

На правах рукописи

ГОРБУНОВ Дмитрий Евгеньевич

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ И
МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ОРГАНИЧЕСКИХ РАДИКАЛОВ,
ДИРАДИКАЛОВ И КОМПЛЕКСОВ МЕДИ С НИМИ

1.3.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика
экстремальных состояний вещества

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Новосибирск 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук

**Научный
руководитель**

Грицан Нина Павловна

доктор химических наук, профессор, заведующая лабораторией механизмов реакций

**Официальные
оппоненты**

Зуева Екатерина Михайловна

доктор химических наук, доцент, профессор кафедры неорганической химии имени профессора Н.С.Ахметова Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань

Рыжиков Максим Раисович

кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории физической химии конденсированных сред Института неорганической химии имени А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

**Ведущая
организация**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук, г. Москва

Защита диссертации состоится “22” декабря 2021 года в 16-45 часов на заседании Диссертационного совета 24.1.150.01 при ФГБУН Институте химической кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН) по адресу: 630090, Новосибирск, ул. Институтская, д. 3, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИХКГ СО РАН и на сайте <http://kinetics.nsc.ru>. Текст автореферата размещён на сайте Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования и науки Российской Федерации по адресу: <http://vak.minobrnauki.gov.ru>

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах просим направлять по адресу: 630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3, ИХКГ СО РАН, учёному секретарю диссертационного совета 24.1.150.01; e-mail: ref_dissovet@kinetics.nsc.ru.

Автореферат разослан “ ” октября 2021 года
Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



И.П. Поздняков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Синтез и исследование свойств новых функциональных материалов является одной из важнейших задач современной науки. Особый интерес представляют материалы с нетривиальными магнитными или электронными свойствами, поскольку эти их свойства могут быть органично использованы в бурно развивающейся отрасли микроэлектроники и вычислительной техники. Новые магнитные молекулярные материалы могут, в отличие от классических магнетиков, таких как металлы, их сплавы или окислы, обладать интересными дополнительными свойствами, такими как прозрачность, пластичность или растворимость. Помимо этого, молекулярные магнетики на базе органических (поли-)радикалов могут быть использованы для создания квантовых компьютеров.

На микроскопическом уровне магнитные свойства молекулярных магнитных материалов определяются свойствами отдельных парамагнитных центров в материале, а также характером взаимодействия между ними. Для описания этих взаимодействий используются модельные спин-гамильтонианы, в частности – широко используемый спин-гамильтониан Гейзенберга-Дирака-ван Флека.

Для исследования магнитных материалов в настоящее время в основном используются ЭПР-спектроскопия и магнитометрия в широком температурном интервале, чаще всего в интервале 2 – 300 К. Однако корректная интерпретация результатов эксперимента зачастую требует теоретических расчётов свойств парамагнитных частиц и обменных взаимодействий между ними, так как извлечение из экспериментальных данных параметров, определяющих магнитные свойства на микроуровне, опосредовано используемой моделью. Например, температурные зависимости магнитной восприимчивости могут быть описаны моделями, основанными на разных магнитных мотивах. Поэтому установление теоретически обоснованного магнитного мотива молекулярных магнитных материалов является важной и актуальной задачей.

Современные расчётные квантовохимические методы до сих пор бурно развиваются и совершенствуются в силу того, что в последние десятилетия доступные вычислительные мощности стремительно растут, и позволяют из первых принципов (*ab initio*) определить электронную структуру вещества с высокой точностью и объёмно.

яснить или предсказать значения наблюдаемых в эксперименте величин.

Выбор теоретических подходов, обеспечивающих необходимую точность расчётных параметров спин-гамильтонианов, описывающих свойства молекулярных магнитных материалов, очень важен как для анализа экспериментальных данных, полученных для вновь синтезированных соединений, так и для дизайна новых материалов. Поэтому задача выбора теоретического подхода и проверка точности получаемых результатов также является важной актуальной задачей.

Степень разработанности темы исследования

Современные расчётные методы позволяют с высокой точностью определять электронную структуру вещества, опираясь только на фундаментальные физические законы. Для широкого класса задач, таких как оптимизация геометрии и расчет термодинамических параметров, расчёт распределения спиновой плотности (и производных параметров: например, гиромангнитного тензора g и тензора расщепления в нулевом поле D) уже разработаны и широко используются методы, основанные на подходе теории функционала плотности (density functional theory – DFT). Эти методы представляют в определённом смысле «чёрный ящик», позволяющий получать достоверные результаты с малыми затратами вычислительных ресурсов и не требующий для использования глубокой квалификации. Однако в ряде случаев, в том числе в задаче описания магнитных свойств вещества, использование подхода DFT представляется сомнительным, поскольку он не позволяет правильным образом представить низкоспиновое состояние с открытой электронной оболочкой. В таких случаях на сцену выходят высокоуровневые многоконфигурационные методы квантовой химии. Эти методы оказываются значительно более ресурсозатратными, и, что самое главное, требуют серьёзной квалификации от исследователя. В силу этого в литературе часто встречаются работы, использующие для анализа или даже предсказания магнитных свойств методы BS-DFT, ошибка которых может привести к качественно неправильной интерпретации и предсказанию наблюдаемых свойств.

Данная работа была выполнена в тесной кооперации с коллегами-экспериментаторами, работающими в НИОХ и МТЦ СО РАН. Нашими коллегами был синтезирован и экспериментально охарак-

теризован ряд новых интересных магнитоактивных материалов на основе органических радикалов и дирадикалов, а также комплексов меди с этими радикалами и дирадикалами, которые стали **объектами исследования** данной диссертационной работы.

Целью данной работы является объяснение на молекулярном уровне с использованием результатов высокоточных квантовохимических расчетов магнитных свойств серии стабильных радикалов, дирадикалов и их комплексов с катионами Cu (II), а также установление точности количественного предсказания свойств магнитоактивных материалов на их основе с использованием общепринятого подхода неограниченной по спину DFT нарушенной симметрии и высокоуровневых многоконфигурационных расчётных методов. Для достижения поставленной цели проведено тестирование точности используемых теоретических подходов, что позволило применить полученные расчётные данные для определения магнитных мотивов и анализа магнитных свойств новых магнитоактивных молекулярных поликристаллических материалов, в том числе с использованием разработанных для этого программных средств.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- Разработка программы, позволяющей решать задачу нелинейной регрессии, задавая произвольный магнитный мотив образца, предполагая его состоящим из слабо взаимодействующих кластеров с достаточно большим набором парамагнитных центров.
- Расчёт методами DFT, в том числе в варианте нарушенной симметрии, электронной структуры и параметров спингамильтониана, описывающих магнитные мотивы кристаллов серии нитронил-нитроксильных радикалов. Анализ экспериментальной температурной зависимости магнитной восприимчивости поликристаллических образцов с использованием аналитических зависимостей и разработанной программы.
- Расчёты методами DFT и многоуровневыми методами CASSCF/NEVPT2 электронной структуры, спектроскопии и синглет-триплетного расщепления для большой серии органических дирадикалов, как гипотетических, так и недавно синтезированных в лабораториях наших соавторов.
- Анализ точности DFT расчётов синглет-триплетных расщеплений.

- Расчет параметров спин-гамильтониана обменных взаимодействий Гейзенберга-Дирака-ван-Флека для кристаллов вновь синтезированных дирадикалов, установление магнитных мотивов и моделирование температурной зависимости магнитной восприимчивости их поликристаллических образцов.
- Расчет параметров спин-гамильтониана для кристаллических образцов комплексов дирадикалов с катионом меди. Выбор магнитного мотива и моделирование температурной зависимости магнитной восприимчивости.
- Анализ всего массива расчётных данных, сравнение расчётных значений параметров спин-гамильтониана с извлечёнными из моделирования, оценка точности расчётов параметров внутри- и межмолекулярных обменных взаимодействий высокоуровневыми методами и методом DFT нарушенной симметрии.

Научная новизна

В результате настоящей работы:

- На основе расчетов установлено, что магнитными мотивами кристаллов серии новых тетразолил- и имидазолил-замещенных нитронил-нитроксильных радикалов являются ферромагнитно-связанные цепочки со слабым антиферромагнитным взаимодействием между радикалами соседних цепей. Ферромагнитное (ФМ) взаимодействие обусловлено близостью атомов соседних радикалов (O и C) со спиновой населенностью разных знаков (поляризационный механизм МакКоннелла).
- На основе расчетов внутри- и межмолекулярных обменных взаимодействий для кристаллических образцов двух дирадикалов смешанного типа (с вердазильным и нитронил-нитроксильным фрагментами) впервые обнаружен магнитный мотив с цепочками ферромагнитно-связанных дирадикалов с основным триплетным состоянием.
- Установлено, что для расчета синглет-триплетных расщеплений в дирадикалах типа *disjoint*, в которых орбитали неспаренных электронов локализованы на разных фрагментах, неправомерно использование метода DFT нарушенной симметрии, так как он может приводить как к существенному превышению величины расщепления, так и к его неправильному знаку.

Таким образом, данная работа вносит оригинальный новый вклад в химическую физику, а именно демонстрирует существенные ограничения широко используемого в расчётах обменных взаимодействий метода неограниченной по спине DFT нарушенной симметрии и даёт объяснение на молекулярном уровне электронной структуры и магнитных свойств серии стабильных радикалов, дирадикалов и комплексов меди с дирадикалами.

Теоретическая и практическая значимость

В работе проведено квантовохимическое моделирование магнитных свойств серии новых органических радикалов, дирадикалов и комплексов дирадикалов с катионом меди, показана необходимость использования многоконфигурационных методов расчета обменных взаимодействий для правильного определения магнитных мотивов и корректного анализа экспериментальных магнитных свойств. Реализованная в рамках работы программа `july` для моделирования температурных зависимостей магнитной восприимчивости поликристаллических образцов может быть применена для анализа магнитных свойств широкого класса магнитоактивных соединений, магнитные свойства которых определяются обменными взаимодействиями. Благодаря проведению высокоточных квантовохимических расчётов обменных взаимодействий удалось впервые предсказать и подтвердить с помощью моделирования с использованием программы `july` магнитный мотив, состоящий из антиферромагнитно взаимодействующих ФМ-цепочек дирадикалов с основным триплетным состоянием.

Методология и методы диссертационного исследования.

Методология исследования включает в себя квантовохимические расчёты параметров спин-гамильтониана (g -тензоры, тензоры и константы сверхтонкого взаимодействия (СТВ), тензоры расщепления в нулевом поле парамагнитных частиц и параметры изотропного обменного взаимодействия между ними) с использованием как подхода DFT, так и многоконфигурационного метода CASSCF с различными активными пространствами и учетом динамической электронной корреляции методом NEVPT2. Анализ экспериментальных температурных зависимостей магнитной восприимчивости проводился автором с использованием магнитных мотивов и параметров спин-гамильтониана, полученных в основном в ходе высо-

коточных квантовохимических расчётов. В случае сложных магнитных мотивов для извлечения параметров спин-гамильтониана из экспериментальных температурных зависимостей магнитной восприимчивости поликристаллических образцов использовалась написанная автором компьютерная программа July.

Квантовохимические расчёты, выполненные автором, проведены с использованием оборудования лаборатории механизмов реакций ИХКГ СО РАН и информационно-вычислительного центра Новосибирского государственного университета.

Положения, выносимые на защиту

1. Параметры обменных взаимодействий между радикалами и радикальными фрагментами соседних дирадикалов, а также между радикальными фрагментами дирадикалов, не связанных сопряженными мостиками, с удовлетворительной точностью можно рассчитать малозатратными методами теории функционала плотности нарушенной симметрии
2. Тензор расщепления в нулевом поле для органических дирадикалов с высокой точностью удаётся рассчитать с использованием малозатратного ограниченного по спине метода DFT с обобщенным градиентным функционалом
3. Для дирадикалов, однократно заселённые орбитали которых можно локализовать на различных фрагментах, а радикальные центры связаны сопряженными мостиками:
 - a. расчеты методом DFT нарушенной симметрии могут приводить как к неправильному знаку параметра обменного взаимодействия (J), так и к завышению его по абсолютной величине в несколько раз.
 - b. высокой точности предсказаний параметра J удастся достичь в расчетах многоконfigurационным методом CASSCF с большим активным пространством и дополнительным учётом динамической корреляции по теории возмущения второго порядка.
4. Высокоточные расчёты внутри- и межмолекулярных обменных взаимодействий для кристаллов новых дирадикалов с оксовердазильным и нитронил-нитроксильным фрагментами позволили впервые обнаружить одномерный магнитный мотив в виде цепочек ферромагнитно-связанных дирадикалов с триплетным основным состоянием.

5. Создана компьютерная программа, позволяющая извлекать из экспериментальной температурной зависимости магнитной восприимчивости параметры спин-гамильтониана, задавая произвольный магнитный мотив образца.

Степень достоверности и апробация результатов исследований

Достоверность представленных результатов обеспечена применением надежных и апробированных расчётных методов, согласованностью расчётных данных, полученных разными методами, между собой, а также с экспериментальными данными. Достоверность также подтверждается мировым научным сообществом в виде принятия результатов работы к публикации в рецензируемых журналах высокого уровня.

Материалы диссертации были представлены и обсуждены на российских и международных научных конференциях: XI International Conference on Chemistry for Young Scientists – Mendeleev 2019 (Санкт-Петербург, 2019); 16th V.A. Fock Meeting on Theoretical, Quantum and Computational Chemistry (Сочи, 2018); International Symposium on Reactive Intermediates and Unusual Molecules (Ascona, Switzerland, 2018); 4-th EMN Meeting of Computation and Theory (San Sebastian, Spain, 2018); IV Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы (Новосибирск, 2017); 2-ой школе-конференции молодых ученых «Дизайн магнитоактивных соединений» (Иркутск, 2017); Asia-Pacific EPR/ESR Symposium (Листвянка, 2016).

Соответствие специальности 1.3.17 – химическая физика, физика горения и взрыва, физика экстремальных состояний вещества

Работа соответствует пунктам паспорта специальности «пространственное и электронное строение, атомно-молекулярные параметры изолированных атомов, ионов, молекул» и «спиновая динамика и спиновая химия».

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, методической части, результатов и их обсуждения, основных результатов и выводов, и списка цитируемой литературы. Диссертация изложена на 113 страницах, содержит 53 рисунка и 17 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 109 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава посвящена литературному обзору, разделённому на две части. *Раздел 1.1* описывает современное состояние области молекулярного магнетизма. Рассмотрены как основополагающие концепции области и базовые теоретические подходы (подраздел 1.1.1), так и история попыток получения больших полирадикальных систем (раздел 1.1.2). В разделе 1.2 описаны основы методов современной квантовой химии, приведены основные уравнения теории, обсуждаются специфические проблемы этих методов и область их применимости.

Вторая глава посвящена подробному описанию расчётных методов, использованных при теоретическом исследовании объектов данной работы. *Раздел 2.1* посвящён конкретным методам определения экспериментально наблюдаемых свойств на основе волновой функции, получаемой в квантовохимическом расчёте. Для анализируемых в работе и измеряемых в эксперименте величин: тензоров g и расщепления в нулевом поле, констант и тензоров сверхтонкого расщепления, параметров обменного взаимодействия, а также энергий и сил осциллятора в электронных спектрах поглощения, приведены явные алгоритмы расчёта и указаны технические параметры квантовохимических расчётов.

Раздел 2.2 содержит описание использованного подхода к моделированию магнитных свойств обменно-связанных кластеров парамагнитных центров. Выведена общая формула для магнитной восприимчивости таких кластеров конечного размера; помимо неё обсуждается ряд ранее предложенных в литературе выражений для частных случаев простых магнитных мотивов. Описана реализованная автором программа `july`, предназначенная для нелинейной аппроксимации экспериментальных магнитных данных с помощью модельного магнитного мотива, описываемого парными обменными взаимодействиями ($\hat{H} = -2J_{ij}\hat{S}_i\hat{S}_j$).

В **третьей главе** диссертации изложены результаты квантовохимических расчётов и теоретического моделирования магнитных свойств поликристаллических образцов исследованных стабильных радикалов, дирадикалов и комплексов меди с дирадикалами. Материал сгруппирован в трёх разделах по типу исследованных систем в порядке усложнения.

Раздел 3.1 посвящён описанию свойств поликристаллических образцов новых нитронил-нитроксильных радикалов R1-3, структурные формулы которых приведены на рисунке 1.

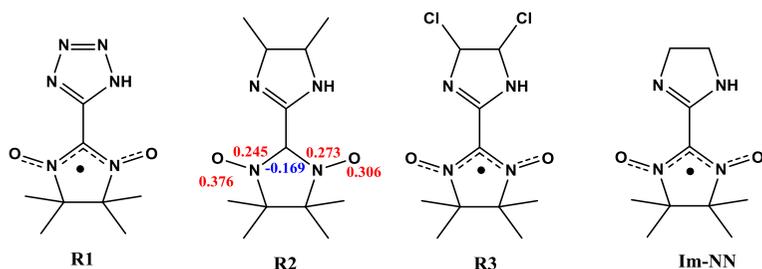


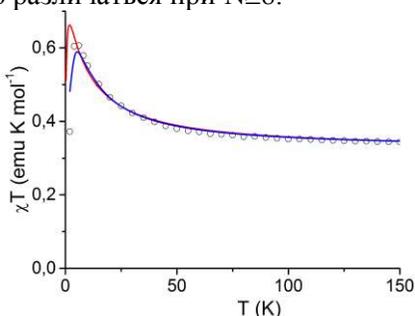
Рисунок 1. Структурные формулы радикалов R1-R3 и аналогичного им радикала Im-NN, ранее описанного в работе [1]. Для радикала R2 указаны заселённости по Малликену, типичные для всей серии.

Были проанализированы кристаллические структуры, полученные на основании данных РСА, которые оказались схожими для кристаллов всех трёх радикалов. На основании расчётного распределения спиновой плотности (рис. 1) в кристаллической решётке выделены потенциально важные для магнитного мотива пары соседних радикалов, для которых проведены расчёты параметров обменного взаимодействия J методом BS-UB3LYP/def2-TZVP. Установлено, что в магнитных мотивах доминирует ФМ обменное взаимодействие с параметром $J \approx +20 \text{ cm}^{-1}$, отвечающее кратчайшему расстоянию между атомами O и C соседних радикалов со спиновой населенностью разных знаков. Эти взаимодействия связывают парамагнитные центры кристалла в ферромагнитно-связанные одномерные цепочки (ФМ-цепочки). Также в кристаллической структуре присутствует малое *антиферромагнитное* (АФМ) обменное взаимодействие между радикалами соседних цепочек, доминирующее при низких температурах.

На рисунке 2 приведена экспериментальная температурная зависимость магнитной восприимчивости (получена D. Luneau, Лион, Франция) для поликристаллического образца радикала R2. Исходя из установленного магнитного мотива, проведено моделирование этой кривой с использованием высокотемпературного разложения Бэйкера-Рашбрука-Гилберта (БРГ) для ФМ-цепочек [2], а также численной модели, основанной на замене бесконечных одномерных цепочек кольцами из N парамагнитных центров; межцепочечное обменное взаимодействие включено в виде температуры Кюри-

Вейсса. Варьирование N показало, что извлекаемые из аппроксимации параметры перестают значимо различаться при $N \geq 8$.

Рисунок 2. Экспериментальная температурная зависимость (кружки) магнитной восприимчивости (χ) поликристаллического образца радикала R2 в координатах χT — T . Красная кривая – теоретическая аппроксимация по формуле БРГ, синяя – аппроксимация численной моделью с $N=11$.



Использование формулы БРГ приводит к $J/k=7.1 \pm 0.4$ К и $\theta=-3.0 \pm 0.2$ К, а численное моделирование дает $J/k=11.1 \pm 0.8$ К и $\theta=-0.33 \pm 0.05$ К, что свидетельствует о существенной недооценке параметра J в первом случае. Теоретическая оценка J/k и θ (26.6 К и -0.3 К) полуколичественно согласуется с экспериментом.

Проведено также сравнение расчетной и извлеченной из эксперимента величины J для известного из литературы радикала Im-NN (рис. 1), для которого основным является АФМ взаимодействие, связывающее радикалы в димеры [1]. Различие объясняется тем, что в димерах ближайший контакт наблюдается между атомами O, имеющими положительную спиновую населённость. Расчётная величина параметра АФМ взаимодействия $J = -37$ см⁻¹ также находится в полуколичественном согласии с экспериментом ($J = -62$ см⁻¹).

Методом BS-UB3LYP были рассчитаны также межмолекулярные обменные взаимодействия в кристалле радикала R4 (рисунок 3), в котором нитронил-нитроксильный фрагмент присоединён к политиофеновому фрагменту, что должно приводить к образованию в кристаллической фазе стопочных структур, связанных стекинг-взаимодействиями. Однако проведённые расчеты показали, что соседние молекулы в стопках связаны очень слабым АФМ взаимодействием ($J = -0.13$ см⁻¹), поэтому магнитометрические измерения не проводили.

Кроме того, для данного радикала было проведено отнесение полос в электронном спектре поглощения. Показано, что длинноволновая полоса с выраженной структурой в области 500–800 нм (рис. 3) отвечает одному электронному переходу и обусловлена разностью (a-b) переноса электрона с верхней дважды занятой молеку-

лярной орбитали на однократно занятую орбиталь (а) и с однократно занятой орбитали на нижнюю виртуальную (b).

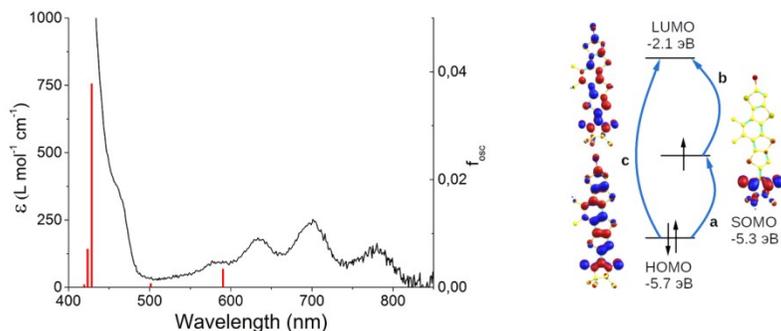


Рисунок 3. Электронный спектр поглощения радикала R4 в толуоле; вертикальные линии отражают положение и силы осцилляторов электронных переходов (слева). Верхние заполненные и нижние свободные MO радикала R4 и одноэлектронные переходы между ними (справа). Расчет методом TD-UB3LYP/def2-TZVP.

Раздел 3.2 посвящён исследованию серии нитроксильных, нитронил-нитроксильных и вердазил-нитронил-нитроксильных дирадикалов, как успешно синтезированных, так и гипотетических. Структурные формулы всех исследованных дирадикалов приведены на рисунке 4. Серия гипотетических дирадикалов DR1-DR4 исследована как методами BS-DFT, так и методами CASSCF/NEVPT2, причём активное пространство метода CASSCF в каждом случае содержало все орбитали сопряжённой π -системы. Геометрия гипотетических дирадикалов была оптимизирована в триплетном состоянии методом UB3LYP. Результаты расчетов для энергетически выгодных конформеров DR1-DR4 приведены в Таблице 1, из которой видно, что результаты UB3LYP расчетов нарушенной симметрии (BS-UB3LYP) существенно отличаются от данных, полученных высокоточными многоконfigurационными методами, приводя как к завышенным по модулю значениям J , так и к неправильному знаку. Для радикала DR5 (синтезирован и изучен в МТЦ СО РАН) проведено также сравнение результатов расчёта с параметрами, извлечёнными из эксперимента; обнаружено неплохое согласие с экспериментом.

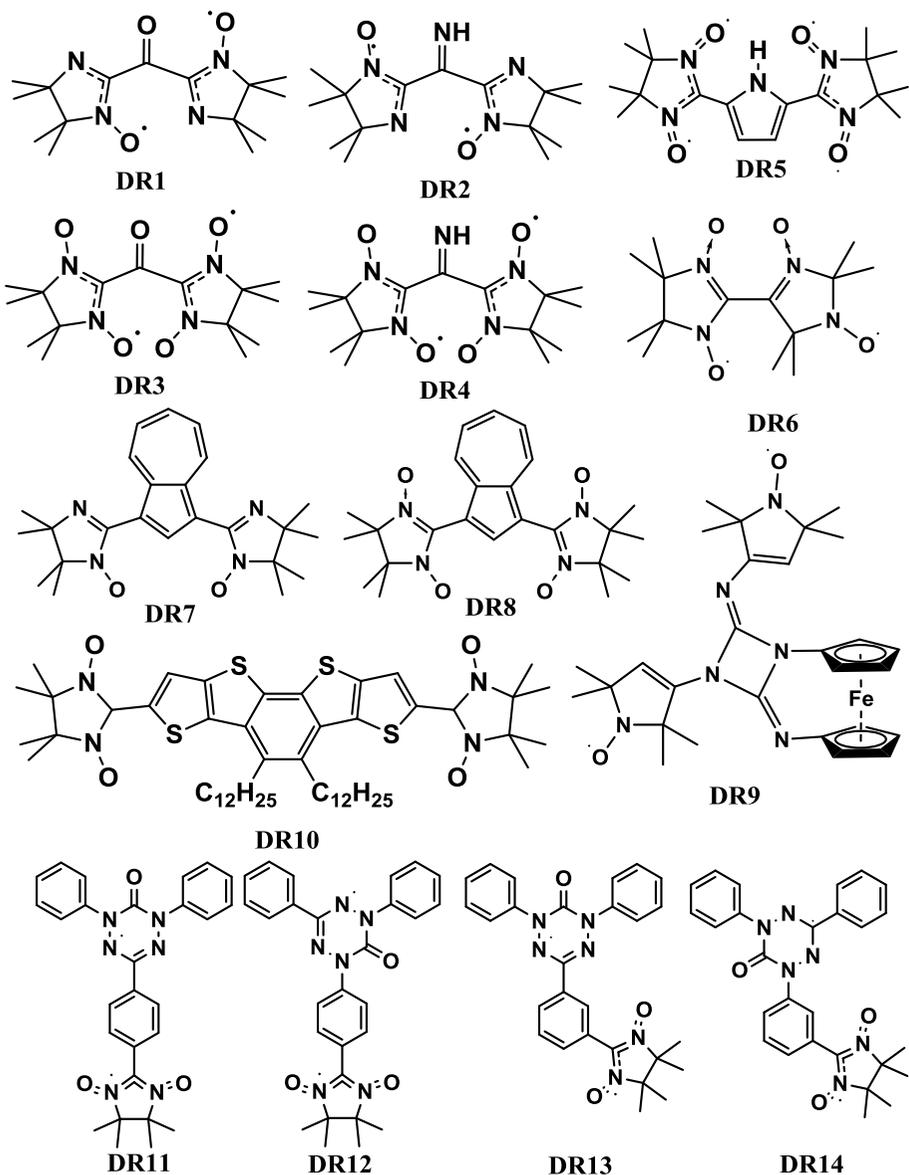


Рисунок 4. Структурные формулы исследованных в работе дирадикалов. Дирадикалы DR1-DR4 и DR14 синтезированы не были.

Таблица 1. Расчётные значения параметров внутримолекулярного обменного взаимодействия (J , см⁻¹) для дирадикалов DR1-DR5.

Метод	DR1 ^a	DR2 ^a	DR3 ^b	DR4 ^b	DR5 ^c
BS-UB3LYP	4.3	6.0	-7.5	16.9	-297.3
CASSCF(2,2)	-0.4	-1.7	-22.1	16.9	0.3
NEVPT2(2,2)	-1.3	-0.4	-49.7	3.4	-149
CASSCF(N, M)	-1.3	1.5	2.5	3.9	-125
NEVPT2(N, M)	-0.2	2.1	-14.7	-6.5	-109
Эксперимент	--	--	--	--	-80 ^d

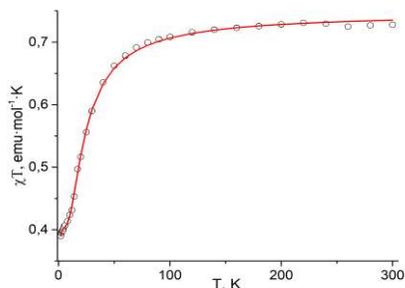
^aN = 12, M = 10; ^bN = 16, M = 12; ^cN = 20, M = 15; ^dданные работы [3].

В отличие от остальных исследованных в данной работе, в дирадикале DR6 нитронил-нитроксильный и нитроксильный радикальные фрагменты не связаны сопряжённой π -системой. Рассчитанные для него методом ROBP88/def2-TZVP параметры расщепления в нулевом поле ($D = -16.2$ мТ и $E = -1.5$ мТ) хорошо согласуются с экспериментом ($|D| = 14.9$ мТ и $|E| = 1.7$ мТ). Как и в предыдущих случаях, обменное взаимодействие между радикальными фрагментами одного дирадикала было рассчитано как методом BS-UB3LYP, так и многоконфигурационными методами, и оказалось в обоих случаях ферромагнитным и слабым: $J/k = 5.0$ и 2.1 К соответственно. Методом BS-UB3LYP рассчитаны межмолекулярные обменные взаимодействия, одно из которых с $J_1/k = -16.8$ К оказалось значительно сильнее внутримолекулярного, а второе невелико ($J_2/k = -2.9$ К). Поэтому для кристаллов DR6 предложены два магнитных мотива:

- 1) набор АФМ связанных пар радикальных фрагментов соседних дирадикалов и несвязанных радикальных фрагментов,
- 2) более сложный мотив, состоящий из альтернирующих АФМ-цепочек и не связанных взаимодействием радикальных фрагментов.

Аппроксимация экспериментальной температурной зависимости магнитной восприимчивости (рис. 5) показала, что второй магнитный мотив вырождается и извлечь два обменных параметра не удаётся. Таким образом, единственный извлечённый из эксперимента параметр $J/k = -23 \pm 5$ К хорошо согласуется с расчётной величиной $J/k = -16.8$ К.

Рисунок 5. Температурная зависимость магнитной восприимчивости поликристаллического образца дирадикала DR6 (эксперимент к.х.н. А.С. Богомякова). Красная линия – аппроксимация экспериментальной зависимости в предположении магнитного мотива из АФМ связанных и свободных пар радикальных фрагментов.



В следующем подразделе обсуждаются дирадикалы DR7-8, в которых мостиком между радикальными центрами выступает сопряжённый азуленовый фрагмент. Азуленовый фрагмент не является альтернантным, что ограничивает применимость качественных правил, например, правила чередования спинов [4]. Как и в случае DR6, расчёты методом ROBP88 с хорошей точностью предсказывают для дирадикалов DR7 и DR8 параметры расщепления в нулевом поле.

Так как эти дирадикалы принадлежат к типу disjoint, результаты BS-DFT и CASSCF/NEVPT2 расчётов синглет-триплетного расщепления ($\Delta E_{ST} = 2J$) для них существенно различаются. Метод BS-UB3LYP предсказывает для обоих ФМ взаимодействие ($J/k = 23.9$ и 6.5 K для DR7 и DR8, соответственно), а высокоуровневый подход – J/k около $+1$ и -4 K, соответственно (таблица 2). Полученная из анализа зависимости $\chi(T) \times T$ для DR8 (рис. 5, справа) величина $J/k = -4.35 \pm 0.02$ K прекрасно согласуется с расчётом. В случае DR7 наилучшее согласие с экспериментом достигается при $J/k = 10$ K и $\theta = -3$ K, однако на кривой χT от T (рис. 5, слева) наблюдается небольшой хорошо воспроизводимый скачок при $T \approx 50$ K, указывающий на фазовый переход. Именно с этим может быть связано различие извлечённого из эксперимента и рассчитанного высокоуровневыми методами значений параметра J/k ($+10$ K и $+1$ K, соответственно).

Таблица 2. Расчётные и экспериментальные параметры внутримолекулярного обменного взаимодействия (J_{dir}/k , K) дирадикалов DR7 и DR8.

	DR7	DR8
BS-DFT	+23.9	+6.5
CASSCF/NEVPT2	+1	-4
Эксперимент	+10 $\theta = -3$ K	-4.35±0.02

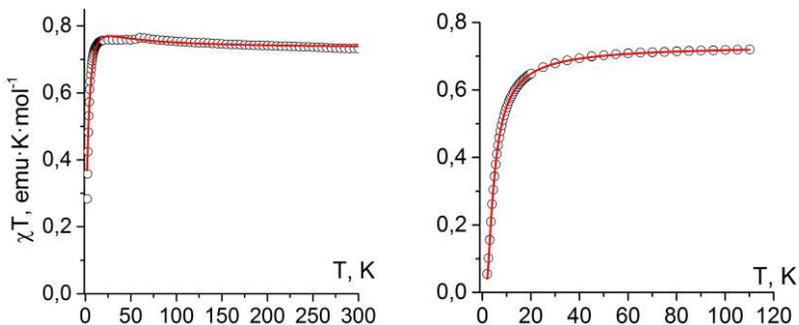


Рисунок 6. Экспериментальная температурная зависимость магнитной восприимчивости (эксперимент к.х.н. А. С. Богомякова) для дирадикалов DR7(слева) и DR8 (справа). Красная линия соответствует наилучшей аппроксимации моделью Блини-Бауэrsa (с учётом температуры Кюри-Вейсса для DR7).

DR9 является вторым среди исследованных дирадикалов (рис. 4), в котором радикальные фрагменты не связаны сопряжённой π -системой. BS-DFT расчёты предсказывают для него очень слабое обменное взаимодействие с $J \approx 10^{-2} \text{ см}^{-1}$ (около 10 мТ), что уже близко к численной точности расчётных методов. Тем не менее, эта оценка согласуется с наличием в спектре ЭПР (зарегистрирован к.ф.-м.н. Д.В. Стасем) дополнительных линий. Параметры расщепления в нулевом поле, рассчитанные без учёта спин-орбитального взаимодействия ($D = -3.8 \text{ мТ}$, $E/D = 8 \times 10^{-4}$) находятся в согласии с экспериментом ($|D| = 3.5 \text{ мТ}$, $E/D = 0$). На основании оптимизации геометрии и расчётов термодинамики показано, что в растворе могут сосуществовать два конформера DR9, наблюдаемые в ЭПР магнитные свойства которых отличаются незначительно, что не позволяет различить их в эксперименте.

Для дирадикала DR10, родственного описанному в разделе 3.1 радикалу R4 с политиофеновым мостиком, нашими коллегами установлена кристаллическая структура и зарегистрирован спектр ЭПР в замороженном растворе. Расчёты методами как BS-UB3LYP, так и CASSCF(10,10)/NEVPT2 предсказывают для обеих независимых молекул DR10 (A и B) в кристаллической решетке АФМ внутримолекулярные взаимодействия. При этом DFT более чем на порядок завышает абсолютную величину параметра J (Таблица 3)

. Анализ межмолекулярных обменных взаимодействий методом BS-DFT показал наличие в кристаллической упаковке четырёх значимых обменных взаимодействий, из которых три очень слабые ($|J| < 2 \text{ см}^{-1}$), а оставшееся – невелико и антиферромагнитно

($J = -23.1 \text{ cm}^{-1}$). Следовательно, эти дирадикалы не представляют большого интереса, в связи с чем магнитометрические исследования не проводились.

Таблица 3. Результаты расчётов различными методами параметров обменного взаимодействия для двух молекул DR¹⁰.

Структура	$J_{dir}, \text{ cm}^{-1}$		
	BS-UB3LYP	CASSCF	NEVPT2
A	-29.3	-1.0	-2.0
B	-53.0	-2.8	-4.0

Наиболее интересными объектами данного исследования являются смешанные дирадикалы DR11-DR13 с оксовердазильным и нитронил-нитроксильным фрагментами, синтезированные в лаборатории проф. Е.В. Третьякова. Как и для других дирадикалов, для этих систем в работе приведены результаты расчёта синглет-триплетного расщепления как методами CASSCF/NEVPT2, так и BS-UB3LYP (Таблица 4). Продемонстрировано, что, как и для предыдущих дирадикалов типа disjoint с сопряжёнными мостиковыми группами, BS-DFT расчёты существенно завышают абсолютную величину обменного параметра J , хотя в данном случае они правильно передают его знак.

Таблица 4. Рассчитанные различными методами с базисом def2-TZVP и извлечённые из эксперимента параметры внутримолекулярных обменных взаимодействий J_{dir} (в cm^{-1}) для DR¹² и DR¹³ и двух молекул DR¹¹.

	NEVPT2	BS-UB3LYP	Эксперимент
DR ¹¹	-41.4 ^a -54.4 ^a	-86.1 -119.0	-31.7±0.3
DR ¹²	50.1 ^b	119.6	50±3
DR ¹³	18.4 ^b	47.6	12±4

^a10 эл. на 10 MO; ^b18 эл. на 15 MO.

Для дирадикалов DR12-13, основное состояние которых оказывается триплетным, помимо внутримолекулярных оценены также межмолекулярные обменные взаимодействия. На основе анализа расчетных данных предложены магнитные мотивы в виде разветвлённых ФМ-цепочек с параметром J_1 (рисунок 7). Ближайшие радикальные фрагменты соседних цепочек связаны АФМ взаимодействием с параметром J_2 .

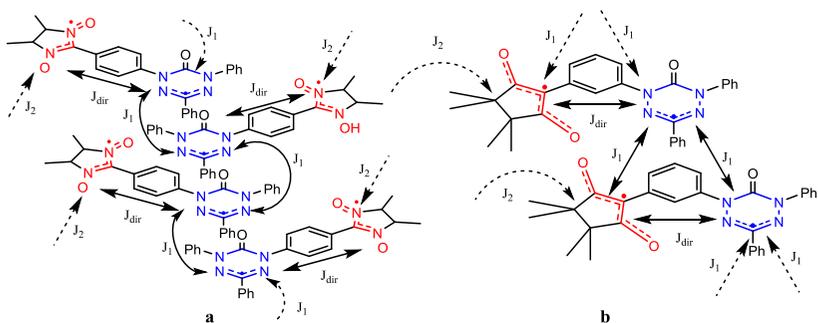


Рисунок 7. Магнитные мотивы, предложенные на основе расчетов и использованные для анализа магнитной восприимчивости дирадикалов DR12 и DR13.

Эти мотивы были использованы для численных аппроксимаций экспериментальных зависимостей магнитной восприимчивости от температуры. Поскольку использование бесконечного магнитного мотива в численных расчётах невозможно, была проделана серия расчётов с магнитными мотивами в виде свёрнутых в кольцо фрагментов магнитного мотива из $N=3\div 6$ звеньев, причём значимой разницы между $N=5$ и $N=6$ уже не наблюдалось (Таблица 5). Межцепочечное взаимодействие было учтено в виде поправки Кюри-Вейсса, добавленной в итоговое выражение для магнитной восприимчивости. На рисунке 8 приведены аппроксимации экспериментальных данных моделями Блини-Бауэрса и цепочечной моделью (для дирадикала DR12).

Таблица 5. Результаты последовательных аппроксимаций кривой температурной зависимости магнитной восприимчивости кристаллов дирадикала DR12 с помощью моделей, использующих N звеньев цепи (см. рисунок 7), замкнутых в кольцо.

	Количество звеньев	g_{iso}	$J_{dir}/k, K$	$J_1/k, K$	Θ, K
	3	1.831	129±10	1.0±0.3	-0.7±0.3
	4	1.868	108.1±8.2	4.6±0.8	-1.3±0.4
	5	1.892	72.1±4.1	6.4±1.0	-1.6±0.5
	6	1.913	72.1±4.1	7.9±1.1	-1.6 ±0.5
Расчётные значения	NEVPT2(18, 15)	–	72.1	5.3	–
	BS-UB3LYP	–	172.1	10.7	-1.08
Аппроксимация моделью Блини-Бауэрса		1.806	111±10	–	-0.92±0.5

Извлечённые из аппроксимации цепочечным мотивом параметры оказываются в очень хорошем согласии с результатами кванто-

вохимических расчётов. При этом параметры J_{dir} и J_1 для обоих дирадикалов оказываются положительными, что означает, что в работе зафиксированы ФМ-цепочки триплетных дирадикалов, чего ранее в литературе не было описано. Важно отметить, что аппроксимация экспериментальных данных более простой моделью Блيني-Бауэрса приводит к отрицательной температуре Кюри и не позволяет обнаружить ФМ-упорядочение

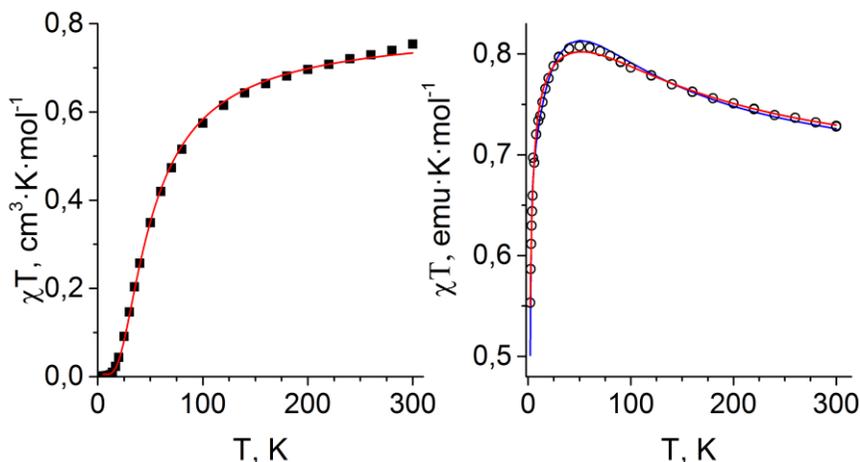


Рисунок 8. Экспериментальные температурные зависимости магнитной восприимчивости дирадикалов DR11 (слева) с синглетным основным состоянием и DR12 (справа) с триплетным основным состоянием. Красные кривые – наилучшая аппроксимация моделью Блيني-Бауэрса, синяя кривая – аппроксимация цепочечным магнитным мотивом с $N=6$. Параметры аппроксимирующих кривых приведены в таблицах 4 и 5.

Последний *раздел 3.3* посвящён магнитным свойствам комплексов гексафторацетилацетоната меди (II) с дирадикалами DR7 и DR8, которые описаны в подразделе 3.2.4 (рис. 9).

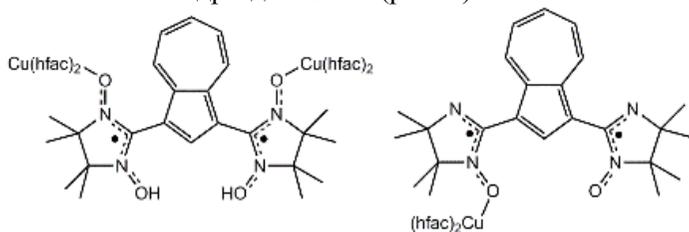


Рисунок 9 Структурные формулы комплексов гексафторацетилацетоната меди (II) с DR7-DR8

В этих комплексах парамагнитный катион Cu(II) координирует атом дирадикала со значимой спиновой плотностью (азот имионитроксильного фрагмента или кислород нитронил-нитроксильного фрагмента), что приводит к возникновению значимых обменных взаимодействий между ними. Для расчёта численных значений этих взаимодействий дирадикалы были разделены на независимые радикальные фрагменты. Взаимодействия в паре «радикальный фрагмент—катион меди» были рассчитаны методами DFT и оказались антиферромагнитными и очень сильными ($J/k = -900$ и -1200 К) для комплекса с DR7 и ферромагнитными ($J/k = +180$ К) для комплекса с DR8.

Обработка экспериментальной температурной зависимости магнитной восприимчивости для этих систем позволила извлечь для случая DR7 два обменных параметра «медь-радикальный фрагмент», оказавшихся равными $J_{Cu-R1}/k = -800$ К, $J_{Cu-R2}/k = -490$ К. Для комплекса с DR8 удалось извлечь обменные параметры как взаимодействия «медь-дирадикал» ($J_{Cu-R1}/k = +114$ К), так и внутримолекулярного взаимодействия ($J_{R-R} = -2.7$ К). Таким образом, для данных комплексов DFT удовлетворительно предсказывает значения обменных параметров.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Проведены расчеты обменных взаимодействий в кристаллах серии новых тетразолил- и имидазолил-замещенных нитронил-нитроксильных радикалов и установлены магнитные мотивы: ферромагнитно (ФМ) связанные цепочки со слабым антиферромагнитным взаимодействием между радикалами соседних цепей. ФМ взаимодействие обусловлено поляризационным механизмом и отклонением от параллельности плоскостей фрагментов ONCNO соседних радикалов.
2. Разработана программа, позволяющая решать задачу нелинейной регрессии для моделирования зависимости $\chi(T) \times T$, задавая магнитный мотив образца любой сложности для достаточно большого набора парамагнитных центров.
3. Проведен анализ электронной структуры и расчет синглет-триплетных расщеплений большой серии нитроксильных, нитронил-нитроксильных, иминонитроксильных и смешанных вердазил-нитронил-нитроксильных дирадикалов с различными мостиковыми группами, как гипотетических, так и недавно синтезированных. Для синтезированных дирадикалов на основе проведенных расчетов определены магнитные мотивы и проведено моделирование температурных зависимостей магнитной восприимчивости.
4. Для радикалов смешанного типа с вердазильным и нитронил-нитроксильным фрагментами на основании расчетов впервые обнаружен одномерный магнитный мотив с цепочками ФМ связанных дирадикалов с основным триплетным состоянием.
5. Проведен анализ всего массива расчетных данных и сравнение расчетных значений параметров спин-гамильтониана с извлеченными из моделирования и установлено, что:
 - Тензор расщепления в нулевом поле для всех исследованных органических дирадикалов с высокой точностью удаётся рассчитать с использованием малозатратного ограниченного по спине метода DFT.
 - Расчет параметров обменных взаимодействий между радикалами и радикальными фрагментами соседних дирадикалов, а также радикальными фрагментами дирадикалов, не связанных

сопряженными мостиками, с удовлетворительной точностью можно проводить малозатратными методами теории функционала плотности нарушенной симметрии.

- Для дирадикалов типа disjoint с сопряженными мостиковыми группами для корректного предсказания параметров J необходимо использовать ресурсозатратные методы, такие как CASSCF с большим активным пространством и учетом динамической электронной корреляции. Расчёты методом DFT нарушенной симметрии могут приводить как к неправильному знаку параметра J , так к превышению по абсолютной величине в несколько раз.

Публикации автора по теме диссертации

1. S. E. Tolstikov, E. V. Tretyakov, D. E. Gorbunov, I. F. Zhurko, M. V. Fedin, G. V. Romanenko, A. S. Bogomyakov, N. P. Gritsan, D. G. Mazhukin, *Reaction of Paramagnetic Synthron, Lithiated 4,4,5,5-Tetramethyl-4,5-dihydro-1H-imidazol-1-oxyl 3-oxide, with Cyclic Aldonitrones of the Imidazole Series* // Chem. Eur. J. **2016**, 22, 14598-14604.
2. M. Haraguchi, E. Tretyakov, N. Gritsan, G. Romanenko, D. Gorbunov, A. Bogomyakov, K. Maryunina, S. Suzuki, M. Kozaki, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, S. Nishihara, K. Inoue, K. Okada, *(Azulene-1,3-diyl)-bis(nitronyl nitroxide) and (Azulene-1,3-diyl)-bis(iminonitroxide) and Their Copper Complexes* // Chem. Asian J. **2017**, 12, 2929-2941.
3. I. Bagryanskaya, M. Fedin, D. Gorbunov, N. Gritsan, L. Gurskaya, M. Kazantsev, Y. Polienko, D. Stass, E. Tretyakov, *A nitroxide diradical containing a ferrocen-1,1'-diyl-substituted 1,3-diazetidone-2,4-diimine coupler* // Tetrahedron Lett. **2017**, 58, 478-481.
4. E. Tretyakov, A. Keerthi, M. Baumgarten, S. Veber, M. Fedin, D. Gorbunov, I. Shundrina, N. Gritsan, *The Design of Radical Stacks: Nitronyl-Nitroxide-Substituted Heteropentacenes* // Chemistry Open, **2017**, 6, 642-652.
5. V. Romanov.; I. Bagryanskaya.; D. Gorbunov; N. Gritsan; E. Zaytseva; D. Luneau; E. Tretyakov, *A Crystallographic Study of a Novel Tetrazolyl-Substituted Nitronyl Nitroxide Radical* // Crystals, **2018**, 8, 334(1-7).
6. V. Romanov.; I. Bagryanskaya.; N. Gritsan; D. Gorbunov; Y. Vlasenko; M. Yusubov; E. Zaytseva; D. Luneau; E. Tretyakov, *Assembly of Imidazolyl-Substituted Nitronyl Nitroxides into Ferromagnetically Coupled Chains* // Crystals, **2019**, 9, 219(1-12).
7. E. Tretyakov, S. Zhivetyeva, P. Petunin, D. Gorbunov, N. Gritsan, I. Bagryanskaya, A. Bogomyakov, P. Postnikov, M. Kazantsev, M. Trusova, I. Shundrina, E. Zaytseva, D. Parkhomenko, E. Bagryanskaya, V. Ovcharenko, *Ferromagnetically Coupled $S = 1$ Chains in Crystals of Verdazyl-Nitronyl Nitroxide Diradicals* // Angew. Chem. Int. Ed. **2020**, 59, 20704-20710.

Литература

1. Y. Naoki, I. Munetoshi, M. Yuichiro, K. Takanari, I. Hidenari, O. Shigeru. *Unusually Large Magnetic Interactions Observed in Hydrogen-Bonded Nitronyl Nitroxides* // Chem. Lett. **1997**, 26, 251–252.
2. G.A. Baker Jr., G.S. Rushbrooke, H.E. Gilbert. *High-temperature series expansions for the spin- $\frac{1}{2}$ Heisenberg model by the method of irreducible representations of the symmetric group* // Phys. Rev. **1964**, 135, A1272-1277.
3. E. Tretyakov, A. Tkacheva, G. Romanenko et al. *(Pyrrole-2,5-Diyl)-Bis(Nitronyl Nitroxide) and-Bis(Iminonitroxide): Specific Features of the Synthesis, Structure, and Magnetic Properties* //Molecules **2020**, 25, 1503.
4. C. Trindle, S.N. Datta, B. Mallik. *Phenylene Coupling of Methylene Sites. The Spin States of Bis(X-methylene)-p-phenylenes and Bis(chloromethylene)-m-phenylene* // J. Am. Chem. Soc. **1997**, 119, 12947.