

**Тема работы:** Теоретическое исследование свойств новых молекулярных магнетиков на основе комплексов переходных и редкоземельных металлов с использованием современных подходов к учету релятивистских эффектов.

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

**Грант:** РФФИ 16-33-00675 «Теоретическое исследование свойств новых молекулярных магнетиков на основе комплексов переходных и редкоземельных металлов с использованием современных подходов к учету релятивистских эффектов», руководитель Сутурина Е.А.

### **Научное содержание работы:**

#### **1. Постановка задачи**

Развитие и применение теоретического подхода для анализа магнитных и спектроскопических свойств материалов на основе ряда комплексов переходных и редкоземельных металлов с органическим лигандами, в том числе парамагнитными. Теоретический анализ с помощью высокоуровневых *ab initio* (SOC-CASSCF/CASPT2) и DFT расчетов:

- 1) электронной структуры и магнитных свойств ряда трехъядерных гетерометаллических комплексов с общей формулой Ni(II)-Ln(III)-W(V);
- 2) электронных спектров поглощения серии пиразил-замещенных нитронил-нитроксильных радикалов (NNR) и их комплексов с  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ , а также их связи с магнитными свойствами.

#### **2. Современное состояние проблемы**

Дизайн, синтез и исследование свойств новых молекулярных магнитных материалов является одним из наиболее важных направлений современной химии и науки о материалах. Квантовохимические расчеты являются важным инструментом для корректного анализа экспериментальных результатов. За последние два десятилетия развитие методов квантовой химии достигло уровня, позволяющего достаточно точно предсказывать различные свойства молекулярных систем. Также в последнее десятилетие были предложены и реализованы в программных пакетах новые методики учета релятивистских поправок и спин-орбитального взаимодействия, которые определяют магнитные свойства комплексов тяжелых металлов.

В настоящий момент наиболее широко в практических расчетах применяется теория функционала плотности. Связано это с тем, что при сравнительно небольших затратах компьютерных ресурсов удается с удовлетворительной точностью предсказать различные свойства достаточно больших молекул. Тем не менее, наряду с несомненными успехами теории функционала плотности, имеются также некоторые проблемы, например, с расчетом свойств комплексов переходных металлов: величины *g*-факторов обычно недооцениваются, а в ряде случаев не удается удовлетворительно рассчитать величины компонентов *D*-тензора. В последнее время для расчета магнитных свойств различных парамагнитных частиц, в том числе и полиядерных комплексов, начинают все чаще применять многоконфигурационные методы (например, CASSCF и CASSCF/CASPT2). Данный проект направлен на решение актуальных задач, связанных с теоретическим

анализом свойств молекулярных магнитных материалов, как с помощью DFT, так и самых современных многоконфигурационных методов.

### 3. Методика расчетов

Методика расчетов электронной структуры и магнитных свойств гетерометаллических комплексов с несколькими парамагнитными центрами достаточно сложна и включает в себя два основных этапа. Первый этап – это расчет электронной структуры каждого парамагнитного центра. Остальные парамагнитные катионы металлов при этом заменяются своими диамагнитными аналогами. Расчеты этого этапа проводятся с использованием релятивистского гамильтониана DKH2 и многоконфигурационных методов CASSCF и CASPT2. Спин-орбитальное взаимодействие учитывается вне рамок теории возмущений методом SOC-RASSI, реализованным в комплексе программ MOLCAS 8.0. Для получения корректных результатов необходим очень тщательный выбор активного пространства и расчет достаточно большого и сбалансированного количества возбужденных состояний.

На втором этапе происходит учет обменного взаимодействия парамагнитных катионов и расчет полного спектра многоядерного комплекса, для чего используется программа POLY\_ANISO, реализованная на базе комплекса программ MOLCAS 8.0. В качестве параметров в расчете энергетических спектров полной системы выступают параметры обменного спин-гамильтониана. Для оценки этих параметров проводили отдельные расчеты, используя неограниченную по спине теорию функционала плотности и подход нарушенной симметрии, реализованный в комплексе программ ORCA 3.0.3 и 4.0.1.

Для расчета электронной структуры комплексов катионов лантаноидов, Ln(III), остальные парамагнитные катионы были заменены на диамагнитные аналоги, а именно, Ni(II) на Zn(II), а W(V) на Ta(V). Аналогичным образом для расчетов электронной структуры, энергетического спектра и свойств комплексов Ni(II) и W(V) катион Ln(III) был заменен на диамагнитный катион Y(III). Так как учет релятивистских эффектов крайне важен для корректного описания магнитных свойств, для всех расчетов были использованы релятивистские базисные наборы серии ANO-RCC и ANO-DK3 в сочетании с релятивистским DKH2 гамильтонианом.

Основное и возбужденные электронные состояния были рассчитаны методом CASSCF с активным пространством из соответствующей 4f (Ln), 3d (Ni) или 5d (W) оболочки. Так как для Ni(II) ковалентное взаимодействие с лигандами значительно, необходимо учитывать динамическую корреляцию, что было сделано методом CASPT2. Зная энергии и волновые функции основных и возбужденных состояний, можно рассчитать матричные элементы гамильтониана спин-орбитального взаимодействия (COB). Диагонализация матрицы COB, проводимая в модуле RASSI, позволила рассчитать магнитные подуровни отдельных парамагнитных фрагментов. Магнитные свойства каждого подуровня были далее рассчитаны в модуле SINGLE-ANISO (также реализованном в комплексе программ MOLCAS).

Расчет обменных взаимодействий выполнен с использованием общепринятого подхода нарушенной симметрии и метода UB3LYP/DKH2-SVP. Для моделирования комплекса в целом был использован обменный гамильтониан.

$$H_{exch} = -J_{Ni-Ln} S_{Ni} S_{Ln} - J_{Ni-W} S_{Ni} S_W, \quad (1)$$

в базисе ранее рассчитанных локальных магнитных подуровней. При расчете парных обменных взаимодействий третий парамагнитный катион был заменен на диамагнитный аналог (см. ранее). Межмолекулярные обменные взаимодействия были учтены в рамках приближения среднего поля (введен параметр  $zJ'$ ). Обменные параметры варьировали до достижения наилучшего согласия с экспериментом.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости была рассчитана путем больцмановского усреднения состояний полного комплекса, рассчитанных при учете обменного взаимодействия трех магнитных подуровней Ni(II), двух подуровней W(V) и серии состояний лантаноида, соответственно, восьми для Gd, тринадцати для Tb, шестнадцати для Dy, семнадцати для Ho и шестнадцати для Er. Начальные значения параметров обменных взаимодействий брали из расчета и варьировали с целью достижения наилучшего согласия теоретической и экспериментальной температурных зависимостей магнитной восприимчивости.

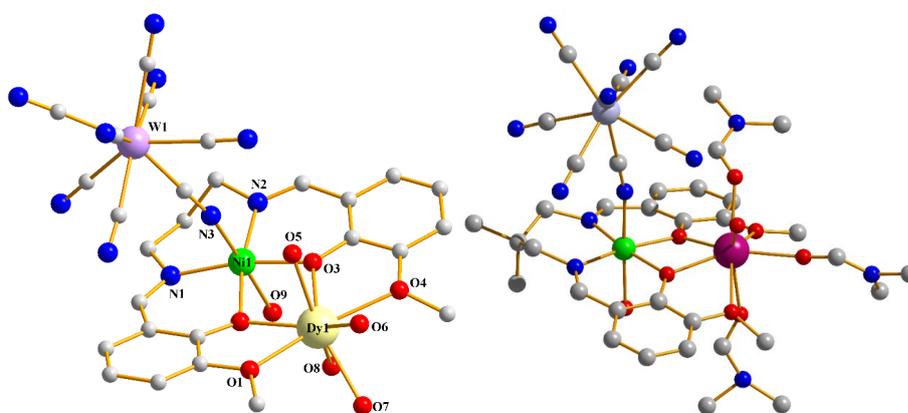
Расчет спектров пиразилзамещенных нитронил-нитроксильных радикалов (NNR), комплексов Cu(hfac)<sub>2</sub> и (NNR)Cu(hfac)<sub>2</sub> проводили с использованием зависящей от времени теории функционала плотности с различными функционалами, включая дважды гибридный B2PLYP, реализованных в пакете ORCA. Были проведены расчеты формы полос поглощения и испускания с использованием приближения Франка-Кондона и Хеллера. Относительные интенсивности колебательной прогрессии в спектре поглощения и флуоресценции определяется безразмерным параметром Хуанга-Рисса  $S = \alpha(\Delta Q)^2/2$ , где  $\Delta Q$  – безразмерное смещение минимума возбужденного состояния вдоль нормальной моды и  $\alpha = M\omega/\hbar$  ( $M$  – приведенная масса молекулы) рассчитываются из градиента потенциальной энергии, в предположении, что он совпадает с соответствующим градиентом в основном состоянии. Спектры поглощения в ближней ИК области (dd-переходы) комплексов Cu(II) рассчитаны методом SA-CASSCF/NEVPT2/SO-RASSI/def2-TZVP.

#### 4. Основные результаты

В ходе выполнения проекта получен целый ряд важных результатов, позволивших понять на молекулярном уровне магнитные свойства новых гетеро-металлических комплексов и разобраться с тем, почему некоторые из них проявляют свойства одно-молекулярных магнетиков, а другие этими свойствами не обладают. Установлена также природа электронных спектров поглощения комплексов Cu(hfac)<sub>2</sub> с нитронил-нитроксильными радикалами (NNR), которые проявляют термо- и фотоиндуцированные магнито-структурные фазовые переходы, и предложено объяснение отсутствия обратимости фотоиндуцированных магнито-структурных переходов. Проведенные в рамках данного проекта теоретические исследования были выполнены в тесной кооперации с экспериментаторами, проводившими синтез и исследования рентгеновской структуры, спектроскопии и магнитной восприимчивости изучаемых соединений.

В настоящее время является общепринятым, что определяющим фактором для блокировки намагниченности *одной* ядерных комплексов металлов является аксиальная симметрия поля лигандов. В случае *многоядерных* гетеро-металлических комплексов, факторы, определяющие магнитную анизотропию, пока слабо изучены. Выполненная

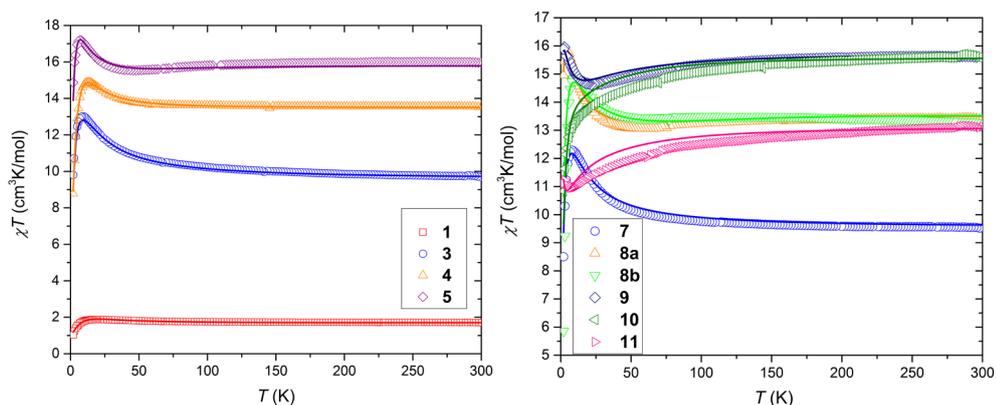
совместно с экспериментаторами работа по исследованию магнитных свойств серии комплексов Ni(II)-Ln(III)-W(V) ставила целью выяснить, какие параметры определяют магнитную анизотропию трехядерного комплекса. Комплексы отличались как природой катиона лантана, так и органическими лигандами:  $[(\text{CN})_7\text{W}(\text{CN})\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})-(\text{valpn})\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  {Ln = Y (**1**), Eu (**2**), Gd (**3**), Tb (**4**), Dy (**5**), Lu (**6**)},  $[(\text{CN})_7\text{W}(\text{CN})\text{Ni}(\text{dmf})(\text{valdmpn})\text{Ln}(\text{dmf})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (Ln = Gd (**7**), Tb(**8a**), Dy(**9**), Ho (**10**)),  $[(\text{CN})_7\text{W}(\text{CN})\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})(\text{valdmpn})\text{Tb}(\text{dmf})_{2.5}(\text{H}_2\text{O})_{1.5}]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 0.5\text{dmf}$  (**8b**), и  $[(\text{CN})_7\text{W}(\text{CN})\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})(\text{valdmpn})\text{Er}(\text{dmf})_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 0.5\text{dmf}$  (**11**). Экспериментально установлено, что только комплекс тербия **8b** проявляет свойства *одномолекулярного магнетика*, все остальные комплексы, в том числе комплексы **4** и **5** с анизотропными катионами лантаноидов Tb и Dy, таких свойств не проявляли. Проведенные квантово-химические расчеты позволили объяснить, с чем связаны различия в магнитных свойствах комплексов, схожих по своему химическому составу и строению.



**Рисунок 1.** Структура комплексов **5** (слева, W(V)-Ni(II)-Dy(III)-) и **8b** (справа, W(V)-Ni(II)-Tb(III)).

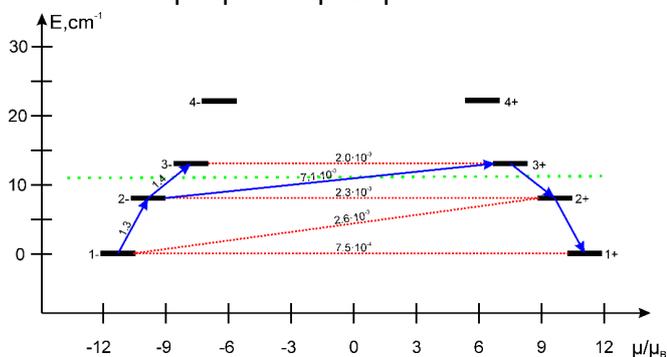
В рамках проекта были проведены расчеты электронной структуры и энергетических спектров комплексов, аналогичных **1 – 11**, содержащих только один парамагнитный катион металла. Два других катиона при этом были заменены диамагнитными аналогами, а именно, Ni(II) на Zn(II), W(V) на Ta(V), а Ln(III) на Y(III)-AIMP (*ab initio embedding potential*). Для сравнения также проведены все расчеты обменных взаимодействий между парамагнитными катионами трехъядерных комплексов **1 – 11** методом неограниченной по спину теории функционала плотности нарушенной симметрии (BS-DFT). Были получены следующие наиболее важные результаты:

1. Воспроизведены температурные зависимости магнитной восприимчивости и полевые зависимости намагниченности при низкой температуре исследованных трехъядерных комплексов. Хорошее согласие теории и эксперимента (Рис. 2) указывает на высокое качество выполненных расчетов и надежность выбранного подхода.



**Рисунок 2.** Экспериментальная температурная зависимость молярной магнитной восприимчивости поликристаллических образцов (символы) в сравнении с теоретической зависимостью (линии).

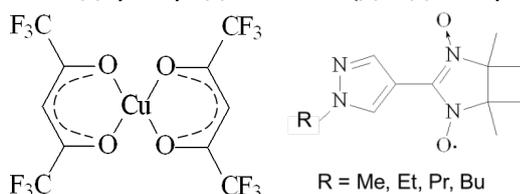
2. Определены пути релаксации намагниченности в комплексе **8b**, проявляющем свойства *одномолекулярного* магнита. Среди исследованных крамерсовых систем комплекс **8b** обладает наиболее анизотропным  $g$ -тензором и анализ матричных элементов переходов предполагает, что релаксация идет через третий крамерсов дублет, имеющий энергию  $12 \text{ см}^{-1}$ . Как описано выше, были рассчитаны уровни энергии полного комплекса путем диагонализации гамильтониана обменного взаимодействия трех магнитных подуровней Ni(II), двух подуровней W(V) и тринадцати подуровней Tb. После этого были рассчитаны  $g$ -факторы состояний с определенным псевдоспином. Для некрамерсовых систем (четное количество электронов) расщепление двух нижних уровней энергии обеспечивает эффективный канал релаксации. Согласно расчетам, такое расщепление есть во всех исследованных комплексах с четным количеством неспаренных электронов (**3**, **5**, **7**, **9**, **11**). Для крамерсовых систем это расщепление отсутствует, и фактором, определяющим релаксацию при низких температурах, является анизотропия  $g$ -тензора. Среди исследованных крамерсовых систем комплекс **8b** обладает наиболее анизотропным  $g$ -тензором и анализ матричных элементов переходов предполагает, что релаксация идет через третий крамерсов дублет, имеющий энергию  $12 \text{ см}^{-1}$ , что согласуется с измеренным термическим барьером переворота намагниченности  $11 \text{ см}^{-1}$  (Рис. 3).



**Рисунок 3.** Спектр нижних уровней энергии комплекса **8b**, расположенных в соответствии с их магнитным моментом. Экспериментально определенный барьер переворота намагниченности показан зеленым пунктиром. Цифры указывают средние значения

матричных элементов перехода между уровнями. Синие стрелки указывают на предполагаемый путь релаксации намагниченности.

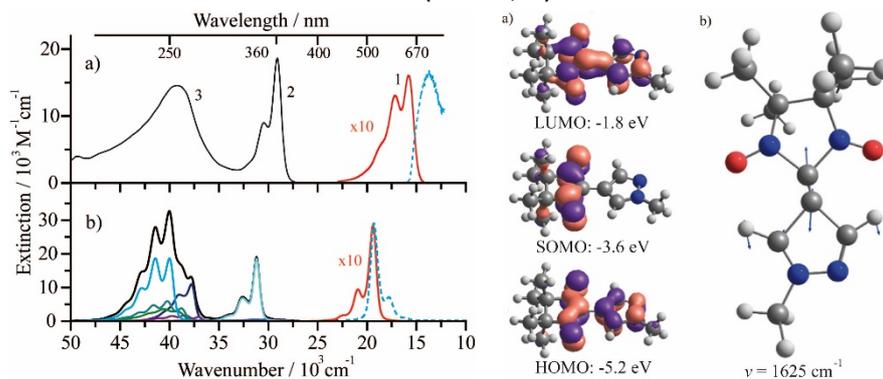
К перспективным молекулярным магнитным материалам относятся также комплексы катионов металлов с органическими радикалами, например, бис-гексафторацетилацетонатные комплексы меди с нитронил-нитроксильными радикалами (Рис. 4). Они имеют полимерно-цепочечную структуру и принадлежат к важному классу «дышащих кристаллов», которые претерпевают обратимые термо-индуцируемые структурные изменения, сопровождаемые изменениями магнитных и спектральных свойств. Известны также низкотемпературные необратимые фотоиндуцированные магнито-структурные переходы. Полимерные цепочки состоят из кластеров, состоящих из комплексов меди с одним или двумя радикалами (диады и триады).



**Рисунок 4.** Химическая структура комплекса гексафторацетилацетоната меди и пиразилзамещенных нитронил-нитроксильных радикалов.

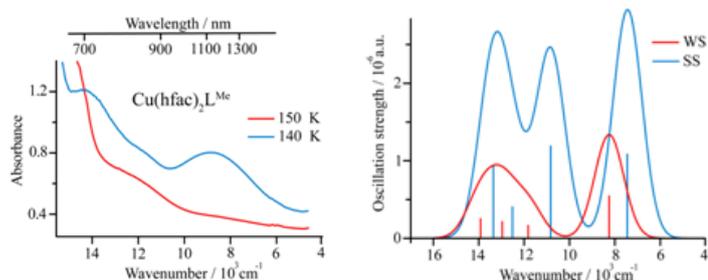
В рамках проекта была проведена теоретическая интерпретация спектральных данных и их связи с магнитными свойствами и изменениями при магнито-структурных переходах изученных кристаллов; получены следующие основные результаты:

3. Установлено, что две длинноволновые полосы в спектрах нитронил-нитроксильных радикалов (Рис. 5, слева), которые проявляются также в спектрах комплексов, отвечают единственному электронному переходу и представляют собой линейную комбинацию возбуждений с SOMO на SOMO+1 и с SOMO-1 на SOMO, соответственно (Рис. 5, а). Эти полосы имеют близкую колебательную структуру, обусловленную в основном С-С валентным колебанием с частотой  $1625\text{ см}^{-1}$  (Рис. 5, b).



**Рисунок 5.** Экспериментальные (а) и расчетные (b) электронные спектры поглощения и испускания (синий пунктир) раствора радикала в этаноле (слева). а) Натуральные молекулярные орбитали, вовлеченные в длинноволновые переходы; б) нормальное колебание, определяющее наблюдаемую колебательную структуру длинноволновых полос (справа).

5. Наибольшие спектральные изменения в ходе магнито-структурных переходов происходят в ближней ИК области и вызваны изменением интенсивности и положением d-d полос, которые хорошо воспроизводятся в расчете высокоуровневым методом CASSCF/NEVPT2 (Рис. 6). Необратимость процесса магнито-структурных переходов под действием света связана с сильным перекрытием d-d-спектров обеих форм и сильным доминированием поглощения низкоспиновой формы.



**Рисунок 6.** Изменение с температурой электронного спектра поглощения кристалла в ближней ИК области (слева) и расчет d-d полос для двух форм кристалла (справа).

**Использование кластера:** Использование расчетных мощностей кластера позволило заметно ускорить выполнение затратных расчетов магнитных свойств серии комплексов Ni(II)-Ln(III)-W(V), многоконфигурационных CASSCF/NEVPT2 расчетов спектроскопических свойств бис-гексафторацетилатонатных комплексов меди с нитронил-нитроксильными радикалами. Для вычислений использовались пакеты ORCA и MOLCAS.

#### Список публикаций по проекту:

1. V. Vieru, T.D. Pasatoiu, L. Ungur, **E. Sutura**, A.M. Madalan, C. Duhayon, J.-P. Sutter, M. Andruh, L.F Chibotaru, Synthesis, Crystal Structures, Magnetic Properties, and Theoretical Investigation of a New Series of NiII–LnIII–WV Heterotrimetallics: Understanding the SMM Behavior of Mixed Polynuclear Complexes // Inorganic Chemistry, – 2016. – V. 55. – P. 12158-12171. (IF = 4.82). DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b01669.
2. I.Yu. Barskaya, S.L. Veber, **E.A. Sutura**, P.S. Sherin, K.Yu. Maryunina, N.A. Artiukhova, E.V. Tretyakov, R.Z. Sagdeev, V.I. Ovcharenko, N.P. Gritsan, M.V. Fedin, Spin-State-Correlated Optical Properties of Copper(II)-Nitroxide Based Molecular Magnets // Dalton Trans. – 2017. – V. 46. – P. 13108-13117 (IF = 4.029). DOI: 10.1039/C7DT02719B.