

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. КХКМ ИХКГ СО РАН

- Горбунов Дмитрий Евгеньевич, ассистент кафедры ХБФ ФФ НГУ, м.н.с. лаб. КХКМ ИХКГ СО РАН

Аннотация

Современная квантовая химия является важным инструментом исследования свойств новых материалов, наряду с более привычными многим экспериментальными методами. Так, расчёт равновесных геометрий и спектров электронного поглощения стал уже рутинной частью отнесения экспериментальных спектров. Однако для более сложных параметров, таких как магнитная восприимчивость, надёжных квантовохимических подходов пока не выработано. Работа посвящена разработке и апробации методики квантовохимического исследования магнитных свойств новых магнитных материалов на базе органических моно-, ди- и полирадикалов, а также комплексов на их основе.

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. В виду того, что характерные масштабы энергий для магнитных взаимодействий малы (порядка 10^{-4} Eh) в сравнении с характерными энергиями химических связей (10^{-1} Eh), для расчёта магнитных свойств необходимо задействовать высокоточные расчётные методы¹.

Наиболее хорошо зарекомендовали себя для расчётов магнитных свойств молекулярных систем квантовохимические методы CASSCF и NEVPT2². Оба метода реализованы в квантовохимическом пакете ORCA³, который был использован в настоящей работе.

Серьёзной проблемой этих методов, однако, является довольно плохая масштабируемость. Помимо характерной для квантовохимических методов сложности $O(N^4)$, где N – число электронов системы, их сложность также растёт комбинаторно с количеством так

1 C. Benelli, D. Gatteschi, Introduction to Molecular Magnetism. Wiley, 2015

2 C. Angeli, R.Cimiraglia, J.P.Malrieu // Chem.Phys.Lett., V.250, 297, 2001

3 F.Neese et al., <http://dx.doi.org/10.1002/wcms.81>

называемых *активных орбиталей*, в число которых, как правило, необходимо включать все орбитали, локализованные на спиновых центрах. Типично доступное для расчёта количество активных орбиталей составляет 14-15, такие расчёты требуют нескольких тысяч процессорных часов.

Описание работы

Для современной химической физики одной из важнейших задач является объяснение и предсказание свойств новых материалов, в частности, магнитоактивных материалов. Данные расчеты необходимы не только для более глубокого понимания свойств существующих материалов, но и, что особенно важно, для анализа свойств новых и даже ещё не синтезированных и отбора наиболее перспективных из них для дальнейшего изучения.

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 между спин-несущими атомам 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, гиромагнитные 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 магнитнометрические данные
3. Определяемые параметры модельного спин-гамильтониана инициализируются начальными значениями

4. С помощью явных формул для матричных элементов лестничных операторов спина строится матрица параметризованного 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, http://nusc.nsu.ru/wiki/doku.php/reports/degorbunov/20200930_degorbunov)

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 диссертация кандидата физико-математических наук (Д. Е. Горбунов “*Теоретический анализ электронной структуры и магнитных свойств органических радикалов, дирадикалов и комплексов меди с ними*”, 2022), опубликован ряд работ в рецензируемых журналах с высоким импакт-фактором.

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. E. M. Kadilenko, N.P. Gritsan, E.V. Tretyakov, S.V. Fokin, G.V. Romanenko, A.S. Bogomyakov, **D.E. Gorbunov**, D. Schollmeyer, M. Baumgarten, V.I. Ovcharenko A black-box approach to the construction of metal-radical multispin systems and analysis of their magnetic properties // Dalton Trans., 2020, 49, 46, 16916-16927