

Тема работы: Теоретический анализ электронной структуры и магнитных свойств комплексов хрома(II) $\{\text{Cr}(\text{пиразин})_4(\text{OSO}_2\text{CH}_3)_2\}$ и $\{\text{Cr}(\text{пиразин})_4\text{Cl}_2\}$.

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

Грант: РФФ 16-13-10155 «Высокоточные квантовые расчеты и компьютерное моделирование свойств молекулярных магнитных и энергетических материалов», руководитель – Грицан Н.П.

Научное содержание работы:

Современное состояние проблемы

Ранее для комплекса $\text{Cr}(\text{пиразин})_2\text{Cl}_2$ было обнаружено уникальное 2D-ферромагнитное упорядочение (при 55 К) и высокая проводимость при комнатной температуре. Связано это с тем, что при образовании комплекса происходит окисление катиона хрома и восстановление пиразина, между которыми возникало очень сильное антиферромагнитное (АФ) взаимодействие. С целью изучения влияния лигандов на свойства двумерных систем хром/пиразина французскими коллегами был проведен синтез нового комплекса $\text{Cr}(\text{пиразин})_2(\text{OSO}_2\text{CH}_3)_2$. Оказалось, что образцы на основе нового комплекса не обладают нужными свойствами, являясь слабыми антиферромагнетиками. Кроме того, был рассмотрен комплекс $\{\text{Cr}(\text{пиразин})_4\text{Cl}_2\}$.

Основные результаты

Методом B3LYP/def2-TZVP с использованием экспериментальной геометрии были выполнены расчеты квинтетного, триплетного и синглетного состояний нейтральных молекул $\text{Cr}(\text{пиразин})_4\text{Cl}_2$ и $\text{Cr}(\text{пиразин})_2(\text{OSO}_2\text{CH}_3)_2$. Обменные параметры между Cr(II) центрами вдоль кристаллографических осей *a* и *c* были рассчитаны с применением подхода нарушенной симметрии. Анализ из первых принципов (*ab initio*) влияния поля лигандов и расчет g- и D-тензоров были выполнены SOC-CASSCF(4,5)/def2-TZVP методом. Все расчеты проводились с помощью пакета программ ORCA 4.0.

Расчеты энергии квинтетного, триплетного и синглетного состояний нейтральных комплексов $\{\text{Cr}(\text{пиразин})_4(\text{OSO}_2\text{CH}_3)_2\}$ и $\{\text{Cr}(\text{пиразин})_4\text{Cl}_2\}$ показали, что в случае хлорида основное состояние комплекса триплетное, оно ниже квинтетного на 19 ккал/моль и примерно на 40 ккал/моль ниже синглетного. В соответствии с расчетом населенностей по Малликену, на катионе хрома локализовано около трех неспаренных электронов, как в

триплетном (~ 3.2), так и в квинтетном (~ 2.7) состояниях, а один электрон делокализован по четырем пиразиновым лигандам. В случае метансульфонатного лиганда основное состояние квинтетное, оно на 22 ккал/моль (11100 К) ниже триплетного и на 70 ккал/моль (24500 К) ниже синглетного. В основном состоянии на катионе Cr находится примерно 4 неспаренных электрона в соответствии с формальной степенью окисления $\text{Cr}^{\text{II}} (3d^4)$.

Расчет параметров поля лигандов показал, что расщепление d-орбиталей существенно отличается и значительно меньше в присутствии метансульфонатных лигандов. DFT расчеты предсказывают, что обменное взаимодействие вдоль оси *a* намного меньше, чем вдоль оси *c*: $J_a/k = 0,01$ К и $J_c/k = -5$ К, т. е. реализуется 1D-магнитный мотив. SOC-CASSCF расчеты позволяют также предсказать магнитную анизотропию комплекса ($D/k = -3$ К и $E / D = 0,07$), которая не должна влиять на магнитную восприимчивость при $T > 15$ К. Расчетные данные хорошо согласуются с экспериментом.

Использование кластера: DFT и SOC-CASSCF/NEVPT2 расчеты выполнены на кластере с использованием пакета программ ORCA.

Перечень публикаций: P. Perlepe, I. Oyarzabal, K.S. Pedersen, P. Negrier, D. Mondieig, M. Rouzieres, E.A. Hillard, F. Wilhelm, A. Rogalev, **E.A. Sutura**, C. Mathoniere, R. Clerac, $\text{Cr}(\text{pyrazine})_2(\text{OSO}_2\text{CH}_3)_2$: A two-dimensional coordination polymer with an antiferromagnetic ground state. *Polyhedron* **2018**, *143*, 248–253. DOI: 10.1016/j.poly.2018.07.011 (IF = 2.067, Q2).