

Тема работы: Квантовохимические расчеты электронной структуры, магнитных и спектральных свойств комплексов переходных и редкоземельных металлов с диамагнитными и парамагнитными органическими лигандами.

Состав коллектива:

Кадиленко Евгений Михайлович, специалист 5 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 механизмов реакций ИХКГ СО РАН.

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

Научное содержание работы:

Постановка задачи. Расчеты спектральных характеристик комплексов d-элементов с диамагнитными и парамагнитными лигандами, а также обменных взаимодействий между парамагнитными центрами в кристалле данных комплексов, 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 СО РАН. Проводимые исследования были поддержаны грантами РФФИ, РФФ и СО РАН. Студентами и аспирантами, участвовавшими в данных исследованиях, уже защищено несколько дипломных работ, магистерских и кандидатских диссертаций.

Современное состояние проблемы. Расчёт магнитных свойств молекулярных магнетиков на основе комплексов металлов с парамагнитными лигандами является нетривиальной задачей современной квантовой химии. Ввиду того, что характерные масштабы энергий для магнитных взаимодействий малы (порядка 10^{-4} эВ) в сравнении с характерными энергиями химических связей (~ 1 эВ), для расчёта магнитных свойств необходимо задействовать высокоточные расчётные методы. [C. Benelli, D. Gatteschi, Introduction to Molecular Magnetism. Wiley,

2015] К сожалению, масштабируемость высокоточных квантовохимических методов оставляет желать лучшего - вычислительная сложность растёт в лучшем случае пропорционально седьмой степени числа электронов [С. Cramer. Introduction to Computational Chemistry. Wiley, 2005], что и обуславливает потребность квантовой химии в вычислительных мощностях. Наиболее хорошо зарекомендовали себя для расчётов магнитных свойств молекулярных систем многоконфигурационные методы CASSCF [D. Hegarty, M.A. Robb// Mol.Phys., V.38, pp. 1795-1812, 1979] и NEVPT2 [С. Angeli, R.Cimiraglia, J.P.Malrieu // Chem.Phys.Lett., V.250, 297, 2001].

Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы.

Для выполнения работы были использованы квантовохимические пакеты ORCA 3.0.3 и 4.0.1.

Для кристаллов полиядерных комплексов $[\text{Mn}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2(\text{hfac})_2(\text{DR1})_2]$, $[\text{Mn}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2(\text{hfac})_2(\text{DR2})_2]$, $[\text{Ni}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2(\text{hfac})_2(\text{DR2})_2]$ проведены многочисленные расчеты и получены следующие результаты:

- 1) Исходя из расчетов распределения спиновой плотности методом UB3LYP/def2-TZVP, были предложены модельные структуры, адекватно отражающие свойства реальных комплексов.
- 2) Для катионов переходных металлов были рассчитаны значения g - (UB3LYP/def2-TZVP и CASCI/def2-TZVP) и D-тензоров (ROBP86/def2-TZVP и CASCI/def2-TZVP).
- 3) Параметры обменного взаимодействия Гейзенберга-Дирака-ван-Флека ($H = -2J_1J_2$) для пар парамагнитных центров в комплексах, а также значимого межкомплексного взаимодействия, рассчитывали двумя методами. Были использованы как общепринятые методы BS-DFT (UB3LYP/def2-TZVP и UBHandHLYP/def2-TZVP), так и более точные, но ресурсозатратные методы CASSCF/NEVPT2/def2-SVP. В случае многоконфигурационных расчетов использовали, как различные базисные наборы (в том числе, проводилась процедура сведения к полному базису), так и различные размеры активного пространства.

Кроме того, для анион радикальной соли $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2][\text{TDTD}]$ были проведены расчёты параметров обменного взаимодействия Гейзенберга-Дирака-ван-Флека для различных ближайших пар катион-катион (BS-UB3LYP/def2-TZVP), анион-

анион (BS-UB3LYP/def2-TZVP и CASSCF(18,14)/NEVPT2/def2-TZVP) и катион-анион (BS-UB3LYP/def2-TZVP и CASSCF(18,14)/NEVPT2/def2-TZVP).

Полученные результаты.

Для систем $[\text{Mn}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2(\text{hfac})_2(\text{DR1})_2]$, $[\text{Mn}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2(\text{hfac})_2(\text{DR2})_2]$, $[\text{Ni}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2(\text{hfac})_2(\text{DR2})_2]$:

1. Методами теории функционала плотности нарушенной симметрии (BS-DFT) и высокоуровневыми методами CASSCF и NEVPT2 с использованием различных модельных структур рассчитаны все параметры обменных взаимодействий (J) для двух дидерных комплексов Mn(II) с дирадикалами.

Наиболее точные расчетные значения параметров спин-гамильтониана для комплексов двух типов и величины, извлеченные из наилучшей аппроксимации экспериментальной температурной зависимости магнитной восприимчивости.

	J, см-1 (K)		
	Mn-1	Mn-2	Из аппроксимации
Mn...R1 (или R3)	-71,5 (-103)	-29,8 (-43)	-63,8 (-91,8)
Mn...R2 (или R4)	-85,9 (-125)	-79,4 (-114)	-76,1 (-110)
Diradical	6,9 (9,9)	19,5 (28,1)	10,6 (15,3)
θ , K	-11,7	-11,5	-5,9
g _{iso}	2,0018	2,0018	2,009

2. Методами BS-DFT, а также высокоуровневыми методами (CASSCF, NEVPT2, CASSI), с использованием различных модельных структур рассчитаны все значимые параметры спин-гамильтониана (g- и D-тензоры, обменные параметры J) в дидерном комплексе Ni(II) с дирадикалами. Проанализировано влияние метода, модели и базиса на результаты. Установлен магнитный мотив.

Наиболее точные расчетные значения параметров спин-гамильтониана для никелевого комплекса и извлеченные из аппроксимации экспериментальной температурной зависимости магнитной восприимчивости значения этих параметров при использовании разных модельных спин-гамильтонианов.

	Модель 1	Модель 2	Модель 3	Расчёт
D_{Ni} , см-1 (К)	--	--	17,85 (25,68)	4 (6)
J_{NiR3} , см-1 (К)	217,4 (312,83)	1,77 (2,25)	212,2 (305,39)	28,2 (40,6)
J_{NiR4} , см-1 (К)	-234,2 (-336,92)	-247,4 (-355,90)	-237,1 (-341,1)	-231 (-333)
J_{dir} , см-1 (К)	2,85 (4,10)	-6,21 (-8,93)	3,48 (5,00)	3,0 (4,3)
g_{Ni}	2,0306	2,4678	2,0371	2,302
Θ , К	--	-5,27	--	~0

3. Проведен анализ зависимости параметров обменного взаимодействия катион металла...радикальный лиганд и установлена корреляция величины и знака параметра обменного взаимодействия с геометрией координации, а также числом и видом магнитных орбиталей металла.

Для анион-радикальной соли $[Cr(C_6H_6)_2][TDTD]$:

Методами теории функционала плотности нарушенной симметрии (BS-DFT) и высокоуровневыми методами CASSCF и NEVPT2 рассчитаны все параметры обменных взаимодействий (J) между различными ближайшими парами анион-анион, катион-катион, катион-анион.

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,...).

Shuku, Y., Hirai, Y., Semenov, N.A., Kadilenko, E., Gritsan, N.P., Zibarev, A.V., Rakitin, O.A., Awaga, K.; 3D molecular network and magnetic ordering, formed by multi-dentate magnetic couplers, bis(benzene)chromium(i) and [1,2,5]thiadiazolo[3,4-C] [1,2,5]thiadiazolidyl; (2018) Dalton Transactions, 47 (29), pp. 9897-9902. (ИФ=3,93).