

**Тема работы:** Теоретический анализ магнитных и спектроскопических свойств комплексов дианиона  $[\text{Co}(\text{II})(\text{SPh})_4]^{2-}$  с различными противоионами.

**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:

Открытие первого одноядерного комплекса переходных металлов, проявляющего медленную релаксацию намагниченности в отсутствие магнитного поля,  $(\text{PPh}_4)_2[\text{Co}(\text{SPh})_4]$ , вызвало в научном сообществе огромный интерес к магнитным свойствам псевдотетраэдрических комплексов  $\text{Co}(\text{II})$ . Однако известные экспериментальные данные по параметрам спин-гамильтониана для этой системы противоречивы. Ведущие группы из США и Европы объединили свои усилия, чтобы получить достоверные данные об этих параметрах, используя всю совокупность имеющихся на данный момент экспериментальных методов, а именно, СКВИД-магнитометрию, высокопольный/высокочастотный ЭПР (HF-EPR), магнитный круговой дихроизм (VTVH-MCD) и терагерцовую Фурье ЭПР спектроскопию (FD-FT THz-EPR). Параллельно исследовались два типа комплексов: проявляющий свойства одноионного магнита комплекс  $(\text{PPh}_4)_2[\text{Co}(\text{SPh})_4]$  (**1**) и не проявляющий таковых комплекс с другим противоионом  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Co}(\text{SPh})_4]$  (**2**).

### Основные результаты:

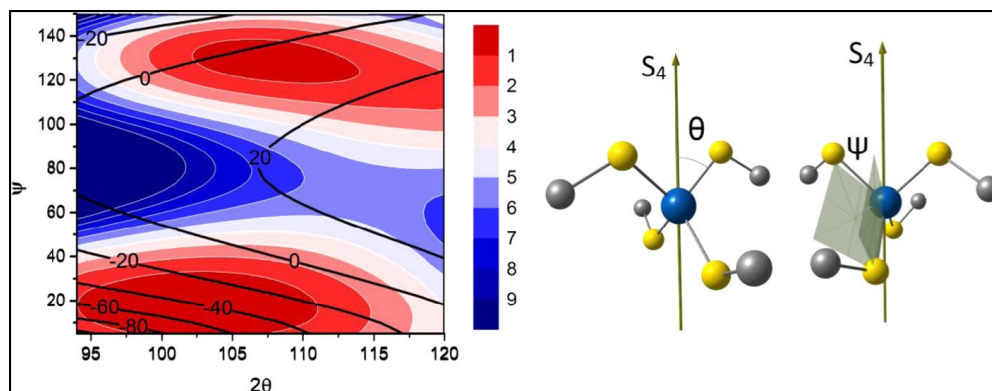
Были проведены высокоуровневые квантовохимические расчеты спектроскопических и магнитных параметров комплексов **1** и **2**, а также исследована зависимость параметров модельного комплекса  $\text{Co}(\text{II})$  от геометрии. Расчеты с использованием экспериментальной геометрии комплексов (Таблица 1) показали очень хорошее согласие с наиболее точными экспериментальными данными. Для соединений **1** и **2** была проведена также оптимизация геометрии в газовой фазе. Оказалось, что для соединения **1** имеется 2 практически вырожденных локальных минимума, имеющих симметрию  $S_4$  и  $C_2$  (искажение типа вытянутый тетраэдр), а для **2** только одна структура с симметрией  $S_4$  (типа сплюснутый тетраэдр).

Параметры спин-гамильтониана оказались очень чувствительны к локальной геометрии координации в ядре  $\text{CoS}_4$ . Для комплексов симметрии  $S_4$  ввиду двукраного вырождения состояния, принадлежащего неприводимому представлению  $E$ , оказалось, что  $g_x=g_y$  и  $E/D=0$ . Только отклонение от симметрии  $S_4$ , вызванное кристаллической упаковкой, приводит к ненулевой ромбичности в соединении **2**. В случае комплекса **1** имеется также локальный минимум симметрии  $C_2$  с параметрами, близкими к экспериментальным.

**Таблица 1.** Результаты расчетов параметров спин-гамильтониана для комплексов **1** и **2** с экспериментальной геометрией (XRD) и расчетной геометрией с фиксированной симметрией (группа  $S_4$  и  $C_2$ ), а также наиболее точные экспериментальные параметры.

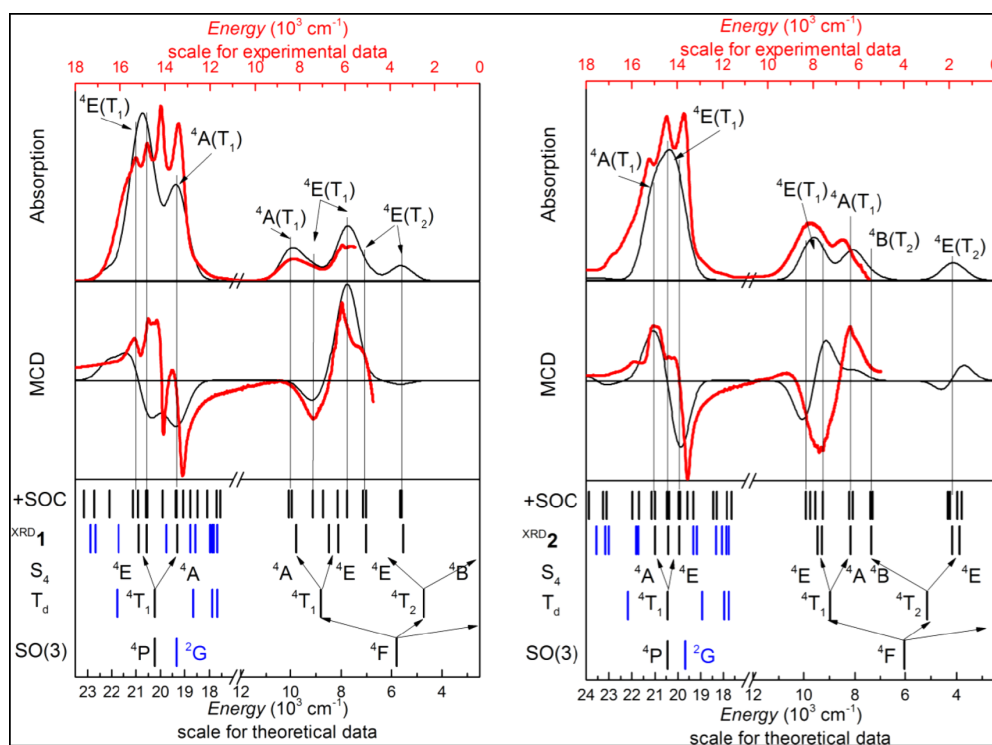
Структура	Метод	D, $\text{cm}^{-1}$	E/D	$g_x$	$g_y$	$g_z$
<b>1</b> (XRD)	CASSCF	-59.1	0.03	2.18	2.24	2.90
	NEVPT2	-46.7	0.03	2.14	2.18	2.71
<b>1</b> (эксперимент)		$-55\pm 1$	$0.00\pm 0.03$	$\sim 2.1$	$\sim 2.1$	$2.6\pm 0.2$
<b>1</b> ( $S_4$ )	CASSCF	-64.0	0.00	2.16	2.16	2.91
	NEVPT2	-48.0	0.00	2.12	2.12	2.69
<b>1</b> ( $C_2$ )	CASSCF	-55.7	0.03	2.16	2.26	2.85
	NEVPT2	-42.2	0.04	2.12	2.17	2.65
<b>2</b> (XRD)	CASSCF	16.6	0.16	2.41	2.47	2.22
	NEVPT2	11.5	0.16	2.29	2.33	2.16
<b>2</b> (эксперимент)		$11\pm 1$	$0.18\pm 0.3$	$\sim 2.3$	$\sim 2.3$	$2.1\pm 0.1$
<b>2</b> ( $S_4$ )	CASSCF	5.3	0.00	2.34	2.34	2.27
	NEVPT2	3.0	0.00	2.23	2.23	2.19

Был проведен более детальный анализ влияния локальной геометрии ядра  $\text{CoS}_4$  на параметры спин-гамильтониана на примере модельного аниона  $[\text{Co}(\text{SCH}_3)_4]$  (Рис. 1). Была построена двухпараметрическая зависимость поверхности потенциальной энергии (ППЭ) и величины D от геометрии ядра (Рис. 1, слева). В качестве этих параметров выбраны два угла, один между осью группы  $S_4$  и атомами серы, а второй – диэдрический угол между плоскостью, содержащей ось группы  $S_4$  и атом серы и плоскостью связанных атомов C-S-Co (Рис. 1, справа). На ППЭ обнаружено два минимума – один, отвечающий вытянутому тетраэдру с малым диэдрическим углом, а второй – сплюснутому с большим диэдрическим углом. Минимумы эти мелкие и разделены барьером порядка 5 ккал/моль (CASSCF). Величина D также очень сильно зависит от рассмотренных углов и меняется в интервале от  $-100$  до  $+30 \text{ cm}^{-1}$ ; для сплюснутых комплексов она положительна, а для растянутых вдоль оси  $S_4$  – отрицательна.



**Рисунок 1.** Слева: поверхность потенциальной энергии (цвет отражает относительную энергию в ккал/моль) и изолинии параметров ZFS (черные линии, значения в  $\text{см}^{-1}$ ). Справа показаны определения углов  $\theta$  и  $\psi$ .

Для более детального понимания природы очень важного для одномолекулярных магнитов параметра  $D$  проведен расчет спектров электронного поглощения (ЭП) и спектров магнитного кругового дихроизма (МКД). Рассчитанные методом SOC-CASSCF/CASPT2 спектры очень хорошо согласуются с экспериментом (Рис. 2). Переходы были проанализированы в терминах группы симметрии  $S_4$ , так как обе структуры довольно близки к этой симметрии. Однако, существует небольшое расщепление E-состояний, вызванное искажениями идеальной симметрии в кристаллических структурах **1** и **2**. Различия в геометрии **1** и **2** порождают различие в тетрагональном расщеплении трижды вырожденного в тетраэдрической конфигурации состояния T. Например, первый возбужденный терм  ${}^4T_2$  для **1** расщепляется на низший по энергии  ${}^4V$  и более высокой  ${}^4E$ , а в случае **2** порядок состояний обратный. Изменение порядка нижних возбужденных состояний приводит к изменению знака  $D$  и различиям в спектрах ЭП и МКД.



**Рисунок 2.** Экспериментальные (красные) и теоретические (черные) спектры поглощения и MCD для комплексов **1** (слева) и **2** (справа). Теоретические спектры - набор гауссианов с шириной  $1000 \text{ cm}^{-1}$  для каждого электронного перехода, рассчитанного методом SOC-CASSCF(7,5)/NEVPT2. Обозначение полос соответствует группе симметрии  $S_4$ . Шкала энергии для теоретического спектра (нижняя ось) смещена, чтобы облегчить сравнение с экспериментом.

**Использование кластера:** Использование расчетных мощностей кластера позволило заметно ускорить выполнение некоторых этапов всего проекта, таких как оптимизация и расчет колебательных частот комплексов, многоконфигурационные CASSCF/CASPT2 расчеты, которые оказались затратными по времени и ресурсам.

**Перечень публикаций:** E.A. Suturina, J. Nehr Korn, J.M. Zadrozny, J. Liu, M. Atanasov, T. Weyhermüller, D. Maganas, S. Hill, A. Schnegg, E. Bill, J.R. Long, F. Neese, Magneto-Structural Correlations in Pseudotetrahedral Forms of the  $[\text{Co}(\text{SPh})_4]^{2-}$  Complex Probed by Magnetometry, MCD Spectroscopy, Advanced EPR Techniques, and ab Initio Electronic Structure Calculations. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 3102–3118. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b00097 (IF=4.857, Q1).