

Тема работы:

Теоретический анализ электронной структуры и магнитных свойств органических радикалов, дирадикалов и их комплексов с металлами

Состав коллектива:

Научный руководитель:

- Грицан Нина Павловна, д.х.н., профессор, зав. лаб. МР ИХКГ СО РАН
- Горбунов Дмитрий Евгеньевич, аспирант 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 методы¹.

К сожалению, масштабируемость высокоточных квантовохимических методов оставляет желать лучшего – вычислительная сложность растёт в лучшем случае пропорционально седьмой степени числа электронов², что и обуславливает потребность квантовой химии в вычислительных мощностях.

Наиболее хорошо зарекомендовали себя для расчётов магнитных свойств молекулярных систем квантовохимические методы CASSCF³ и NEVPT2⁴. Оба метода реализованы в квантовохимическом пакете ORCA⁵, 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 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.

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>

Данная работа была выполнена в тесной кооперации с коллегами-экспериментаторами, работающими в НИОХ и МТЦ СО РАН. Нашими коллегами был синтезирован и экспериментально охарактеризован целый ряд новых интересных магнитоактивных материалов на основе органических радикалов и дирадикалов, а также комплексов металлов с этими радикалами и дирадикалами. Задачей данной работы были выбор теоретического подхода, тестирование его точности и применение полученных расчетных данных для определения магнитных мотивов и анализа магнитных свойств вновь синтезированных магнитоактивных молекулярных материалов, в том числе с использованием разработанных для этого программных средств.

Для исследуемых систем были выделены потенциально интересные пары радикальных фрагментов в кристаллической структуре (расстояния O...O, N...N меньше 6 ангстрем); взаимодействия в парах были рассчитаны на разных уровнях теории от методом теории функционала плотности до высокоуровневых многоконфигурационных методов. Для дирадикалов были отдельно рассчитаны синглет-триплетные расщепления (методами BS-UB3LYP/def2-TZVP, CASSCF/SVP и NEVPT2/SVP). Также были рассчитаны параметры спин-гамильтониана ЭПР (константы сверхтонкого взаимодействия, гироманнитные тензоры, тензоры расщепления в нулевом поле.

Полученные из квантовохимических расчётов величины магнитных параметров были использованы для выбора теоретических моделей для аппроксимации температурных зависимостей магнитной восприимчивости поликристаллических образцов исследуемых бирадикалов. Были предложены модельные спин-гамильтонианы, описывающие магнитные мотивы для поликристаллических образцов исследуемых соединений. Для решения задачи аппроксимации экспериментально полученных кривых магнитной восприимчивости с использованием этих спин-гамильтонианов была разработана специальная программа july на языке Python3, использующая библиотеки NumPy и SciPy для взаимодействия с высокопроизводительными библиотеками линейной алгебры. Упрощённый алгоритм работы july следующий:

1. Инициализируется модельная система спинов, определяемая конкретным набором спиновых центров и обменными взаимодействиями между ними.
2. Из входного файла считываются экспериментальные магнитометрические данные
3. Определяемые параметры модельного спин-гамильтониана инициализируются начальными значениями
4. С помощью явным формул для лестничных операторов спина строится параметризованная матрица спин-гамильтониана.
5. Матрица диагонализуется, вычисляются диагонали операторов Зеемана и S^2 в её собственном базисе.
6. Методами статистической физики моделируется кривая температурной зависимости магнитной восприимчивости, вычисляется её невязка относительно экспериментальных данных
7. С помощью алгоритма Нелдера-Мида определяется значение определяемых параметров на следующем шаге, при необходимости происходит возврат к шагу 4.

Результаты

Результаты работы уже частично были описаны в предыдущих промежуточных отчётах (http://nusc.nsu.ru/wiki/doku.php/reports/degorbunov/20190131_degorbunov, http://nusc.nsu.ru/wiki/doku.php/reports/degorbunov/20190201_degorbunov)

Для вновь синтезированных комплексов нитронил-нитроксильных и иминонитроксильных дирадикалов с катионами никеля (II) и марганца (II), синтезированных в группе проф. Е.В. Третьякова и ранее исследованных Е.М. Кадиленко квантовохимическими методами, мной была проведена аппроксимация экспериментальных кривых температурной зависимости магнитной восприимчивости с помощью вышеупомянутой программы july. Применение этой программы позволило обработать экспериментальные данные с использованием моделей, включающих по шесть парамагнитных центров, и получить хорошее согласие с квантовохимическими расчётами. Частично полученные результаты приведены в таблице ниже.

Таблица 1: Параметры модельного спин-гамильтониана для двуядерного комплекса никеля(II) с дирадикалами, рассчитанные квантовохимическими методами (Е. М. Кадиленко) и извлечённые из экспериментальных данных путём аппроксимации.

Параметр	$[\text{Ni}_2(\text{tfa})_2(\text{hfac})_2(\text{DR}^2)_2]$, J или D в cm^{-1} (or K)	Наилучшая аппроксимация J или D в cm^{-1} (K)
$J_{\text{NiR}^{2a}}$	28.2 (40.6)	212 (305)
$J_{\text{NiR}^{2b}}$	-231 (-334)	-237 (-341)
J_{DR^2}	3.0 (4.3)	3.5 (5.0)
D_{Ni}	4.15 (5.97)	17.7 (25.7)
g_{iso}	2.302	2.037

Установлено, что обменные взаимодействия между радикальными фрагментами, не связанными сопряжёнными мостиками, могут быть хорошо воспроизведены методами теории функционала плотности (BS-UB3LYP/def2-TZVP). В случае наличия такого сопряжённого мостика хорошие результаты могут быть получены с использованием высокоуровневых квантовохимических методов, таких как CASSCF/NEVPT2 при правильном выборе большого активного пространства. Температурные кривые магнитной восприимчивости могут быть промоделированы и профитированы с помощью программы july для модельных спин—гамильтонианов над пространствами как минимум размерностью до 2^{15} .

По итогам работы защищена выпускная квалификационная работа аспиранта (Д. Е. Горбунов “Теоретический анализ электронной структуры и магнитных свойств органических радикалов, дирадикалов и их комплексов с металлами”, 2020), опубликован ряд работ в рецензируемых журналах с высоким импакт-фактором и ещё одна статья направлена в журнал Phys.Chem.Chem.Phys. (IF = 3.43). Готовится к защите диссертация кандидата физико-математических наук.

Эффект от использования кластера ИВЦ НГУ

Кластер был непосредственно использован для квантовохимических расчётов, которые регулярно требуют тысячи процессорных часов и десятки гигабайт оперативной памяти, что не позволяет проводить их без использования кластера.

Опубликованные по итогам работы статьи

1. Romanov V.E., Bagryanskaya I.Y., Gorbunov D.E., Gritsan N.P., Zaytseva E.V., Luneau D., Tretyakov E.V. A Crystallographic Study of a Novel Tetrazolyl-Substituted Nitronyl Nitroxide Radical. *Crystals* 2018, 8, 334–339. DOI:10.3390/cryst8090334 (Q2 WOS, IF = 2.144).
2. Semenov N.A., Gorbunov D.E., Shakhova M.V., Salnikov G.E., Bagryanskaya I.Yu., Korolev V.V., Beckmann J., Gritsan N.P., Zibarev A.V. Donor-Acceptor Complexes between 1,2,5-Chalcogenadiazoles (Te, Se, S) and the Pseudo Halides CN⁻ and XCN⁻ (X = O, S, Se, Te), *Chem. Eur. J.* 2018, 24, 12983–12991. DOI: 10.1002/chem.201802257 (IF=5.37, Q1 WOS).