microcavity laser monolithically integrated on silicon // Opt. Lett. 2016. **41**. № 24. P. 5708–5711.
7. Werts M.H.V. Making sense of lanthanide luminescence. // Sci. Prog. 2005. **88**. № 2. P. 101–131.

8. Wang R., Zhang F. Ch. 1. Lanthanide-based near infrared nanomaterials for bioimaging // RSC Nanosci. Nanotechnol. 2016. № 40. P. 1–39.
9. Wang G., Peng Q., Li Y. Lanthanide-doped nanocrystals: Synthesis, optical-magnetic properties, and applications // Acc. Chem. Res. 2011. **44**. № 5. P. 322–332.
10. Kalinowski J. Organic light-emitting diodes: Principles, characteristics, and processes. N.Y.: Marcel Dekker, 2005.
11. Wang X., Wang T., Tian X., Wang L., Wu W., Luo Y., Zhang Q. Europium complex doped luminescent solar concentrators with extended absorption range from UV to visible region // Sol. Energy. 2011. **85**. № 9. P. 2179–2184.
12. Wang T., Zhang J., Ma W., Luo Y., Wang L., Hu Z., Wu W., Wang X., Zou G., Zhang Q. Luminescent solar concentrator employing rare earth complex with zero self-absorption loss // Sol. Energy. 2011. **85**. № 11. P. 2571–2579.
13. Chen X.F., Duan C.Y., Zhu X.H., You X.Z., Shanmuga Sundara Raj S., Fun H.K., Wu J. Triboluminescence and crystal structures of europium(III) complexes // Mater. Chem. Phys. 2001. **72**. № 1. P. 11–15.
14. Reisfeld R., Kalisky Y. Improved planar solar converter based on uranyl neodymium and holmium glasses // Nat. 1980. **283**. № 5744. P. 281–282.
15. Kremenetsky V.G., Kuznetsov S.A. Kvantovokhimicheskiy analiz mekhanizma perenosa elektrona v model'noy sisteme $MgNbF_7 + 12MgCl_2$ metodom granichnykh orbitaley [Quantum-chemical analysis of the mechanism of electron transfer in the model system $MgNbF_7 + 12MgCl_2$ by the frontier orbital method] // Elektrokimiya. 2018. **54**. № 9. P. 779–785. [In Russian].
16. Kremenetsky V.G., Kuznetsov S.A. Kvantovokhimicheskoye issledovaniye mekhanizma perenosa zaryada v sisteme $MgTiF_6 + 12MgCl_2$ [Quantum chemical study of the charge transfer mechanism in the $MgTiF_6 + 12MgCl_2$ system] // Rasplavy. 2017. № 6. P. 453–460. [In Russian].
17. Kremenetsky V.G., Nikolaev A.I., Kuznetsov S.A. Analiz mekhanizmov elektrokhimicheskogo perenosa elektrona v solevykh rasplavakh metodom granichnykh orbitaley [Analysis of the mechanisms of electrochemical electron transfer in salt melts by the boundary orbital method] // Doklady Akademii nauk. 2017. **475**. № 2. P. 166–170. [In Russian].
18. Fujiwara T., Mori H., Mochizuki Y., Osanai Y., Miyoshi E. 4f-in-core model core potentials for trivalent lanthanides // Chem. Phys. Lett. 2011. **510**. № 4–6. P. 261–266.
19. Seth M., Dyall K.G., Shepard R., Wagner A. The calculation off-f spectra of lanthanide and actinide ions by the MCDF-CI method // J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys. 2001. **34**. № 12. P. 2383.
20. Peverati R., Truhlar D.G. Quest for a universal density functional: the accuracy of density functionals across a broad spectrum of databases in chemistry and physics // Philos. Trans. 2014. **372**. № 2011.
21. Petit L., Borel A., Daul C., Maldivi P., Adamo C. A theoretical characterization of covalency in rare earth complexes through their absorption electronic properties: $f-f$ transitions // Inorg. Chem. 2006. **45**. № 18. P. 7382–7388.
22. Dolg M., Stoll H., Savin A., Preuss H. Energy-adjusted pseudopotentials for the rare earth elements // Theor. Chim. Acta. 1989. **75**. № 3. P. 173–194.
23. Dolg M., Stoll H., Preuss H. Theoretica Chimica Acta A combination of quasirelativistic pseudopotential and ligand field calculations for lanthanoid compounds // Theor. Chim. Acta. 1993. **85**. P. 441–450.
24. Granovsky A.A. Firefly version 8.2.0. Available at: <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
25. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General atomic and molecular electronic structure system // J. Comput. Chem. 1993. **14**. № 11. P. 1347–1363.
26. Feller D. The role of databases in support of computational chemistry calculations // J. Comput. Chem. 1996. **17**. № 13. P. 1571–1586.
27. Schuchardt K.L., Didier B.T., Elsethagen T., Sun L., Gurumoorthi V., Chase J., Li J., Windus T.L. Basis set exchange: a community database for computational sciences // J. Chem. Inf. Model. 2007. **47**. № 3. P. 1045–1052.
28. Pritchard B.P., Altarawy D., Didier B., Gibson T.D., Windus T.L. New basis set exchange: an open, up-to-date resource for the molecular sciences community // J. Chem. Inf. Model. 2019. **59**. № 11. P. 4814–4820.
29. Huzinaga S., Klobukowski M. Well-tempered Gaussian basis sets for the calculation of matrix Hartree-Fock wavefunctions // Chem. Phys. Lett. 1993. **212**. № 3–4. P. 260–264.
30. Huzinaga S., Miguel B. A comparison of the geometrical sequence formula and the well-tempered formulas for generating GTO basis orbital exponents // Chem. Phys. Lett. 1990. **175**. № 4. P. 289–291.
31. Dolg M. Segmented contracted Douglas-Kroll-Hess adapted basis sets for lanthanides // J. Chem. Theory Comput. 2011. **7**. № 10. P. 3131–3142.
32. Fernandez Pacios L., Christiansen P.A. Ab initio relativistic effective potentials with spin-orbit operators. I. Li through Ar // J. Chem. Phys. 1985. **82**. № 6. P. 2664–2671.

33. Leininger T., Nicklass A., Küchle W., Stoll H., Dolg M., Bergner A. The accuracy of the pseudo-potential approximation: non-frozen-core effects for spectroscopic constants of alkali fluorides XF (X = K, Rb, Cs) // *Chem. Phys. Lett.* 1996. **255**. № 4–6. P. 274–280.
34. Bergner A., Dolg M., Küchle W., Stoll H., Preuß H. Ab initio energy-adjusted pseudopotentials for elements of groups 13–17 // *Mol. Phys.* 1993. **80**. № 6. P. 1431–1441.
35. Fukushima K., Yamoto H., Iwodate Y. Raman spectroscopic study of molten SmCl–AlCl systems (A5Li, Na, K) // *J. Alloys Compd.* 1999. **290**. P. 114–118.
36. Smolenski V., Novoselova A., Volkovich V.A., Ryzhov A.A., Yan Y., Xue Y., Ma F. Speciation of dysprosium in molten LiCl–KCl–CsCl eutectic: An electrochemistry and spectroscopy study // *J. Electroanal. Chem.* 2022. **904**.
37. Uda T., Fujii T., Iwodate Y., Uehara A., Yamana H. Raman spectroscopic study of rare earth chlorides in alkali chloride eutectic melts // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie.* 2013. **639**. № 5. P. 765–769.
38. Choi S., Bae S.-E., Park T.-H. Electrochemical and Spectroscopic Monitoring of Interactions of Oxide Ion with U(III) and Ln(III) (Ln = Nd, Ce, and La) in LiCl–KCl Melts // *J. Electrochem. Soc.*, 2017. **164**. № 8. P. H5068–H5073.
39. Lawrance G.A. Introduction to Coordination Chemistry // *Introduction to Coordination Chemistry*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2010.
40. Kremenetsky V., Kuznetsov S. Comparison of model systems $(M^+)n[CrX_6^{3-}]$ and $M_3CrX_6 + 18MX$ based on quantum-chemical calculations (X: F, Cl) // *J. Chem.* 2016. **2016**. P. 1–5.
41. Kuznetsov S.A., Kremenetsky V.G. Comparison of Some Structural Parameters of the Model Systems $nM^+[CrX_6]^{3-}$ and $3M^+[CrX_6]^{3-} + 18MCl$ (M – Na, K, Cs; X – F, Cl; $n = 1–6$) // *ECS Trans.* 2014. **64**. № 4. P. 183–188.
42. Stulov Y.V., Kremenetsky V.G., Kuznetsov S.A. Quantum-chemical study of the titanium complexes stability in the model system $M^{2+}[Ti(3)F_6]^{3-} + 12MCl_2$ // *ECS Trans.* 2018. **86**. № 14. P. 187–192.
43. Kremenetsky V.G., Kremenetskaya O.V., Kuznetsov S.A., Kalinnikov V.T. Quantum-chemical validation of formation of stable complex species in molten alkali metal halides // *Dokl. Phys. Chem.* 2013. **452**. № 1. P. 213–216.
44. Wang S.G., Pan D.K., Schwarz W.H.E. Density functional calculations of lanthanide oxides // *J. Chem. Phys.* 1998. **102**. № 23. P. 9296.
45. Cramer C.J. Essentials of computational chemistry theories and models second edition. England: John Wiley & Sons, Ltd. 2004. P. 166–176.
46. Frank J.. Introduction to computational chemistry, 3rd edition. England: John Wiley & Sons, Ltd. 2017.
47. Paldus J. Group theoretical approach to the configuration interaction and perturbation theory calculations for atomic and molecular systems // *J. Chem. Phys.* 2003. **61**. № 12. P. 5321.
48. Eyring H., Henderson D. Theoretical chemistry : advances and perspectives. V. 2. Academic Press, 1976.