

Тема работы. Развитие и оптимизация квантово-химических методов расчета параметров обменного взаимодействия в соединениях семейства «дышащих кристаллов»

Состав коллектива

1. к.ф.-м.н. Петрова Марина Владимировна, м.н.с. группы теоретической спиновой химии Международного томографического центра СО РАН
2. д.ф.-м.н. Морозов Виталий Алексеевич, с.н.с. группы теоретической спиновой химии Международного томографического центра СО РАН
3. д.ф.-м.н. Лукзен Никита Николаевич, в.н.с. группы теоретической спиновой химии Международного томографического центра СО РАН

Научное содержание работы:

1. Постановка задачи.

Выявление и систематическое изучение магнито-структурных корреляций в соединениях семейства «дышащих кристаллов» на основе меди (II) и стабильных нитронилнитроксильных радикалов.

2. Современное состояние проблемы.

В настоящее время все большее распространение получает область химии, направленная на дизайн молекулярных магнетиков — соединений, построенных из высокоспиновых блоков на основе стабильных органических радикалов или комплексов переходных металлов. Магнитные свойства данных соединений сочетаются с легкостью и, как правило, диэлектрическими характеристиками, так что работа с ними не требует дополнительного использования каких-либо изоляционных покрытий; при этом они не токсичны и устойчивы к коррозии. Многие подобные соединения зачастую обладают целым набором уникальных особенностей. Здесь ярким примером могут выступать сравнительно недавно полученные «дышащие кристаллы» [1,2], демонстрирующие необычную способность переключения магнитных свойств под воздействием внешних факторов (температуры, давления, света), сопровождающегося бегущей по кристаллу волной структурной перестройки (что и дало название данному ряду соединений). Данные соединения основаны на комплексах меди (II) с нитронилнитроксильными радикалами и допускают чрезвычайно широкую возможность структурной модификации за счет введения различных заместителей в радикал или молекул сольвата в кристалл. Как следствие, «дышащие кристаллы» обладают широким спектром свойств и характеристик. При этом важнейшие их свойства обладают кооперативным характером и присущи кристаллу как целому, что определяется внутри- и межмолекулярными взаимодействиями в кристалле. Так существенную роль в «дышащих кристаллах» играет обменное взаимодействие внутри спиновых кластеров, ответственное за параллельное или антипараллельное упорядочение спиновых меток, причем, согласно ряду исследований, величина обменного параметра довольно значительна [3,4]. Представляется крайне важным знать точные значения обменных интегралов, которые можно извлекать из данных спектров электронного парамагнитного резонанса, результатов магнитометрии или квантово-химических расчетов. Однако проблемами последнего метода являются ограниченность современных квантово-химических подходов системами небольших размеров, недостаточный учет корреляции электронов, высокие затраты вычислительных ресурсов, что, в свою очередь, ограничивает точность результатов. Так, например, для ряда «дышащих кристаллов» методы квантовой химии дают принципиально неверный результат, например, не воспроизводят смену знака обменного интеграла с температурой [3]. Данные обстоятельства существенно мешают выявлению и систематическому изучению магнито-структурных корреляций, проявляемых соединениями подобного типа.

Настоящая работа направлена на решение указанной проблемы. Нами проводится систематический анализ зависимости параметров обменного взаимодействия внутри

спиновых кластеров в соединениях от ряда структурных факторов, таких как наличие различных заместителей в структуре органического лиганда и молекул сольвата в кристалле. Для этого привлечены методы зонных расчетов с использованием моделей, учитывающих электрон-электронную корреляцию (модели Хаббарда [5]). Привлечение данных подходов позволяет рассчитать кристалл целиком, используя гораздо меньшие вычислительные ресурсы, чем в обычных методах. В свою очередь, предполагаемые результаты способствуют лучшему пониманию принципов синтеза «дышащих кристаллов» с наперед заданными магнитными и структурными характеристиками.

3. Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы.

В настоящей работе проводится сравнение обменных интегралов, рассчитанных различными способами, как с использованием DFT расчетов изолированных кластеров, так и с различными схемами GGA+U подходов. Расчеты выполнены для трех соединений семейства «дышащих кристаллов», различающихся алкильными заместителями в радикале: $C_{23}H_{23}CuF_{12}N_4O_6$ (сокращённая формула $[Cu(hfac)_2L^{Me/Et}]$), $C_{62}H_{60}Cu_3F_{36}N_8O_{16}$ (сокращённая формула $[Cu(hfac)_2]_3L^{Bu/Et_2}$) и $C_{114}H_{118}Cu_5F_{60}N_{16}O_{28}$ (сокращённая формула $[Cu(hfac)_2]_5L^{Bu/Et_4}$).

Соответствующие зонные расчеты электронных структур были выполнены методом псевдопотенциалов (программный пакет Quantum-Espresso 5.0) [6] в рамках DFT. Влияние остовных электронов учитывалось путем использования ультрамягких псевдопотенциалов с нелинейной корретировкой середины для учета обмена с остовом. Электронная обменно-корреляционная энергия описывалась в рамках обобщенной градиентной аппроксимации (GGA) с использованием выражения в форме PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof) для соответствующего функционала. Для разложения электронных волновых функций по плоским волнам уровень обрезания кинетической энергии обрезания был выбран равным 35 Ry, а для плотности заряда - за 280 эВ. Для процедуры интегрирования в обратном пространстве была сгенерирована сетка специальных k-точек с размерностью $2 \times 2 \times 2$. Итерационный процесс самосогласования продолжался до тех пор, пока разность значений полной энергии ячейки не превышала 10–5 Ry. Корреляция электронов на магнитных центрах учитывалась в рамках модели Хаббарда с $U_{Cu}=9.79\text{eV}$ и $U_O=5.0\text{eV}$.

Для расчета обменных интегралов внутри изолированных обменных кластеров был использован метод Broken Symmetry DFT с обменно-корреляционным потенциалом B3LYP и базисом Ahlrichs def2-TZVP. Расчет проводился с помощью программного пакета ORCA 3.0 [7].

Все расчеты были выполнены для экспериментально измеренных геометрий кристаллических структур.

4. Полученные результаты.

4.1 $[Cu(hfac)_2L^{Me/Et}]$

Полимерная цепочка для данного соединения организована по принципу «голова-голова», т. е. представляет собой последовательность чередующихся трех- и односпиновых кластеров. При этом имеется два типа трехспиновых кластеров: первый — кластеры вытянуты вдоль цепи во всем диапазоне температур, второй — кластеры сплюснуты поперек цепи при низких температурах и вытянуты при высоких. Кластеры обоих типов чередуются вдоль цепи.

Результаты обоих типов расчета показали, что при низких температурах ($T < 150\text{ K}$) в вытянутых вдоль направления полимерной цепи трехспиновых обменных кластерах имеется сравнительно небольшое ферромагнитное обменное взаимодействие, тогда как в сплюснутых трехспиновых обменных кластерах - сильное антиферромагнитное упорядочение спинов. В высокотемпературной фазе обменное взаимодействие спинов носит ферромагнитный характер во всех трехспиновых кластерах. Интересным

результатом явилось наличие значительного антиферромагнитного обмена между нитроксильными группами радикалов соседних полимерных цепей во всем температурном диапазоне (расстояние между $\{>N-\bullet O\}$ группами варьируется от 3.625 Å при 85 К до 4.232 Å при 290 К). В то же время расчеты не подтвердили наличие какого-либо заметного обмена ($< 0.1 \text{ cm}^{-1}$) между односпиновыми $\{CuO_4N_2\}$ и трехспиновыми кластерами $\{CuO_6\}$ вдоль полимерных цепей. Таким образом, в кристалле $[Cu(hfac)_2]_3L^{Me/Et}$ наблюдается магнитная цепочка из чередующихся трехспиновых обменных кластеров обоих типов, отличная от структурной цепи, и магнитно изолированная “прослойка” односпиновых кластеров (Рис. 1).

4.2 $[Cu(hfac)_2]_3L^{Bu/Et}_2$

Кристал данного соединения состоит из центральносимметричных молекул, содержащих центральную медь с координированными по типу «голова-голова» к ней двумя лигандами и две терминальных меди. Для данного соединения интересно наличие значительного антиферромагнитного обмена между нитроксильными группами радикалов соседних молекул. Таким образом, несмотря на молекулярное строение кристалла, в кристалле $[[Cu(hfac)_2]_3L^{Bu/Et}_2]$ имеются магнитные цепи из трехспиновых обменных кластеров, разделенные магнитно изолированными “прослойками” односпиновых терминальных парамагнитных центров.

Расчеты обменных параметров для X-ray структуры при $T=295 \text{ K}$ с помощью ORCA 3.0 UB3LYP/def2-TZVP дают 15 и -13 cm^{-1} для внутрикластерного и межмолекулярного обмена соответственно. Зонный расчет той же структуры с помощью Quantum Espresso 5.0 GGA+U дает для тех же величин значения 22 и -13 cm^{-1} соответственно. К сожалению, ввиду отсутствия PCA данных, для других температур расчет обменных параметров не производился.

Сравнение экспериментального значения μ_{eff} (в расчете на одну молекулу) с теоретической на основе найденных обменных параметров при $T=295 \text{ K}$ проводилось путем моделирования магнитной цепи замкнутым кольцом из трех магнитных периодов (3 трехспиновых кластера, т.е. 9 спинов) с аддитивным добавлением вклада односпиновых кластеров (6 односпиновых кластера). Ввиду отсутствия ЭПР данных, были использованы характерные для «дышащих кристаллов» значения $g_R=2.05$ и $g_{Cu}=2.15$ [8]. Результаты моделирования дают 4.12 и 4.14 μ_B для UB3LYP/def2-TZVP и GGA+U схем соответственно, что хорошо согласуется с экспериментальным значением 4.14 μ_B .

4.3 $[Cu(hfac)_2]_3L^{Bu/Et}_4$

Кристал данного соединения состоит из центральносимметричных молекул {терминальная медь — радикал — изолированная медь — радикал — центральная медь — радикал — изолированная медь — радикал — терминальная медь}. Соответствующие рассчитанным обменным параметрам значения μ_{eff} для имеющихся температурных точек плохо ложатся на экспериментальную кривую намагниченности. (Рис. 2) Согласие с экспериментом удастся несколько улучшить, если считать, что система может быть найдена в одной из двух геометрий - LT or HT phase. В этом случае магнитно-структурный переход представляет собой плавное изменение соотношения между двумя фазами с температурой. Данное предположение находит подтверждение в уширении дифракционных пиков в переходной области и ранее было использовано в работах [9,10,11]. Соответствующие доли LT фазы были рассчитаны из предположения, что $d_T(\text{Cu-O}) = w d_{LT}(\text{Cu-O}) + (1-w) d_{HT}(\text{Cu-O})$, где $d_T(\text{Cu-O})$ - длина аксиальной связи Cu-O в трехспиновом кластере $\{>N-\bullet O-Cu^{2+}-\bullet O-N<\}$ в имеющихся температурных точках. Для проведения теоретической кривой намагниченности считалось, что между имеющимися температурными точками доля LT фазы меняется линейно. Полученная «взвешенная» кривая при высоких температурах проходит существенно выше, а при низких температурах — ниже экспериментальной кривой. Это может быть обусловлено как

переоценкой рассчитанных обменных параметров, так и неточными значениями g -факторов парамагнитных центров. К сожалению, для данной системы отсутствуют какие-либо ЭПР данные, поэтому были использованы характерные для «дышащих кристаллов» значения $g_R=2.05$ и $g_{Cu}=2.15$ [8]. Значительным фактором, искажающим согласие теории с экспериментом, является также затянутость фазового перехода для данной системы, так что и при $T=295$ К все еще присутствует значительная доля ЛТ фазы (согласно оценке, ~20%). К сожалению, ввиду отсутствия соответствующих РСА данных, откорректировать теоретическую кривую $\mu_{\text{eff}}(T)$ не представляется возможным.

- [1] Овчаренко В.И., Фокин С.В., Романенко Г.В., Шведенков Ю.Г., Икорский В.Н., Третьяков Е.В., Василевский С.Ф. // Журн. структур. Химии. - 2002. - Т. 43. - С. 163.
 [2] Ovcharenko V.I., Fokin S.V., Romanenko G.V., Ikorskii V.N., Tretyakov E.V., Vasilevsky S.F., Sagdeev R.Z. // Molec. Phys. - 2002. - V. 100. - P. 1107.
 [3] Ovcharenko V.I., Romanenko G.V., Maryunina K.Yu., Bogomyakov A.S., Gorelik E.V. // Inorg. Chem. - 2008. - V. 47. - P. 9537.
 [4] Zueva E.M., Ryabykh E.R., Kuznetsov An. M. // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. - 2009. - V. 58. - P. 1654.
 [5] Anisimov V.I., Aryasetiawan F., Lichtenstein A.I. // J. Phys.: Condens. Matter. - 1997. - V. 9. P. 767.
 [6] Postnikov A.V., Kortus J., Pederson M.R. // Phys. stat. sol. (b). - 2006. - V. 243. - P. 2533.
 [7] Gutlich P, Goodwin H.A. // Top. Curr. Chem., Springer, New Yor. - 2004. V. 233. - P. 1.
 [8] Fedin M.V., Veber S.L., Maryunina K.Yu., Romanenko G.V., Sutura E.A., Gritsan N.P., Sagdeev R.Z., Ovcharenko V.I., Bagryanskaya E.G. // J. Am. Chem. Soc. - 2010. - V. 132. - P. 13886.
 [9] Ovcharenko V.I., Romanenko G.V., Maryunina K.Y., Bogomyakov A.S., Gorelik E.V. // Inorg. Chem. - 2008. - V. 47. - P. 9537.
 [10] Zueva E.M.; Ryabakh E.R.; Kuznetsov A.M. // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. - 2009. - V. 58. - P. 1654.
 [11] Jung J., Le Guennic B., Fedin M.V., Ovcharenko V.I., Calzado C. J. // Inorg. Chem. - 2015. - V. 54. - P. 6891.

5. Иллюстрации, визуализация результатов.

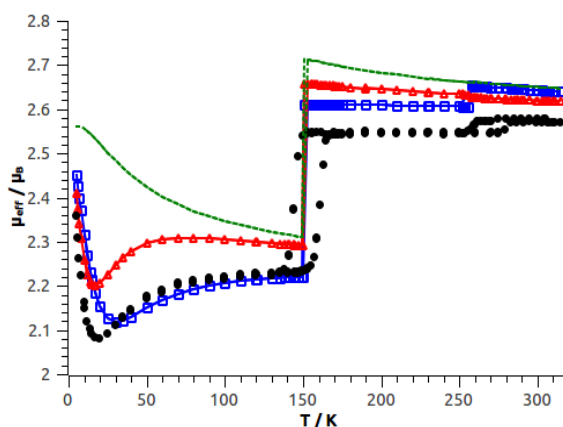


Рис.1. Экспериментальная (черные точки) и теоретические кривые эффективного магнитного момента μ_{eff} для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2]^{\text{Me/Et}}$. Теоретические точки были получены с использованием обменных параметров, рассчитанных с помощью ряда ДФТ подходов: UB3LYP/def2-TZVP – красные треугольники и линия; (b) GGA+U – синие квадраты и линия; (c) GGA+U без учета обменного взаимодействия между цепями – зеленая прерывистая линия. Значения g -факторов для Cu(II) и радикалов были приняты равными

2.15 и 2.05 соответственно. При $T < 150$ К использованы обменные параметры, рассчитанные для структуры кристалла при 85 К, для $150 \text{ К} < T < 256$ К – для структуры кристалла при 240 К, для $T > 256$ К – структуры кристалла при 290 К.

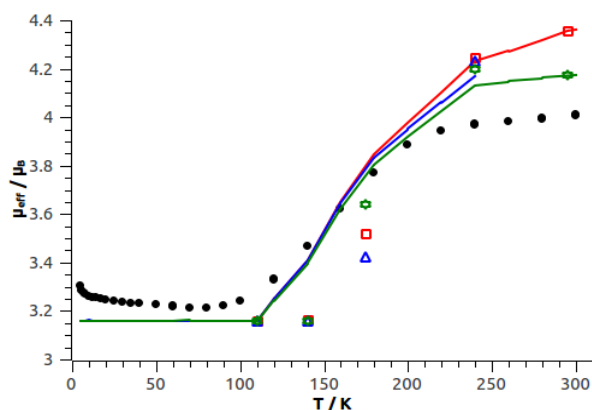


Рис.2. Экспериментальная (черные точки) и теоретические кривые эффективного магнитного момента μ_{eff} для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_5\text{L}^{\text{Bu/Et}}_4$. Теоретические точки были получены с использованием обменных параметров, рассчитанных с помощью ряда ДФТ подходов: (a) UB3LYP/TZVP – синий цвет; (b) UB3LYP/def2-TZVP – красный цвет; (c) GGA+U – зеленый цвет. Точки (синие треугольники, красные квадраты, зеленые звезды) отвечают обменным параметрам, рассчитанным для рентгеновских структур при соответствующих температурах. Линии отвечают взвешиванию с определенными долями низко- и высокотемпературной фазы в каждой температурной точке. Значения g-факторов для Cu(II) и радикалов были приняты равными 2.15 и 2.05 соответственно.

- Эффект от использования кластера в достижении целей работы.

Использование кластера позволило существенно сократить время расчетов за счет возможности одновременного запуска нескольких задач. В свою очередь, это дало дополнительные возможности при поиске оптимальных расчетных параметров и улучшению качества результатов. Примерно 40% расчетов было проведено на кластере.

- Перечень публикаций, содержащих результаты работы (если есть). Указать импакт-фактор журнала (Thomson Reuters, РИНЦ, ...).

1. Morozov, V.A.; Petrova, M.V.; Lukzen, N.N. Exchange coupling transformations in Cu (II) heterospin complexes of “breathing crystals” under structural phase transitions

// AIP Advances. - 2015. - V. 5. - P. 087161-1 — 087161-13. (импакт фактор 1.590)

- Ваши впечатления от работы вычислительной системы и деятельности ИВЦ НГУ, а также Ваши предложения по их совершенствованию.

Положительные, все четко и оперативно. Предложений нет.