

**Тема работы:** Квантовохимические расчёты электронной структуры и моделирование магнитных свойств ряда комплексов переходных и редкоземельных металлов с органическими лигандами

**Состав коллектива:**

Кадиленко Евгений Михайлович, аспирант 4 года ФЕН НГУ, лаборант-исследователь лаборатории структуры и молекулярных свойств функциональных систем ФФ НГУ.

Грицан Нина Павловна, д.х.н., проф., в.н.с. лаборатории структуры и молекулярных свойств функциональных систем ФФ НГУ, зав. лабораторией квантовой химии и компьютерного моделирования ИХКГ СО РАН.

**Грант:** РФФИ- 20-33-90104 «Исследование магнитных и спектроскопических свойств молекулярных магнетиков на основе комплексов железа и диспрозия методами квантовой химии, руководитель – Грицан Н. П.

**Научное содержание работы:**

**Постановка задачи.**

Расчеты спектральных характеристик комплексов d-элементов позволяют на молекулярном уровне объяснить природу наблюдаемых температурных зависимостей магнитной восприимчивости новых материалов. Полученные результаты позволяют связать наблюдаемые макроскопические свойства вещества с его химической структурой и наметить пути для экспериментальной модификации соединений. Теоретические исследования нашей лаборатории ведутся в тесном сотрудничестве с экспериментаторами из нескольких химических институтов РАН и СО РАН. Проводимые исследования были поддержаны грантами РФФИ, РФФИ и СО РАН. Студентами и аспирантами, участвовавшими в данных исследованиях, уже защищено несколько дипломных работ, магистерских и кандидатских диссертаций.

**Современное состояние проблемы.**

Комплексы металлов с неинноцентными редокс-активными лигандами являются одними из наиболее интересных, важных и широко изучаемых объектов современной координационной химии. В качестве неинноцентных лигандов широко используются такие лиганды, как 1,2-диоксобензолы (диоксолены), иминохиноны, диимины и дитиолины с различной функциональностью. Комплексы такого типа обладают замечательными, часто уникальными, электронными, магнитными, каталитическими и химическими свойствами. В этой очень широкой и быстро развивающейся области комплексы 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)-имино]аценафтена (dpp-BIAN, представитель класса  $\alpha$ -дииминовых лигандов) с переходными металлами и лантаноидами представляют особый интерес. Для самого dpp-BIAN, например, было зарегистрировано

образование четырех типов анионов – от AP (dpp-BIAN)<sup>-</sup> до четырехзарядного аниона, (dpp-BIAN)<sup>4-</sup>.

Комбинация неинноцентных  $\alpha$ -дииминных лигандов и редокс-активного иона железа привела к образованию комплексов, демонстрирующих явление спин-кроссовера. Существует также множество примеров комплексов железа(II), обладающих свойствами одномолекулярного (SMM) или одноионного (SIM) магнита, но очень редки примеры комплексов металлов, демонстрирующих как выраженную окислительно-восстановительную активность, так и SIM-поведение. В литературе есть работы, посвящённые исследованиям свойств дихлоридных и дибромидных комплексов железа с  $\alpha$ -дииминами, однако, нет ни одной работы, посвящённой диiodидным комплексам. При этом, согласно теоретическим предсказаниям и ряду экспериментальных наблюдений, более тяжелые донорные атомы в первой координационной сфере (атомы йода в данном случае) способны минимизировать вибронную связь и увеличивать спин-орбитальную, что положительно влияет на возможность проявления SIM поведения. Для проверки этого предположения наши коллеги из ИОНХ РАН (Москва) синтезировали и охарактеризовали комплекс (dpp-BIAN)FeI<sub>2</sub>.

### **Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы.**

Для выполнения работы был использован квантовохимический пакет ORCA 4.2.1.

Так как dpp-BIAN – это неинноцентный лиганд, способный принимать на себя от одного до четырёх электронов, для установления магнитных свойств в первую очередь необходимо было определить спиновые и зарядовые состояния железа и лиганда. Для этого были проведены расчёты методом CASSCF с нерелятивистским гамильтонианом и базисным набором def2-TZVP с ECP на атомах йода. Расчёты проводили для геометрии комплекса, определенной методом рентгеновской дифракции.

Методом TD-DFT были рассчитаны энергии и силы осциллятора спектра электронного поглощения. Использовался дважды гибридный функционал B2PLYP, который, как правило, неплохо передаёт положение полос переноса заряда, очень часто наблюдающихся в спектрах комплексов.

Также были проведены квантовохимические расчёты магнитных свойств исследуемого комплекса, в том числе, была рассчитана температурная зависимость магнитной восприимчивости. Было проведено два различных типа расчетов. Первоначально были проведены CASSCF расчёты с нерелятивистским гамильтонианом, релятивистские эффекты были учтены путем включения электронных остовных потенциалов (ECP) в базисный набор для йода, а спин-орбитальное взаимодействие (SOB) было учтено методом CASCI. Затем были проведены более точные полноэлектронные CASSCF расчёты со скалярным релятивистским гамильтонианом DKH2, а SOB было учтено методом QDPT, использовали релятивистский вариант базисного набора def2-TZVP (т.е. расчет методом DKH2-CASSCF/SOC-QDPT/def2-TZVP). Кроме

того, была учтена динамическая электронная корреляция методом NEVPT2 (т.е. был использован метод DKH2-CASSCF/NEVPT2/SOC-QDPT/def2-TZVP). Пространства волновых функций в расчетах, как методом CASCI, так и SOC-QDPT, включали в себя пять квинтетов и сорок пять триплетов. Для моделирования температурной зависимости магнитной восприимчивости были использованы результаты расчета методом DKH2-CASSCF(6,10)/NEVPT2/SOC-QDPT/def2-TZVP. В расчетах температурной зависимости молярной магнитной восприимчивости учитываются как SOC, так и эффект Зеемана и производится диагонализация матрицы полного гамильтониана, рассчитанной в базисе волновых функции CASSCF состояний. Магнитная восприимчивость каждого магнитного подуровня вычисляется численно как вторая производная энергии по магнитному полю. Молярная магнитная восприимчивость рассчитывается как усредненная по статистике Больцмана, энергии магнитных подуровней рассчитаны на уровне NEVPT2. Для воспроизведения измерения порошковых образцов выполнялось усреднение по сфере для направлений магнитного поля. Описанная обработка, реализованная в пакете ORCA, учитывает смешивание состояний, обусловленное как спин-орбитальной связью, так и магнитным полем вплоть до бесконечного порядка теории возмущений, что означает, что поправки более высокого порядка уже присутствуют в рассчитанной восприимчивости.

### Полученные результаты.

Для установления зарядовых состояний железа и dpp-BIAN использовались два активных пространства: (6, 10) и (6,12). Оба этих пространства включали в себя шесть электронов (если реализовано состояние окисления Fe(II), это 3d-электроны железа) и 10 орбиталей d-типа (пять 3d-орбиталей и пять дополнительных d-орбиталей). Активное пространство (6,12) помимо уже перечисленных орбиталей включало в себя также две близко расположенные виртуальные MO dpp-BIAN (LUMO и LUMO+1).

С активным пространством (6, 12) были проведены усредненные по состояниям расчеты методом SA-CASSCF свойств 2-х состояний с  $S = 3$ , 7-ми состояний с  $S = 2$  и 45-ти состояний с  $S = 1$ . Предсказано, что основное состояние имеет  $S = 2$ . Вклад в основное состояние конфигурации, в которой LUMO лиганда заселена, пренебрежимо мал ( $\approx 1,8\%$ ), а энергия состояния, соответствующая переносу электрона с железа на лиганд, составляет 24570 ( $S=2$ ) и 21580  $\text{cm}^{-1}$  ( $S=3$ ).

Следовательно, в возбужденном состоянии изученного комплекса с переносом заряда между Fe(III) и dpp-BIAN<sup>-•</sup> имеется сильное ферромагнитное взаимодействие ( $J = 500 \text{ cm}^{-1}$ ). В основном же состоянии комплекса со спином  $S = 2$  состояние окисления железа +2, а лиганда 0. Проведенные позднее эксперименты по Мёссбауэровской спектроскопии подтвердили это предсказание.

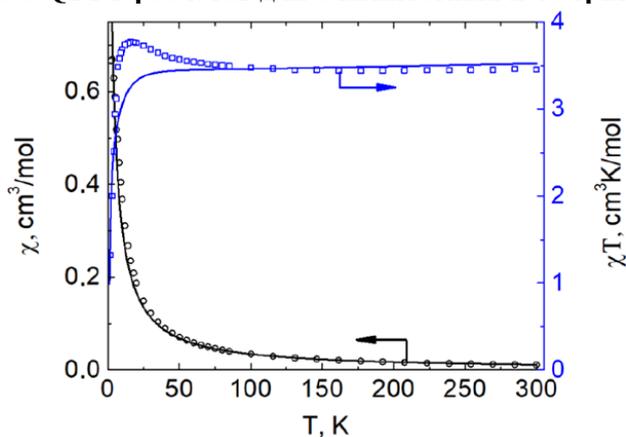
Расчеты спектров электронного поглощения предсказали, что волновая функция первого возбужденного состояния, переход в которое происходит с

$\lambda=740$  нм, состоит в основном из разности двух детерминантов, отвечающих переходам  $\alpha$ - или  $\beta$ -электрона с верхней занятой на нижнюю свободную молекулярную орбиталь (МО). Так как основное состояние изученного комплекса имеет спин  $S = 2$ , эти МО для  $\alpha$ - и  $\beta$ -электронов различны. Вторым интенсивный переход, отвечающий за плечо при 675 нм, происходит во второе возбужденное состояние, волновая функция которого отвечает сумме тех же детерминантов. Для  $\alpha$ -электрона основной вклад в верхнюю занятую МО дает 3d-АО Fe, а для  $\beta$ -электрона – комбинация 3d-АО Fe и p-АО двух анионов йода. Нижние свободные МО, на которые переходят  $\alpha$ - и  $\beta$ -электроны, локализованы в основном на лиганде dpp-BIAN. Поэтому две длинноволновых полосы в спектре электронного поглощения являются полосами переноса заряда с металла и галогенид-ионов на лиганд dpp-BIAN.

Анализ показал, что оба подхода предсказывают для исследованного комплекса аналогичную тонкую структуру и параметры спин-гамильтониана. Для обоих типов расчета квинтет представляет собой основное состояние, причем первое возбужденное состояние лежит значительно выше по энергии: на  $650 - 1040 \text{ см}^{-1}$  для исследованного комплекса (в зависимости от уровня теории). Таким образом, в экспериментальном интервале температур заняты только подуровни основного квинтетного состояния.

Метод расчета	CASSCF/CASCI/def2-TZVP (с ECP для I)		DKH2-CASSCF/NEVPT2/SOC-QDPT/def2-TZVP	
	CASSCF(6,10)	CASSCF(6,12)	CASSCF(6,10)	NEVPT2
$E_0$	0	0	0	0
$E_1$	1.2	0.8	0.8	1.7
$E_2$	40.6	32.1	32.1	18.7
$E_3$	56.4	43.9	43.9	31.8
$E_4$	66.4	51.7	51.7	34.8
D, E/D	-15.8; 0.17	-12.4; 0.16	-12.4; 0.16	-7.8; 0.28
$g_x, g_y, g_z$	2.00, 2.10, 2.39	2.06, 2.10, 2.45	2.01, 2.10, 2.36	2.02, 2.10, 2.26
$g_{iso}$	2.16	2.16	2.16	2.13

Экспериментальные зависимости молярной магнитной восприимчивости ( $\chi$ , левая ось) от температуры (черные кружки) и зависимость произведения  $\chi T$  от  $T$  (синие квадраты, правая ось) для исследованного комплекса в постоянном поле 5000 Э и соответствующие теоретические кривые, рассчитанные с использованием результатов SA-CASSCF(6,10)/NEVPT/SOC-QDPT расчетов для 5 квинтетных и 45 триплетных состояний.



Из рисунка видно, что как для экспериментальной, так и для теоретической зависимостей значения  $\chi T$  остаются практически постоянными при охлаждении от 300 до 100 К, и они близки между собой. Однако при последующем понижении температуры наблюдался рост экспериментальных значений  $\chi T$  до максимума  $3,77 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}$  при 16 К с последующим резким падением до  $\chi T = 1,32 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}$  при 2 К. Напротив, теоретические значения  $\chi T$  монотонно уменьшаются с понижением температуры от 100 до 2 К, достигая при 2 К значения  $1,83 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}$ . Монотонное уменьшение теоретической зависимости  $\chi T$  от  $T$  связано с заселением магнитных подуровней основного квинтетного состояния Fe(II). Наличие максимума на экспериментальной кривой можно объяснить переориентацией кристаллов под действием высокого постоянного поля 5000 Э. Используемое обычно для исключения этого эффекта добавление в образец масла приводило к постепенному разложению комплекса и также существенно искажало результаты.

Таким образом, все проведенные нами расчеты электронной структуры, магнитных и спектроскопических свойств исследованного комплекса подтверждают, что он имеет основное квинтетное состояние, а его электронная структура описывается формулой  $(\text{dpp-BIAN})^0\text{Fe(II)I}_2$ , что прекрасно согласуется с результатами Мёссбауэровской спектроскопии, данными электронных спектров поглощения и результатами по измерению магнитной восприимчивости в интервале 100 – 300 К. Отличие экспериментальной и теоретической температурных зависимостей магнитной восприимчивости объясняется экспериментальным артефактом.

### **Эффект от использования кластера в достижении целей работы.**

При помощи кластера НГУ было проведено большинство необходимых расчётов, в особенности расчётов, требующих большой оперативной памяти.

### **Перечень публикаций, содержащих результаты работы импакт-фактор журнала (Thomson Reuters, РИНЦ,...).**

D.S. Yambulatov, S.A. Nikolaevskii, M.A. Kiskin, K.V. Kholin, M.N. Khrizanforov, Yu.G. Budnikova, K.A. Babeshkin, N.N. Efimov, A.S. Goloveshkin, V.K. Imshennik, Yu.V. Maksimov, **E.M. Kadilenko**, N.P. Gritsan, I.L. Eremenko. Generation of a Hetero Spin Complex from Iron(II) Iodide with Redox Active Acenaphthene-1,2-Diimine, *Molecules*, 26(10), 2998, 2021. (IF= 4.927)