

## Тема работы:

Теоретическое исследование электронной структуры и магнитных свойств комплексов 3d-металлов с парамагнитными лигандами

## Состав коллектива:

Научные руководители:

- Грицан Нина Павловна, д.х.н., профессор, зав. лаб. МР ИХКГ СО РАН
- Киселев Виталий Георгиевич, к.ф.-м.н., с.н.с. ИХКГ СО РАН

Горбунов Дмитрий Евгеньевич, магистрант ФФ НГУ

## Постановка задачи

Расчеты электронной структуры комплексов переходных и редкоземельных металлов с радикалами и бирадикалами, которые позволят на микроскопическом уровне объяснить природу наблюдаемых температурных зависимостей магнитной восприимчивости новых материалов. Полученные результаты позволят связать наблюдаемые макроскопические свойства вещества с его структурой на микроскопическом уровне и наметить пути для экспериментальной модификации соединений.

## Современное состояние проблемы

Расчёт магнитных свойств парамагнитных систем является нетривиальной задачей современной квантовой химии. Ввиду того, что характерные масштабы энергий для магнитных взаимодействий малы (порядка  $10^{-4}$ ) в сравнении с характерными энергиями химических связей, для расчёта магнитных свойств необходимо задействовать высокоточные расчётные методы<sup>1</sup>.

К сожалению, масштабируемость высокоточных квантовохимических методов оставляет желать лучшего - вычислительная сложность растёт в лучшем случае пропорционально седьмой степени числа электронов<sup>2</sup>, что и обуславливает потребность квантовой химии в вычислительных мощностях.

Наиболее хорошо зарекомендовали себя для расчётов магнитных свойств молекулярных систем квантовохимические методы CASSCF<sup>3</sup> и NEVPT2<sup>4</sup>. Оба метода реализованы в квантовохимическом пакете ORCA<sup>5</sup>, который был использован в настоящей работе.

## Описание работы

Создание материалов с заданными свойствами - одна из актуальных задач современной химической физики. Среди прочих, магнитные материалы важны для потенциальных применений в информационных технологиях. Данные расчеты необходимы не только для

1 C. Benelli, D. Gatteschi, Introduction to Molecular Magnetism. Wiley, 2015

2 C. Cramer. Introduction to Computational Chemistry. Wiley, 2005.

3 D.Hegarty, M.A.Robb// Mol.Phys., V.38, pp. 1795-1812, 1979

4 C. Angeli, R.Cimiraglia, J.P.Malrieu // Chem.Phys.Lett., V.250, 297, 2001

5 F.Neese et al., <http://dx.doi.org/10.1002/wcms.81>

более глубокого понимания свойств существующих материалов, но и, что особенно важно, для анализа свойств новых и даже еще не синтезированных и отбора наиболее перспективных из них для дальнейшего изучения.

В рамках проделанной работы были исследованы магнитные свойства ряда нитронил-нитроксильных и иминонитроксильных бирадикалов и их комплексов с катионом гексафторацетилацетоната меди (II). Структурные формулы исследуемых систем приведены на рисунке 1.

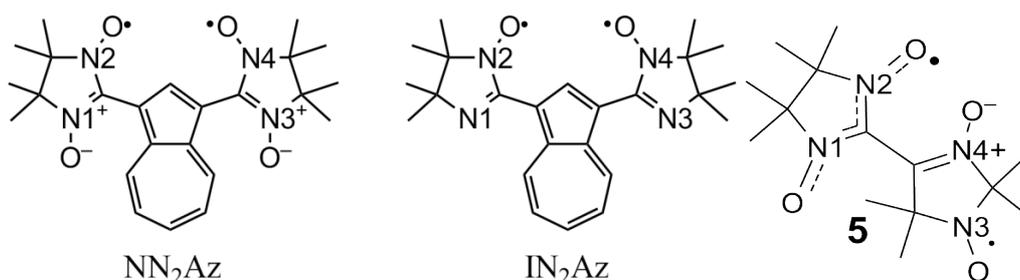


Рисунок 1: Структурные формулы исследованных бирадикалов  $IN_2Az$  и  $NN_2Az$

Для исследуемых систем были получены оптимизированные геометрии (с использованием методов UB3LYP/def2-TZVP), аксиальный и ромбический параметры расщепления в нулевом поле (с использованием методом ROBP88/def2-TZVP) и синглет-триплетные расщепления (методами BS-UB3LYP/def2-TZVP, CASSCF/SVP и NEVPT2/SVP).

Для решения систем нелинейных уравнений, возникающих в квантовохимических расчётах, был использован алгоритм DIIS (Direct Inversion in Iteration Subspace) и его реализация из квантовохимического пакета ORCA.

Полученные из квантовохимических расчётов величины магнитных параметров были использованы для выбора теоретических моделей для аппроксимации температурных зависимостей магнитной восприимчивости поликристаллических образцов исследуемых бирадикалов. Результаты расчёта позволили объяснить характер экспериментальных данных.

## Результаты

Для исследованных вновь синтезированных нитронил-нитроксильных и иминонитроксильных бирадикалов посредством теории функционала плотности были рассчитаны наблюдаемые в ЭПР параметры расщепления в нулевом поле. Хорошее согласие расчётных и экспериментальных значений (см. таблицу 1) свидетельствует о допустимости описания спиновой плотности в рамках методов теории функционала плотности.

Расчитанное методами DFT распределение спиновой плотности свидетельствует о том, что для исследуемых бирадикалов однократно заполненные молекулярные орбитали могут быть выбраны локализованными на различных группах атомов, что, как было ранее показано в [Gritsan et al. // Chem. Eur. J. 2014], указывает на неприменимость методов DFT для расчёта синглет-триплетных расщеплений. В связи с этим для их корректного учёта были задействованы многоконфигурационные методы CASSCF и NEVPT2.

Результаты расчётов синглет-триплетного расщепления методами приведены в таблицах 2-4.

Для более корректного описания магнитного мотива поликристаллических образцов исследуемых бирадикалов были также рассчитаны межмолекулярные обменные взаимодействия. Полученные величины приведены в таблицах 5-6.

Извлечённые из расчёта магнитные параметры были использованы для выбора модели для аппроксимации магнитного мотива. Для иминонитроксильного бирадикала  $IN_2Az$  хорошая аппроксимация экспериментальных данных была получена для простой модели Блини-Бауэрса, учитывающей только обменное взаимодействие. Обменный параметр  $J_{IN_2Az}/k$  в бирадикале составил 4.15 К, что прекрасно согласуется с расчётом.

Для описания магнитной восприимчивости нитронил-нитроксильного бирадикала потребовался учёт межмолекулярных взаимодействий в приближении Кюри-Вейсса. Тем не менее, даже с привлечением квантовохимических расчётов однозначно трактовать экспериментальные данные.

Для бирадикала 5 было показано, что температурная зависимость магнитной восприимчивости определяется в основном межмолекулярными взаимодействиями, извлечён наибольший из обменных параметров, оказавший равным -23 К, что находится в удовлетворительном согласии с расчётом.

Также были исследованы магнитные взаимодействия в парах «бирадикал-катион меди» для бирадикалом  $IN_2Az$  и  $NN_2Az$ . Расчёты методом теории функционала плотности привели для бирадикала  $IN_2Az$  к значению обменного параметра  $J_{Cu-R} = +125$  К. На основании этого значения вкупе с рассчитанным значением обменного параметра в бирадикале  $IN_2Az$  была предложена теоретическая модель для аппроксимации экспериментальных данных; получены значения  $J_{Cu-R}/k = +180$  К,  $J_{IN_2Az}/k = -2.7$  К

Для комплекса бирадикала  $NN_2Az$  с двумя катионами гексафторацетилацетоната меди были получены два различных обменных параметра  $J_1/k = -1180$  К и  $J_2/k = -931$  К. Поэтому для аппроксимации экспериментальных данных была предложена модель, учитывающая четыре парамагнитных центра с двумя значимыми взаимодействиями; значения обменных параметров оказались равными -800 К и -490 К.

По итогам работы защищена магистерская диссертация, направлена для публикации статья в *Chemistry: A European Journal* (импакт-фактор 5.731) и готовится к публикации ещё одна статья.

## **Эффект от использования кластера ИВЦ НГУ**

Кластер был непосредственно использован для квантовохимических расчётов

## Приложение

Таблица 1: Параметры расщепления в нулевом поле для исследованных бирадикалов. Знак аксиального параметра  $D$  в ЭПР-эксперименте не определим.

	$IN_2Az$		$NN_2Az$		5	
	Эксп. <sup>a</sup>	Расчет	Эксп. <sup>a</sup>	Расчет	Эксп. <sup>a</sup>	Расчет
$D$ , мТ	15.8	18.2	6.8	7.8	14.9	-16.2
$E/D$	~0	0.021	~0	0.007	0.114	0.093

Таблица 2: Рассчитанные различными квантовохимическими методами синглет-триплетные расщепления и обменные параметры для бирадикала  $IN_2Az$ . Наиболее достоверное значение выделено курсивом

Метод	$J/k$ , К	$\Delta E_{ST}$ , $cm^{-1}$
BS-UB3LYP/def2-TZVP	3.3	4.6
CASSCF(16, 12)/SVP	-0.5	-0.7
CASSCF(16, 12)/DZP	-1.5	-2.1
NEVPT2(16, 12)/DZP	-4.2	-5.8

Таблица 3: Рассчитанные различными квантовохимическими методами синглет-триплетные расщепления и обменные параметры для бирадикала  $NN_2Az$ . Наиболее достоверное значение выделено курсивом

Метод	$J/k$ , К	$\Delta E_{ST}$ , $cm^{-1}$
BS-UB3LYP/def2-TZVP	23.9	33.2
CASSCF(6,6)/SVP	-1.0	-1.3
NEVPT2(6,6)/SVP	-9.6	-13.3
CASSCF(16,14)/SVP	-0.2	-0.3
NEVPT2(16,14)/SVP	-4.7	-6.5
CASSCF(16,14)/DZP	0.5	0.7
NEVPT2(16,14)/DZP	-6.1	-8.5

Таблица 4: Рассчитанные различными квантовохимическими методами синглет-триплетные расщепления и обменные параметры для бирадикала 5.

Метод	$J_1/k$ , К	$\Delta E_{ST}$ , $cm^{-1}$
BS-UB3LYP/def2-TZVP	5.0	7.0
CASSCF(10,8)/SVP	0.0	0.0
NEVPT2(10,8)/SVP	<b>2.1</b>	<b>2.9</b>

Таблица 5: Кратчайшие расстояния O...O и соответствующие им обменные взаимодействия между радикальными фрагментами в поликристаллическом образце бирадикала NN<sub>2</sub>Az. Расчёты проводились методом BS-UB3LYP/def2-TZVP

R(O-O), Å	J/к, К	Кол-во контактов на 1 бирадикал.
<b>4.191</b>	0.01	1
5.378	-0.56	2
5.874	1.44	2
6.145	0.13	2
6.208	-0.12	2

Таблица 6: Кратчайшие расстояния O...O, двугранные углы между нитроксильными группами и соответствующие им обменные взаимодействия между радикальными фрагментами в поликристаллическом образце бирадикала 5. Расчёты проводились методом BS-UB3LYP/def2-TZVP.

R(O-O), Å	∠N-O-O-N	J/к, К
<b>3.878</b>	180	-16.55
<b>3.892</b>	180	-2.88
<b>4.216</b>	176.4	0.00
<b>4.406</b>	42.8	-0.14