

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ГОРЕНИЯ ИМ.В.В.ВОЕВОДСКОГО
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ГОРБУНОВ ДМИТРИЙ ЕВГЕНЬЕВИЧ

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

Специальность 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

Доктор химических наук, профессор

Грицан Нина Павловна

Новосибирск, 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|-----------|
| ВВЕДЕНИЕ..... | 4 |
| ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР..... | 12 |
| 1.1. Молекулярный магнетизм..... | 12 |
| 1.1.1. Физические основы молекулярного магнетизма | 12 |
| 1.1.2. Радикалы и дирадикалы, как строительные блоки молекулярных магнетиков. | 17 |
| 1.2. Расчетные методы квантовой химии..... | 27 |
| 1.2.1. Метод Хартри-Фока | 27 |
| 1.2.2. Пост-Хартри-Фоковские методы..... | 29 |
| 1.2.3. Теория функционала плотности | 32 |
| 1.2.4. Многоконfigurационные расчёты..... | 36 |
| 1.2.4.1. Метод CASSCF | 37 |
| 1.2.4.2. Метод SA-CASSCF..... | 39 |
| 1.2.4.3. Методы CASPT2 и NEVPT2..... | 39 |
| ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ И АНАЛИЗА МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ..... | 44 |
| 2.1. Методики используемых в работе квантовохимических расчетов | 44 |
| 2.1.1. Методика расчёта тензоров расщепления в нулевом поле и g-тензоров..... | 44 |
| 2.1.2. Методика расчёта параметров обменного взаимодействия..... | 45 |
| 2.1.3. Методика расчёта тензоров и констант сверхтонкого взаимодействия | 48 |
| 2.1.4. Методика расчёта спектров электронного поглощения..... | 49 |
| 2.2. Моделирование температурных зависимостей магнитной восприимчивости с помощью эффективных спин-гамильтонианов..... | 50 |
| ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ | 55 |
| 3.1. Квантовохимические расчёты параметров спин-гамильтониана для кристаллов нитронил-нитроксильных радикалов и анализ магнитных свойств их поликристаллических образцов | 55 |

| | |
|---|------------|
| 3.1.1. Расчеты параметров спин-гамильтонианов, описывающих свойства тетразолил- и имидазолил-замещённых нитронил-нитроксильные радикалов и их поликристаллических образцов. | 56 |
| 3.1.2. Расчет магнитных и спектроскопических свойств нитронил-нитроксильного радикала со сложной гетеропентаценовой группой | 63 |
| 3.2. Квантовохимические расчёты параметров спин-гамильтонианов, описывающих магнитные свойства изолированных органических дирадикалов и их поликристаллических образцов | 66 |
| 3.2.1. Расчет свойств серии гипотетических нитронил-нитроксильных и иминонитроксильных дирадикалов – гетероатомных аналогов пентаметиленпропана. | 67 |
| 3.2.2. Расчеты магнитных свойств нитронил-нитроксильного дирадикала с пиррольным мостиком. | 71 |
| 3.2.3. Расчет свойств асимметричного дирадикала DR ⁶ , содержащего нитронил-нитроксильный и изолированный нитроксильный фрагменты | 74 |
| 3.2.4. Расчет обменных взаимодействий для симметричных нитронил-нитроксильных и иминонитроксильных дирадикалов с азуленовым мостиком (DR ⁷ и DR ⁸).. | 77 |
| 3.2.5. Расчет параметров спин-гамильтониана, описывающего свойства нитроксильного дирадикала с ферроценильным фрагментом (DR ⁹) | 81 |
| 3.2.6. Теоретический анализ магнитных свойств нитронил-нитроксильного дирадикала DR ¹⁰ с гетеропентаценовым мостиком и его поликристаллических образцов . | 82 |
| 3.2.7. Анализ магнитных свойств серии новых вердазил-нитронил-нитроксильных дирадикалов с фениленовым мостиком и кристаллов на их основе. | 87 |
| 3.3. Квантовохимические расчёты параметров спин-гамильтониана поликристаллических образцов комплексов меди с органическими дирадикалами и анализ их магнитных свойств | 99 |
| 3.3.1. Магнитные свойства комплексов меди с нитронил-нитроксильными и иминонитроксильными дирадикалами с азуленовым мостиком (DR ⁷ и DR ⁸) | 99 |
| ГЛАВА 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 104 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ | 106 |

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования.

Синтез и исследованием 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, например, такими как прозрачность, пластичность или растворимость. Помимо этого, молекулярные магнетики на базе органических (поли-)радикалов могут быть использованы для создания квантовых компьютеров.

Область молекулярного магнетизма начиналась в 1960-х годах, когда были предложены первые, ещё чисто гипотетические органические полирадикальные структуры, потенциально имевшие высокоспиновое основное состояние [1,2]. Бурное развитие области, однако, началось только в 1990-х, когда были получены первые высокотемпературные молекулярные ферромагнетики, основанные уже не на чисто органических радикалах, а на комплексах переходных металлов с органическими лигандами или анион-радикальных солях [3].

На микроскопическом уровне магнитные свойства молекулярной системы определяются свойствами отдельных парамагнитных центров в материале, а также характером взаимодействия между ними. Для описания этих взаимодействий используются модельные спин-гамильтонианы.

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 можно достаточно хорошо описать, используя различные наборы параметров.

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

структуру вещества с высокой точностью и объяснить или предсказать значения наблюдаемых в эксперименте величин.

Выбор теоретических подходов, обеспечивающих необходимую точность расчетных 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, является важной актуальной задачей.

Степень разработанности темы исследования

Как уже упомянуто выше, современные расчётные методы, развитие которых не в последнюю очередь инициировалось быстрым ростом доступных вычислительных мощностей в последние десятилетия, 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, распределения спиновой плотности (и производных параметров: например, гиромангнитного тензора g и тензора расщепления в нулевом D) уже разработаны и широко используются методы, основанные на подходе теории функционала плотности (ТФП, 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 ТФП представляется сомнительным, поскольку теория функционала плотности не позволяет правильным образом представить 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 ТФП, 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 охарактеризован целый ряд новых интересных магнитоактивных материалов на основе органических радикалов и дирадикалов, а также комплексов металлов с этими

радикалами и дирадикалами, которые стали **объектами исследования** данной работы. **Целью работы** является объяснение на молекулярном уровне с использованием 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 теории функционала плотности нарушенной симметрии и высокоуровневых многоконфигурационных расчетных методов. Для достижения поставленной цели проведено тестирование точности используемых теоретических подходов, что позволило применить полученные расчетные данные для корректного определения магнитных мотивов и анализа магнитных свойств вновь синтезированных магнитоактивных молекулярных поликристаллических материалов, в том числе с использованием разработанных для этого программных средств.

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

- Разработка программы (july), позволяющей решать задачу нелинейной регрессии, задавая произвольный магнитный мотив образца, предполагая его состоящим из слабо взаимодействующих кластеров с достаточно большим набором парамагнитных центров.
- Расчет методами теории функционала плотности (ТФП), в том числе в варианте нарушенной симметрии, электронной структуры и параметров спин-гамильтониана, описывающих магнитные мотивы их кристаллических образцов. Анализ экспериментальной температурной зависимости магнитной восприимчивости поликристаллических образцов с использованием аналитических зависимостей и разработанной программы.
- Расчеты методами ТФП 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 ТФП-расчетов 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 расчетных данных, сравнение расчетных значений параметров спин-гамильтониана с извлеченными из моделирования, оценка точности расчетов параметров внутри- и межмолекулярных обменных взаимодействий высокоуровневыми методами и методом ТФП нарушенной симметрии.

Научная новизна. В результате настоящей работы:

- На основе расчетов установлено, что магнитными мотивами серии кристаллов новых тетразолил- и имидазолил-замещенных нитронил-нитроксильных радикалов являются ферромагнитно-связанные цепочки со слабым антиферромагнитным взаимодействием между радикалами соседних цепей. ФМ взаимодействие обусловлено тем, что в соседних радикалах цепочек атомы О и С со спиновой населенностью разных знаков находятся ближе, чем два атома О с положительной спиновой населённостью (поляризационным механизмом 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 ТФП 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 расчетах обменных взаимодействий метода неограниченной по спину теории функционала плотности нарушенной симметрии и дает объяснение на молекулярном уровне электронной структуры и магнитных свойств серии стабильных радикалов, дирадикалов и их комплексов.

Теоретическая и практическая значимость работы

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. 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 ферромагнитно связанных цепочек дирадикалов с основным триплетным состоянием.

Методология и методы диссертационного исследования.

Методология исследования включает в себя квантовохимические расчеты 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 теории функционала плотности, 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 высокоточных квантовохимических расчетов. 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 расчеты, 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 спину 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 удается достичь в расчетах многоконфигурационным 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 оксо-вердазильным 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.

Публикации. Материалы диссертации вошли в 7 статей, опубликованных в международных рецензируемых научных журналах, входящих в международные базы научного цитирования Web of Science и Scopus и рекомендованных ВАК (3 статьи в журналах первого квартиля, Q1).

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 Synthons, 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.

Личный вклад соискателя Автор участвовал в постановке задач, обсуждении результатов и подготовке текста публикаций по теме диссертации. Квантовохимические расчёты, результаты которых приведены в работе, выполнены лично автором. Программа july, использованная для обработки экспериментальных магнитометрических данных с помощью нетривиальных магнитных мотивов, также разработана лично автором.

Степень достоверности и апробация результатов исследований. Достоверность представленных результатов обеспечена применением надежных и апробированных расчетных методов, согласованностью расчетных 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 №2 «пространственное и электронное строение, атомно-молекулярные параметры изолированных атомов, ионов, молекул» и № 5 «спиновая динамика и спиновая химия».

Связь работы с научными программами и грантами

Тема диссертационной работы является составной частью научного направления ФГБУН ИХКГ СО РАН «Теоретическое исследование молекулярных и надмолекулярных систем методами статистической механики, молекулярной динамики и квантовой химии. Отдельные части работы выполнены при поддержке гранта РФФИ № 15-03-03242-а «Развитие и применение теоретических подходов к исследованию и моделированию свойств новых функциональных материалов на основе комплексов переходных и редкоземельных металлов», годы выполнения 2015 – 2017, и гранта РФФИ № 16-13-10155 «Высокоточные квантовые расчеты и компьютерное моделирование свойств молекулярных магнитных и энергетических материалов», годы выполнения 2016 – 2020.

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной 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.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Молекулярный магнетизм

Молекулярный магнетизм – относительно молодая дисциплина, сформировавшаяся на стыке химии, физики и науки о материалах в 1960х годах прошлого столетия, но получившая существенный толчок в развитии в начале 1990х [3]. Основной целью данной области является дизайн и синтез магнитных материалов с заданными свойствами, а задачами на пути к этой цели оказывается достижение понимания механизмов, обуславливающих магнитные свойства вещества, и установление магнито-структурных корреляций.

1.1.1. Физические основы молекулярного магнетизма

Магнитные свойства вещества в первую очередь проявляются в том, что при помещении образца в однородное магнитное поле напряжённости H в веществе возникает наведённый магнитный момент M , также называемый намагниченностью. Ключевой наблюдаемой величиной при исследовании магнитных свойств вещества является магнитная восприимчивость $\chi = \frac{\partial M}{\partial H}$. В низких магнитных полях намагниченность пропорциональна внешнему магнитному полю, а магнитная восприимчивость большинства веществ от внешнего магнитного поля практически не зависит. Как правило, в молекулярном магнетизме используется система единиц СГС, в которой мольная магнитная восприимчивость, т.е. магнитная восприимчивость одного моля вещества, имеет размерность $\text{см}^3/\text{моль}$

Мольная магнитная восприимчивость может быть разделена на два основных вклада: диамагнитный и парамагнитный.

$$\chi = \chi_D + \chi_P.$$

Диамагнитный вклад всегда отрицателен, присутствует в любых веществах и не зависит от температуры. Качественно этот вклад можно объяснить взаимодействием наложенного магнитного поля с индукционными токами, наведёнными этим полем в электронных оболочках атомов вещества. По принципу Джоуля-Ленца эти токи создают наведённый магнитный момент, направленный против внешнего поля, из-за чего возникает отрицательный вклад в электромагнитную энергию системы и, следовательно, отрицательный вклад в магнитную восприимчивость. Конкретную величину диамагнитного вклада можно рассчитать из химического состава вещества, пользуясь затабулированными данными для восприимчивости отдельных атомов и ионов [4].

В дальнейшем мы будем рассматривать только парамагнитную часть магнитной восприимчивости, связанную с наличием в образце свободных неиндуцированных магнитных диполей. При наложении внешнего магнитного поля эти свободные диполи выстраиваются параллельно ему, создавая ненулевой удельный магнитный момент в веществе. В идеальном парамагнетике, в котором взаимодействием между магнитными диполями можно пренебречь, магнитная восприимчивость оказывается обратно пропорциональна температуре и описывается законом Кюри:

$$\chi(T) = \frac{C}{T}.$$

Константа Кюри $C = \frac{N_A}{3k} \overline{\mu^2}$ при этом зависит квадратичным образом от величины магнитных моментов парамагнитных центров. Из-за этого в литературе часто вместо величины χ приводят эффективный удельный магнитный момент μ , связанный с χ соотношением

$$\mu_{eff}(T) = \sqrt{\frac{3k}{N\beta^2} \chi T}$$

Если измерять магнитный момент в единицах магнетона Бора β , то верно следующее приближённое соотношение, часто используемое в литературе:

$$\mu_{eff}(T) = \sqrt{8\chi T}$$

В кристаллическом состоянии, однако, взаимодействие между парамагнитными центрами может быть значительным. В зависимости от знака этого взаимодействия магнитные моменты в нулевом поле будут выстраиваться либо сонаправлено (ферромагнитное упорядочение), либо противоположно (антиферромагнитное упорядочение). Средний квадрат магнитного момента, как и магнитная восприимчивость, в таком случае будет либо больше, либо меньше значения, характерного при данной температуре для идеального парамагнетика, что может быть проиллюстрировано на рисунке 1 для произведения $\chi(T) \times T$.

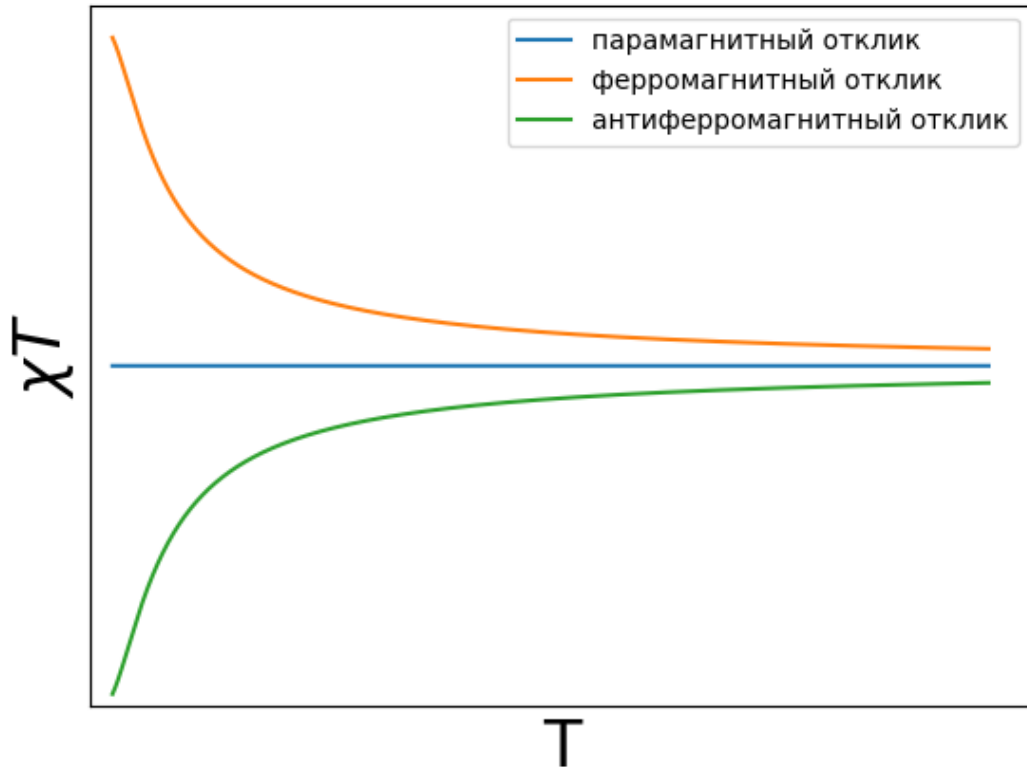


Рисунок 1. Зависимость от температуры произведения мольной магнитной восприимчивости на температуру (χT) для идеального парамагнетика (синяя прямая), парамагнетика с ферромагнитным обменным взаимодействием между парамагнитными центрами (желтая кривая) и с антиферромагнитным взаимодействием (зеленая кривая).

Как видно, при достаточно высоких температурах упорядочение исчезает, и любая система переходит в парамагнитное состояние. Характерная температура, при которой это происходит, совпадает по порядку величины с величиной взаимодействия между парамагнитными центрами. Выше этой температуры для всех магнетиков приближённо выполняется закон Кюри-Вейсса: $\chi = \frac{C}{T-\theta}$, где величину θ называют температурой Вейсса. Положительные значения θ отвечают ферромагнитному характеру упорядочения, отрицательные – антиферромагнитному. В последнем случае параметр θ также принято называть температурой Нееля. Удобно определять эту величину, построив график температурной зависимости магнитной восприимчивости в координатах $1/\chi - T$ (рис. 2), в которых закон Кюри-Вейсса становится уравнением прямой, что позволяет определять параметры C и θ методом линейной регрессии.

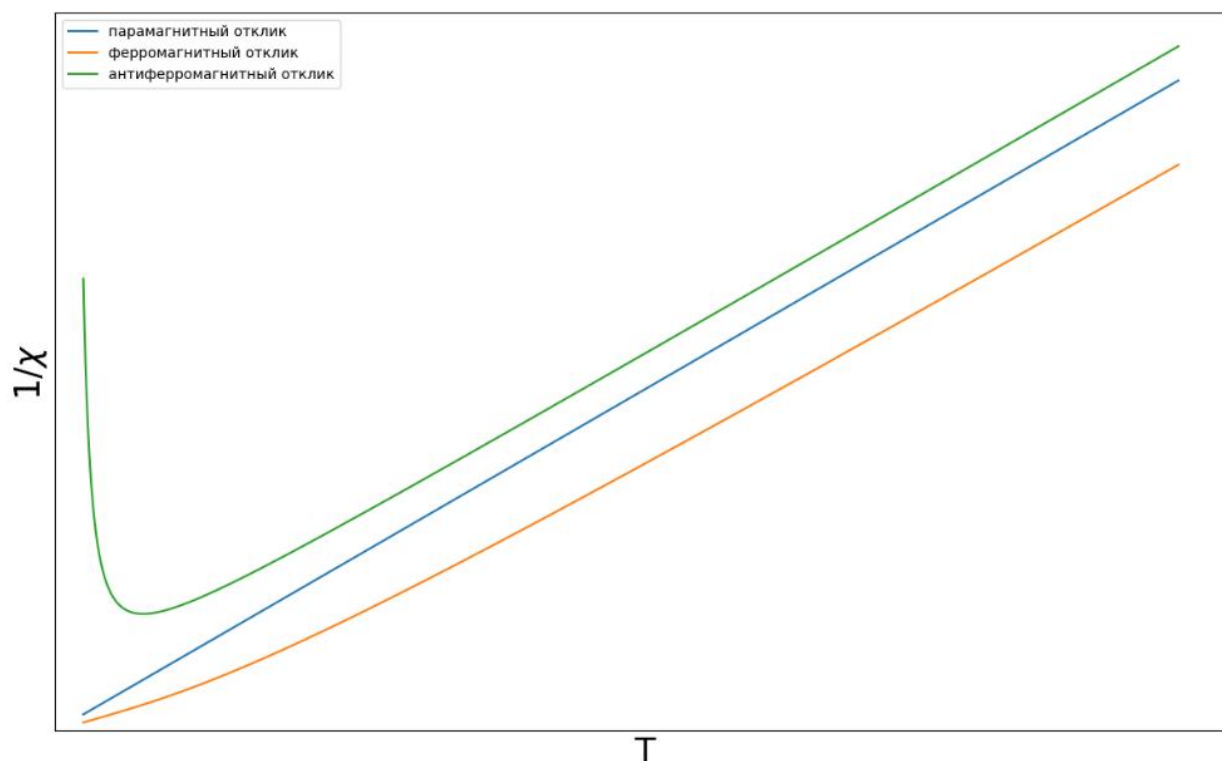


Рисунок 2. Зависимость от температуры величины $1/\chi$ для идеального парамагнетика (синяя прямая) и образцов с ферро- (зеленая кривая) и антиферромагнитным (желтая кривая) упорядочением.

Для детального описания взаимодействия парамагнитных центров на микроуровне, как правило, используются модельные спин-гамильтонианы. При этом каждому парамагнитному центру сопоставляется (псевдо-)спин. Среди модельных спин-гамильтонианов в первую очередь следует выделить гамильтониан Гейзенберга-Дирака-ван Флека (далее ГДвФ)

$$\hat{H} = \sum_{i,j>i} -2J_{ij}(\hat{\mathbf{S}}_i, \hat{\mathbf{S}}_j)$$

Гамильтониан ГДвФ описывает парное изотропное обменное взаимодействие парамагнитных центров. Он используется для описания магнитных свойств материалов на основе радикалов, дирадикалов и их комплексов с катионами 3d-металлов, о которых идет речь в данной работе. Положительные значения параметра J отвечают ферромагнитному взаимодействию между парамагнитными центрами, отрицательные – антиферромагнитному. Гамильтониан ГДвФ коммутирует с оператором квадрата суммарного спина системы, и, следовательно, не нарушает вырождения подуровней, отвечающих разным значениям проекции, но одному значению квадрата суммарного спина.

Вторым важным членом модельных спин-гамильтонианов является гамильтониан Зеемана, описывающий взаимодействие вещества с внешним магнитным полем. Он имеет вид

$$H_{Zee} = \sum_i \beta \vec{B} \mathbf{g}_i \hat{S}_i,$$

где индекс i относится к парамагнитному центру, \mathbf{g}_i – тензорная величина, описывающий анизотропное взаимодействие спина S_i с внешним магнитным полем. В простых случаях, например, для органических радикалов и дирадикалов, тензор \mathbf{g}_i практически диагонален и может быть заменён скалярным изотропным гиромагнитным отношением g_i

$$\hat{H}_{Ze} = \sum_i g_i \beta (\vec{B}, \vec{S}_i) = \sum_i g_i \beta B_z \hat{S}_{i,z}$$

Важным в дальнейшем описании является понятие магнитной структуры или *магнитного мотива* молекулярного магнетика – совокупности всех обменных взаимодействий между парамагнитными центрами в образце. Магнитный мотив образца может иметь различную размерность, причём сложность моделирования магнитных свойств, в частности, исследуемой в данной работе температурной зависимости магнитной восприимчивости, резко растёт с этой размерностью. Рассмотрим ряд типичных магнитных мотивов.

0D магнитный мотив имеет вещество, состоящее из совокупности изолированных (не взаимодействующих) кластеров конечного размера, включающих один или несколько парамагнитных центров. Такой магнитный мотив характерен для полиядерных комплексов переходных металлов с диамагнитными лигандами. Магнитные моменты отдельных кластеров не взаимодействуют друг с другом и поэтому не коррелируют, а магнитная восприимчивость вещества оказывается аддитивной величиной. Как результат, мольная магнитная восприимчивость определяется только свойствами кластера.

1D магнитный мотив имеет вещество, в котором каждый парамагнитный центр связан обменным взаимодействием с двумя, как правило, соседями и в целом эти центры образуют цепочки. В отличие от предыдущего случая, точные решения, основанные на прямой диагонализации спин-гамильтониана, оказываются в этом случае неприменимы, поскольку прямая диагонализация спин-гамильтониана над бесконечномерным пространством состояний не всегда возможна. Для этого случая были предложены формулы с параметрами, полученные из решений для серии конечных цепочек, замкнутых в кольцо, и экстраполяции этих решений к бесконечности по длине кольца. Например, Боне и Фишером [5] были проведены численные расчеты температурной зависимости $\chi(T)$ для одномерных цепочек спинов $\frac{1}{2}$ различной длины (от 4 до 12), связанных в кольцо. Расчеты были проведены для очень большого набора параметров J . Оказалось, что величина χ зависит только от отношения J/kT . Установлено также, что зависимости $\chi(J/kT)$ для цепочек из 11 и 12 членов практически совпадают, т.е. эти данные уже можно использовать для бесконечных цепочек. Позднее Хатфилд провел

аппроксимацию данных Боне и Фишера с помощью аналитической формулы в виде отношения двух полиномов (аппроксиманта Паде) от переменной $x = J/kT$ [6]. Кроме того, Хатфилд провел также аппроксимацию данных по $\chi(J/kT)$ для цепочек, связанных чередующимися обменными взаимодействиями с параметрами J_1 и J_2 [6].

В веществах с *2D магнитным мотивом* обменные взаимодействия связывают соседние парамагнитные центры в двумерные плоскости. Простейший случай квадратной решётки с одинаковыми обменными взаимодействиями известен в литературе как 2D модель Гейзенберга и довольно глубоко исследован с применением широкого спектра теоретических методов, таких как метод равновесных функций Грина [7], квантовый метод Монте-Карло [8] и другие [9].

Для трёхмерного (3D) магнитного мотива даже простейший случай кубической решётки с одинаковыми взаимодействиями между парамагнитными центрами неразрешим аналитически. Приближённые решения для гамильтонианов простого вида удалось получить Кеннету Вильсону с помощью метода ренормгруппы [10], однако полученные результаты не удаётся применить для анализа реальных экспериментальных данных. Для случаев часто встречающихся решёток, в которых есть только один независимый параметр обменного взаимодействия, рядом исследователей, начиная с Рашбрука и Вуда [11], были получены аналитически коэффициенты разложения магнитной восприимчивости в ряд Лорана в окрестности $\frac{T}{|J|} \rightarrow \infty$ до четырнадцатого порядка [12].

С определённой точностью произвольные периодические магнитные мотивы можно, следуя Боне и Фишеру [5], аппроксимировать их конечными фрагментами с периодическими граничными условиями. Однако в таком случае следует учитывать, что точно рассчитываемый конечный фрагмент должен быть достаточно большим: например, включать несколько периодов решётки по каждому независимому направлению.

1.1.2. Радикалы и дирадикалы, как строительные блоки молекулярных магнетиков

Как отмечено во введении, идеи о создании чисто органических ферромагнетиков возникли в конце 1960-х годов и были инициированы работами японских ученых [13,14]. Первоначально предполагали, что органические ферромагнетики удастся создать на основе углеводородных полирадикалов, в том числе полимерных [15]. На рисунке 3 представлены предложенные Н. Матагой полимеры на основе дифенилкарбена (I и II) и трифенилметильного радикала (III).

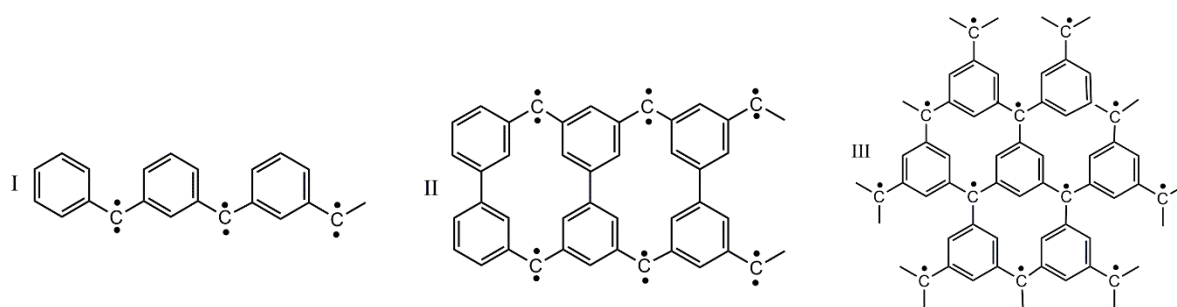


Рисунок 3. Структуры полирадикалов на основе дифенилкарбена (I и II) и трифенилметила (III), предложенные Н. Матага.

Эра исследования стабильных радикалов началась с открытия С. Гомбергом в 1900 году трифенилметильного радикала (**1**, Рис. 4) [16], однако его структура и свойства были точно установлены гораздо позднее [17]. Именно 1950-ые и 1960-ые годы прошлого столетия можно назвать временем создания и исследования большого семейства стабильных радикалов. Рассмотрим далее только несколько типов стабильных радикалов, наиболее часто используемых в современной науке о материалах. Очень важным радикалом и родоначальником большого семейства стабильных радикалов является углеводород феноленил (**2**). К сожалению, радикал **2** склонен к димеризации и окислению, поэтому огромные усилия химиков были приложены, чтобы его стабилизировать путем химической модификации; впервые удалось выделить только 2,5,8-тритретбутил-феноленил (**2a**, Рис. 4) [18].

Наиболее известными стабильными радикалами являются нитроксильные радикалы, первый из них, порфироксид был синтезирован в 1901 г., а его парамагнитная природа установлена в 1951 г. [18]. Самым широко используемым классом стабильных радикалов является семейство производных нитроксильного радикала ТЕМРО, его первый представитель 4-оксо-ТЕМРО (**3a**) был синтезирован в 1959 г. [19].

Особым видом нитроксильных радикалов являются нитронил-нитроксильные радикалы (**4**), открытые Ульманом в 1968 г. [20], из которых легко получить иминонитроксильные радикалы (**5**). Именно радикалы семейства нитронил-нитроксильных (и в меньшей степени иминонитроксильных) широко используются, как строительные блоки молекулярных магнитных материалов [21]. Данная работа также посвящена теоретическому анализу магнитных свойств молекулярных магнитных материалов на основе нитронил-нитроксильных и иминонитроксильных радикалов, а также дирадикалов.

Еще один хорошо известный тип стабильных радикалов – это вердазильные радикалы. Отметим, что предшественник этих радикалов – *N,N*-дифенил-*N*-пикрилгидразил (**6**), открытый в 1922 г. [22], является одним из трех (наряду с **1** и **2a**) самых известных стабильных радикалов.

Вердазильные радикалы общей структуры **7** были открыты в 1963 г. Куном и Тришманом [23]. Вердазильные радикалы, как правило, отличает очень высокая стабильность [17].

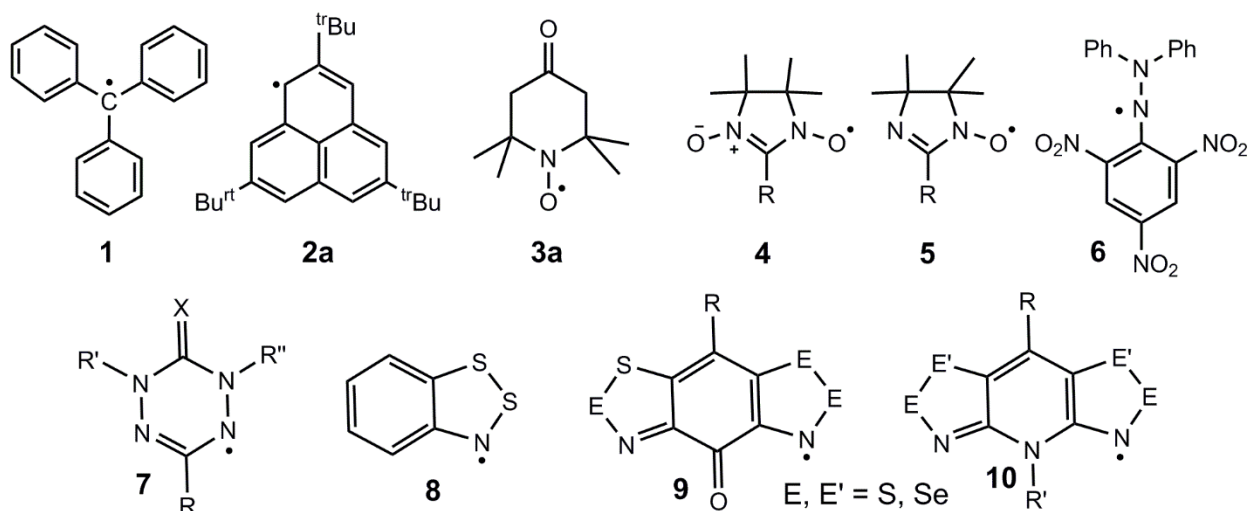


Рисунок 4. Структуры некоторых известных стабильных радикалов.

Рассмотрим еще один тип стабильных радикалов (последний в этом разделе), используемых в качестве строительных блоков молекулярных магнетиков, а именно, радикалы Герца. Радикал **8** является классическим радикалом Герца, а его производные **9** и **10**, в особенности, содержащие в качестве халькогена селен, очень хорошо зарекомендовали себя в качестве строительных блоков магнитных материалов [24].

Уже отмечалось, что в 1960-ые гг. на заре создания молекулярного магнетизма, как научного направления, планировалось получить чисто органические ферромагнетики на основе углеводородных радикалов и полирадикалов (Рисунок 3). Однако первый чисто органический ферромагнетик был получен только в 1991 г. на основе пара-нитрофенил-нитронил-нитроксида (**4**: R = p-NO₂-C₆H₄-) [25]. Согласно измерениям температурной зависимости теплоемкости, γ -фаза кристалла этого радикала переходит в ферромагнитное состояние при температуре Кюри $T_c = 0.65$ К. Согласно магнитометрическим измерениям $J/k \approx 2$ К [25]. Вскоре переход в ферромагнитное состояние был обнаружен для кристаллов еще четырех нитроксильных радикалов с температурой T_c не превышающей 1.5 К. [26-29]

Гораздо более высоких температур Кюри удалось достичь для особого типа ферромагнитных материалов – так называемых слабых ферромагнетиков. Такого типа ферромагнетизм возникает из-за анизотропии антиферромагнитного взаимодействия (спин-наклонный антиферромагнетизм) [30]. Намагниченность при этом намного меньше, чем у ферромагнетиков (обычно не более 1% от ожидаемого для случая ферромагнетизма), а температура Кюри может быть достаточно высокой. Впервые слабый ферромагнетизм ($T_c = 4.9$

К) был обнаружен для 1,3,5-трифенил-6-оксовердазила (**7**: $R=R'=R''=Ph$, $X=O$, рисунок 4) [31]. При повышении давления до 10 кбар температура Кюри возрастала до 10.5 К за счет уплотнения структуры, уменьшения расстояния между радикалами и увеличения антиферромагнитного взаимодействия между ними [32]. Еще более высокие температуры Кюри были зафиксированы для слабого ферромагнетика на основе серо-азотного радикала **11**: $T_c = 35.5$ К при нормальном давлении [33] и 64.5 К при 16 кбар [34].

Большое внимание было уделено также синтезу и исследованию свойств ди- и полирадикалов. Большой вклад в это направление внесли группы профессоров А. Райка [35-37] и Х. Ивамура [38]. В России это направление успешно развивается в МТЦ СО РАН (лаб. ак. В.И. Овчаренко) и НИОХ СО РАН (лаб. д.х.н. Е.В. Третьякова) [39]. Основное внимание в новосибирских лабораториях уделяется магнетикам на основе нитроксильных, нитронилнитроксильных, а также иминонитроксильных, радикалов, дирадикалов и их комплексов с металлами [39].

Следует отметить, что для дирадикалов переход в ферромагнитное состояние впервые обнаружен для нитроксильного дирадикала – N, N'-диокси-1,3,5,7-тетраметил-2,6-диазаадамтана, но, как и ранее для нитроксильных радикалов, при очень низкой температуре $T_c = 1.8$ К (**12**, Рис. 5) [26]. Связано это с очень слабыми обменными взаимодействиями, как внутри дирадикала, так и между дирадикалами.

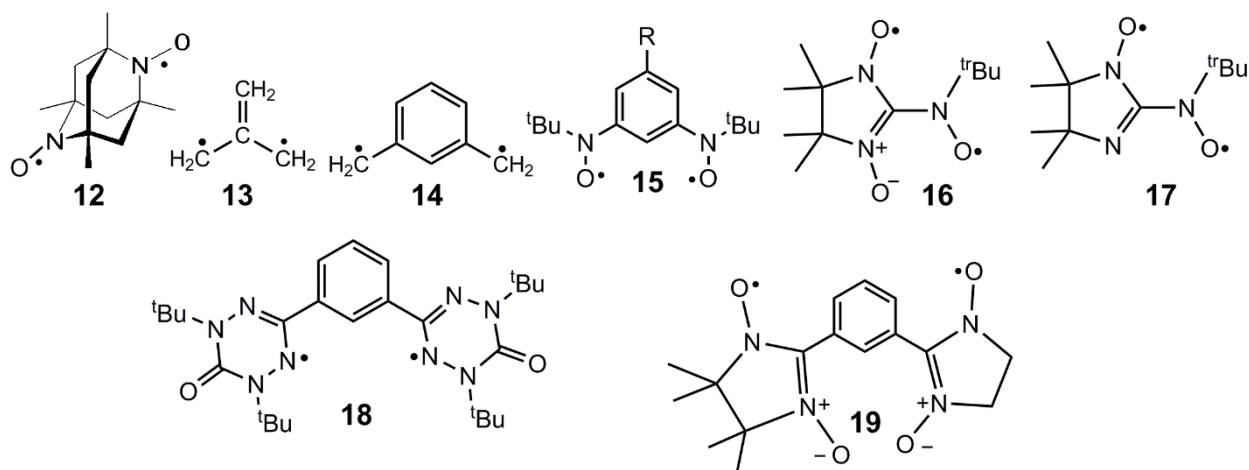


Рисунок 5. Примеры известных дирадикалов.

Хорошо известны простые углеводородные дирадикалы – триметиленметан (ТММ, **13**, Рис. 5) и мета-ксилилен (**14**), синглет-триплетное расщепление для которых очень велико (15 и 10 ккал/моль, соответственно, $J/k = 3775$ и 2516 К) [35]. Эти дирадикалы нестабильны и не могут быть использованы для создания молекулярных магнетиков, но они являются прототипами большого количества стабильных дирадикалов, характеризующихся

ферромагнитным внутримолекулярным обменным взаимодействием. Например, были синтезированы гетероатомные аналоги **14** – нитроксильные производные с 1,3-фениленовым мостиком (**15a-c**), два из которых достаточно стабильны (**15b,c**, R= Cl, Br), величина J/k для **15a** превышает 300 К [39]. Относительно недавно удалось получить нитроксильные производные ТММ **16** и **17** с триплетным основным состоянием и значительным синглет-триплетным расщеплением $J/k \geq 400$ К (Рис. 5) [40].

Получены были и другие гетероатомные аналоги дирадикала **14**, в том числе вердазильный **18** [41] с величиной параметра J/k для внутримолекулярного ферромагнитного обмена равной 27.8 К и нитронил-нитроксильный **19** с $J/k = 23$ К (рисунок 5) [42]. Кроме дирадикалов с основным триплетным состоянием были синтезированы также как углеводородные, так и гетерозамещенные трирадикалы с основным кватртетным состоянием [35, 36, 39].

Рассмотрим более подробно направление, связанное с углеводородными радикалами и полирадикалами. Это направление является реализацией основополагающих идей Н. Матаги (рисунок 3) [14]. Основной задачей этого направления было создание полимерных полирадикалов; добиться успехов удалось для полимеров на основе трифенилметильного радикала или радикала Гомберга (**III**, рисунок 3) [36]. Отметим, что дирадикал на основе радикала Гомберга (углеводород Шленка) был синтезирован еще в 1915 г. [43], однако эти дирадикалы, как и радикалы Гомберга, в растворе при нормальных температурах образуют олигомеры. Стабилизировать эти парамагнитные частицы удалось введением заместителей, например, трет-бутильных групп [35].

From Gomberg's Triphenylmethyl to Polymer Magnets?

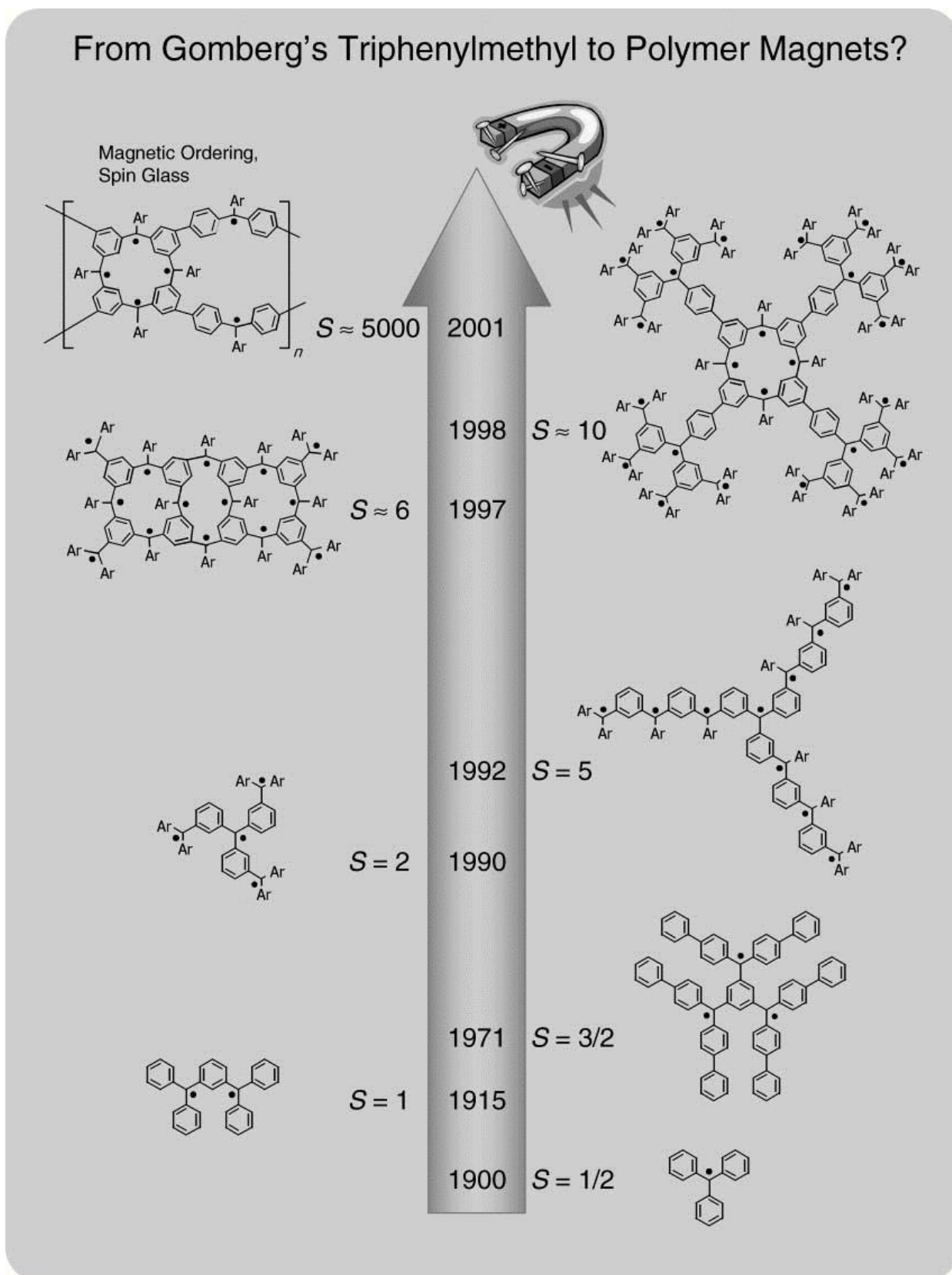


Рисунок 6. История синтеза углеводородных парамагнитных частиц, завершившаяся созданием первого парамагнитного полимера (Ar = p - t Bu-Phenyl). Взято из работы [44].

Наиболее наглядно история создания полимерных полирадикальных материалов на основе радикала Гомберга приведена на рисунке 6, этот рисунок предваряет статью А. Райки 2002 г. [44]. Первоначальные попытки создания полирадикалов типа «звезда» (1990 и 1992 гг, рисунок 6) позволили получить полирадикалы, состоящие не более, чем из десяти радикальных фрагментов, спин которых в основном состоянии не превышает $S = 10$ [44]. Проведя анализ различных схем дизайна полирадикалов и учитывая возможность прерывания радикальной последовательности, т.е. создания дефекта в виде диамагнитного фрагмента, А. Райка с соавторами выбрали оптимальный путь, приведший к синтезу в 2001 г. первого органического полимерного молекулярного магнетика на основе радикала Гомберга [45]. Структура этого полимера состоит из макроциклов со спином $S = 2$, которые в свою очередь состоят из четырех триарилметильных фрагментов, и сшивающих групп из одного такого фрагмента со спином $S = \frac{1}{2}$. При любом обменном взаимодействии (ФМ или АФМ) между макроциклом и сшивающими группами полный спин полимерной системы будет высоким (рисунок 7).

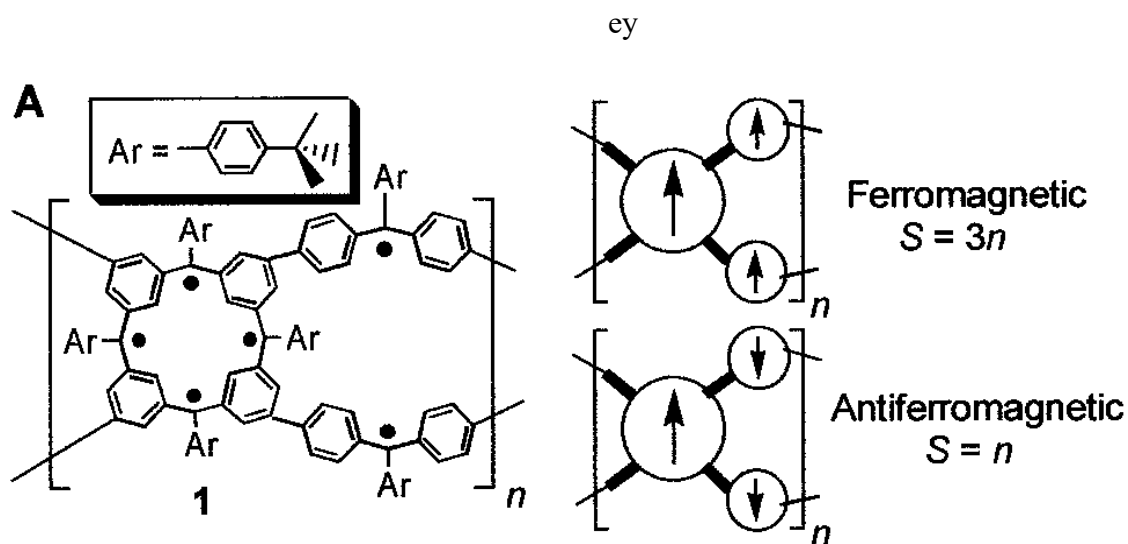


Рисунок 7. Химическая структура парамагнитного полимера, синтезированного А. Райка с соавторами (слева) и оценка полного спина полимера в зависимости от числа звеньев (справа). Взято из работы [45].

Были проведены измерения зависимости намагниченности от внешнего магнитного поля и температурной зависимости магнитной восприимчивости в расчете на полимерную единицу (рисунок 8). Из анализа магнитных измерений для этого полимера следует, что средняя величина спина на полимерную единицу составляет $S \approx 5000$ [35, 44, 45]. При очень низких полях ($H \leq 1$ Э) и температурах ниже 10 К была замечена медленная релаксация намагниченности. Поведение от температуры компонент зависящей от частоты переменного магнитного поля магнитной восприимчивости (χ' и χ'') указывает на то, что свойства данного

полимера находятся между таковыми для спиновых стекол и суперпарамагнетиков, но ближе к первым [45].

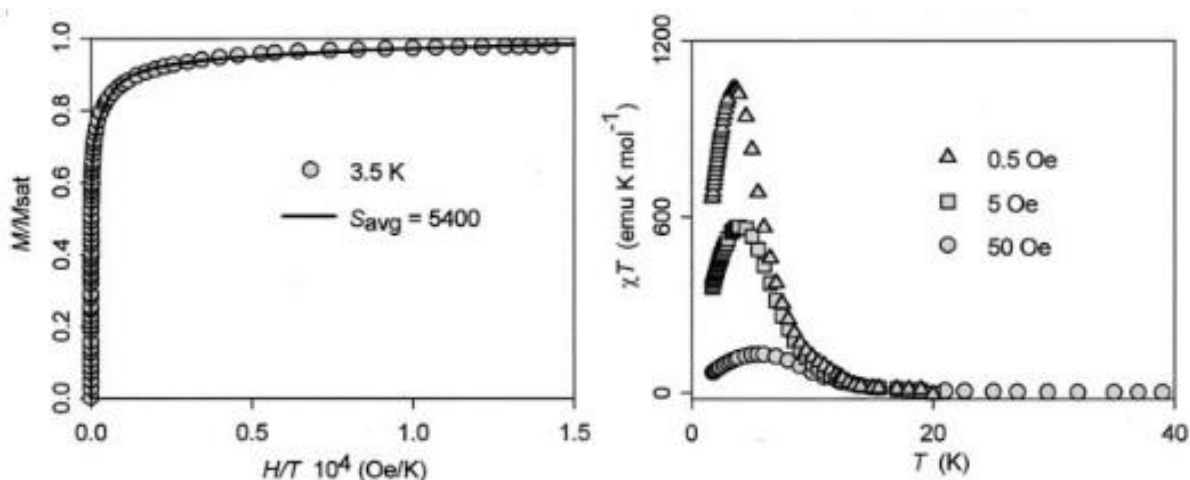


Рисунок 8. Слева: зависимость от магнитного поля H (в Тл) намагниченности полимера при $T = 3.5$ К, представленной, как M/M_{sat} от H/T . Сплошная кривая – линейная комбинация функций Ланжевена и Бриллюэна. Справа: зависимость от температуры произведения удельной магнитной восприимчивости на температуру. Рисунок взят из работы [45]

Кроме радикалов, ди- и полирадикалов для создания магнитоактивных материалов широко используются комплексы катионов металлов с этими парамагнитными частицами. В качестве катионов металлов используются как переходные, так и редкоземельные металлы. Очень интересное явление спиновых переходов в комплексах меди с нитроксильными радикалами обнаружил П. Рэй, а затем детально исследовал В.И. Овчаренко с соавторами [46]. На рисунке 9 слева приведен для примера кусок полимерной цепочки, состоящий из спиновой триады (два радикальных фрагмента, координированных катионом меди) и магнитоизолированного комплекса меди. При изменении температуры в кристаллах этих комплексов происходят переходы между состоянием суммарного спина триад $S = 3/2$ при высокой температуре к состоянию с $S = 1/2$ при низкой температуре. Изменение спиновых состояний связано с фазовым переходом, который приводит к перестройке координационной сферы и изменению параметров обменного взаимодействия катиона меди с радикалами.

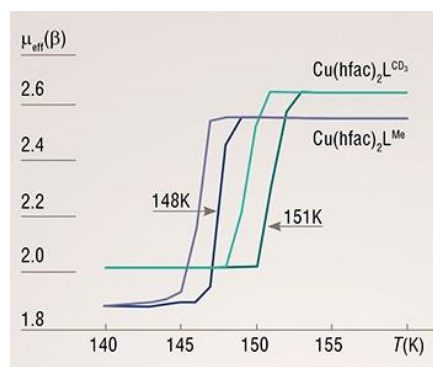
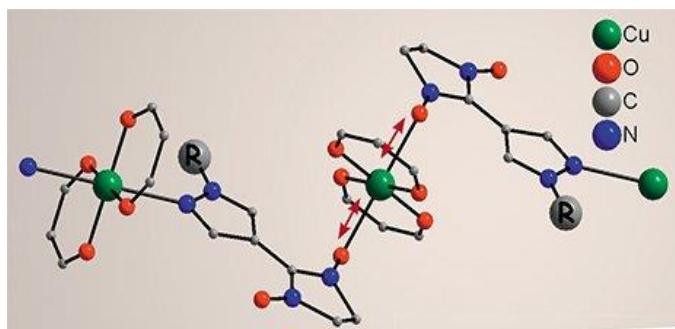


Рисунок 9. Фрагмент полимерной цепи для комплексов $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ и температурные зависимости эффективного магнитного момента для двух типов комплексов с радикалом $\text{R} = \text{CH}_3$ (зеленые кривые) и CD_3 (синие кривые).

Кроме исследования данного класса полимерных радикальных комплексов, интерес представляют также другие комплексы металлов с радикалами и полирадикалами, которые могут служить мостиковыми лигандами для создания высокоспиновых кластеров. Например, недавно синтезирован и исследован новый высокоспиновый ($S = 13/2$) семиядерный комплекс $\text{Cu}(\text{II})$ с шестью радикалами (рисунок 10, $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_7(\text{L})_6]$), а также смешанный цепочечный комплекс меди и гадолиния ($[\text{Gd}(\text{hfac})_3\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L})_2]_n$) [47]. В первом комплексе все обменные взаимодействия между катионами меди и радикалами оказались ферромагнитными, хотя и достаточно слабыми (рисунок 10).

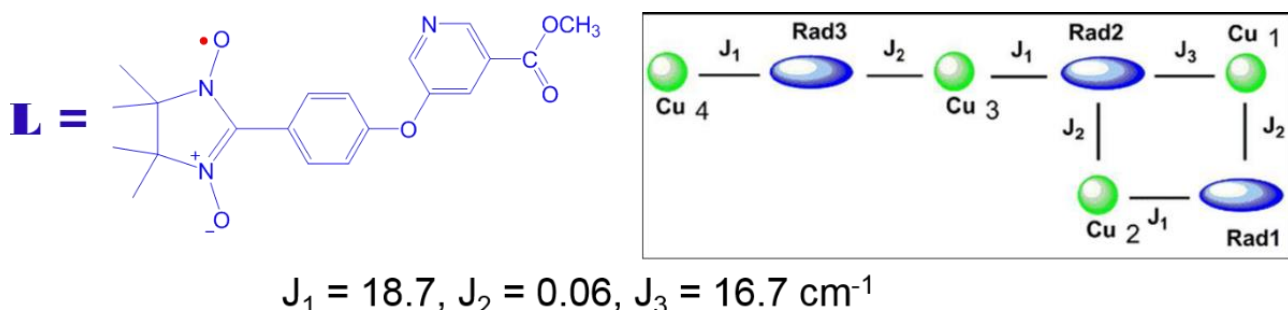


Рисунок 10. Химическая структура нитронил-нитроксильного радикала и схема обменного связывания в многоядерном комплексе (приведена только часть комплекса).

Таким образом, научное направление «молекулярный магнетизм» – это достаточно новая и бурно развивающаяся область науки. Радикалы, дирадикалы и их комплексы с металлами, являющиеся объектами исследования данной работы, нашли широкое применение в качестве строительных блоков молекулярных магнитных материалов. Как уже не раз отмечалось, на заре развития данной области основной целью представлялось создание чисто органических полимерных ферромагнетиков. Хотя полимерный магнитный материал был синтезирован, достичь цели, поставленной в 1960-х гг., так и не удалось: перехода в ферромагнитное (ФМ)

состояние не происходит не только при комнатной температуре, но и при криогенных температурах. Достижение блокирования намагниченности удалось только при очень низких температурах. Для решения этих проблем необходимо создать трёхмерные структуры с сильным обменным взаимодействием или добиться существенного увеличения магнитного барьера анизотропии. Последний определяется спин-орбитальным взаимодействием и/или диполь-дипольным взаимодействием спинов. Для углеводородных материалов оба эффекта крайне малы. Поэтому получение полимерных радикальных материалов не повлияло на поиск других строительных блоков для создания молекулярных магнетиков.

Например, по-прежнему актуален поиск дирадикалов и полирадикалов с достаточно большим обменным взаимодействием ($J/k > 300 \text{ K}$). Для теоретического дизайна новых систем очень важны высокоточные предсказания параметров обменных взаимодействий. В литературе для этого обычно используется подход нарушенной симметрии в сочетании с теорией функционала плотности, высокая точность которых не гарантирована. В данной работе мы как раз на ряде вновь синтезированных, а также гипотетических дирадикалов показали очень плохую предсказательную способность такого подхода и необходимость использовать многоконфигурационные методы (например, CASSCF) с учётом динамической электронной корреляции, например, методом NEVPT2.

1.2. Расчетные методы квантовой химии

Квантовая химия – область химии и физики, занимающаяся применением методов квантовой механики к задачам определения и предсказания свойств атомных и молекулярных систем.

1.2.1. Метод Хартри-Фока

Метод Хартри-Фока традиционно рассматривается как основная стартовая точка для построения теории электронной структуры молекулярных систем. В основе этого метода лежат следующие приближения [48]:

1. *Приближение Борна-Оппенгеймера.* Поскольку ядра атомов значительно тяжелее электронов, их координаты изменяются значительно медленнее электронных, что позволяет разделить переменные и считать, что электронная волновая функция и энергия электронов определяются ядерными координатами как параметрами. Ядра, в свою очередь, движутся в эффективном потенциале, порождённом межъядерным кулоновским взаимодействием и энергией электронной подсистемы.
2. *Адиабатическое приближение:* движение ядер не приводит к переходам между различными электронными состояниями.
3. *Одноэлектронное приближение:* каждый электрон движется в усреднённом поле ядер и всех остальных электронов.
4. Волновая функция системы выражается *детерминантом Слэйтера*, построенным на одноэлектронных орбиталях.

$$\psi_{HF} = \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1) & \varphi_1(\vec{r}_2) & \cdots & \varphi_1(\vec{r}_N) \\ \varphi_2(\vec{r}_1) & \varphi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \varphi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(\vec{r}_1) & \varphi_N(\vec{r}_2) & \cdots & \varphi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} = |\varphi_1 \varphi_2 \varphi_3 \dots \varphi_N|$$

Уравнения на одноэлектронные орбитали в методе Хартри-Фока были получены, используя вариационный принцип, путём минимизации полной электронной энергии для заданного положения ядер. Итоговые уравнения имеют следующий вид:

$$\hat{F}_i |\varphi_i\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i\rangle$$

$$F_i = \hat{h} + \sum_{i < j} (\hat{J}_j - \hat{K}_j)$$

Здесь F – оператор Фока, описывающий движение отдельного электрона в среднем поле всех электронов и ядер, \hat{h} – одноэлектронный гамильтониан, включающий только

кинетическую энергию электронов и взаимодействие с внешним полем (полем ядер), а операторы \hat{J} и \hat{K} , вносящие нелинейность в систему, называются кулоновским и обменным операторами и описывают межэлектронное взаимодействие в приближении среднего поля. Они могут быть выражены в общем виде следующим образом (здесь угловые скобки обозначают интегрирование по r_2):

$$\hat{J}_i|\varphi_j\rangle = \langle\varphi_i|r_{12}^{-1}|\varphi_i\rangle|\varphi_j\rangle$$

$$\hat{K}_i|\varphi_j\rangle = \langle\varphi_i|r_{12}^{-1}|\varphi_j\rangle|\varphi_i\rangle$$

Как видно, обменный оператор помимо нелинейности вносит в систему нелокальность, чем серьёзно осложняет решение уравнений на орбитали сеточными методами. Поэтому, как правило, орбитали ищут в виде линейной комбинации *базисных функций*, обычно представленных в виде гауссовых функций, центрированных на ядрах [49].

$$\varphi_i = \sum_j c_{ij}\chi_j$$

Уравнения на коэффициенты разложения (c_{ij}) в таком случае называются уравнениями Хартри-Фока-Рутаана и имеют вид (в матричной форме)

$$\hat{F}\hat{C} = \hat{S}\hat{C}\hat{\varepsilon}$$

$$\hat{F} = \hat{h} + \hat{C}\hat{L}\hat{C}$$

Здесь S – матрица интегралов перекрывания базисных функций, ε – диагональная матрица орбитальных энергий, а L – тензор четвёртого ранга, образованный интегралами вида

$$L_{pq,rs} = \langle\chi_p\chi_q|r_{12}^{-1}|\chi_r\chi_s\rangle - \langle\chi_p\chi_q|r_{12}^{-1}|\chi_s\chi_r\rangle$$

Конкретный вид тензора L зависит от варианта метода Хартри-Фока, которых существует несколько [50]. Это связано с тем, что метод Хартри-Фока не может воспроизвести спиновые свойства многоэлектронной системы для случая ненулевого полного спина. Для случая $S = 0$ возможно построить так называемый *ограниченный [по спину] метод Хартри-Фока* (Restricted Hartree-Fock, RHF), дополненный условием, что каждая занятая орбиталь заселяется парой электронов с противоположными спинами. Это приводит к тому, что полный спин электронной подсистемы точно равен нулю, а тензор L принимает вид [51]

$$L_{pq,rs} = 2\langle\chi_p\chi_q|r_{12}^{-1}|\chi_r\chi_s\rangle - \langle\chi_p\chi_q|r_{12}^{-1}|\chi_s\chi_r\rangle$$

поскольку матричный элемент обменного оператора между спин-орбиталями разного спина зануляется.

Противоположным случаем является *неограниченный по спину метод Хартри-Фока* (Unrestricted Hartree-Fock, UHF), где независимо оптимизируются два набора орбиталей ϕ_i^α и ϕ_i^β , заселённых электронами со спином вверх и вниз, соответственно. В таком случае тензор L разбивается на три тензора $L^{\alpha\alpha}$, $L^{\beta\beta}$ и $L^{\alpha\beta}$, первые два из которых идентичны по форме, а третий не содержит обменного слагаемого [50].

Метод Хартри-Фока позволяет определить большую часть (98-99%) полной электронной энергии для молекулярных систем [52]. Однако, поскольку ноль полной электронной энергии отвечает нефизической ситуации, в которой все атомы полностью ионизированы, и все ядра и электроны разнесены на бесконечные расстояния, оставшиеся 1-2% погрешности в энергии могут значительно превосходить наблюдаемые в экспериментах разности энергий, связанные с химическими процессами. В силу этого метод Хартри-Фока в чистом виде практически выпал из обращения и представляет в большей степени промежуточный этап при построении более точных пост-Хартри-Фоковских методов.

1.2.2. Пост-Хартри-Фоковские методы

Поскольку метод Хартри-Фока довольно хорошо определяет полную энергию молекулярной системы, рассматривая волновую функцию в виде одного детерминанта Слейтера, разумным продолжением является рассмотрение волновой функции, основной вклад в которую даёт волновая функция метода Хартри-Фока, а дальнейшие улучшения идут за счёт поправок к ней. Довольно естественной формой таких поправок являются другие детерминанты Слейтера, построенные на молекулярных орбиталях Хартри-Фока. Методы, основанные на этом подходе, называются пост-Хартри-Фоковскими и могут быть условно разделены на три основные группы:

- теория возмущений Мёллера-Плессета [53],
- метод конфигурационного взаимодействия (КВ, CI – Configuration Interaction) [54]
- и метод связанных кластеров (Coupled Cluster, CC) [55].

Метод конфигурационного взаимодействия, как и метод Хартри-Фока, основан на вариационном принципе. Волновая функция в этом случае выбирается в форме линейной комбинации детерминантов Слейтера, построенных на орбиталях, полученных из решения уравнений метода ХФ.

$$\Psi_{CI} = \sum c_i |\varphi_1 \varphi_2 \varphi_3 \cdots \varphi_N|$$

А энергия определяется как среднее значение гамильтониана для этой волновой функции:

$$E_{CI} = \langle \Psi_{CI} | \hat{H} | \Psi_{CI} \rangle$$

Варьирование по коэффициентам разложения c_i при условии нормировки волновой функции приводит к уравнению

$$\sum_i H_{ij} c_j = E_{CI} c_i$$

где H_{ij} —матричные элементы гамильтониана в базисе детерминантов Слейтера. Это уравнение совпадает по форме с уравнением на собственные вектора матрицы H_{ij} , называемой матрицей конфигурационного взаимодействия.

На практике оказывается удобным перейти от базиса, состоящего из детерминантов Слейтера, к эквивалентному базису из так называемых *конфигурационных функций* – линейных комбинаций детерминантов Слейтера, имеющих определённое значение полного электронного спина [56]. Это, во-первых, позволяет пользоваться блочной структурой матрицы, связанной с тем, что нерелятивистский гамильтониан молекулярной системы коммутирует с оператором спина, а во-вторых, позволяет получать более точные приближения к волновой функции реальных спиновых состояний.

Проблемой метода CI является очень быстрый комбинаторный рост размерности пространства конфигурационных функций, приводящий к тому, что уже для систем из 4-5 атомов матрица KB становится слишком большой для прямой диагонализации. Исторически эту проблему решали рассмотрением только конфигураций, отличающихся от волновой функции метода ХФ только заменой одной или двух орбиталей (одно- или двукратно возбуждённых), занятых в основном состоянии, на виртуальные орбитали метода ХФ. Однако такое отсечение приводит к тому, что метод теряет свойство *размерной согласованности*: энергия системы AB из двух не взаимодействующих (например, разнесённых на произвольное очень большое расстояние) подсистем A и B в расчетах таким методом отличается от суммы энергий подсистем, рассчитанных независимо [57]. Этот эффект объясняется тем, что в волновую функцию независимо рассчитанных систем A и B могут входить дважды возбуждённые конфигурации вида A^{**} или B^{**} , в то время как для комбинированной системы AB одновременный учёт этих двух возбуждений привёл бы к появлению четырёхкратно возбуждённой конфигурации $A^{**}B^{**}$. Поэтому были предложены различные усовершенствования метода неполного KB, снимающие эту проблему.

Эта проблема автоматически разрешается в *методе связанных кластеров*, где волновую функцию параметризуют нелинейным образом, позволяющим учитывать вклад подобных кратных возбуждений [58].

Теория возмущений Мёллера-Плессета, в отличие от двух предыдущих случаев, является невариационным методом поиска более точной волновой функции. Вместо этого вклад возбуждённых детерминантов в волновую функцию ищется по теории возмущений, в предположении, что гамильтониан электронной подсистемы можно разделить на основную часть, для которой волновая функция ХФ является точным собственным вектором, и малое в сравнении с ней возмущение.

Нетривиальной частью в теории возмущений Мёллера-Плессета является именно выбор разбиения гамильтониана электронной подсистемы на основную часть и возмущение. В качестве основной части используется сумма одноэлектронных операторов Фока, описывающих движение электронов в среднем поле. Для случая волновой функции метода ХФ эта сумма дважды включает межэлектронное взаимодействие, поэтому гамильтониан возмущения оказывается чистым электрон-электронным взаимодействием со знаком минус [53].

В нулевом приближении теории возмущений энергия системы с волновой функцией метода ХФ оказывается суммой одноэлектронных орбитальных энергий:

$$E(MP0) = \sum_i^{occ.} \varepsilon_i = \sum_i^{occ.} \langle \varphi_i | \hat{h} | \varphi_i \rangle + \sum_{i < j} (J_{ij} - K_{ij}),$$

а в первом приближении – энергией метода ХФ:

$$E(MP1) = E(MP0) - \langle V_{ee} \rangle = E_{HF}$$

Эффекты электронной корреляции начинают проявляться со второго порядка теории возмущений [49].

$$E(MP2) = E_{HF} + \sum_{a,b} \sum_{i,j} \frac{(\langle \varphi_a \varphi_b | r_{12}^{-1} | \varphi_i \varphi_j \rangle - \langle \varphi_a \varphi_b | r_{12}^{-1} | \varphi_j \varphi_i \rangle)^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b}$$

Можно сказать, что нулевым приближением теории Мёллера-Плессета является приближение невзаимодействующих электронов в потенциале ХФ.

Теория Мёллера-Плессета, как правило, уже во втором порядке восстанавливает примерно 95% процентов энергии электронной корреляции, недоучтённой в методе ХФ. Метод обладает размерной согласованностью. Однако пертурбативный характер этого метода может приводить к довольно неприятным эффектам, связанным со сходимостью ряда поправок теории возмущений. Если рассмотреть формальное разбиение гамильтониана вида $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}$, где λ – формальный параметр, «включающий» возмущение, то выражение для энергии будет иметь вид

$$E = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \lambda^n$$

Для корректности метода теории возмущений необходимо, чтобы этот ряд сходил в круге $|\lambda| < 1$ на комплексной плоскости. При этом радиус сходимости ряда определяется минимальным по модулю значением λ , при котором некоторое возбуждённое состояние сравнивается по энергии с основным. Поскольку λ – формальный параметр, приближённо отвечающий за «силу» электрон-электронного взаимодействия, при его отрицательных значениях возбуждённые состояния с достаточно диффузным распределением электронной плотности (так называемые *intruder states* – вторгающиеся состояния) стабилизируются сильнее, чем основное состояние, что приводит к расходимости ряда теории возмущений и нефизическим значениям энергии. Прямая проверка существования таких состояний, например, проходом по параметру λ , оказывается слишком вычислительно сложной, что серьёзно ограничивает надёжность метода МР в общем случае [56].

1.2.3. Теория функционала плотности

Наиболее популярными в расчётной квантовой химии сейчас являются методы, основанные на теории функционала [электронной] плотности. Эта теория основана на двух замечательных результатах Хоэнберга и Кона (двух теоремах), показавших, что энергия основного состояния системы эквивалентных частиц, взаимодействующих между собой с известным парным потенциалом, в известном внешнем поле однозначно может быть определена из функции распределения плотности частиц (первая теорема Хоэнберга-Кона), причём реальное распределение плотности отвечает минимуму энергии (вторая теорема Хоэнберга-Кона) [59]. Благодаря этому оказывается ненужным использовать избыточную форму представления системы в виде многоэлектронной волновой функции, зависящую от $3N$ пространственных переменных и N спиновых координат, и можно обойтись одной функцией трёх пространственных переменных.

Однако ключевой проблемой теории функционала плотности является тот факт, что теоремы Хоэнберга-Кона (для стационарного случая) [59] и Рунге-Гросса (обобщение предыдущих на системы, эволюционирующие во времени) [60] доказывают только существование и единственность функционала энергии, но не дают его явной формы. Явно удаётся выразить только часть энергии, связанную с взаимодействием электронов с внешним полем, и так называемую «классическую» часть электрон-электронного взаимодействия, не учитывающую коррелированный характер движения электронов. Кинетическую энергию

движения электронов удаётся выразить только для простых случаев, таких как однородный электронный газ.

Тем не менее, основную часть кинетической энергии удаётся воспроизвести с помощью так называемого метода Кона-Шэма [61]. В рамках этого метода рассматривается гипотетическая система невзаимодействующих частиц в некотором внешнем потенциале U_{KS} , таком, что плотности частиц для оригинальной электронной системы и для гипотетической совпадают.

$$\rho_{KS}(\vec{r}) = \rho(\vec{r})$$

При этом для вспомогательной гипотетической системы точным решением является как раз детерминант Слэйтера и кинетическая энергия этой системы может быть легко определена из вида одночастичных орбиталей.

$$\psi_{KS} = |\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_N|$$

$$\rho_{KS} = \sum_i |\varphi_i|^2$$

$$T_{KS} = - \sum_i \langle \varphi_i | \Delta | \varphi_i \rangle = \sum_i \langle \nabla \varphi_i | \nabla \varphi_i \rangle$$

Чтобы плотности гипотетической и оригинальной систем совпадали, внешний потенциал, который является потенциалом, создаваемым ядрами ($v(r)$), приходится модифицировать:

$$v_{KS}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + v_{XC}[\rho(\vec{r})],$$

где $v_{XC}[\rho(\vec{r})]$ – это обменно-корреляционный потенциал, который можно выразить через вариационную производную

$$v_{XC}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}.$$

$E_{XC}[\rho(r)]$ – это *обменно-корреляционный функционал*, который включает в себя разницу между кинетическими энергиями реальной и вспомогательной систем и неклассическую часть электрон-электронного отталкивания (электронную корреляцию и обмен) [56].

Точный вид обменно-корреляционного функционала, однако, остаётся неизвестным. Для практических применений исторически использовались разные варианты приближённых выражений для обменного-корреляционного функционала, для классификации которых Пердюю предложил «лестницу Иакова» [62]:

1. Локальные функционалы, зависящие только от значения электронной плотности в точке;
2. Градиентные функционалы, основанные на обобщённом градиентном приближении (GGA, Generalized Gradient Approximation), учитывающие в том числе градиент электронной плотности;
3. Мета-градиентные (meta-GGA) функционалы, учитывающие старшие производные электронной плотности;
4. Гибридные функционалы, включающие долю точной обменной энергии из метода Хартри-Фока;
5. Дважды гибридные функционалы, частично учитывающие корреляционные эффекты теории возмущений Мёллера-Плессета.

Исторически первым предложенным вариантом обменно-корреляционного функционала был функционал LDA (Local Density Approximation, приближение локальной плотности), основанный на предположении, что электронная плотность меняется достаточно плавно [63]. Поэтому для вычисления полной обменной энергии использовали плотность обменной энергии, вычисленную для однородного электронного газа. Выражение для обменной энергии однородного электронного газа была выведено Дираком и имеет вид [63]:

$$E_x[\rho] = -C_x \int \rho^{4/3} d\vec{r}$$

Корреляционная энергия в приближении однородного электронного газа аналитически получена только для предельных случаев высокой и низкой электронной плотности. Промежуточные случаи исследованы численно с помощью квантового метода Монте-Карло. Для практического применения результаты расчётов квантовым методом Монте-Карло аппроксимируют аналитическими формулами, такими как функционал Воско-Вилка-Нуссара (VWN, Vosko-Wilk-Nusair) [64] или функционал Пердью-Вана (Perdew-Wang) [65].

Следующим качественным шагом в построении обменно-корреляционных функционалов является учёт неоднородности электронной плотности. Соответствующее семейство функционалов включает в выражение для плотности энергии первые производные плотности по координатам, обычно в форме безразмерного оператора градиента плотности $x = |\nabla\rho|/\rho^{4/3}$, и называется семейством методов GGA (Generalized Gradient Approximation, обобщённое градиентное приближение). Наиболее популярным обменным функционалом из этого семейства является функционал Беке (B или B88)[66],

$$E_x = E_x^{LDA} - \beta \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{4/3} \frac{x_{\sigma}^2}{1 + 6\beta x_{\sigma} \sinh^{-1} x_{\sigma}} d\vec{r}$$

построенный так, чтобы воспроизводить правильную обменную энергию в пределе больших межэлектронных расстояний. Свободный параметр β в этом функционале был подобран для максимального соответствия точной обменной энергии метода ХФ для атомных систем. Имеются также выражения для корреляционного функционала в градиентном приближении. Долгое время самым популярным оставался функционал Ли, Янга и Парра (LYP), свободные параметры которого были определены оптимизацией для атома гелия. [67].

$$\begin{aligned} \varepsilon_{LYP} = & -4a \frac{\rho_\alpha \rho_\beta}{\rho^2 \left(1 + d\rho^{-\frac{1}{3}}\right)} \\ & - ab\omega \left\{ \frac{\rho_\alpha \rho_\beta}{18} \left[144 \left(2^{\frac{2}{3}}\right) C_F \left(\rho_\alpha^{\frac{8}{3}} + \rho_\beta^{\frac{8}{3}}\right) + (47 - 7\delta) |\nabla\rho|^2 \right. \right. \\ & \left. \left. - (45 - \delta) \left(|\nabla\rho_\alpha|^2 + |\nabla\rho_\beta|^2\right) + 2\rho^{-1} (11 - \delta) \left(\rho_\alpha |\nabla\rho_\alpha|^2 + \rho_\beta |\nabla\rho_\beta|^2\right) \right] \right. \\ & \left. + \frac{2}{3} \rho^2 \left(|\nabla\rho_\alpha|^2 + |\nabla\rho_\beta|^2 - |\nabla\rho|^2\right) - \left(\rho_\alpha^2 |\nabla\rho_\alpha|^2 + \rho_\beta^2 |\nabla\rho_\beta|^2\right) \right\} \\ & \omega = \frac{e^{-c\rho^{-\frac{1}{3}}}}{\rho^{\frac{14}{3}} \left(1 + d\rho^{-\frac{1}{3}}\right)}; \delta = c\rho^{-\frac{1}{3}} + \frac{d\rho^{-\frac{1}{3}}}{1 + d\rho^{-\frac{1}{3}}} \end{aligned}$$

Следующий шаг – так называемые meta-GGA функционалы, которые включают в выражение для обменно-корреляционного функционала старшие производные электронной плотности. Среди этих старших производных наиболее важный вклад даёт лапласиан электронной плотности, который тесно связан с кинетической энергией орбитального движения.

Дальнейшим серьёзным улучшением, приводящим к повышению точности расчетов, является разработка гибридных функционалов, использующих тот факт, что при наличии известных молекулярных орбиталей обменную энергию можно вычислить точно, используя выражение из теории метода ХФ. Однако, поскольку внешний потенциал для гипотетической системы и для реальных электронов различаются, корректное включение обменного интеграла в функционал осуществляют с помощью *метода адиабатического соединения*. Общий для реальной и гипотетической системы гамильтониан записывают как

$$\hat{H} = \hat{T} + \lambda \hat{V}_{ee} + \hat{U}(\lambda)$$

где случай реальной системы с полным электрон-электронным взаимодействием отвечает $\lambda=1$, а случай кон-шэмовской гипотетической системы – $\lambda=0$.

Разность энергий для двух систем можно получить как интеграл

$$E_1 - E_0 = \int_0^1 \frac{\partial}{\partial \lambda} \langle \Psi_\lambda | \hat{H} | \Psi_\lambda \rangle d\lambda = \int_0^1 \langle \Psi_\lambda | \frac{\partial}{\partial \lambda} \hat{H} | \Psi_\lambda \rangle d\lambda = \int_0^1 \langle \Psi_\lambda | \hat{V}_{ee} + \frac{\partial U}{\partial \lambda} | \Psi_\lambda \rangle d\lambda$$

Энергия невзаимодействующей системы не содержит электрон-электронного слагаемого и выглядит как

$$E_0 = \langle \Psi_0 | T | \Psi_0 \rangle + \int \rho(r) U(\lambda = 0) dr$$

Поскольку в случае взаимодействующей системы потенциал совпадает с потенциалом, создаваемым ядрами, можно получить

$$J[\rho] + E_{xc}[\rho] = \int_0^1 \langle \Psi_\lambda | V_{ee} | \Psi_\lambda \rangle d\lambda,$$

где $J[\rho[r]] = \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$ – это классическая часть энергии электронного отталкивания или кулоновский интеграл

Если же перенести кулоновский интеграл в правую часть, то получившийся интеграл можно выразить через плотность распределения обменно-корреляционной дырки ($h(r_1, r_2)$)

$$h(r_1, r_2) = \frac{\rho_2(r_1, r_2) - \rho_1(r_1)\rho_1(r_2)}{\rho_1(r_1)}$$

$$E_{xc} = \int \rho(r) \int_0^1 \frac{1}{2} \frac{h(r_1, r_2; \lambda)}{|r_1 - r_2|} d\lambda dr = \int \rho(r) \int_0^1 V_{hole}(r; \lambda) d\lambda dr$$

Следует отметить, что точный вид обменно-корреляционного функционала неизвестен. Кроме того, ни одно из предложенных в литературе выражений для обменно-корреляционного функционала не отвечает набору теоретических ограничений, которым должен удовлетворять точный функционал.[56] В силу этого предсказательная сила теории функционала плотности остаётся довольно ограниченной, поскольку существующие варианты обменно-корреляционного функционала в большинстве своём оптимизированы для конкретных классов задач и соединений.

1.2.4. Многоконфигурационные расчёты

Фундаментальным ограничением метода теории функционала плотности, равно как и пост-Хартри-Фоковских методов, является их неспособность корректно описать электронную структуру систем с открытой электронной оболочкой и проекцией спина, отличной от максимальной. Это связано с тем, что в таких системах возможны электронные состояния, волновая функция которых качественно отличается от одиночного детерминанта Слэйтера. Простейшим примером состояний, которые невозможно описать однодетерминантной

волновой функцией, являются синглетные состояния дирадикалов, волновая функция которых имеет вид

$$\Psi = A \left| \varphi_1^\alpha \varphi_1^\beta \varphi_2^\alpha \varphi_2^\beta \varphi_3^\alpha \varphi_3^\beta \cdots \left(\varphi_{n-1}^\alpha \varphi_n^\beta - \varphi_n^\alpha \varphi_{n-1}^\beta \right) \right.$$

Для описания таких систем приходится задействовать более мощные многоконfigurационные методы, в которых волновая функция ищется в виде линейной комбинации конфигурационных функций. При этом, в отличие от метода КВ, определению подлежат как коэффициенты перед детерминантами, так и коэффициенты перед базисными функциями в молекулярных орбиталях. Это приводит к значительному увеличению вариационной свободы, но также порождает ряд проблем. В частности, энергия многоконfigurационных методов значительно медленнее сходится с размером используемого базиса. Кроме того, поверхность энергии в пространстве всех параметров волновой функции (то есть коэффициентов разложения орбиталей по базисным функциям и коэффициентов разложения волновых функций по конфигурационным функциям) очень сложна и имеет множество локальных минимумов, что приводит к необходимости тщательно проверять характер найденного решения и его соответствие исследуемой задаче.

1.2.4.1. Метод CASSCF

Наиболее популярным среди многоконfigurационных методов является метод CASSCF (Complete Active Space Self-Consistent Field, метод самосогласованного поля в полном активном пространстве) [68]. В рамках этого метода все молекулярные орбитали делятся на три подпространства: неактивные МО, которые во всех используемых конфигурациях заняты двумя электронами, незанятые виртуальные МО, которые не используются при построении конфигураций, и отдельно выделенные *активные МО*, представляющие особый интерес. Волновая функция ищется в виде линейной комбинации всех конфигурационных функций, отвечающих всем возможным заселенностям (0, 1 или 2) активных МО заранее заданным числом электронов. Варьируются при этом как коэффициенты разложения молекулярных орбиталей по базисным функциям, так и коэффициенты разложения волновой функции по конфигурационным функциям.

Как правило, расчёты методом CASSCF осуществляются примерно в соответствии со следующим алгоритмом.

1. Из молекулярных орбиталей, полученных более простым методом, например, методом ХФ или методом Хюккеля, выбирается набор активных орбиталей, представляющих особый интерес в данной системе. Это, как правило, все однократно заселённые орбитали и схожие

с ними по структуре орбитали (например, орбитали d-оболочки атома переходного металла или орбитали π -системы для органических радикалов).

2. Для стартового набора активных МО формируются все возможные конфигурационные функции (нужного спина и симметрии), отвечающие заселению активных орбиталей заданным числом электронов.
3. Вычисляется матрица конфигурационного взаимодействия в полном активном пространстве (CAS-CI) всех сформированных конфигурационных функций.
4. Как и в методе CI, матрица CAS-CI частично диагонализируется, определяется её собственный вектор, отвечающий минимальной энергии.
5. Определяется разность полученной энергии конфигурационного взаимодействия с энергией, полученной на предыдущей итерации. Опционально вычисляется градиент энергии КВ в пространстве орбитальных коэффициентов.
6. Если изменение энергии или градиент превышают заранее определённое пороговое значение, с помощью произвольного метода численной оптимизации (такого как метод сопряжённых градиентов, метод DIIS или метод Ньютона-Рафсона) выбираются новые орбитальные коэффициенты, после чего процедура повторяется с шага 2. В противном случае расчёт завершается.

В случае заселения M активных орбиталей N электронами говорят о методе CASSCF(N, M). Комбинаторная природа метода приводит к тому, что размерность пространства состояний быстро растёт, что можно увидеть из формулы Вейля [69], описывающей количество возможных состояний с полным спином S в методе CASSCF(N, M):

$$N_{CAS} = \frac{2S + 1}{M + 1} \binom{M + 1}{\frac{N}{2} + S + 1} \binom{M + 1}{\frac{N}{2} - S}$$

Вычислительная сложность метода CASSCF растёт с увеличением N и M экспоненциальным образом (для характерного случая, когда $N \approx M$) или быстрее. Так, например, минимальный расчёт CASSCF(2,2) для синглетного дирадикала будет учитывать всего 3 конфигурации, расчёт CASSCF(10,10) потребует построения матрицы КВ на пространстве из 19404 конфигураций, а для CASSCF(20,20) число возможных конфигураций будет близко к 6 миллиардам. Наибольший опубликованный расчёт CASSCF, не использующий эвристические методы уменьшения конфигурационного пространства, рассматривал 24 электрона на 24 орбиталях [70].

Метод CASSCF подвержен характерным для многоконфигурационных методов проблемам. Так, в частности, оптимизация орбиталей в ходе поиска решений может приводить

к качественному изменению активного пространства, в результате чего процедура поиска приводит к неправильным или даже нефизическим решениям. Поэтому расчёты этим методом требуют обязательной ручной проверки корректности активного пространства и его соответствия рассчитываемым величинам. При правильном выборе активного пространства метод CASSCF позволяет полностью учесть статическую корреляцию – часть корреляционной энергии электронов, связанную с наличием в волновой функции системы вырожденных или квазивырожденных конфигураций.

1.2.4.2. Метод SA-CASSCF

Расширенной версией метода CASSCF является метод SA-CASSCF (State-Averaged CASSCF, усреднённый по состояниям метод самосогласованного поля в полном активном пространстве) [71]. Основное отличие этого метода заключается в том, что при частичной диагонализации матрицы конфигурационного взаимодействия определяется не один, а несколько собственных векторов, обычно отвечающих нижним по энергии состояниям. В качестве оптимизируемой величины для выбора орбиталей в таком случае используется взвешенное среднее энергий этих состояний.

$$E_{SA-CAS} = \sum_i w_i E_{CAS,i}$$

В силу того, что в этом методе одновременно определяется несколько собственных векторов матрицы KB для одного набора орбиталей, метод SA-CASSCF позволяет определить разницу энергий, отвечающую переносу электрона между конкретными орбиталями или перевороту одного электронного спина, что особенно полезно при расчёте магнитных свойств. В то же время, включение в усредняемый набор состояний качественно другой электронной структуры, например, включающих переносы электрона, не относящиеся к рассматриваемым процессам, может серьёзно исказить результаты расчёта, приводя в некоторых случаях к нефизическим результатам [69].

Ещё одним полезным свойством метода SA-CASSCF является тот факт, что при увеличении набора усредняемых состояний стабилизируются орбитали активного пространства, что позволяет частично компенсировать проблему со стабильностью активного пространства в методе CASSCF.

1.2.4.3. Методы CASPT2 и NEVPT2.

Методы CASSCF и SA-CASSCF, несмотря на свою многоконфигурационную природу, описывают только часть электронной корреляции. Расчёт методом CASSCF с минимальным активным пространством (обычно однократно заполненные орбитали и наиболее близкие к ним

по структуре орбитали, например, все орбитали d-типа) обеспечивает качественно правильную форму расчётной волновой функции, но не учитывает динамическую корреляцию.

Учёт динамической корреляции для многоконфигурационных методов строится на тех же принципах, что в пост-Хартри-Фоковских методах – пространство возможных волновых функций расширяется посредством включения в него возбуждённых конфигураций, в которых заселяются виртуальные орбитали. Однако, поскольку референсная волновая функция уже оказывается состоящей из нескольких конфигураций, размерность конфигурационного пространства резко возрастает в сравнении с обычными пост-Хартри-Фоковскими методами, что серьёзно осложняет расчёт. В силу этого довольно популярными оказываются неитеративные методы учёта динамической корреляции, построенные на основе теории возмущений.

Одним из таких популярных методов является метод CASPT2 (Complete active space with Perturbation Theory to the 2nd order) [72,73], предназначенный для учёта динамической корреляции, не учтённой в методе CASSCF. Волновая функция метода CASPT2 представляет собой волновую функцию метода CASSCF с поправками первого порядка теории возмущений к ней. Зная поправки первого порядка к волновой функции, можно вычислить поправки второго порядка к энергии, что и обозначает цифра 2 в названии метода.

В рамках метода CASPT2 всё конфигурационное пространство разделяется на четыре подпространства:

- V_0 – линейная оболочка исходной CASSCF-функции, дающей основной вклад в волновую функцию (референсной).
- V_k – ортогональное дополнение V_0 до полного конфигурационного пространства CASCI. В силу спектральной теоремы для гамильтониана CASCI это пространство не даёт вклада первого порядка в волновую функцию
- V_{SD} – линейная оболочка всех конфигураций, полученных одно- и двухкратными возбуждениями из референсной функции.
- $V_{TQ...}$ -- линейная оболочка всех остальных возможных конфигураций. Это пространство также не может давать вклада первого порядка в волновую функцию в силу того, что в гамильтониане есть только одно- и двухэлектронные слагаемые.

Полный гамильтониан не перемешивает V_0 с V_k и V_{TQ} , что означает, что все поправки первого порядка к волновой функции будут лежать в V_{SD} . Эти поправки можно поделить на три класса:

- Внутренние, включающие перенос одного или двух электронов с неактивной дважды занятой орбитали в активное пространство. Виртуальные орбитали в таких конфигурациях не заселяются.
- Полувнутренние, заселяющие виртуальную орбиталь одним электроном.
- Внешние, переносящие два электрона на виртуальные орбитали.

Для постановки задачи теории возмущений необходимо разделить гамильтониан на невозмущённую часть и возмущение. В методе CASPT2 это разделение производится следующим образом: невозмущённый гамильтониан разделяется на четыре независимых блока, действующие каждый над одним из четырёх пространств V_0 , V_K , V_{SD} , V_{TQ} . При этом добавляется дополнительное условие, что для референсной функции из одного детерминанта с закрытой электронной оболочкой волновая функция должна воспроизводить волновую функцию метода MP2. Для этого невозмущённый гамильтониан выбирается в блочной форме

$$\hat{H}_0 = \hat{P}_0 \hat{F} \hat{P}_0 + \hat{P}_K \hat{F} \hat{P}_K + \hat{P}_{SD} \hat{F} \hat{P}_{SD} + \hat{P}_{TQ} \hat{F} \hat{P}_{TQ}$$

такой, что оператор F включает только одноэлектронные операторы и эквивалентен оператору Фока для метода ХФ. Как и родственный ему метод MP2, метод CASPT2 страдает от эффекта intruder states (вторгающихся состояний), для борьбы с которыми используются более продвинутые варианты теории.

Метод NEVPT2 [74] представляет собой альтернативное построение теории возмущений второго порядка для многоконфигурационных методов. Ключевое отличие в построении теории для него состоит в том, что разбиение гамильтониана на основной вклад и возмущение в данном случае производится не в форме, предложенной Мёллером-Плессетом, а с использованием вспомогательного гамильтониана, предложенного Дьяллом в [75].

Для NEVPT2 предложено несколько различных формулировок, отличающихся формой представления пространства конфигураций, в котором ищутся поправки первого порядка к волновой функции метода CASSCF(n , m) (n – число активных электронов, m – орбиталей). Мы рассмотрим два из них: базовый несвёрнутый вариант формулировки и сильно свёрнутый (Strongly Contracted) вариант, допускающий быструю реализацию и из-за этого популярный в расчётной практике. В общем виде метод NEVPT2 использует представление волновых функций CASCI в виде

$$|\Psi^{CAS}\rangle = |\Phi_c \Psi_m^n\rangle.$$

То есть антисимметризованного произведения «ядра», включающего неактивные орбитали, и валентной части, описывающей заселение m молекулярных орбиталей активного

пространства n электронами. Поправки первого порядка к волновым функциям будут иметь вид $|\Phi_l^{-k}\Psi_m^{n+k}\rangle$, где Φ_l^{-k} – детерминант Слейтера с $n-k$ заселёнными орбиталями (неактивными или виртуальными), а Ψ_m^{n+k} – валентная часть, отвечающая расселению $n+k$ электронов по активным орбиталям. В первом порядке теории возмущений k не может превышать 2 по модулю в силу того, что гамильтониан состоит только из одно- и двухэлектронных слагаемых. Гамильтониан нулевого порядка в таком случае разбивается на блоки, проиндексированные k и l и действующие над линейными оболочками $S_l^k = \{|\Phi_l^{-k}\Phi_j^{+k}\rangle\}$. В несвёрнутом случае задачу можно решать напрямую, представив Ψ_m^{n+k} в виде линейной комбинации детерминантов Φ_j^{+k} и решив линейную систему на коэффициенты разложения $C_{lj,m}$. Этот вариант, однако, оказывается очень вычислительно сложным, поскольку такая линейная система состоит из задач CASCI с $n+k$ электронами для разных неактивных блоков Φ_l^{-k} .

Использование в качестве невозмущённой части гамильтониана Дьялла [71],

$$\hat{H}^D = \sum_i^{occ} \varepsilon_i \hat{a}_i^+ \hat{a}_i + \sum_a^{virt} \varepsilon_a \hat{a}_a^+ \hat{a}_a + \sum_{tu}^{act} \hat{h}_{tu}^{eff} \hat{a}_t^+ \hat{a}_u + 1/2 \sum_{abcd}^{act} \langle ab|r^{-1}|cd\rangle \hat{a}_a^+ \hat{a}_b^+ \hat{a}_c \hat{a}_d$$

построенного так, что он диагонален в пространстве конфигураций, позволяет расцепить задачу диагонализации на две, поскольку активная часть его собственных функций не зависит от неактивной. Тем не менее, это приближение теряет (в нулевом порядке) эффекты, связанные с кулоновскими и обменными интегралами, включающими виртуальные орбитали, а также изменение среднего поля, связанное с заменой неактивной орбитали на виртуальную в неактивном блоке Φ_l^{-k} .

На практике вместо вышеописанной процедуры чаще всего используется метод SC-NEVPT2 (Strongly contracted, сильно свёрнутый), в рамках которого каждое подпространство S_l^k заменяется на своё одномерное подпространство \tilde{S}_l^k , получаемое проецированием действия гамильтониана на это подпространство.

$$|\Phi_l^{-k}\Psi_\mu^{v+k}\rangle = \hat{P}_{S_l^k} \hat{H} |\Psi_m^{(0)}\rangle$$

Это возможно в силу того, что матричный элемент полного гамильтониана между $|\Psi_m^0\rangle$ и любым вектором из S_l^k , ортогональным к \tilde{S}_l^k , по определению равен нулю.

Подпространства S_l^k можно разделить на восемь классов по изменению числа электронов в активном пространстве и изменению структуры ядерного подпространства (рисунок 11). Действие гамильтониана на каждом из подпространств можно явно выразить через четырёхиндексные интегралы и двухэлектронную матрицу плотности “CASSCF в базе,

состоящем только из активных орбиталей. При этом, используя гамильтониан Дьялла и соответствующую форму волновой функции, неактивная и активная часть которой независимы, можно для каждого класса отдельно просуммировать слагаемые поправки по индексам, отвечающим активному, неактивному и виртуальному подпространству, что позволяет не строить гамильтониан целиком, а обойтись восемью операциями суммирования по отдельным подпространствам. Обратной стороной этой оптимизации является то, что при таком суммировании удаётся извлечь только поправки к энергии, но не к волновой функции или матрице плотности, из-за чего анализ волновой функции оказывается серьёзно затруднён.

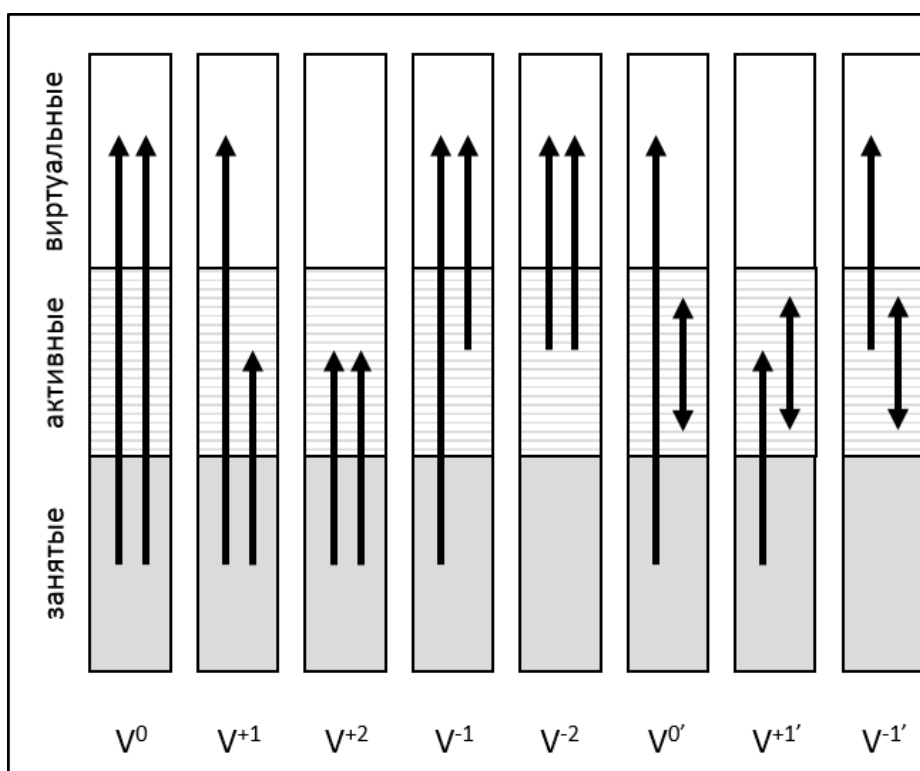


Рисунок 11. Восемь типов переносов электрона, рассматриваемых в методе NEVPT2. Каждому типу переноса отвечает своё подпространство S_k^1 , ортогональное всем остальным и не взаимодействующее с ними посредством полного электронного гамильтониана.

Метод NEVPT2, в отличие от метода CASPT2, лишён проблемы вторгающихся состояний, размерно согласован и может быть эффективно реализован в сильно свёрнутой форме.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ И АНАЛИЗА МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ

2.1. Методики используемых в работе квантовохимических расчетов

2.1.1. Методика расчёта тензоров расщепления в нулевом поле и g-тензоров

Расщепление в нулевом магнитном поле уровней энергии частицы со спином $S > 1/2$ описывается с использованием спин-гамильтониана вида

$$\hat{H}_{ZFS} = \hat{S}D\hat{S}.$$

В канонической форме этот спин-гамильтониан выглядит следующим образом

$$\hat{H}_{ZFS} = D(\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)) + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2),$$

где D и E – это компоненты тензора расщепления в нулевом поле (D).

Если парамагнитная частица содержит только легкие атомы (например, C, H, N и O), то релятивистские эффекты малы ($Z\alpha \ll 1$) и основным вкладом в тензор расщепления в нулевом поле является диполь-дипольное взаимодействие отдельных электронных спинов, как магнитных диполей. Для основного состояния со спином S его можно вычислить как [76]

$$D_{ij}^{(SS)} = \frac{\alpha^2}{2S(2S-1)} \left\langle 0SS \left| \sum_{n,m \neq n} \frac{r_{mn}^2 \delta_{IJ} - 3(\vec{r}_{mn})_I(\vec{r}_{mn})_J}{r_{mn}^5} \left(3\hat{S}_{m,z}\hat{S}_{n,z} - (\hat{S}_m, \hat{S}_n) \right) \right| 0SS \right\rangle.$$

Здесь индексы i и j нумеруют пространственные компоненты (x,y,z), а индексы m и n нумеруют отдельные электроны. Матричные элементы вычисляются для состояния с максимальной проекцией спина (S) для полного электронного спина S .

Для практического применения этой формулы требуется рассчитать волновую функцию, являющуюся точным собственным вектором оператора \hat{S}^2 , поскольку примеси более высокоспиновых состояний могут приводить к заметным искажениям. В связи с этим для расчёта предпочтительнее использовать ограниченные (по спину) варианты уравнений Кона-Шэма (ROKS). Именно такой подход был использован нами в данной работе для расчета параметров тензора расщепления в нулевом поле для нитронил-нитроксильных и имино-нитроксильных дирадикалов. При этом использовался обобщенный градиентный функционал BP88 [66,77] и базисный набор def2-TZVP [78, 79].

В случае же, когда релятивистские эффекты в системе значимы, необходимо также учитывать влияние спин-орбитального взаимодействия. Если релятивистские эффекты значимы, но не слишком велики, их вклад можно учесть во втором порядке теории возмущения. Для большинства случаев вклад спин-орбитального взаимодействия в D-тензор можно

представить, как сумму эффективных одноэлектронных членов [80, 81], после чего выражение для этого вклада в D -тензор приобретает вид

$$D_{IJ}^{(SOC)-0} = \frac{-1}{S^2} \sum_{k, S_k=S} \Delta_k^{-1} \langle 0SS | \sum_i \hat{z}_i^I \hat{S}_{i,0} | kSS \rangle \langle kSS | \sum_i \hat{z}_i^J \hat{S}_{i,0} | 0SS \rangle$$

$$D_{IJ}^{(SOC)\pm 1} = \frac{-1}{S^2} \sum_{k, S_k=S\pm 1} \Delta_k^{-1} \langle 0SS | \sum_i \hat{z}_i^I \hat{S}_{i,\pm 1} | k(S\pm 1)(S\pm 1) \rangle \langle k(S\pm 1)(S\pm 1) | \sum_i \hat{z}_i^J \hat{S}_{i,\mp 1} | 0SS \rangle$$

Вклад в D -тензор состоит из трёх типов членов, порождённых влиянием состояний со спином, равным спину основного состояния или отличающимся от него на единицу. Здесь за Δ_k обозначена разность энергий основного и k -того состояния, внешнее суммирование (с индексом k) ведётся только по состояниям того же спина (в первом случае) или на единицу большего или меньшего (два остальных случая). Оператор электронного спина представлен в комплексной форме S_m , где $m=0, \pm 1$.

Взаимодействия магнитного момента парамагнитной частицы с внешним магнитным полем (Зеемановское взаимодействие) описывается спин-гамильтонианом вида

$$H_{Zee} = \beta \vec{B} \mathbf{g} \hat{S},$$

где β - магнетон Бора, \mathbf{B} - внешнее магнитное поле, \mathbf{g} – тензор. Кроме чисто спинового фактора, равного 2.0023, в \mathbf{g} -тензор дают вклад еще три члена [78]. Два члена первого порядка очень малы, а третий член появляется во втором порядке теории возмущений и в него входят матричные элементы произведения операторов орбитального момента и спин-орбитального взаимодействия. Третий вклад можно представить в виде [78].

$$g_{kl}^{SOC} = -\frac{1}{S} \sum_{b(S_b=S)} \Delta_b^{-1} \times (\langle 0SS | \sum_i l_{i,k} | bSS \rangle \langle bSS | \sum_i z_{i,i}^{SOMF} s_{z,i} | 0SS \rangle + \langle 0SS | \sum_i z_{k,i}^{SOMF} s_{z,i} | bSS \rangle \langle bSS | \sum_i l_{i,l} | 0SS \rangle).$$

Расчеты –тензоров проводили неограниченным по спину гибридным методом UB3LYP [82, 66, 67] с базисом def2-TZVP.

Во всех расчетах \mathbf{g} - и D -тензоров был использован пакет программ ORCA (версии 3 и 4) [83, 84].

2.1.2. Методика расчёта параметров обменного взаимодействия

Для молекулярных магнетиков, состоящих из радикалов, дирадикалов и комплексов катионов 3d-металлов, в том числе и с парамагнитными лигандами, обменные взаимодействия

между парамагнитными центрами неплохо описываются феноменологическим спин-гамильтонианом Гейзенберга-Дирака-ван Флека.

$$\hat{H} = -2 \sum_{i,j < i}^N J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j$$

Как мы видим, данный гамильтониан содержит только парные обменные взаимодействия. В данной работе мы также в основном проводили расчеты, используя пары парамагнитных частиц, а именно, 1) пары радикалов, вырезанные из структуры, полученной для монокристаллов данных радикалов; 2) отдельные дирадикалы; 3) пары, состоящие из радикальных фрагментов соседних дирадикалов; 4) комплексы катионов меди с радикальными фрагментами дирадикалов и т.д. Предварительно нами было показано, что так называемые disjoint дирадикалы можно для удобства расчетов разделять на два радикальных фрагмента. Именно такого типа дирадикалы мы исследовали в данной работе. В таких дирадикалах молекулярные орбитали неспаренных электронов (SOMO) локализованы на различных фрагментах дирадикала.

Исследуемые в данной работе пары парамагнитных частиц представляют собой два парамагнитных центра со спином 1/2, связанных обменным взаимодействием $\hat{H} = -2J (\hat{S}_1, \hat{S}_2)$. Этот гамильтониан имеет два энергетических уровня с полным спином, равным $S=0$ и $S=1$. Разница энергий этих двух уровней равна $E_S - E_T = 2J$, то есть положительные значения J отвечают основному триплетному состоянию. Исходя из этого, зная энергии нижних триплетного и синглетного состояний для изолированной пары радикальных центров, можно рассчитать параметр J обменного взаимодействия между ними:

$$J = \frac{E_S - E_T}{2}$$

Этот подход хорошо работает для методов, позволяющих получить точную энергию синглетного и триплетного состояния, таких как CASSCF и NEVPT2. Однако, применение этих методов требует много вычислительной мощности и плохо масштабируется с увеличением размера системы. Поэтому чаще всего используется альтернативный подход, позволяющий использовать методы теории функционала плотности.

Теория функционала плотности (ТФП), однако, в большинстве форм использует представление волновой функции в виде одиночного детерминанта Слейтера. Такой выбор не позволяет корректно описать волновую функцию синглетного дирадикала, имеющую вид

$$\Psi = A \left| \varphi_1^\alpha \varphi_1^\beta \varphi_2^\alpha \varphi_2^\beta \varphi_3^\alpha \varphi_3^\beta \cdots \right| \left(\varphi_{n-1}^\alpha \varphi_n^\beta - \varphi_n^\alpha \varphi_{n-1}^\beta \right)$$

Для решения этой проблемы Нудельманом и соавторами был предложен подход нарушенной симметрии [85-87], суть которого состоит в следующем:

1. Методом ХФ или ТФП рассчитывается волновая функция состояния с максимальным возможным спином при заданном числе неспаренных электронов (в нашем случае – триплетное).
2. Орбитали неспаренных электронов этого состояния локализируются.
3. Половина (с округлением вниз) неспаренных спин-орбиталей заменяется на аналогичные спин-орбитали противоположного спина.
4. Расчёт методом ХФ или ТФП повторяется с использованием модифицированного набора орбиталей.

В результате шага 4 мы получаем состояние

$$\Psi_{BS} = A \left| \varphi_1^\alpha \varphi_1^\beta \varphi_2^\alpha \varphi_2^\beta \varphi_3^\alpha \varphi_3^\beta \cdots \varphi_{n-1}^\alpha \varphi_n^\beta \right|$$

Это состояние может быть представлено как полусумма состояния с $S=1$, $M_S=0$ и состояния с $S = 0$. В силу того, что матричный элемент гамильтониана между этими двумя состояниями равен нулю из-за спиновой симметрии, мы получаем

$$E_{BS} = \frac{1}{2} (E_T + E_S)$$

И, соответственно,

$$J = E_{BS} - E_T$$

В примере выше предполагалось, что однократно заполненные орбитали решения с нарушенной симметрией не перекрываются. Если же интеграл перекрывания S_{ab} ненулевой, возникает поправка

$$J = \frac{E_{BS} - E_T}{1 + S_{ab}^2}$$

Был предложен ряд удобных формул для вычисления параметров $J^{(1)} - J^{(3)}$ из данных BS-DFT расчетов.

$$J^{(1)} = \frac{E^{LS} - E^{HS}}{S_{max}^2}$$

$$J^{(2)} = \frac{E^{LS} - E^{HS}}{S_{max}(S_{max} + 1)}$$

$$J^{(3)} = \frac{E^{LS} - E^{HS}}{\langle S^2 \rangle_{HS} - \langle S^2 \rangle_{LS}}$$

Ямагучи с соавторами [88] проанализировали эти формулы и показали, что первая работает хорошо, когда перекрывание магнитных орбиталей S_{ab} мало. Вторая формула неплохо

работает, когда перекрытие S_{ab} наборот достаточно велико. В свою очередь третья формула неплохо работает во всем интервале перекрытий. Именно это выражение ($J^{(3)}$) мы использовали в наших вычислениях.

Неограниченный по спину подход нарушенной симметрии необычайно широко используется для расчёта обменных взаимодействий в молекулярных магнитных материалах, однако его точность заранее не ясна. Например, в работе Е.А. Сутуриной с соавторами [89] для нитронил-нитроксильного и иминонитроксильного дирадикалов disjoint типа А и В (рисунок 12) было показано, что метод BS-DFT совершенно неправильно предсказывает параметр J . Так в BS-DFT расчетах предсказано довольно значительное ферромагнитное взаимодействие (111 и 24 см^{-1} для А и В, соответственно). Из эксперимента же следовало, что обменное взаимодействие антиферромагнитно с очень малым по абсолютной величине параметром J (-5.2 и -4.2 см^{-1} , соответственно). При этом расчеты методом CASSCF(8,8)/NEVPT2/def2-SVP предсказали величины J в очень хорошем согласии с экспериментом (-4.7 и -2.4 см^{-1}). Поэтому одной из задач данной диссертации была проверка на достаточно широком классе объектов, как работает широко используемый в литературе BS-DFT подход, а также насколько точные результаты можно получить, используя метод CASSCF/NEVPT2.

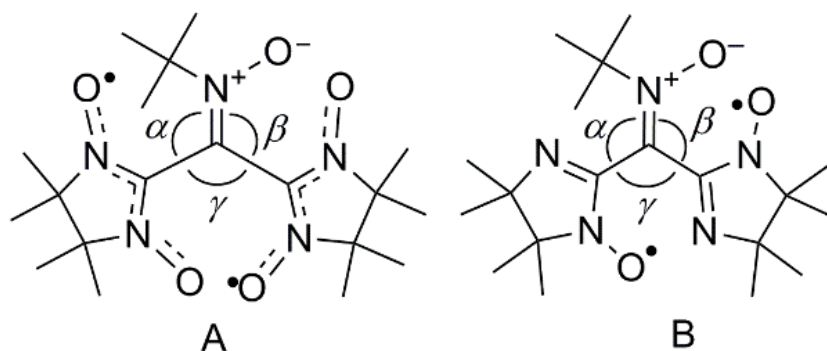


Рисунок 12. Химические структуры дирадикалов исследованных в работе [87]

2.1.3. Методика расчёта тензоров и констант сверхтонкого взаимодействия

Спин-гамильтониан сверхтонкого взаимодействия (СТВ) имеет вид

$$H = \sum_i \hat{S} \mathbf{A}_i \hat{I}_i,$$

Где I_i – спин i -ого ядра, A_i – тензор сверхтонкого взаимодействия с i -ым ядром. Компоненты тензора сверхтонкого взаимодействия с ядром (имеющим ненулевой спин), описывающего расщепление магнитных подуровней, можно представить в виде суммы трех слагаемых

$$A_{I,ij} = a_i^{iso} \delta_{ij} + A_{I,ij}^{dip} + A_{I,ij}^{SOC}$$

Первое из этих слагаемых – это Ферми-контактный член, который зависит от свойств ядра (его спина I и ядерного g -фактора) и спиновой плотности на нём [90].

$$a_I^{iso} = \frac{4\pi}{3} \langle \hat{S}_z \rangle^{-1} g_I g_e \beta_I \beta_e \rho(\vec{R}_I)$$

Второе слагаемое – дипольная часть тензора СТВ, выражается как усреднённое по положению электрона взаимодействие спинов ядра и электрона, как магнитных диполей

$$A_{ij}^{dip} = g_N g_e \beta_N \beta_e \sum_{m,n} \rho_{mn} \left\langle \phi_m \left| \frac{3r_i r_j - r^2 \delta_{ij}}{r^5} \right| \phi_n \right\rangle,$$

где ρ_{mn} – это матрица спиновой плотности, ϕ_m и ϕ_n – молекулярные орбитали [91]. Третье слагаемое, связанное со спин-орбитальным взаимодействием, возникает только во втором порядке теории возмущений и мало для лёгких атомов, таких как атомы азота и водорода, поэтому в рамках данной работы третье слагаемое не учитывалось.

Второй член явным образом зависит только от общего распределения электронной плотности в парамагнитной молекуле, а первый только от спиновой плотности в области ядра, оба не включают тонких деталей волновой функции, в силу чего методы ТФП позволяют рассчитывать их с удовлетворительной точностью. Необходимы только достаточно большие базисные наборы. В нашей работе константы СТВ и тензоры СТВ были рассчитаны методом UDFT с функционалами B3LYP [82] и BHandHLYP [92] с базисом def2-TZVP с использованием пакета программ ORCA (versions 3 and 4) [83,84].

2.1.4. Методика расчёта спектров электронного поглощения

Спектры электронного поглощения исследуемых систем, в основном радикалов и дирадикалов, были рассчитаны в рамках формализма зависящей от времени теории функционала плотности (TD-DFT) [93-94]. В рамках этого подхода волновые функции возбуждённых электронных состояний определяются как решения обобщённого уравнения на собственные числа:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B}^* & \mathbf{A}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \omega & 0 \\ 0 & -\omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix},$$

где \mathbf{X} , \mathbf{Y} – вектора вещественной и мнимой части коэффициентов разложения искомой волновой функции по (однократно) возбуждённым детерминантам Слейтера на орбиталях стационарной волновой функции TD-DFT. Матрицы \mathbf{A} и \mathbf{B} представляют собой обобщённые варианты матрицы конфигурационного взаимодействия (включающей только однократные возбуждения) и их элементы могут быть выражены следующим образом:

$$A_{ia,jb} = \delta_{ij} \delta_{ab} (\varepsilon_a - \varepsilon_b) + 2(ia|jb) - a_X(ij|ab) + (1 - a_X) \langle ia | f_{XC} | jb \rangle$$

$$B_{ia,jb} = 2(ia|jb) - a_x(ib|aj) + (1 - a_x)\langle ia|f_{xc}|bj\rangle$$

Здесь $(ij|ab)$ – четырехцентровый интеграл между молекулярными орбиталями с номерами i, j, a, b ; индексы i, j нумеруют занятые орбитали, индексы a, b – свободные. За f_{xc} обозначен обменно-корреляционный функционал, a_x – коэффициент, с которым в функционал энергии входит точный хартри-фоковский обмен.

Подход TD-DFT позволяет относительно быстро получать энергии и волновые функции возбуждённых электронных состояний молекулярной системы, однако ограничен только одноэлектронными переносами. Для случая низкосимметричных органических молекул качество получаемого спектра обычно оказывается удовлетворительным.

Для расчёта электронных спектров поглощения в работе были использованы гибридный функционал B3LYP и дважды гибридный функционал B2PLYP [95]. Метод TD-B2PLYP существенно более ресурсозатратен, но неплохо воспроизводит положение полос переноса заряда, в то время как метод TD-B3LYP сильно недооценивает энергии таких переходов.

2.2. Моделирование температурных зависимостей магнитной восприимчивости с помощью эффективных спин-гамильтонианов

Экспериментально наблюдаемой величиной в магнитометрическом эксперименте является зависимость намагниченности образца от температуры и приложенного внешнего магнитного поля. Однако для большинства неферромагнитных веществ особый интерес представляет производная намагниченности по внешнему магнитному полю при внешнем поле, стремящемся к нулю, – магнитная восприимчивость в нулевом поле. Пусть магнитные свойства нашей системы описываются спин-гамильтонианом следующего вида

$$\hat{H} = \hat{H}_0(\hat{S}_{i,j}; a_j) + \sum_i g\beta B_z \hat{S}_{i,z},$$

где $\hat{H}_0(\hat{S}_{i,j}; a_j)$ – все остальные члены, которые зависят от спинов, но не зависят от внешнего магнитного поля; в нашем случае это гамильтонианы ГДвФ и расщепления в нулевом поле для парамагнитных частиц с $S > 1/2$. Магнитную восприимчивость χ можно связать со средним по каноническому ансамблю квадратом проекции спина на ось поля. Для начала удобно записать магнитную восприимчивость как производную удельного магнитного момента (намагниченности) по внешнему полю $\chi = \frac{\partial M}{\partial B}$. Намагниченность, в свою очередь, выражается как производная свободной энергии образца по внешнему полю при постоянной температуре $M = \left(\frac{\partial F}{\partial B}\right)_T$.

Свободная энергия системы может быть выражена через статистическую сумму, которую можно выразить как след операторной экспоненты.

$$F = -T \ln Z = -T \ln \text{Tr} \exp \left(-\hat{H}/T \right)$$

Пользуясь линейностью оператора следа, можно внести производную по полю внутрь и получить

$$\chi = \left(\partial / \partial B \right)^2 F = -T \left(\partial / \partial B \right)^2 \ln \text{Tr} \exp \left(-\hat{H}/T \right) = \frac{1}{T} \left(\left\langle \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial B} \right)^2 \right\rangle - \left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial B} \right\rangle^2 \right) + \left\langle \frac{\partial^2 \hat{H}}{\partial B^2} \right\rangle$$

где угловые скобки означают усреднение по каноническому ансамблю.

Если зависимость от поля выражается зеемановским членом $H_{Ze} = -g\beta B \hat{S}_z$, то первые два слагаемых по теореме Гельмана-Фейнмана превращаются в дисперсию проекции спина. Слагаемое же со второй производной так просто не выражается, но в малых полях им можно пренебречь, поскольку зеемановский член не даёт значимого вклада. Итоговое выражение в случае, если g – факторы всех парамагнитных частиц одинаковы, принимает вид

$$\chi T = g^2 \beta^2 \left(\langle \hat{S}_z^2 \rangle - \langle \hat{S}_z \rangle^2 \right)$$

Таким образом, зная, какие члены входят в спин-гамильтониан и, например, рассчитав параметры этого гамильтониана методами квантовой химии, можно рассчитать теоретически температурную зависимость магнитной восприимчивости. Параметры можно начать варьировать и, требуя наилучшего согласия этой теоретической кривой с экспериментальной, свести задачу извлечения параметров спин-гамильтониана к задаче нелинейной регрессии.

Для ряда простых вариантов магнитного мотива оказывается возможным получить точный аналитический вид зависимости магнитной восприимчивости (в пределе нулевого поля) от температуры. Так, в наиболее простом случае поликристаллического образца вещества, состоящего из пар парамагнитных частиц (со спинами S_1 и S_2 , равными $1/2$), связанных обменным взаимодействием с параметром J ($\hat{H}_0 = -2J \hat{S}_1 \hat{S}_2$), Блини и Бауэрсом была получена формула [96]:

$$\chi T = \frac{Ng^2\beta^2}{3k} \frac{6}{3+e^{-2J/kT}},$$

где N – число Авогадро, β – магнетон Бора, g – изотропный g -фактор, k – постоянная Больцмана.

Для более сложных случаев простой аналитической формы зависимости $\chi(T)$ не существует. Однако для некоторых часто встречающихся систем, состоящих из бесконечных

цепочек парамагнитных частиц, рядом исследователей были предложены приближенные высокотемпературные разложения, уже описанные в литературном обзоре.

Однако для более сложных вариантов магнитных мотивов аппроксимационное аналитическое выражение либо оказывается чрезмерно громоздким, либо в принципе недоступно. В таком случае для интерпретации экспериментальных данных приходится использовать численные методы. Для решения этой задачи мной была разработана программа `july`, позволяющая задать магнитный мотив образца в виде набора центров с известными значениями спина и обменных взаимодействий между ними с неизвестными параметрами, и решающая соответствующую задачу нелинейной регрессии. Упрощенный алгоритм работы `july` выглядит следующим образом:

1. Считываем структуру графа парамагнитных центров и обменных взаимодействий между ними;
2. Инициализируем значения параметров спин-гамильтониана начальными параметрами оптимизации;
3. Строим матрицу спин-гамильтониана, пользуясь тем, что для матричных элементов операторов (\hat{S}_i, \hat{S}_j) в базисе $|m_1, \dots, m_N\rangle$ существует явное выражение.
4. Диагонализируем матрицу спин-гамильтониана с помощью стандартных пакетов процедур линейной алгебры.
5. Вычисляем средние по каноническому ансамблю значения $\langle S^2 \rangle$ и $\langle S_z^2 \rangle$ и из них определяем зависимость $\chi T(T)$.
6. Определяем взвешенное среднеквадратичное расхождение экспериментальной и смоделированной зависимостей.
7. С помощью выбранного метода численной оптимизации (были опробованы метод BFGS и метод Нэлдера-Мида (нелинейный симплекс-метод)) выбираем новые значения параметров спин-гамильтониана.
8. При достижении сходимости завершаем процесс, иначе переходим к шагу 3.

Программа `july` использует спин-гамильтониан следующего вида:

$$\hat{H} = \sum_{i \neq j} -2J_{ij} (\hat{S}_i, \hat{S}_j) + \sum_i \hat{S}_i \mathbf{D}_i \hat{S}_i + \sum_i g_i \beta \hat{S}_{i,z} B_z$$

где индексы i и j нумеруют (псевдо-) отдельные парамагнитные центры. Параметры тензоров \mathbf{D}_i (\mathbf{D} и \mathbf{E}) и g -факторы отдельных парамагнитных центров, также, как и параметры J_{ij} обменных взаимодействий между центрами, могут быть зафиксированы или могут варьироваться в процессе фитирования методом нелинейной регрессии.

Помимо этого, программа `july` также позволяет включать в выражение для магнитной восприимчивости один из двух вида поправок *ad hoc* для учёта влияния окружения: приближение Кюри-Вейсса или приближение среднего поля. Основная идея, лежащая в основе данного подхода и введения рассматриваемых поправок, в частности, одна и та же: поликристаллический образец представляется как совокупность одинаковых фрагментов, не взаимодействующих между собой. Температурная зависимость магнитной восприимчивости рассчитывается для одного такого изолированного фрагмента, после чего эффект окружения учитывается приближённо.

В рамках приближения Кюри-Вейсса моделируемая изолированная система представлена как взаимодействующая с бассейном нескоррелированных спинов посредством обменного параметра J' . Обменное взаимодействие с этими нескоррелированными спинами может быть представлено как некое среднее поле, влияющее на моделируемую систему, что приводит к следующему изменению выражения для χT [97]

$$\chi = \chi_0 \frac{T}{T - \theta},$$

здесь χ_0 – магнитная восприимчивость образца из одинаковых не взаимодействующих фрагментов, а θ – температура Кюри-Вейсса отражает величину и тип взаимодействия этого фрагмента с окружением (ферромагнитное – $\theta > 0$, а $\theta < 0$ – антиферромагнитное. Величина θ следующим образом связана с величиной эффективного спина окружения и параметром обменного взаимодействия с ним: $\theta = J' \langle S^2 \rangle / 3k$. Величину θ также можно извлечь из нелинейной регрессии.

В рамках приближения среднего поля моделируемая система взаимодействует посредством обменного параметра J' с множеством из z своих копий, находящихся в тепловом равновесии. Эти копии создают эффективное среднее поле, влияющее на моделируемую систему, что приводит к следующему изменению выражения для χ [97].

$$\chi = \chi_0 \frac{T}{T - zJ' \langle S_0^2 \rangle / 3k}$$

где χ_0 и $\langle S_0^2 \rangle$ – магнитная восприимчивость в отсутствие взаимодействия и средний (по каноническому ансамблю) квадрат полного спина системы. Параметр zJ' в таком случае извлекается из нелинейной регрессии.

На практике нам удалось успешно использовать программу `july` для систем с размерностью пространства спиновых состояний 2^{12} .

Класс магнитных мотивов, в которых обменные взаимодействия образуют бесконечные одномерные цепочки, в текущей версии `july` представить невозможно. Однако можно

приближённо представить такие бесконечные цепочки как предел кольцевых магнитных мотивов с возрастающим числом звеньев. Для ряда систем удалось показать, что результат последовательных аппроксимаций такими конечными мотивами выходит на плато с ростом числа звеньев.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Квантовохимические расчёты параметров спин-гамильтониана для кристаллов нитронил-нитроксильных радикалов и анализ магнитных свойств их поликристаллических образцов

Как уже отмечалось в Разделе 2.1.2, первым органическим ферромагнетиком является п-нитрофенил-замещенный нитронил-нитроксильный радикал (**20a**). Переход в ферромагнитное состояние в его кристалле происходил при 0.65 К, параметр J обменного взаимодействия был оценен равным $\sim 2 \text{ см}^{-1}$ [22]. Обменное взаимодействие между радикалами зависит от кристаллической упаковки и может существенно различаться для радикалов близкой структуры. Так, замена 4-нитрофенильной группы на 3-нитро- (**20c**) или просто фенильную (**20b**) приводила к смене ФМ обменных взаимодействий в кристалле **20a** на АФМ взаимодействия в кристаллах **20b,c** [98]. Существенные различия наблюдаются также для кристаллов двух имидазол-замещенных нитронил-нитроксидов – BIm-NN и Im-NN, в первом наблюдаются существенные ФМ взаимодействия, а во втором очень значительные для случая радикалов АФМ взаимодействия, параметр J для которых в предположении образования обменно-связанных пар был оценен равным -61.5 см^{-1} [99]. Поэтому синтез новых стабильных радикалов, исследование магнитных свойств их поликристаллических образцов и детальное понимание причин, приводящих к тем или иным обменным взаимодействиям по-прежнему представляют интерес.

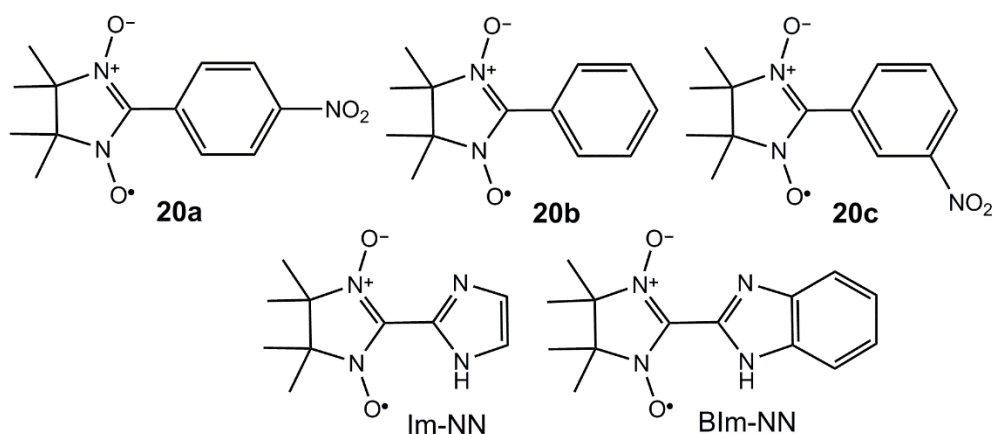


Рисунок 13. Химические структуры нитронил-нитроксильных радикалов, для которых установлена природа обменных взаимодействий.

3.1.1. Расчеты параметров спин-гамильтонианов, описывающих свойства тетразолил- и имидазолил-замещённых нитронил-нитроксильные радикалов и их поликристаллических образцов.

В лаборатории д.х.н. Е.В. Третьякова (НИОХ СО РАН) удалось синтезировать один тетразолил (R1) и два имидазолил (R2 и R3) замещенных нитронил-нитроксильных радикала. Эти радикалы представляют дополнительный интерес из-за своей способности образовывать хелатные или мостиковые комплексы с переходными металлами, которые также представляют интерес для дизайна новых молекулярных магнетиков. Для двух имидазолил-замещенных радикалов нашими соавторами были также измерены температурные зависимости магнитной восприимчивости ($\chi(T)$) и полевые зависимости намагниченности ($M(H)$) при криогенных температурах. С целью корректного выбора магнитного мотива и понимания на молекулярном уровне происхождения ФМ или АФМ обменных взаимодействий, нами были проведены расчеты всех значимых обменных взаимодействий в кристаллических структурах радикалов (R1 – R3). Кроме того, исходя из расчетов магнитных мотивов, нами проведен анализ зависимостей $\chi(T)$ и извлечены «экспериментальные» значения параметров J , что в свою очередь позволило оценить точность проводимых расчетов.

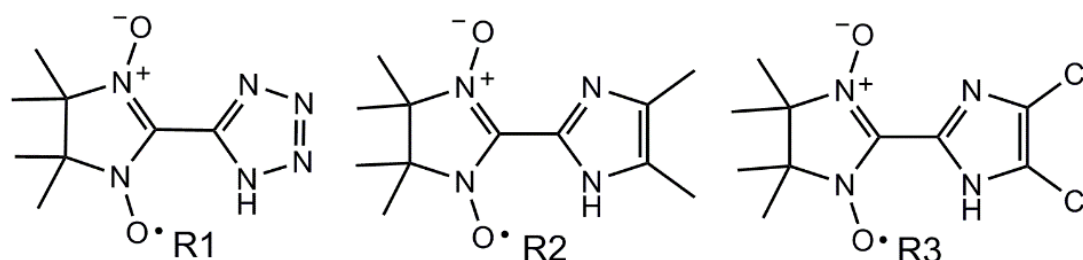


Рисунок 14. Химические структуры исследованных в данной работе нитронил-нитроксильных радикалов.

Для всех синтезированных радикалов R1 – R3 нашими коллегами были зарегистрированы спектры ЭПР разбавленных растворов (10^{-4} M) в воде (R1) или толуоле (R2, R3). Во всех случаях спектры были типичными для нитронил-нитроксильных радикалов и представляли собой пять эквидистантных линий, обусловленных взаимодействием электронного спина с двумя эквивалентными ядрами азота. Экспериментальные и расчетные параметры спин-гамильтониана, описывающего эти спектры приведены в Таблице 1. Видно, что расчетные величины удовлетворительно согласуются с экспериментом.

Таблица 1. Экспериментально измеренные и рассчитанные методом UB3LYP/def2-TZVP величины параметров спин-гамилтониана ($a_{\text{iso}}(^{14}\text{N})$ и g -фактор) для радикалов R1 – R3.

| Параметры | R1 | R2 | R3 |
|------------------------|--------|--------|--------|
| a_{exp} , мТ | 0.77 | 0.76 | 0.75 |
| g_{exp} | 2.0061 | 2.0057 | 2.0057 |
| a_{calc} , мТ | 0.50 | 0.50 | 0.50 |
| g_{calc} | – | 2.0068 | 2.0068 |

Тем же методом были рассчитаны распределения спиновой плотности в радикалах R1 – R3 и радикале похожей структуры - Im-NN. Отметим, что были использованы геометрии радикалов, полученные нашими коллегами методом рентгеноструктурного анализа

Как и следовало ожидать, распределение спиновой плотности для всех четырех радикалов близко (Рис. 15): в основном, спиновая плотность сосредоточена на фрагменте ONCNO, причем на атоме С сосредоточена значительная отрицательная спиновая плотность (спиновая населенность около -0.2). Спиновая населенность каждого NO-фрагмента составляет примерно 0.6, спиновая плотность на атомах тетразольного или имидазольного колец незначительна: спиновая населенность атомов С или N варьируется от -0.04 до $+0.03$.

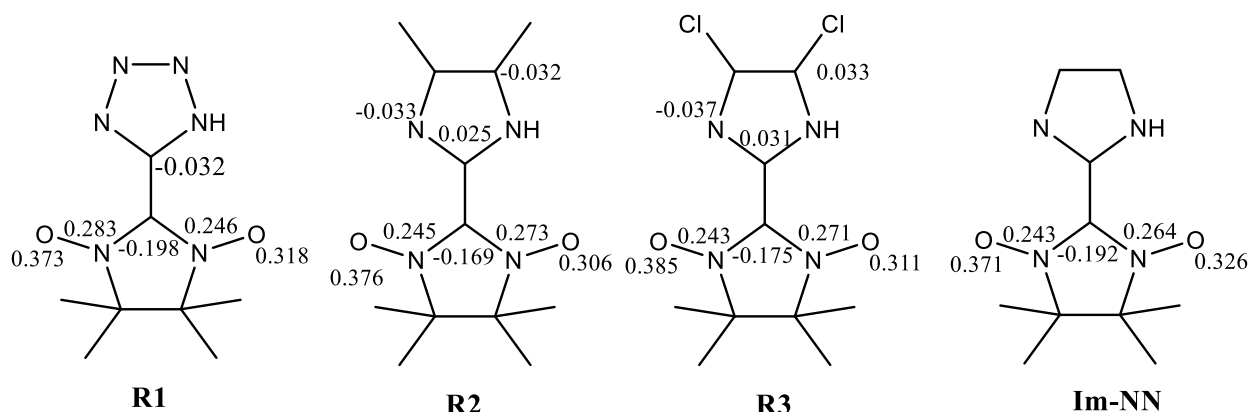


Рисунок 15. Спиновая населенность атомов по Малликену, рассчитанная на уровне теории UB3LYP/def2-TZVP для радикалов R1 – R3 и радикала Im-NN.

Для определения магнитных мотивов кристаллических образцов радикалов R1-R3 были проанализированы их кристаллические структуры, полученные методом рентгеноструктурного анализа. Выбрав одну конкретную молекулу радикала, мы рассмотрели их ближайших соседей в первой и второй координационной сфере. Те пары радикалов, для которых атомы со значительной спиновой плотностью (атомы ONCNO фрагмента) находились на расстоянии, не превышающем 6 ангстрем, были выбраны для расчета парных обменных взаимодействий. Эти пары были вырезаны из кристаллической решётки, и их геометрии были использованы при расчете обменных взаимодействий методом неограниченной по спину теории функционала

плотности нарушенной симметрии в варианте BS-B3LYP/def2-TZVP, как описано в методической части.

Анализ рентгеновской структуры показал, что они близки для R1 – R3. Для них всех характерно образование цепочек радикалов с очень малым расстоянием (~ 3 Å, Рис. 16) между атомами соседних радикалов со значительной спиновой населенностью. Кроме того, под приведенный критерий близости радикалов в паре попадают также ближайшие радикалы соседних цепочек, для них также был проведен расчет обменных взаимодействий.

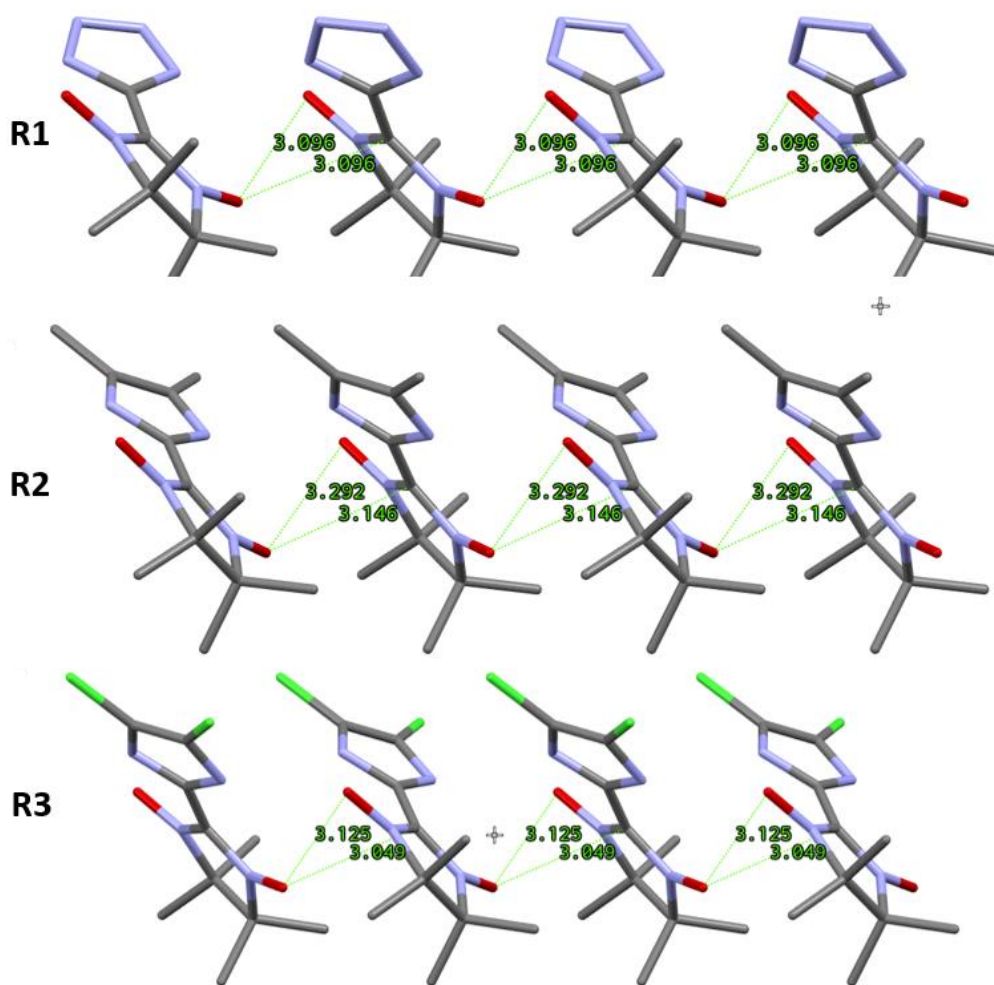


Рисунок 16. Фрагменты кристаллической структуры радикалов R1 (вверху), R2 (в середине) и R3 (внизу) с выделенными кратчайшими расстояниями между атомами с максимальной спиновой населенностью. Атомы водорода не приведены для простоты.

Проведенные нами расчеты (Таблица 2) показали, что в цепочках радикалов R1 – R3 каждый радикал взаимодействует с двумя ближайшими соседями ($R(O\dots O)=3.096\div 3.292$ Å) ферромагнитно с величиной $J \approx 20$ см⁻¹. Таким образом, радикалы R1 – R3 в кристаллическом образце образуют ферромагнитно связанные цепочки (Рис. 16). Прочие взаимодействия,

действующие между радикалами соседних цепочек, оказываются на два порядка слабее и антиферромагнитными по природе.

Таблица 2. Рассчитанные для серии нитронил-нитроксильных радикалов (R1 - R3 и Im-NN) методом BS-UB3LYP/def2-TZVP значения параметров парных обменных взаимодействий между ближайшими радикалами в цепочке (J) и наибольшее значение параметра обменных взаимодействий радикалов соседних цепочек (J'), а также расстояния между атомами с наибольшей спиновой населённостью радикалов в паре.

| Радикал | R(O-O), Å | R(O-C), Å | J, cm^{-1} | J' |
|---------|--------------|--------------|---------------------|------|
| R1 | 3.096 | 3.096 | 21.8 | -0.2 |
| R2 | 3.292 | 3.146 | 18.6 | -0.3 |
| R3 | 3.125 | 3.049 | 20.7 | -0.3 |
| Im-NN* | 3.484 | 3.702 | -36.7 | - |

Достаточно сильное ферромагнитное взаимодействие в данных системах можно объяснить, исходя из модели МакКонелла (поляризационный механизм) [100], которую обобщил и детализировал О. Кан [97]. Параметр обменного взаимодействия между центрами А и В, выражается через вклады от взаимодействий магнитных орбиталей (а и b) следующим образом:

$$J_{AB} = J_{ab} = J_{ab}^{FM} + J_{ab}^{AF}, \quad J_{ab}^{AF} \propto S_{ab}$$

где J_{ab} – это вклад от обменного взаимодействия за счет электронов, находящихся на орбитали а центра А и орбитали b центра В, его можно приближённо описать как сумму двух слагаемых: положительного ферромагнитного вклада, не зависящего от интеграла перекрытия (S_{ab}) магнитных орбиталей, и отрицательного антиферромагнитного вклада, который пропорционален интегралу перекрытия. Таким образом, при нулевом интеграле перекрытия магнитных орбиталей они дают только ферромагнитный вклад в обменное взаимодействие. В случае ближайших радикалов цепочек в кристаллах R1 – R3 перекрытия орбиталей двух атомов кислорода (оба с положительной спиновой заселенностью) и атома кислорода и углерода (с населенностью разного знака) в существенной степени компенсируют друг друга и преобладающим становится ферромагнитный член. Кроме того, дополнительный вклад в уменьшение перекрытия дает также непараллельность плоскостей фрагментов ONCNO соседних радикалов: отклонение составляет примерно 30° для R2.

В случае известного из литературы радикала Im-NN (Рис. 17) [99], в его кристалле также имеются цепочки обменно связанных радикалов, однако для соседних радикалов расстояние между атомами О и С с противоположной по знаку спиновой населенностью существенно больше (Таблица 2), чем между атомами О с одинаковой спиновой

населенностью, кроме того, отклонение от параллельности групп ONCNO невелико. Все это приводит к значительному перекрытию магнитных орбиталей и преобладанию АФМ вклада в J над ФМ вкладом. Рассчитанное нами для кристалла Im-NN значение J ($\sim 37 \text{ см}^{-1}$) примерно на 40% меньше, приведенного в работе [101] извлеченного из эксперимента значения $J = -61.5 \text{ см}^{-1}$. Использование правильной цепочечной модели приведет к существенному уменьшению, извлекаемого из эксперимента параметра J .

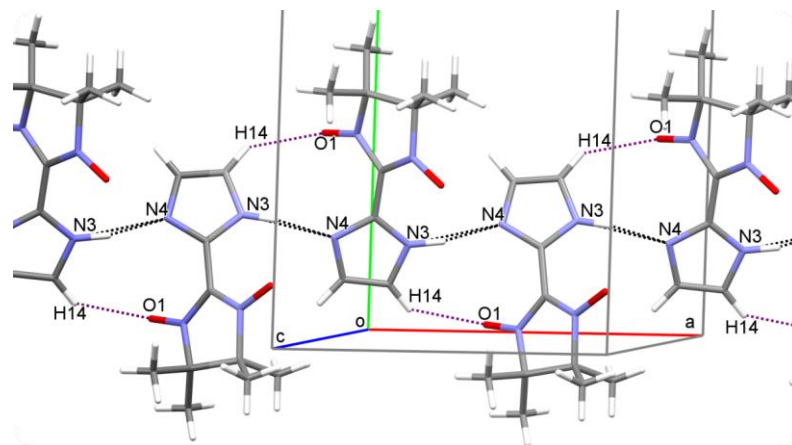


Рисунок 17. Фрагмент кристаллической структуры радикалов Im-NN.

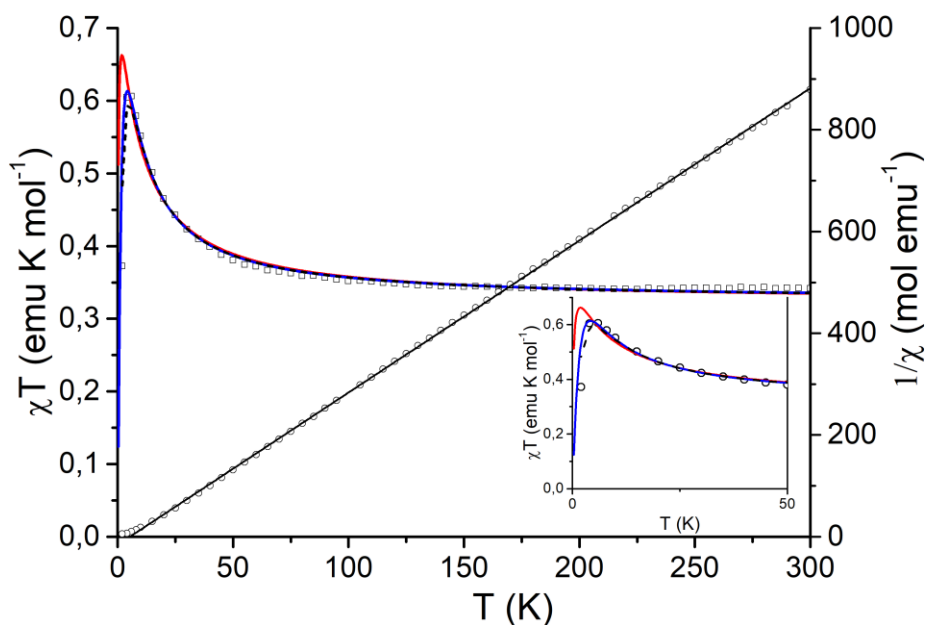


Рисунок 18 Экспериментальная кривая температурной зависимости магнитной восприимчивости (кружки) поликристаллического образца радикала R2 в координатах χT — T (левая ось) и $1/\chi$ — T (правая ось). Врезка – масштабно увеличенная область пика при $T \approx 5 \text{ K}$. Синяя и красная кривые – теоретическая аппроксимация по формулам, приведенным в тексте. Чёрный пунктир – аппроксимация численной моделью для $N=11$ частиц. Эксперимент выполнен D. Lupeau (Лион, Франция).

Мы провели анализ результатов магнитных измерений, проведенных нашими соавторами для радикала R2. В случае радикала R1 измерения не проводились, а образец радикала R3 был сильно загрязнен побочной парамагнитной примесью, поэтому для него были сделаны только грубые оценки. Экспериментальные результаты для поликристаллического образца R2 и их теоретическая аппроксимация приведены на рисунке 18.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости в координатах $1/\chi$ — T при температурах выше 20 К прекрасно описывается прямой линией (чёрная линия), согласуется с законом Кюри-Вейсса с температурой Кюри-Вейсса $\theta = +5.4 \pm 0.3$ К. Как отмечено выше, квантовохимический расчёт межмолекулярных обменных взаимодействий в кристаллической структуре выявил наличие в образце ферромагнитно упорядоченных цепочек, связанных между собой слабыми АФМ взаимодействиями. Для образцов, состоящих из однородных ферромагнитно связанных цепочек (1D-ферромагнитная цепочка Гейзенберга) Бэйкером, Рашбруком и Гилбертом [11] получено выражение для $\chi(T) \times T$ в виде отношения двух полиномов от переменной $x = J/kT$. Кроме внутрицепочечного ФМ взаимодействия в кристалле имеется также АФМ взаимодействие радикалов соседних цепочек. Наличие последнего было учтено двумя способами: введением эффективной температуры Кюри θ' (формула 1) и более точным подходом в рамках приближения среднего поля (формула 2)

$$\chi T = \frac{\chi_{1D} T}{1 - \theta' / T} \quad (1)$$

$$\chi T = \frac{\chi_{1D} T}{1 - \frac{zJ'}{2k} \frac{\chi_{1D}}{C}} \quad (2)$$

где χ_{1D} — это формула Бэйкера, Рашбрука и Гилберта.

Экспериментальная температурная зависимость $\chi(T) \times T$ была аппроксимирована с использованием формул (1, синяя кривая) и (2, красная кривая). Из наилучшего согласия теории и эксперимента (Рис. 18) найдены параметры J и θ , или, соответственно, J и zJ' , значения которых приведены в таблице 3. Видно, что качественно расчетные параметры согласуются с извлеченными из аппроксимации экспериментальной зависимости $\chi(T)$, однако расчетное значение J более, чем в три раза превышает извлеченную из обработки эксперимента величину. Частично это может быть связано с тем, что предложенная Бэйкером, Рашбруком и Гилбертом формула, хотя и используется обычно во всем температурном интервале, все-таки является высокотемпературным разложением [11].

Для улучшения описания магнитной восприимчивости мы также провели серию аппроксимаций экспериментальной температурной зависимости численной моделью,

использующей модельные магнитные мотивы в виде закольцованных цепочек из N радикалов, где N изменяется от 3 до 11. Оказалось, что при $N > 8$ результаты аппроксимации различаются уже достаточно слабо. Результат наилучшей аппроксимации для $N=11$ также приведён на рисунке 18 в виде пунктирной чёрной кривой. Невязка аппроксимации численной моделью при этом оказывается значительно меньше невязки при аппроксимации формулой (2)

Таблица 3 Величины параметров спин-гамильтониана, извлеченные из наилучшего согласия теоретической аппроксимации и экспериментальной температурной зависимости магнитной восприимчивости поликристаллического образца радикала R2.

| | Формула (1) | Формула (2) | Численная модель, $N=8$ | Численная модель $N=11$ | Расчёт (BS-UB3LYP/def2-TZVP) |
|--------------------------------|----------------|------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------------|
| $J_1, \text{см}^{-1}$ | 4.9 ± 0.3 | 4.7 ± 0.2 | 7.4 ± 0.5 | 7.7 ± 0.6 | 18.6 |
| $J_1/k, \text{К}$ | 7.1 ± 0.4 | 6.8 ± 0.3 | 10.7 ± 0.7 | 11.0 ± 0.8 | 26.6 |
| θ или $zJ'/k, \text{К}$ | -3.0 ± 0.2 | -0.55 ± 0.02 | -0.37 ± 0.06 | -0.33 ± 0.05 | -0.31 |

Хотя использование более адекватной численной модели привело к заметному увеличению (примерно на 60%), извлекаемого из анализа эксперимента параметра J , он все еще существенно ниже расчетного. Таким образом, расчеты методом BS-UB3LYP предсказывают параметры обменного взаимодействия между радикалами полуколичественно.

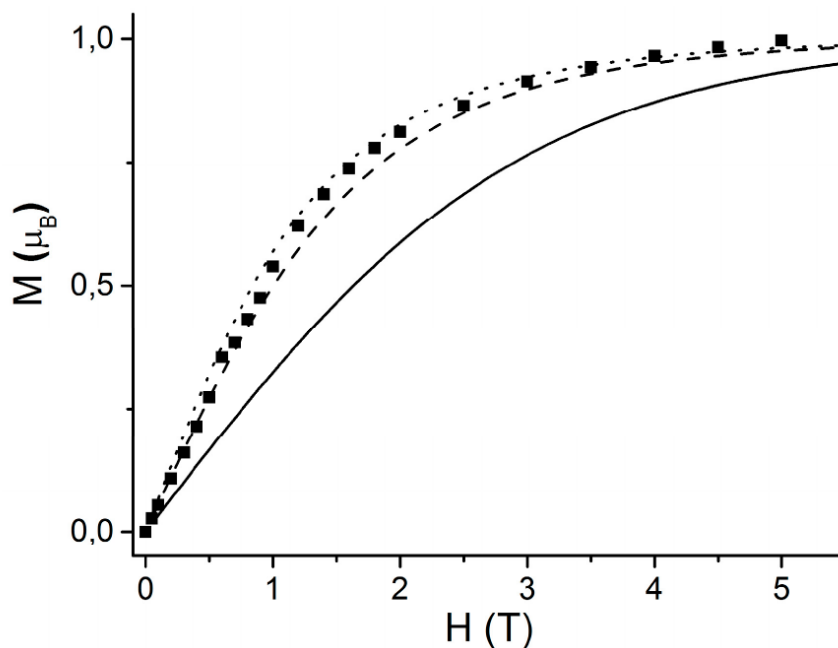


Рисунок 19. Изотерма намагниченности поликристаллического образца радикала R2 при температуре $T=2$ К. Сплошная кривая отвечает идеальному парамагнетику с $S=1/2$, штриховая – с $S=3/2$, пунктир – с $S=2$. Эксперимент выполнен D. Luneau (Леон, Франция).

Для подтверждения ферромагнитного характера упорядочения нашими соавторами была измерена изотерма намагниченности при температуре 2К (Рис. 19). Удельная намагниченность образца монотонно растёт с увеличением магнитного поля и при напряжённости около 5 Т выходит на плато, отвечающее ожидаемому значению в 1 $\mu\text{в}$. Однако кривая намагниченности в малых полях растёт значительно быстрее, чем ожидалось бы от парамагнитного образца с $S = 1/2$ (сплошная линия), и скорее соответствует $S = 3/2$ (штриховая кривая) или $S = 2$ (пунктирная кривая). Этот результат также указывает на преобладание ферромагнитных взаимодействий.

3.1.2. Расчет магнитных и спектроскопических свойств нитронил-нитроксильного радикала со сложной гетеропентаценовой группой

Стабильные радикальные структуры, ковалентно связанные с аценами, привлекли большое внимание в литературе в силу своей склонности образовывать стабильные стопки или колончатные высокоспиновые структуры с многообещающими электронными и магнитными свойствами. За счёт пи-пи взаимодействия в таких системах могут образовываться проводящие молекулярные стопки. Присоединение пятичленных гетероциклов, например, тиофеновых, приводит к новым межмолекулярным взаимодействиям с участием атомов серы ($S \dots S$ и $S \dots \pi$ типа), которые порождают новые варианты магнитных мотивов и электронных свойств. В силу этих и других причин тиено-ацены обрели в последние годы особую популярность [102, 103]. Нашим коллегам из НИОХ СО РАН удалось синтезировать нитронил-нитроксильный радикал R4, связанный со сложной тиеноаценовой группой, разрешающий проблемы с растворимостью за счёт наличия в бензольном кольце алкильных групп (рисунок 20). Кроме радикала ими был получен также и дирадикал, свойства которого в основном будут рассмотрены в параграфе, посвященном дирадикалам.

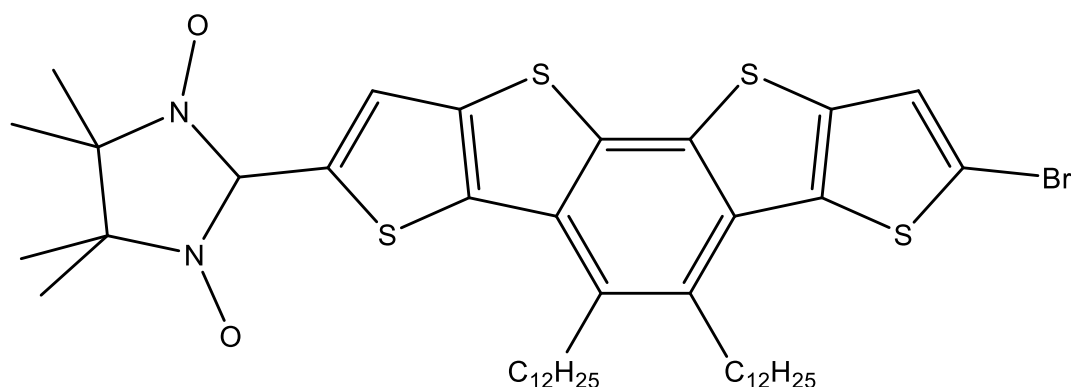


Рисунок 20. Химическая структура нитронил-нитроксильного радикала R4

На рисунке 21 приведен спектр электронного поглощения нитроксильного радикала R4 в толуоле при комнатной температуре. Видно, что спектр имеет малоинтенсивную полосу

поглощения в красной области спектра с тремя максимумами на 635, 700 и 779 нм, что является характерным признаком спектров нитронил-нитроксильных радикалов.

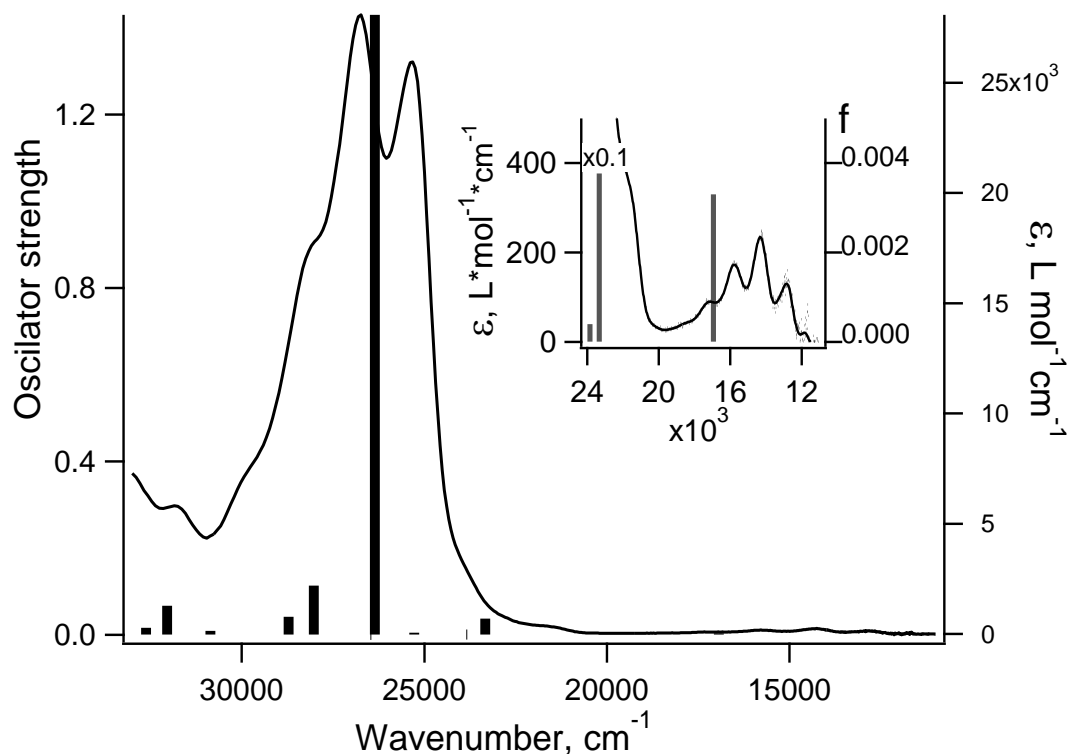


Рисунок 21. Электронный спектр поглощения (ЭСП) радикала R^4 в толуоле (сплошная кривая); вертикальные столбики отражают положение и силы осцилляторов электронных переходов в расчетном спектре (метод TD-UB3LYP/def2-TZVP). ЭСП зарегистрирован в НИОХ СО РАН.

Нами был проведен теоретический расчет спектра поглощения R^4 (а именно, положений и сил осцилляторов электронных переходов), который хорошо согласуется с экспериментом. Проведенные расчеты показывают (рисунок 21, врезка), что за поглощение в области длиннее 400 нм отвечают два перехода, один малоинтенсивный переход соответствует длинноволновой полосе с тремя максимумами (колебательная структура), второй более интенсивный переход отвечает полосе, проявляющейся в спектре в виде плеча.

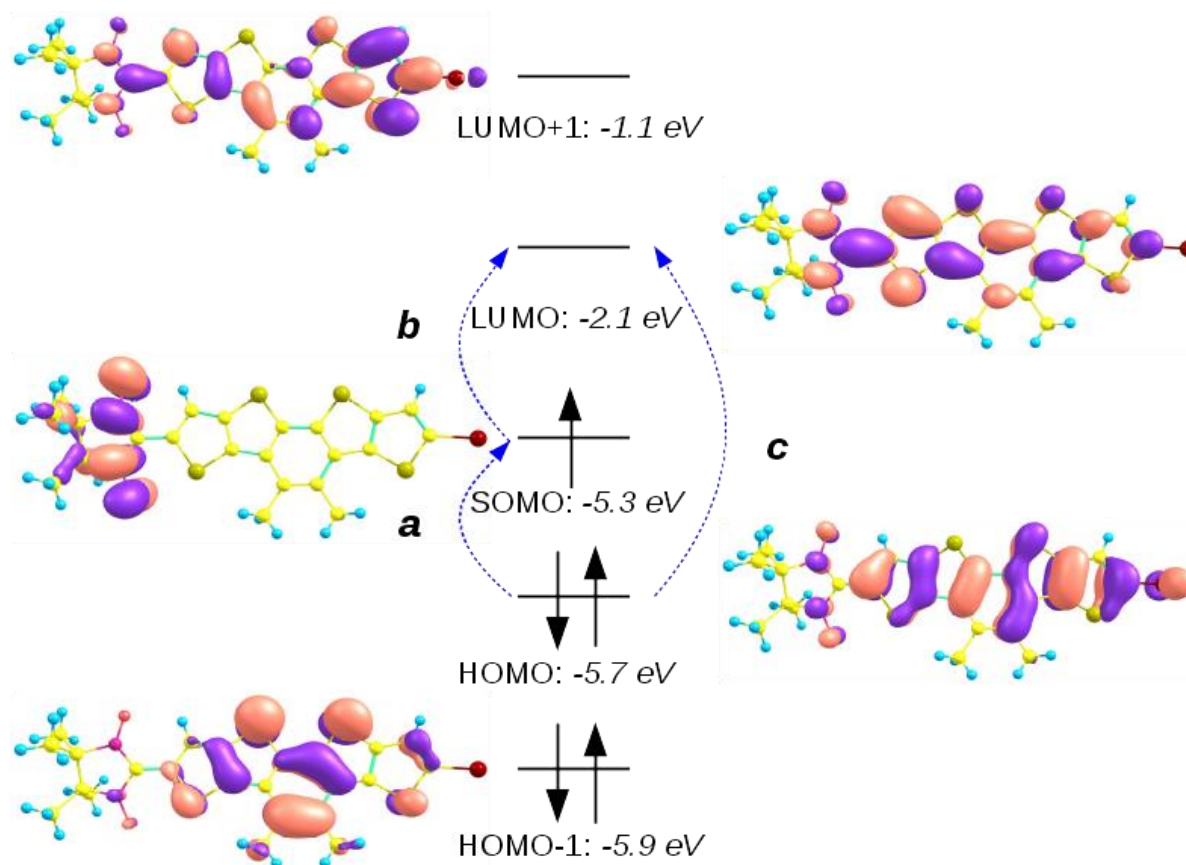


Рисунок 22. Верхние заполненные и нижние свободные молекулярные орбитали радикала R4 и их уровни энергии, а также отдельные одноэлектронные переходы между ними (a – c). Расчёт методом TD-UB3LYP/def2-TZVP.

Расчеты предсказывают, что самая длинноволновая полоса отвечает одному электронному переходу и обусловлено разностью (a – b) переноса электрона с верхней дважды занятой молекулярной орбитали на однократно занятую орбиталь (a) и переноса электрона с однократно занятой орбитали на нижнюю виртуальную (b). Таким образом, длинноволновая полоса поглощения радикала R4 в области 500 – 800 нм (или 12500 – 20000 cm^{-1}) отвечает переходу $\pi\pi^*$ типа. Отметим, что длинноволновая полоса поглощения с выраженной колебательной структурой типична для нитронил-нитроксильных радикалов и дирадикалов, однако часто без каких-либо обоснований ее ошибочно относят к поглощению $\pi\pi^*$ типа [105-106]

Интенсивная полоса поглощения в высокоэнергетической области с максимумами на 395 и 374 нм и плечом в области 357 нм практически совпадает со спектром дибромпроизводного и отвечает большому числу электронных переходов между молекулярными орбиталями, делокализованными по всей пи-системе радикала (в том числе переходу типа (c) на рисунке 22). Самый интенсивный переход обусловлен в основном переносом электрона с HOMO на LUMO (c).

Из данных рентгеноструктурного анализа видно, что радикал R4 имеет характерные для нитронил-нитроксильной группы длины связей и малый двугранный угол между плоскостями нитронил-нитроксильной группы и ближайшего тиофенового кольца. Структура всего радикала близка к планарной и характеризуется малым расстоянием между нитроксильным кислородом и атомом серы (2.84 Å), что значительно меньше суммы ван-дер-Ваальсовых радиусов (3.32 Å). Упаковка радикала в основном определяется короткими межмолекулярными контактами сера-сера (3.34 Å) и водородными связями O...H-C (2.47 Å), приводящими к образованию центрально-симметричных димеров, которые, в свою очередь, упаковываются в стопки с расстояниями S...S 3.58 Å и O..H-C 2.54 Å, разделённые переплетающимися додециловыми цепями. Такая упаковка приводит к тому, что интересные для магнитных свойств расстояния между кислородами нитроксильных групп оказываются достаточно велики (5.15 Å)

Проведенные нами расчеты методом BS-UB3LYP/def2-TZVP показали, что магнитный мотив кристаллов радикала R4 представляет собой набор антиферромагнитно связанных цепочек с очень маленькой величиной параметра $J = -0.13 \text{ cm}^{-1}$. Цепочки эти сформировались в кристалле за счет образования водородных связей O...H-C типа. Взаимодействие радикалов соседних цепочек пренебрежимо мало. Таким образом, данные радикалы не обладают интересными магнитными свойствами, поэтому их магнитные свойства не были исследованы экспериментально.

3.2. Квантовохимические расчёты параметров спин-гамильтонианов, описывающих магнитные свойства изолированных органических дирадикалов и их поликристаллических образцов

Как уже было отмечено в методической части 2.1.2, точность использованного выше для расчёта межмолекулярных обменных взаимодействий неограниченного по спину метода DFT нарушенной симметрии трудно оценить а priori. Так, в работе Сутуриной и соавторов [89] было показано, что метод нарушенной симметрии плохо описывает обменное взаимодействие для дирадикалов типа disjoint, однократно занятые орбитали которых можно выбрать неперекрывающимися, таких как пентаметиленпропан (Рис. 23). Для того, чтобы получить правильный знак обменного взаимодействия, оказалось необходимым применить высокоуровневые многоконфигурационные методы и быть внимательным к геометрии исследуемого дирадикала, которая также может сильно влиять на обменное взаимодействие.

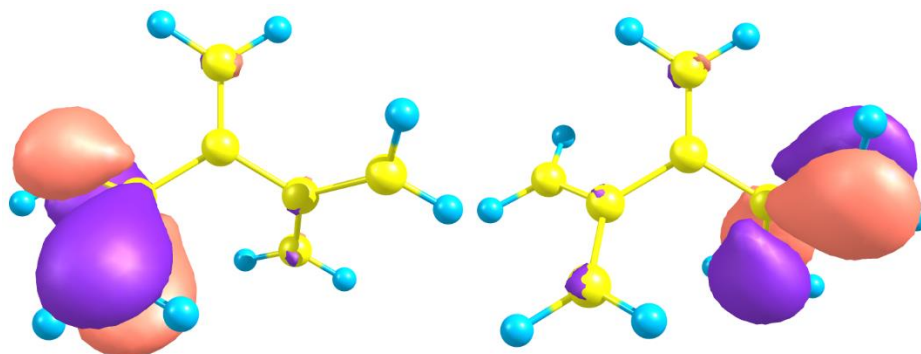


Рисунок 23. Однократно заполненные орбитали пентаметилпропана в равновесной геометрии.

В данной работе мы продолжили исследования, начатые в работе Сутуриной с соавторами, и протестировали применимость подхода нарушенной симметрии для серии аналогичных гипотетических нитронил-нитроксильных дирадикалов путём сравнения результатов расчетов методом BS-DFT с результатами высокоуровневых многоконфигурационных методов. Далее мы использовали хорошо зарекомендовавший себя высокоуровневый подход для расчета параметров спин-гамильтониана для большого набора недавно синтезированных нашими коллегами из НИОХ СО РАН дирадикалов. С использованием установленных на основе расчетов магнитных мотивов мы провели аппроксимацию методом нелинейной регрессии экспериментальных температурных зависимостей магнитной восприимчивости, зарегистрированных для большой серии поликристаллических образцов к.х.н. А.С. Богомяковым. Определенные из наилучшего согласия экспериментальных кривых и моделирования параметры были сопоставлены с результатами наших расчетов. Таким образом, мы смогли объяснить экспериментальные магнитные свойства серии дирадикалов на молекулярном уровне и получили возможность оценить точность использованного нами высокоуровневого подхода и важность учета динамической электронной корреляции.

3.2.1. Расчет свойств серии гипотетических нитронил-нитроксильных и иминонитроксильных дирадикалов – гетероатомных аналогов пентаметилпропана.

Нами были исследованы четыре нитронил- и имино-нитроксильных дирадикала (Рис. 24), общим углеводородным прототипом которых является пентаметилпропан (PMP).

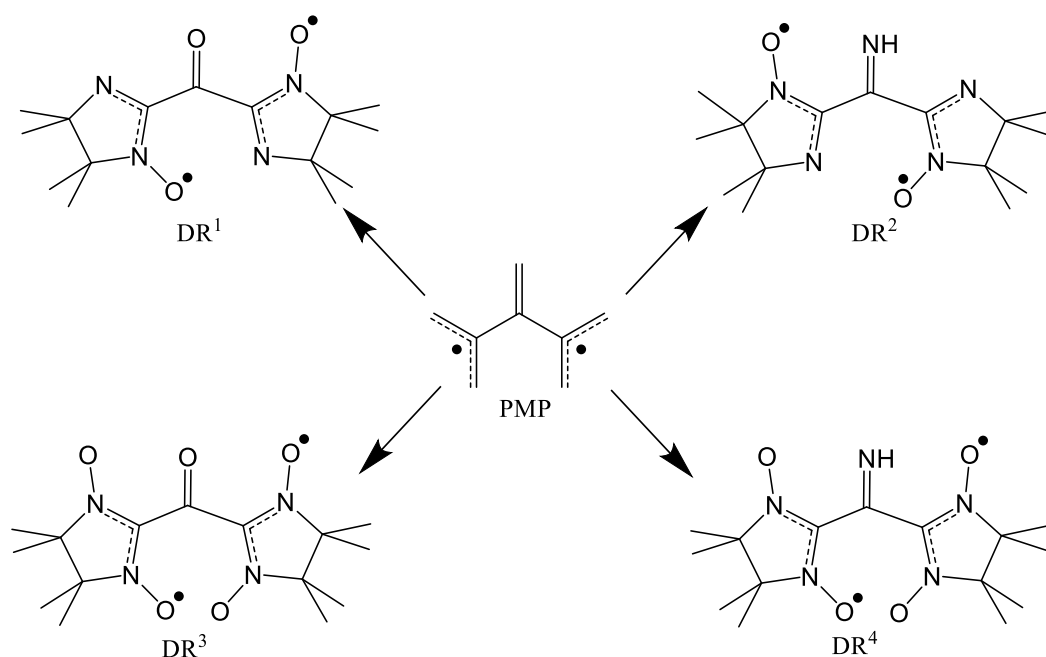


Рисунок 24. Химическая структура пентаметилпропана и четырёх гипотетических нитроксильных радикалов (DR¹-DR⁴), являющихся его гетероатомными аналогами

Поскольку для пентаметилпропана было ранее показано [87], что изменение геометрии может значительно изменить параметры обменного взаимодействия вплоть до смены знака, мы начали исследование с оптимизации их геометрии. Оптимизация была проведена методами теории функционала плотности с использованием функционала B3LYP и базисного набора TZVP. Для иминонитроксильных дирадикалов DR¹ и DR² при оптимизации было найдено по три конформера, отличающихся ориентацией нитроксильных групп (рисунок 25). Характерная разница энергий Гиббса между конформерами составляет 1-3 ккал/моль, что означает, что при комнатной температуре в растворе могут присутствовать все три конформера, но преобладать будет нижний по энергии (конформер типа b для DR² и конформер типа c для DR¹).

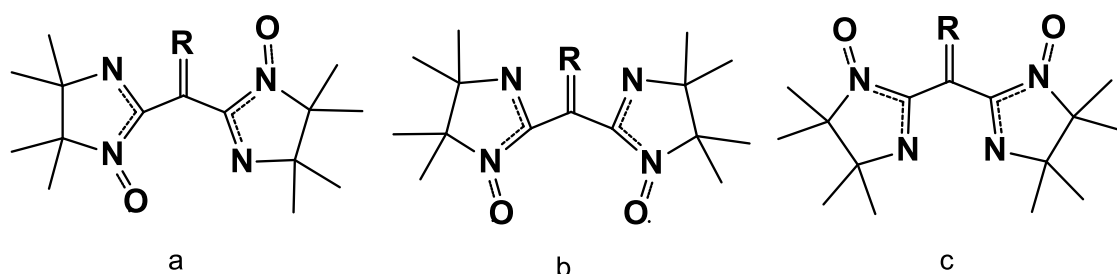


Рисунок 25. Геометрические структуры трёх возможных конформеров для гипотетических иминонитроксильных радикалов (DR¹: R=O, DR²: R=NH).

Как и их прототип, все четыре дирадикала относятся к классу disjoint, что видно, например, из характера однократно заполненных орбиталей дирадикала DR¹ (рисунок 26). Соответственно, для них следует ожидать малых значений параметров обменного взаимодействия.

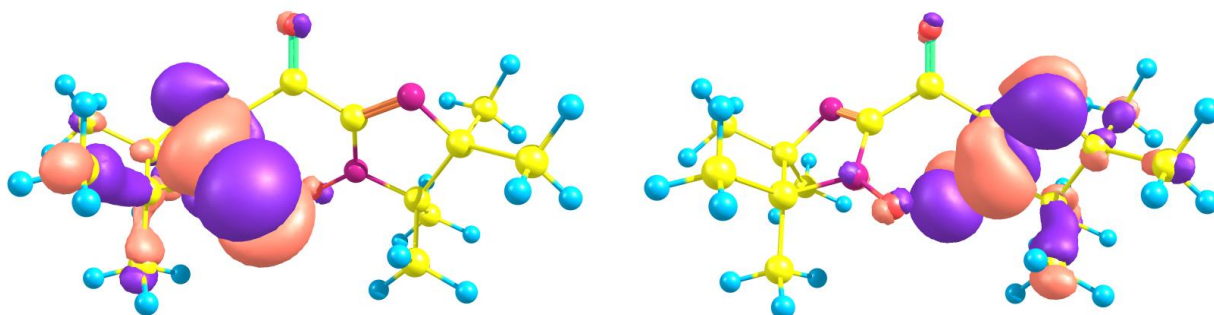


Рисунок 26. Однократно заполненные орбитали дирадикала DR¹. Изображён наиболее энергетически выгодный конформер b.

Для всех конформеров дирадикалов DR¹ и DR² были проведены расчеты как методом BS-DFT, так и многоконфигурационными методами (CASSCF) с проверкой влияния на результаты размера активного пространства; был также проведен учет динамической корреляции методом NEVPT2. Результаты расчетов приведены в Таблице 4.

Из анализа таблицы 4 видно, что параметры обменного взаимодействия для однотипных конформеров слабо зависят от природы линкера (C=O или C=NH группа). Однако, нижними по энергии для DR¹ и DR² являются конформеры разного типа, в случае C=NH линкера конформер b стабилизируется за счет водородной связи. Для обоих радикалов параметр обменного взаимодействия сильно зависит от конформации дирадикала, т.е. от изменений геометрии. Величина J изменяется от достаточно большого отрицательного значения для конформеров типа b ($J \approx -45 \text{ см}^{-1}$, $J/k \approx -65 \text{ К}$ для наивысшего уровня теории) до очень маленьких положительных значений ($J \approx 0-3 \text{ см}^{-1}$, $J/k \approx 0-4 \text{ К}$). Аналогичные изменения знака с геометрией предсказаны для углеводородного прототипа РМР в работе Сутуриной с соавторами [87]. Подход нарушенной симметрии почти для всех конформеров правильно предсказывает знак взаимодействия (ФМ или АФМ), однако довольно сильно переоценивает абсолютную величину J .

Таблица 4. Относительные энтальпии и значения параметров обменного взаимодействия (J , cm^{-1}) для различных конформеров имино-нитроксильных дирадикалов DR^1 и DR^2 , рассчитанные различными методами (звездочкой отмечены нижние по энергии конформеры).

| Метод | Дирадикал DR^2 | | | Дирадикал DR^1 | | |
|--------------------------------|-------------------------|--------------|------------|-------------------------|--------------|-------------|
| | a | b | c* | a | b* | c |
| Относительные ΔH (0 К) | 2.7 | 1.9 | 0.0 | 1.5 | 0.0 | 1.1 |
| B3LYP/TZVP | 10.3 | -50.3 | 6.0 | 2.6 | -48.8 | 4.3 |
| CASSCF(2, 2)/SVP | -2.2 | -31.1 | -1.7 | 2.5 | -29.1 | -0.4 |
| NEVPT2(2, 2)/SVP | -1.6 | -32.3 | -0.4 | -0.2 | -54.3 | -1.3 |
| CASSCF(12, 10)/SVP | 2.3 | -30.9 | 1.5 | 2.0 | -32.4 | -1.3 |
| NEVPT2(12, 10)/SVP | 3.0 | -44.6 | 2.1 | 2.4 | -43.5 | -0.2 |

В случае нитронил-нитроксильных дирадикалов DR^3 и DR^4 , существует только по одному конформеру, оптимизированные геометрии для них оказались близки к C_2 -симметрии. Результаты расчетов параметра обменного взаимодействия разными методами приведены в таблице 5.

Согласно расчету самым точным из используемых методов CASSCF(16,12)/NEVPT2/SVP оба дирадикала DR^3 и DR^4 имеют основное синглетное состояние с небольшим синглет-триплетным расщеплением -29 и -13 cm^{-1} (или $J/k = -21$ и -9.4 K), соответственно. Расчеты методом B3LYP переоценивают выгодность триплетного состояния, приводя к положительному значению J для дирадикала DR^4 и недостаточно отрицательному – для DR^3 . Выбор минимального активного пространства из двух активных орбиталей также приводит к некорректным значениям J ; учетом динамической корреляции ситуацию не удастся исправить. Для корректного расчета необходимо использовать достаточно большие активные пространства, в пределе с включением всех π -МО, или их большей части, а также обязательный учет динамической корреляции.

Таблица 5. Рассчитанные разными методами значения параметров обменного взаимодействия для гипотетических нитронил-нитроксильных дирадикалов, углеводородным прототипом которых является PMP.

| Метод | Дирадикал | |
|--------------------------|--------------|-------------|
| | DR3 | DR4 |
| UB3LYP/TZVP | -7.5 | 16.9 |
| CASSCF(2,2)/SVP | -22.1 | 16.9 |
| NEVPT2(2,2)/SVP | -49.7 | 3.4 |
| CASSCF(16,12)/SVP | 2.5 | 3.9 |
| NEVPT2(16,12)/SVP | -14.7 | -6.5 |

3.2.2. Расчеты магнитных свойств нитронил-нитроксильного дирадикала с пиррольным мостиком.

Синтезированный нашими коллегами новый нитронил-нитроксильный дирадикал R5 (рисунок 27) любопытен тем, что связующим мостиком в нём выступает пиррольное кольцо, одновременно делающее его неальтернантным и не дающее использовать для качественного предсказания его свойств правило Овчинникова [2].

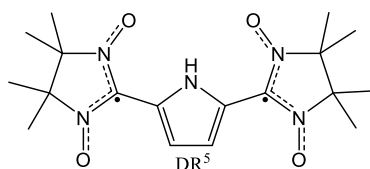


Рисунок 27. Химическая структура дирадикала DR⁵.

Для последовательного анализа электронной структуры этого дирадикала мы начали с исследования его аналога, в структуре которого нитронил-нитроксильные фрагменты заменены на аллильную группу (диаллилпиррол, DAP) (рисунок 28).

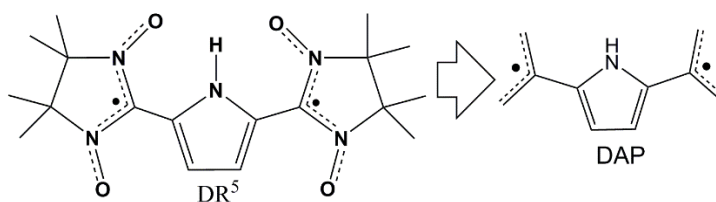


Рисунок 28. Преобразование дирадикала DR⁵ в диаллилпиррол (DAP)

Геометрия DAP была оптимизирована в триплетном состоянии методом UB3LYP/def2-TZVP, были обнаружены два возможных конформера C_s- и C₂-симметрии. Из этих двух конформеров был выбран второй, поскольку экспериментальная геометрия DR⁵, зарегистрированная нашими коллегами из МТЦ СО РАН, оказалась ближе к C₂-симметрии.

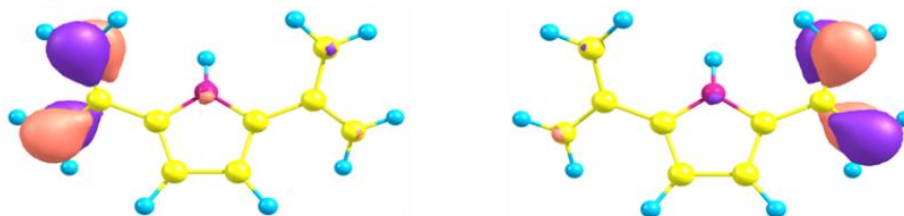


Рисунок 29. Локализованные однократно заполненные MO DAP.

Однократно заполненные орбитали прототипа можно локализовать на аллильных фрагментах (Рис. 29), что позволяет отнести его к классу дирадикалов disjoint типа.

Соответственно, следует ожидать, что синглет-триплетное расщепление в этом случае будет мало, а основное состояние может оказаться синглетным.

Для расчёта внутримолекулярного обменного взаимодействия мы использовали два варианта активного пространства, включающие либо только орбитали аллильных групп (пространство (6,6)), либо все орбитали π -системы (Рис. 30). Как мы и ожидали, основным состоянием системы является синглетное, чему отвечают отрицательные значения параметра обменного взаимодействия. Стоит отметить, что BS-DFT расчеты, правильно передавая знак, вдвое завышают абсолютное значение обменного параметра. Аналогично, выбор недостаточно большого активного пространства приводит к занижению модуля обменного параметра также примерно вдвое. Соответственно, для надёжного определения обменных параметров необходимо использовать как можно большее активное пространство.

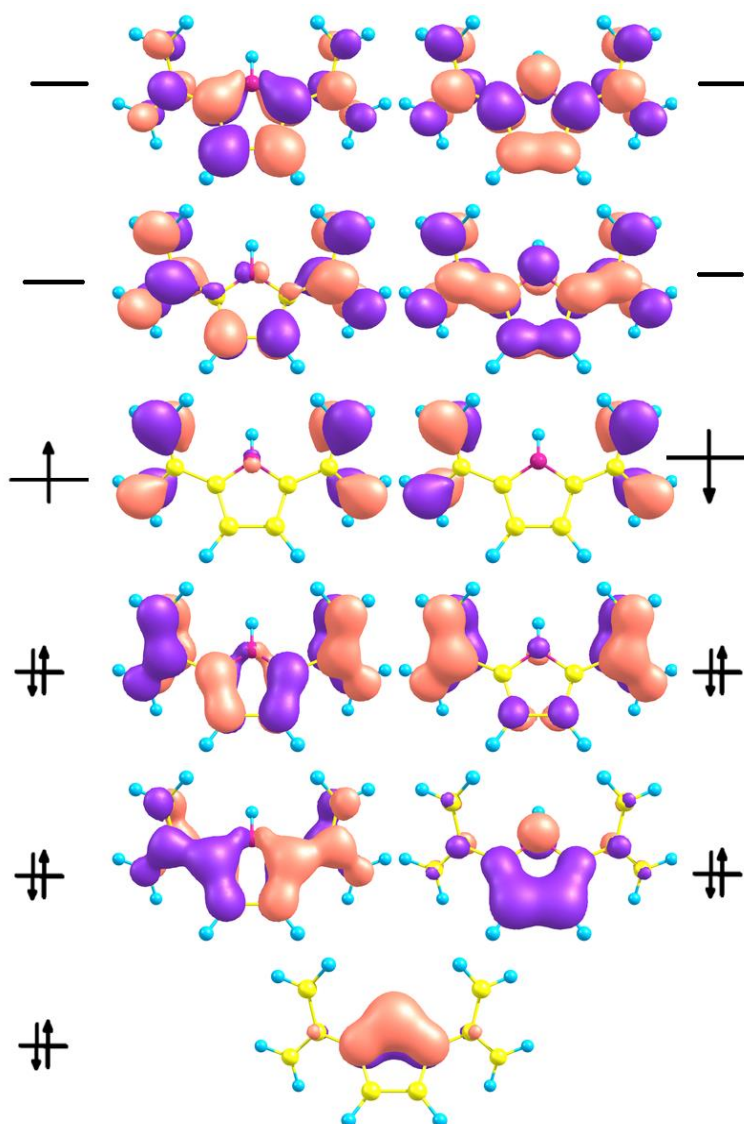


Рисунок 30. Полный набор орбиталей π -типа, использованных в качестве активного пространства в расчетах методом CASSCF(12,11) для дирадикала DAP.

Мы также проверили влияние размера базисного набора, сравнив результаты для базисных наборов SVP (209 базисных функций для этой системы) и TZVP (275 базисных функций). Значительного повышения точности в данном случае не наблюдалось, из чего мы предположили, что для исходного дирадикала существенного улучшения результатов также не будет наблюдаться.

Таблица 6. Расчётные параметры внутримолекулярного обменного взаимодействия (J , см⁻¹) в DAP.

| Метод Базис | UB3LYP | CASSCF(6,6) | NEVPT2(6,6) | CASSCF(12,11) | NEVPT2(12,11) |
|----------------|--------|-----------------|-----------------|---------------|---------------|
| SVP | -93 | -22 | -24 | -45 | -55 |
| TZVP | -86 | -21 | -23 | -44 | -43 |

По аналогии с прототипом DAP, для самого дирадикала DR⁵ мы провели серию многоконфигурационных расчётов, использующих три активных пространства:

- Минимальное из 2 однократно заселённых МО
- (14, 10), включающее все пи-орбитали, преимущественно локализованные на радикальных фрагментах
- (20, 15), включающее все орбитали пи-типа.
- Многоконфигурационные расчёты проводили с использованием базисного набора SVP. Для качественного сравнения также был проведён расчёт распространённым методом BS-UB3LYP с базисом TZVP.

Таблица 7 Расчетные параметры внутримолекулярного обменного взаимодействия (J , см⁻¹) в дирадикале DR⁵.

| Активное пространство | CASSCF | NEVPT2 |
|-----------------------|--------|-------------|
| (2,2) | 0.3 | -149 |
| (14,10) | -67 | -58.4 |
| (20, 15) | -125 | -109 |
| BS-UB3LYP/TZVP | -297.3 | |

Как и в случае с прототипом, включение орбиталей пиррольного кольца в активное пространство сильно увеличивает абсолютную величину синглет-триплетного расщепления. Использование достаточно большого активного пространства позволяет получить результаты,

неплохо согласующиеся с величиной $J = -80 \text{ см}^{-1}$, полученной к.х.н. А.С. Богомяковым из анализа температурной зависимости магнитной восприимчивости [104].

Для сравнения также был проведён расчёт методом теории функционала плотности. Результаты этого расчёта существенно (более 2.5 раз) завышают абсолютное значение параметра обменного взаимодействия, что указывает на некорректность применения расчётов методом BS-DFT для предсказания внутримолекулярных обменных взаимодействий в дирадикалах типа disjoint при теоретическом дизайне новых магнитных материалов.

3.2.3. Расчет свойств асимметричного дирадикала DR⁶, содержащего нитронил-нитроксильный и изолированный нитроксильный фрагменты

В лаборатории Е.В. Третьякова был синтезирован также асимметричный дирадикал DR⁶, содержащий как нитронил-нитроксильный фрагмент, так и не связанный с ним системой сопряженных связей нитроксильный радикальный фрагмент (рисунок 31).

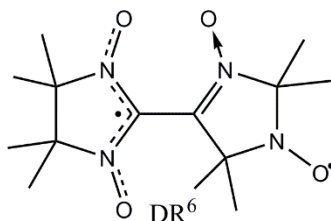


Рисунок 31. Химическая структура асимметричного дирадикала DR⁶.

Из рисунка 32 видно, что спиновая плотность в дирадикале DR⁶ локализована в основном на двух радикальных фрагментах (ONCNO и NO), спиновые населенности других атомов не превышают 0.02 по абсолютной величине. Для него можно ожидать слабое обменное взаимодействие и, скорее всего, синглетного основного состояния, как в случае взаимодействия двух отдельных радикалов

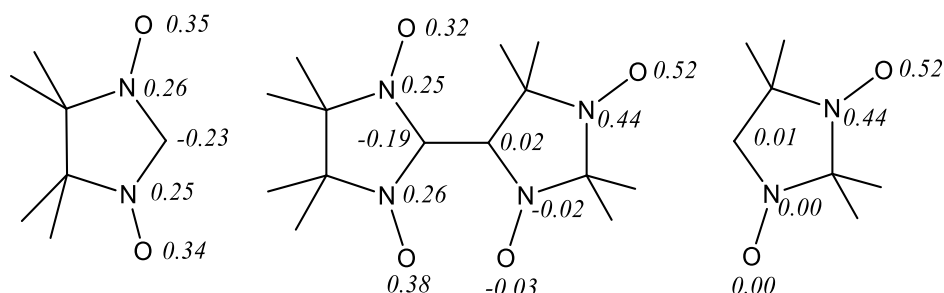


Рисунок 32. Атомные спиновые заселенности по Малликену в триплетном состоянии дирадикала DR⁶, рассчитанные методом UB3LYP/def2-TZVP для геометрии, извлеченной из кристаллографических данных.

Мы провели многоконfigurационные расчеты обменного взаимодействия радикальных центров в DR⁶ методом CASSCF(10,8)/SVP и получили значение $J/k = 0.0$ К, учет динамической электронной корреляции методом NEVPT2(10,8)/SVP предсказывает для данного дирадикала хотя и очень слабое, но ФМ взаимодействие с $J/k = 2.1$ К.

Для исследования межмолекулярных обменных взаимодействий мы выделили в кристаллической структуре короткие межмолекулярные контакты между атомами кислорода и рассчитали методами теории функционала плотности обменные взаимодействия между радикальными фрагментами (приведены на Рис. 24) соседних дирадикалов. Результаты для всех типов пар с короткими контактами атомов О с высокой спиновой заселенностью приведены в таблице 8. Из данных таблицы 8 видно, что имеется одно существенное межмолекулярное АФМ взаимодействие.

Таблица 8. Межатомные расстояния, двугранные углы между N-O группами и значения параметров J межмолекулярных парных обменных взаимодействий, рассчитанные методом UB3LYP/def2-TZVP с геометрией пар, извлеченной из кристаллографических данных для DR⁶.

| R(O-O) | N-O-O-N | J/k, К |
|--------|---------|--------|
| 3.878 | 180 | -16.8 |
| 3.892 | 180 | -2.9 |
| 4.216 | 176.4 | 0.00 |
| 4.406 | 42.8 | -0.14 |

Экспериментальная температурная зависимость магнитной восприимчивости в координатах χT от T приведена на рисунке 33. Видно, что на этой зависимости наблюдается резкий спад при температурах ниже 50 К, что свидетельствует о преобладании в магнитном мотиве образца антиферромагнитных взаимодействий.

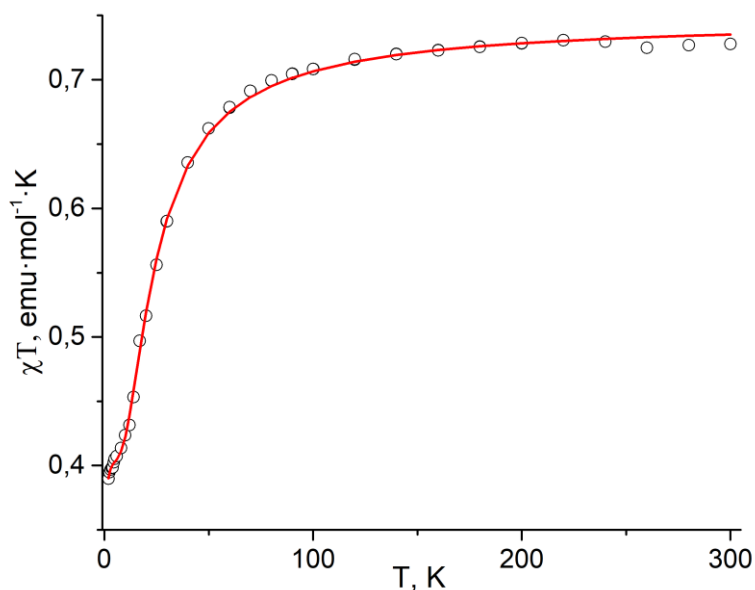


Рисунок 33. Температурная зависимость магнитной восприимчивости поликристаллического образца дирадикала DR⁶ (измерения к.х.н. А.С. Богомякова). Красная линия – аппроксимация с помощью модифицированной формулы Хатфилда для однородных антиферромагнитно-связанных цепочек радикальных центров.

Для извлечения параметров обменного взаимодействия из экспериментальной температурной зависимости магнитной восприимчивости мы использовали две модели, основанные на результатах квантовохимических расчётов. В обеих моделях мы пренебрегли внутримолекулярным обменным взаимодействием в дирадикалах, так как оно очень слабое.

Магнитный мотив первой модели включает только самое сильное межмолекулярное обменное взаимодействие, связывающее два парамагнитных центра в соседних дирадикалах с $J/k = -16.6 \text{ K}$ ($J = -11.5 \text{ см}^{-1}$). В таком случае выражение для магнитной восприимчивости представляет собой сумму формулы Блيني-Бауэрса[92], описывающей связанные обменом радикальные центры, и формулы Кюри-Вейсса для не связанных этим взаимодействием радикальных фрагментов. Аппроксимация экспериментальных данных этой формулой приводит к значению обменного параметра $J/k = -23 \pm \text{K}$, что неплохо согласуется с расчётными данными.

Альтернативная, более сложная модель включала, помимо вышеописанных взаимодействий, также второе по величине обменное взаимодействие. Магнитный мотив в таком случае превращается из набора пар парамагнитных центров в альтернирующую антиферромагнитно связанную цепочку, которую можно описать с помощью формулы Хатфилда [6].

Аппроксимация этой моделью при стартовых параметрах, взятых из расчётных данных, приводит к значению $J_3 = 0$, что соответствует вырождению более сложной модели к предыдущей простой модели. Таким образом, из эксперимента удаётся извлечь только один обменный параметр, который неплохо согласуется с данными расчетов методом BS-DFT.

3.2.4. Расчет обменных взаимодействий для симметричных нитронил-нитроксильных и иминонитроксильных дирадикалов с азуленовым мостиком (DR⁷ и DR⁸)

Новые нитронил-нитроксильные и иминонитроксильные дирадикалы DR⁷ и DR⁸, синтезированные в НИОХ СО РАН, интересны тем, что в роли соединительной группы между радикальными фрагментами выступает молекула азулена, замещённая в 1- и 3- положениях. Эти системы представляют особый теоретический интерес, поскольку соединительная группа не является альтернативной, и, соответственно, качественные модели определения основного состояния, например, правило Овчинникова, оказываются не применимы.

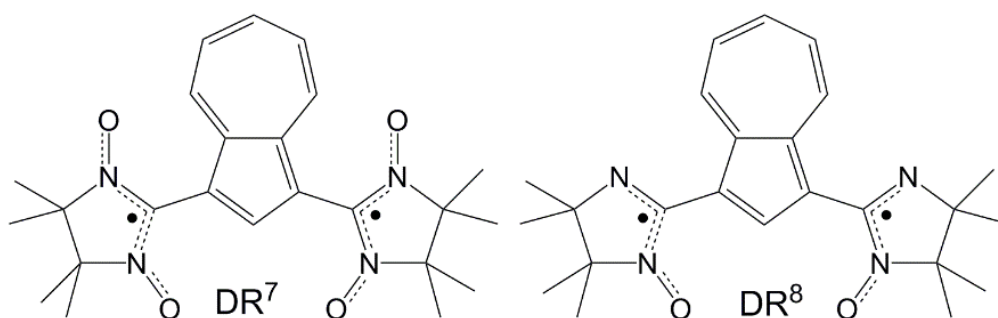


Рисунок 34. Химические структуры дирадикалов DR⁷ и DR⁸ с азуленовым мостиком.

Для исследуемых дирадикальных азуленовых производных нашими коллегами из Новосибирска и Осаки (Япония) были установлены кристаллические структуры, измерены спектры ЭПР в растворе и зарегистрированы температурные зависимости магнитной восприимчивости для поликристаллических образцов. Нашей задачей был теоретический анализ полученных экспериментальных данных, основанный на квантовохимических расчетах параметров эффективных спин-гамильтонианов, описывающих магнитные свойства систем и интерпретация макроскопических свойств в терминах микроскопических взаимодействий.

Спектр ЭПР для DR⁷ был зарегистрирован в стекле 2-метилтетрагидрофурана при температуре 100 К; он имеет характерный для триплетной частицы вид. Симуляция этого спектра приводит к значениям параметров: $|D/hc| = 6.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, $|E/hc| \approx 0.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, $g_{xx} = g_{yy} = 2.0080$, $g_{zz} = 2.0068$, $g_{iso} = 2.0076$. Параметры тензора расщепления в нулевом поле (ZFS) хорошо согласуются с полученными нами методом ROBP88/def2-TZVP расчётными значениями: $D/hc = 7.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, $E/D = 0.007$. Для дирадикала DR⁸ экспериментально

определённые параметры составили: $|D/hc| = 14.8 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, $|E/hc| \approx 0.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, $g_{xx} = 2.0080$
 $= 2.0080$, $g_{zz} = 2.0068$, $g_{iso} = 2.0076$. Параметры тензора ZFS также хорошо согласуются с
 расчётными значениями $D/hc = 17.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, $E/D = 0.021$. Следовательно, можно заключить,
 что распределение спиновой плотности в молекуле дирадикала, определяющее параметры
 расщепления в нулевом поле, хорошо воспроизводится методами ТФП.

На рисунке 35 приведены рассчитанные нами атомные спиновые населенности. Как и в
 предыдущих дирадикалах, спиновая плотность в основном локализована на ONCNO- или
 ONCN-фрагментах и на азуленовый мостик практически не делокализуется. Поэтому для
 расчета межмолекулярных обменных взаимодействий можно из дирадикалов вырезать
 радикальные фрагменты и рассчитывать обменное взаимодействие между этими фрагментами.

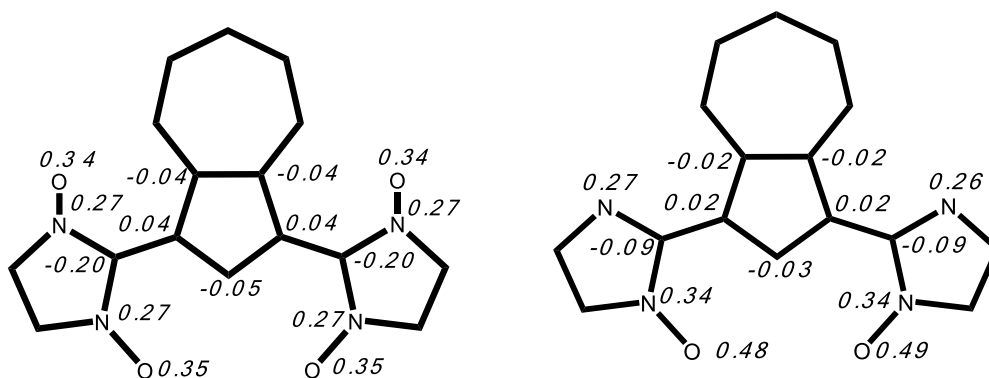


Рисунок 35. Атомные спиновые населенности по Малликену, рассчитанные на уровне теории UB3LYP/def2-TZVP для триплетного состояния дирадикалов DR⁷ и DR⁸.

Эффективный параметр обменного взаимодействия спинов двух радикальных центров дирадикала, как и в предыдущих случаях определяли, как методом BS-UB3LYP/def2-TZVP, так и из расчета синглет-триплетного расщепления высокоуровневыми многоконфигурационными методами CASSCF и NEVPT2. Вся сильно скоррелированная пи-система дирадикала DR⁷ (DR⁸) содержит 24 (20) электрона и 20 (18) орбиталей, из которых в активное пространство для многоконфигурационных расчётов были выбраны четыре пи-орбитали мостиковой азуленовой группы и все пи-орбитали радикальных фрагментов. Наибольшее активное пространство состояло из 18 электронов на 14 орбиталях для DR⁷ и 16 электронов на 12 орбиталях в случае DR⁸.

В таблице 9 представлены результаты всех расчетов внутридирадикальных обменных взаимодействий. Из нее видно, что BS-DFT расчеты предсказывают для обоих дирадикалов ФМ взаимодействие, причем более сильное для DR⁷. Высокоуровневые расчеты предсказывают для обоих дирадикалов очень слабое обменное взаимодействие, причем знак его легко меняется при

изменении размера базиса и при учете динамической корреляции. Самыми точными следует считать расчеты с наибольшим активным пространством и с учетом электронной корреляции. Самые точные расчеты предсказывают для DR⁷ незначительное ФМ взаимодействие ($J/k = 0.8$ K), а для DR⁸ небольшое АФМ взаимодействие ($J/k = -4.1$ K).

Таблица 9. Значения параметров внутримолекулярного обменного взаимодействия для дирадикалов DR⁷ и DR⁸, рассчитанные с применением различных уровней теории.

| DR ⁷ | | DR ⁸ | |
|---------------------|-------------------------|---------------------|-------------------------|
| Метод | J _{dir} /k (K) | Метод | J _{dir} /k (K) |
| BS-UB3LYP/def2-SVP | +16.2 | BS-UB3LYP/def2-SVP | +9.3 |
| BS-UB3LYP/def2-TZVP | +23.9 | BS-UB3LYP/def2-TZVP | +6.5 |
| CASSCF(16,14)/DZP | +0.5 | CASSCF(16,12)/SVP | □0.5 |
| NEVPT2(16,14)/DZP | □6.1 | NEVPT2(16,12)/SVP | +4.4 |
| CASSCF(18,14)/SVP | +1.71 | CASSCF(16,12)/DZP | □1.5 |
| NEVPT2(18,14)/SVP | +0.8 | NEVPT2(16,12)/DZP | □4.1 |
| Эксперимент | +10 | Эксперимент | □4.2 |

Для расчета межмолекулярных обменных взаимодействий произвели поиск кратчайших расстояний между атомами соседних дирадикалов, несущими значимую часть спиновой плотности. Отбирались все пары радикальных фрагментов, таких, что значение R(O...O), R(N...N) или R(N...O) не превышало 6 Å. Параметр обменного взаимодействия в полученных парах радикальных фрагментов рассчитывали методом BS-UB3LYP/def2-TZVP по формуле ($J^{(3)}$), предложенной Ямагучи[84]. Используемые в расчете радикальные фрагменты представлены на рисунке 36. Удалось выявить по четыре взаимодействия для каждого из дирадикалов, величина параметра J/K для них варьируется в диапазоне $+0.02 \div 0.68$ K для DR⁷ (только ФМ взаимодействия) и в диапазоне $-3.41 \div -0.19$ K для DR⁸ (только АФМ взаимодействия (Таблица 10)).

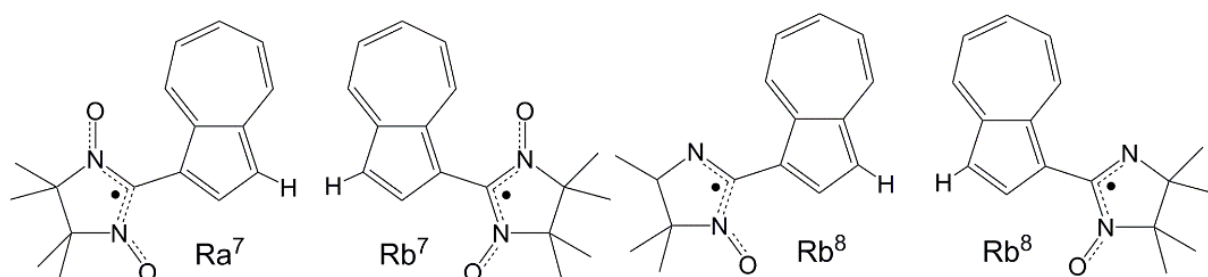


Рисунок 36. Химическая структура радикальных фрагментов, используемых в расчетах межмолекулярных обменных взаимодействий.

Таблица 10. Расчётные значения параметров межмолекулярных обменных взаимодействий для радикальных фрагментов дирадикалов DR⁷ и DR⁸.

| | Контакт | J/k , К |
|-----------------|------------------|-----------|
| DR ⁷ | N–O...H | +0.22 |
| | N–O...O–N | +0.02 |
| | N–O...O–N etc | +0.68 |
| | N–O...O–N etc | +0.26 |
| DR ⁸ | N–O...H | –3.41 |
| | N–O...O–N | –0.19 |
| | N–O...N etc | –0.43 |
| | N...N | –0.90 |

Экспериментальные зависимости $\chi(T) \times T$ от температуры приведены на рисунке 37. Мы провели фитирование этих зависимостей, используя модель Блини-Бауэрса (димеры радикальных частиц) для DR⁸. Для DR⁷ использована та же модель, но с учетом взаимодействия с соседними дирадикалами путем введения температуры Кюри-Вейса $-\theta$.

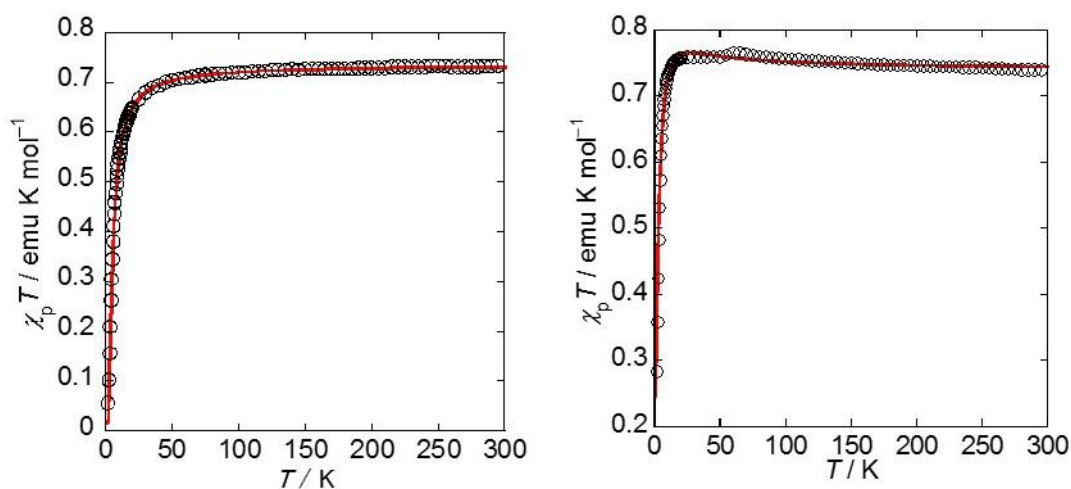


Рисунок 37. Экспериментальные температурные зависимости магнитной восприимчивости (кружки) для поликристаллических образцов дирадикалов DR⁸ (слева) и DR⁷ (справа). Красные кривые -- результаты фитирования, как описано в тексте.

Из температурной зависимости для дирадикала DR⁸ (слева) невозможно разумно извлечь сразу два параметра, как внутри-, так и межмолекулярного обменного взаимодействия. Поэтому извлекался только один параметр модели Блини-Бауэрса – $J/k = -4.2$ К. Однако, существенный вклад межмолекулярного взаимодействия в эту величину исключить нельзя. Ясно только, что обменное взаимодействие в DR⁸ слабое.

В случае DR^7 можно извлечь два параметра: $J/k = 10$ К, $\theta = -3$ К. Однако, экспериментальная кривая имеет особенность при $T \sim 50$ К (которая многократно была воспроизведена), что затрудняет оценку параметра J . К сожалению, из расчетов следует только то, что величина J/k мала.

3.2.5. Расчет параметров спин-гамильтониана, описывающего свойства нитроксильного дирадикала с ферроценильным фрагментом (DR^9)

Ещё одним любопытным примером нитроксильного дирадикала является недавно синтезированный в НИОХ СО РАН дирадикал DR^9 , связующий мостик которого содержит ферроценильный фрагмент, потенциально способный передавать магнитные взаимодействия между радикальными центрами.

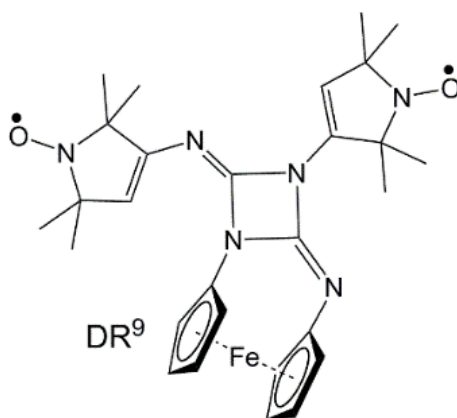


Рисунок 38. Химическая структура нитроксильного дирадикала DR^9 , имеющего в мостиковой группе ферроценильный фрагмент

Магнитные свойства этого дирадикала были исследованы методом ЭПР в толуольном стекле при 80 К и в растворе при комнатной температуре (к.ф.-м.н. Д.В. Стась, ИХКГ СО РАН). В растворе в спектре ЭПР имеются три линии с расщеплением на ядре азота $a_N = 14.5$ Гс (1.45 мТ), как в спектре монорадикала. Кроме того, в спектре имеются характерные для дирадикалов с одинаковыми радикальными фрагментами линии на “половинной константе СТВ”, что свидетельствует о достаточно большом на шкале ЭПР обменном взаимодействии ($|J| \approx a_N$). Сигнал в стеклообразной матрице при 80 К имеет довольно сложный вид, обусловленный в основном расщеплением в нулевом поле и сверхтонким расщеплением.

Нами было рассчитано обменное взаимодействие между радикальными фрагментами, параметр J для которого оказался равным $\sim 10^{-2}$ см⁻¹ (~ 10 мТ), что уже близко к численной точности расчета (10^{-8} Eh $\approx 2 \times 10^{-3}$ см⁻¹). Тем не менее, видно, что этот параметр близок по порядку величины к константе СТВ, что обеспечивает появление в спектре ЭПР дополнительных линий. Тензор расщепления в нулевом поле был рассчитан нами в

предположении, что основным вкладом является спин-спиновое диполь-дипольное взаимодействие, что привело к значениям $D = -3.8 \text{ mT}$, $E/D=8 \times 10^{-4}$. Значение, полученное из симуляции экспериментальных спектров, составило $|D| = 3.5 \text{ mT}$, $E/D = 0$, т.е. и для дирадикала DR⁹, содержащего ферроценильный фрагмент, вклад спин-орбитального взаимодействия в тензор расщепления в нулевом поле достаточно мал).

Для квантовохимических расчётов параметров ЭПР спектров была использована геометрия, определённая из рентгеноструктурного анализа. Однако в растворе возможно существование ротомеров дирадикала DR⁹, отличающихся поворотом пирролинового кольца вокруг одинарной связи C-N (Рисунок 38). Квантовохимические расчёты подтвердили существование трёх минимумов на поверхности потенциальной энергии, два из которых незначительно (~0.01 ккал/моль) отличаются по энергии и разделены низким потенциальным барьером (~0.6 ккал/моль). Энергия третьего минимума оказалась значительно выше (~4.2 ккал/моль), вследствие чего в растворе или стекле его заселённость не может быть значимой. Параметры гамильтониана расщепления в нулевом поле для двух нижних ротомеров оказались практически идентичными ($D_1 \approx D_2 = -3.8 \text{ mT}$). Таким образом, наличие конформеров не проявляется в спектрах ЭПР дирадикала DR⁹.

3.2.6. Теоретических анализ магнитных свойств нитронил-нитроксильного дирадикала DR¹⁰ с гетеропентаценовым мостиком и его поликристаллических образцов

В разделе 4.1.2 уже описаны свойства радикала с гетеропентаценовым заместителем (Рисунок 39). На его основе замещением концевого атома брома в НИОХ СО РАН был получен также дирадикал DR¹⁰, в котором гетеропентаценовый фрагмент служит мостиковой группой. Как уже отмечалось ранее, радикальные структуры, ковалентно связанные с аценами, привлекли большое внимание в силу их склонности образовывать стабильные стопки или колончатые высокоспиновые структуры с многообещающими электронными и магнитными свойствами.

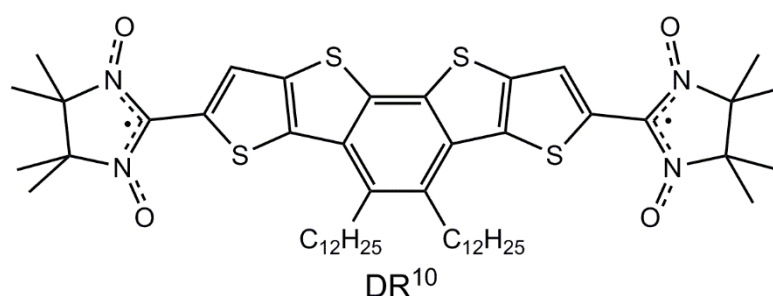
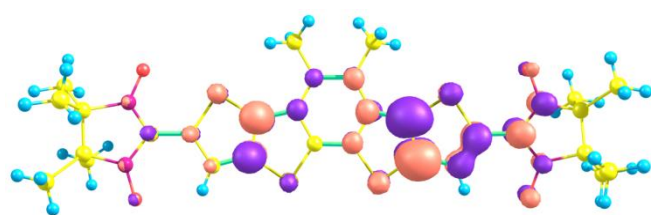


Рисунок 39. Химическая структура дирадикала DR¹⁰ с гетеропентаценовым мостиком.

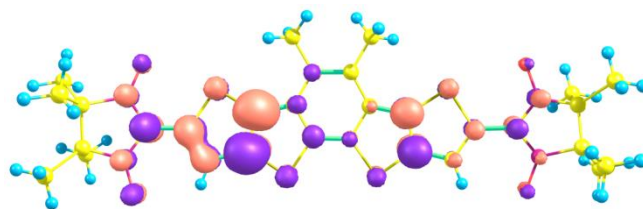
Спектр ЭПР дирадикала DR¹⁰ в растворе состоит из девяти линий, порождённых взаимодействием двух неспаренных электронов с четырьмя эквивалентными ядрами азота, расстояние между линиями (0.375 мТ) отвечает половине константы СТВ для монорадикала: $|a_N| = 0.75$ мТ) и, следовательно, имеет вид, характерный для нитронил-нитроксильных дирадикалов со значимым внутримолекулярным обменным взаимодействием, превышающим сверхтонкое взаимодействие по абсолютной величине.

Как показано в предыдущих параграфах данного раздела 3.2, внутримолекулярное обменное взаимодействие, в отличие от межмолекулярного, плохо описывается широко используемым методом BS-DFT, который обычно завышает модуль параметра обменного взаимодействия или даже предсказывает неверный знак взаимодействия (ФМ или АФМ). Поэтому мы использовали зарекомендовавший себя протокол, использующий методы CASSCF(10,10) и NEVPT2(10,10), для расчёта внутримолекулярного обменного взаимодействия. Активное пространство для многоконфигурационных расчётов было сформировано из орбиталей пи-системы нитронил-нитроксильных фрагментов и наиболее сильно смешивающихся с ними орбиталей сопряжённой полигетероциклической системы (Рис. 40). В кристаллической ячейке DR¹⁰ имеется две неэквивалентных молекулы со слегка различной геометрией, поэтому расчет проведён для обеих структур (А и В). Для сравнения был также проведен расчет методом BS-UB3LYP (Таблица 11).

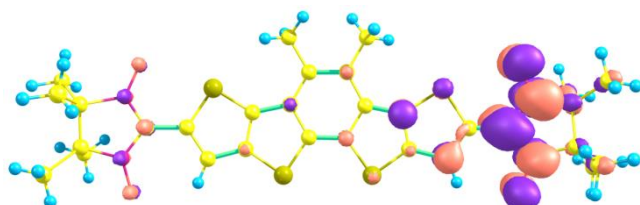
Действительно, для данных систем ТФП предсказывает значимое АФ взаимодействие внутри обеих структур. Однако, существенно более точные многоконфигурационные методы, предсказывая также АФ взаимодействия, приводят к существенной меньшим (более порядка величины) значениям параметра J. Тем не менее, предсказанные в высокоуровневых расчетах величины $|J| \approx 3 - 4$ см⁻¹ соответствуют огромной на шкале ЭПР величине 3 – 4 Т и объясняют вид ЭПР спектра DR¹⁰ в растворе.



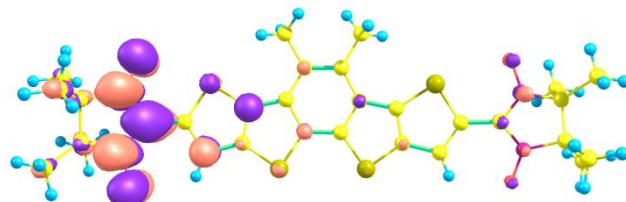
$E = +6.832 \text{ eV}$
Occ. Number = 0.0486



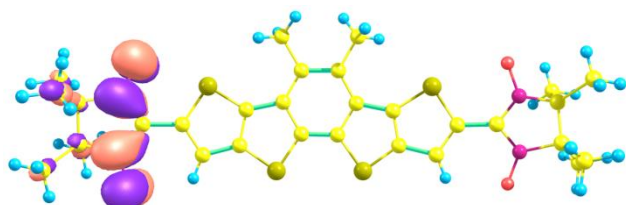
$E = +6.274 \text{ eV}$
Occ. Number = 0.0525



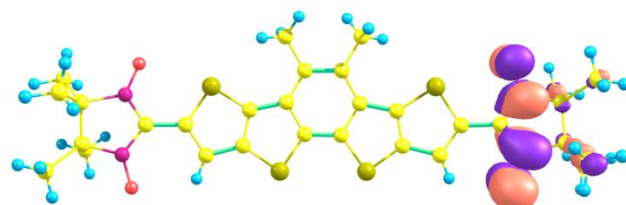
$E = +4.484 \text{ eV}$
заселенность = 0.1147



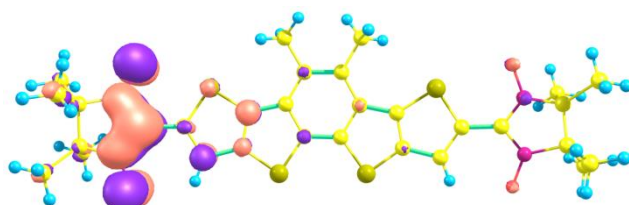
$E = +3.867 \text{ eV}$
заселенность = 0.1526



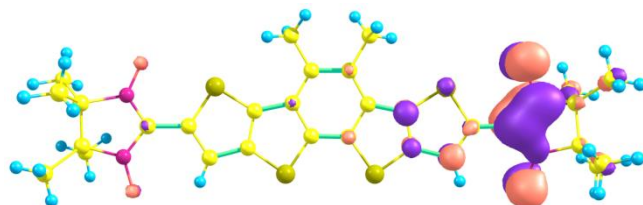
$E = -3.502 \text{ eV}$
заселенность = 1.0000



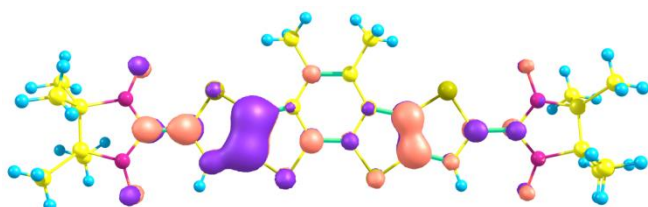
$E = -4.032 \text{ eV}$
заселенность = 1.0003



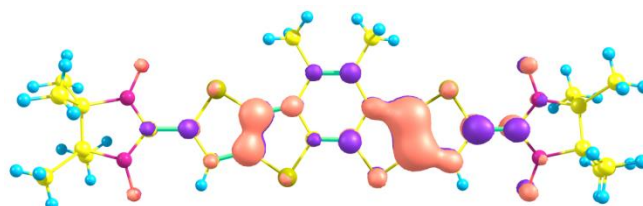
$E = -9.444 \text{ eV}$
заселенность = 1.8476



$E = -10.479 \text{ eV}$
заселенность = 1.8849



$E = -10.006 \text{ eV}$
заселенность = 1.9469



$E = -10.724 \text{ eV}$
заселенность = 1.9517

Рисунок 40. Орбитали активного пространства, использованные в расчете методом CASSCF(10,10) для дирадикала DR¹⁰ и их энергии и населенности.

Таблица 11. Результаты расчетов различными методами параметров обменного взаимодействия для дирадикала DR¹⁰ с геометрией двух неэквивалентных молекул в кристаллической решетке.

| Структура | J_{dir}, cm^{-1} | | |
|-----------|---------------------------|------------------------|------------------------|
| | BS-UB3LYP/def2-TZVP | CASSCF(10,10)/def2-SVP | NEVPT2(10,10)/def2-SVP |
| A | -29.3 | -1.0 | -2.0 |
| B | -53.0 | -2.8 | -4.0 |

Основываясь на том, что высокоуровневые расчеты предсказали незначительные обменные взаимодействия, как внутри, так и межмолекулярные (см. далее), наши коллеги-экспериментаторы из России и Германии отказались от магнитометрических экспериментов, поэтому провести сравнение с экспериментом не представляется возможным.

Измеренный нашими соавторами спектр ЭПР дирадикала DR¹⁰ в замороженном растворе довольно сложен. Его интерпретация осложняется тем, что симметрия системы частично нарушена и анизотропные компоненты могут накладываться друг на друга, порождая различное количество плечей на краях спектра. Как результат, параметры расщепления в нулевом поле удаётся только довольно грубо оценить. Тем не менее, дирадикальный характер системы подтверждается наличием перехода с $\Delta m=2$, хотя и довольно зашумлённого в силу того, что расстояния между спиновыми центрами в молекуле велики, а параметр D, соответственно, мал. В приближении точечных диполей рассчитанное экспериментаторами значение параметра D составило 0.9 мТ, что не объясняет довольно большую ширину спектра. Тем не менее, эта оценка подтверждается нашим расчётом методом DFT: $D = -0.82 \text{ мТ}$.

Как отмечено ранее в кристаллической ячейке дирадикала DR¹⁰ имеется два конформера, которые мы обозначили A и B. Нитронил-нитроксильные группы в кристаллической решетке практически компланарны тиофеновым кольцам ближайших дирадикалов, что приводит к образованию коротких контактов между атомами кислорода нитроксильных групп и атомами серы тиофеновых колец. В конформерах типа A гетеропентаценовый каркас заметно изогнут, так что угол между плоскостями краевых тиофеновых колец составляет 14 градусов. Каждая независимая молекула контактирует с соседней, что приводит к образованию центрально-симметричных димеров типов AA и BB, а также димеров типа AB. Эти димеры, чередуясь, образуют стопки с коротким междимерным контактом $r(\text{S-S}) = 3.58 \text{ \AA}$, окружённые додецильными цепочками (рисунок 41).

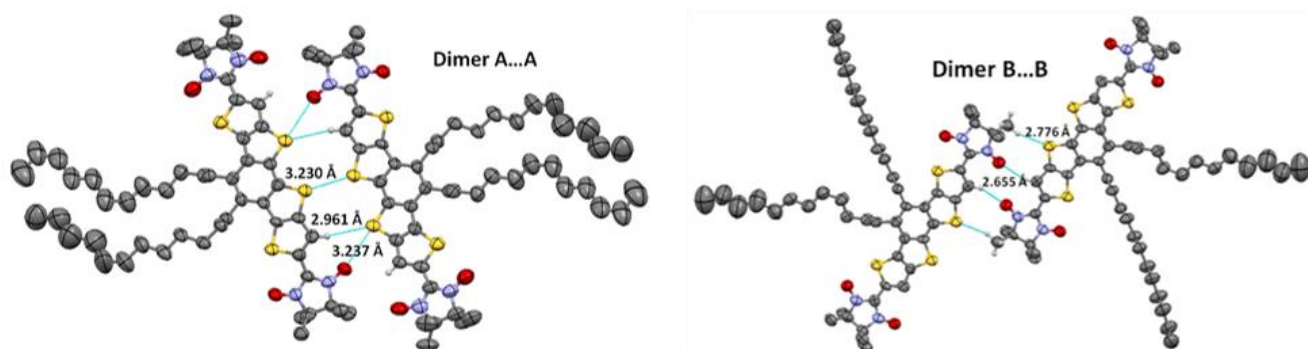


Рисунок 41. Геометрические структуры димеров в кристалле дирадикалов DR¹⁰.

Магнитный мотив данного кристалла довольно сложен и включает в себя, наряду с внутримолекулярным обменным взаимодействием, четыре вида кратчайших контактов между различными конформерами, параметры которых приведены в таблице 12. Параметры межмолекулярных взаимодействий были рассчитаны только на уровне BS-UB3LYP/def2-TZVP, поскольку предыдущие работы нашей группы показали его адекватность в этом классе задач. Спиновая плотность в триплетном состоянии дирадикалов практически полностью локализована на нитронил-нитроксильных фрагментах, поэтому для расчёта использовались модельные системы в виде пар радикалов, дальние нитронил-нитроксильные группы в которых были заменены на диамагнитные аналоги (рисунок 42).

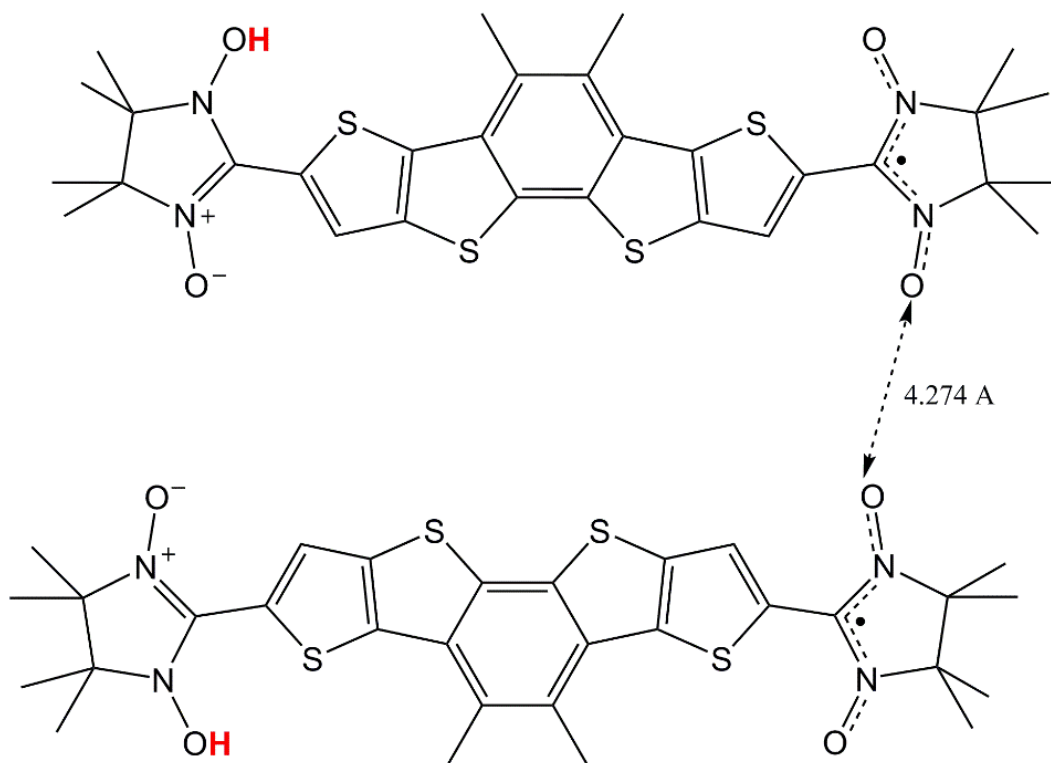


Рисунок 42. Вид радикальной пары, полученной из соответствующей пары дирадикалов типа AA.

Таблица 12. Результаты расчета методом BS-UB3LYP/def2-TZVP обменного взаимодействия между радикальными фрагментами

| Тип пары | R(O-O), Å | J, cm ⁻¹ |
|----------|-----------|---------------------|
| AA | 4.274 | 0.2 |
| AB1 | 3.557 | 2.1 |
| AB2 | 3.634 | -23.1 |
| BB | 3.611 | 0.5 |

Для трех типов пар димеров, в том числе центрально-симметричных (Рис. 41), обменные взаимодействия оказались ферромагнитными, но очень слабыми ($< 2 \text{ cm}^{-1}$). Однако для одного типа пар димеров (AB2) наблюдается значимое антиферромагнитное взаимодействие.

Таким образом, проведенные расчеты ещё раз подтвердили неадекватность использования метода BS-DFT для расчета внутридирадикальных обменных взаимодействий для дирадикалов типа disjoint; эти расчеты, в основном правильно передавая знак параметра J, в несколько раз завышают его величину. Кроме того, наши расчеты показали, что кристаллы данного дирадикала не представляют существенного интереса с точки зрения их использования в качестве молекулярного магнетика.

3.2.7. Анализ магнитных свойств серии новых вердазил-нитронил-нитроксильных дирадикалов с фениленовым мостиком и кристаллов на их основе.

Все рассмотренные до этого в разделе 3.2 дирадикалы ($DR^1 - DR^{10}$) представляли собой связанные разными мостиками динитроксильные, динитронил-нироксильные и дииминонитроксильные дирадикалы. Данный параграф посвящен анализу магнитных свойств дирадикалов смешанного типа ($DR^{11} - DR^{14}$), а именно, содержащих оксовердазильный и нитронил-нитроксильный радикальные фрагменты и фениленовую мостиковую группу (рисунок 43). Три дирадикала из этой серии ($DR^{11} - DR^{13}$) были недавно синтезированы и экспериментально исследованы в НИОХ СО РАН в лаборатории проф. Е.В. Третьякова. Радикальные фрагменты были присоединены к фениленовой мостиковой группе, как в мета-, так и в орто-положении друг к другу. Кроме того, вердазильный фрагмент присоединялся также различными способами – через атомы азота (DR^{12}) или углерода (DR^{11}, DR^{13}). Эти системы представляют собой прекрасный объект для установления магнито-структурных корреляций.

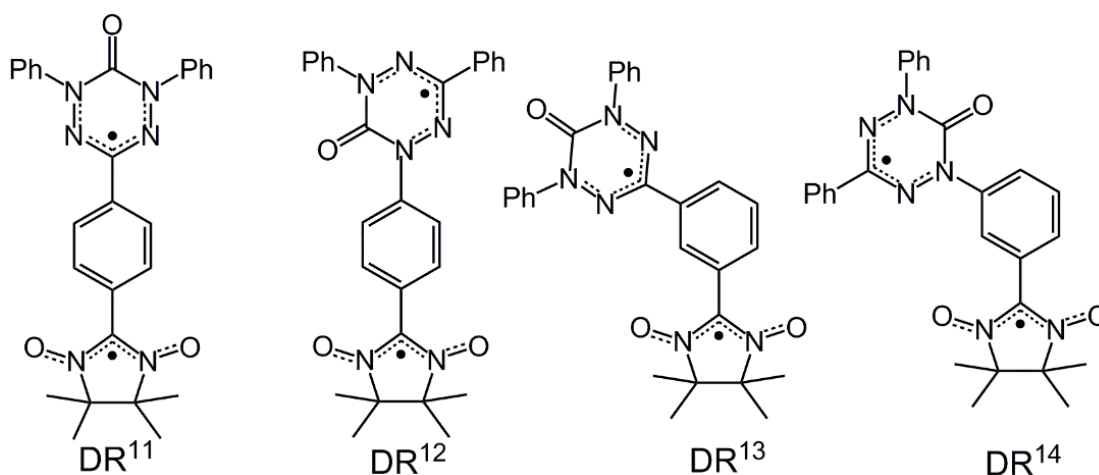


Рисунок 43. Химические структуры вердазил-нитронил-нитроксильных дирадикалов DR¹¹ – DR¹⁴.

Первоначально для всех предполагаемых дирадикалов DR¹¹ – DR¹⁴ была проведена оптимизация геометрии в триплетном состоянии и для этих оптимизированных структур рассчитаны параметры обменного взаимодействия J и, следовательно, величины синглет-триплетного расщепления ($2J$) широко используемым для теоретического дизайна новых магнетиков методом BS-UB3LYP/def2-TZVP. Эти расчеты предсказали триплетное состояние для дирадикалов DR¹², DR¹³ и DR¹⁴ с синглет-триплетными расщеплениями (ΔE_{ST}) равными 1.36, 0.37 и 0.91 ккал/моль, соответственно. Для дирадикала DR¹¹ предсказано синглетное основное состояние с $\Delta E_{ST} = -0.69$ ккал/моль.

Как упомянуто выше, нашим коллегам удалось синтезировать три из рассмотренных дирадикалов – DR¹¹ – DR¹³. Как и ранее более точные значения параметра J были рассчитаны для рентгеновской структуры синтезированных дирадикалов многоконфигурационными методами CASSCF и NEVPT2. Используемые активные пространства включали 10 электронов на 10 активных орбиталях для дирадикала DR¹¹ и 18 электронов на 15 активных МО для DR¹² и DR¹³. Активное пространство формировалось из орбиталей пи-систем радикальных фрагментов. Для сравнения также были рассчитаны параметры обменного взаимодействия между радикальными фрагментами методом BS-UB3LYP/ def2-TZVP.

Полученные расчётные параметры J обменного взаимодействия между радикальными фрагментами дирадикалов DR¹¹ – DR¹³ собраны в таблице 13. Оба метода предсказывают, что основное состояние дирадикала DR¹¹ – синглетное, а дирадикалов DR¹² и DR¹³ – триплетное. Однако, как и в большинстве предыдущих случаев расчеты методом BS-DFT существенно, а именно до двух с половиной раз, завышают абсолютное значение параметра J .

Таблица 13. Рассчитанные различными методами параметры J (в см^{-1}) для недавно синтезированных дирадикалов DR^{11} – DR^{13} . Для DR^{11} приведены расчетные значения для двух конформеров, присутствующих в кристаллической структуре.

| Метод | NEVPT2 | BS-UB3LYP |
|------------------|----------------|-----------------|
| DR^{12} | 50.1 | 119.6 |
| DR^{13} | 18.4 | 47.6 |
| DR^{11} | -41.4 -54.4 | -86.1 -119.0 |

Для всех синтезированных дирадикалов DR^{11} – DR^{13} нашими коллегами зарегистрированы температурные зависимости магнитной восприимчивости. Для радикала DR^{11} произведение $\chi(T) \times T$ монотонно падает с температурой, а для дирадикалов DR^{12} и DR^{13} на кривых имеется максимум в области около 50 К и наблюдается медленное падение при увеличении температуры и быстрый спад при уменьшении температуры. Для примера ниже приведена температурная зависимость для DR^{11} и DR^{12} (рисунок 44). Такое поведение свидетельствует о наличии как ферромагнитных, так и более слабых антиферромагнитных взаимодействий.

Как раз ферромагнитные внутрдирадикальные взаимодействия были предсказаны нами для дирадикалов DR^{12} и DR^{13} . Мы предположили, что антиферромагнитные взаимодействия возникают между близко расположенными радикальными фрагментами соседних дирадикалов. Так же как в случае с кристаллами нитронил-нитроксильных радикалов, исследование которых описано в разделе 3.1, для кристаллических образцов дирадикалов DR^{12} и DR^{13} были проанализированы кратчайшие межмолекулярные расстояния между атомами кислорода или азота, несущими значимую спиновую плотность. На базе геометрии соответствующих пар молекул были сформированы модельные системы для расчёта межмолекулярного обменного взаимодействия: пары контактирующих молекул были вырезаны из кристаллической решётки, дальние от области контакта радикальные фрагменты были превращены в диамагнитные аналоги путём добавления атомов водорода. Полученные для модельных радикальных пар параметры обменного взаимодействия приведены в таблице 14.

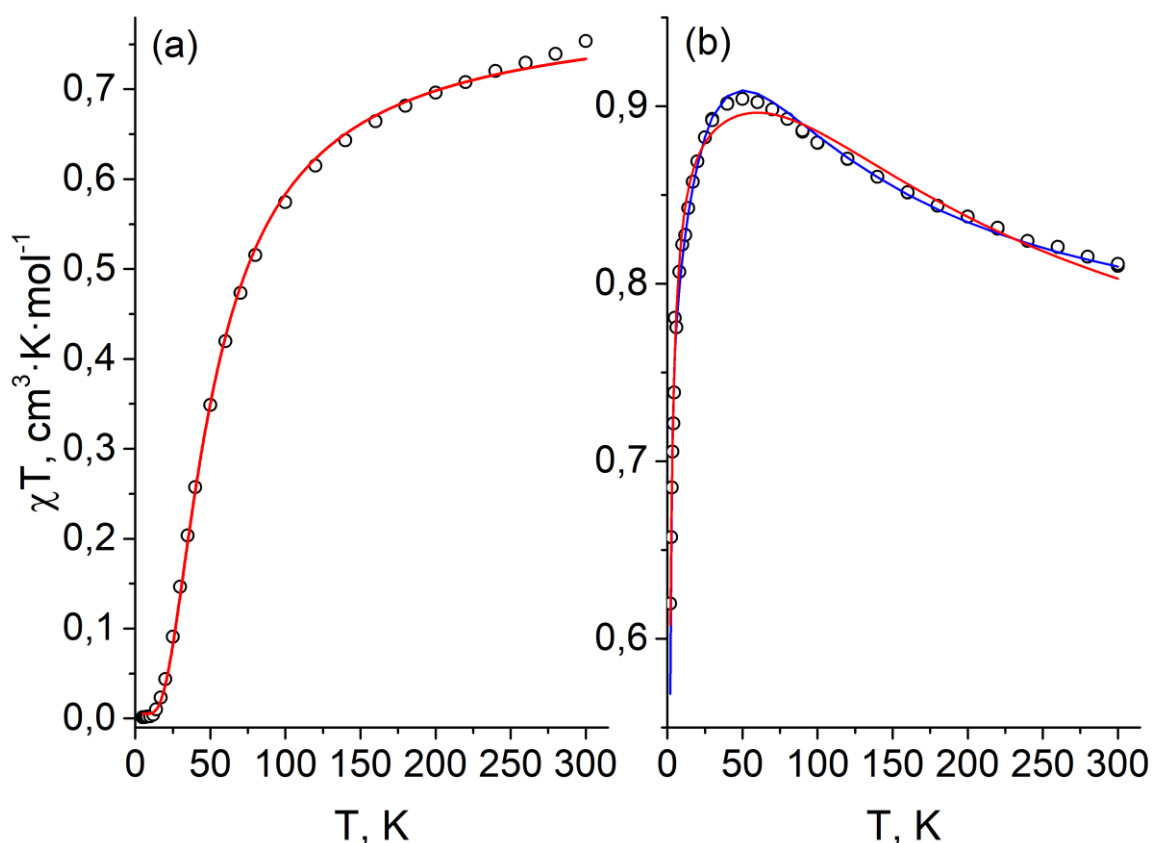


Рисунок 44. Температурные зависимости магнитной восприимчивости в координатах χT от T поликристаллических образцов дирадикалов DR¹¹ (a) и DR¹² (b). Красные линии – аппроксимация экспериментальных данных моделью Блини-Бауэrsa, в случае DR¹² с учётом межмолекулярных обменных взаимодействий в форме поправки Кюри-Вейсса, синяя линия -- аппроксимация 1D-моделью, предложенной на основе расчетов (см. ниже)

Обменные взаимодействия в модельных радикальных парах были рассчитаны методом BS-UB3LYP/def2-TZVP. Поскольку это первый в нашем практике расчёт межмолекулярного обменного взаимодействия между двумя вердазильными радикалами, к тому же образующими в кристаллической структуре стопки, для валидации результатов метода BS-UB3LYP был также проведён расчёт соответствующего межмолекулярного обменного взаимодействия с использованием методов CASSCF(6,6) и NEVPT2(6,6). Активные пространства расчётов были выбраны состоящими из орбиталей, локализованных на спин-несущих атомах вердазильных фрагментов во взаимодействующих молекулах (по 3 на каждой молекуле, рисунок 45).

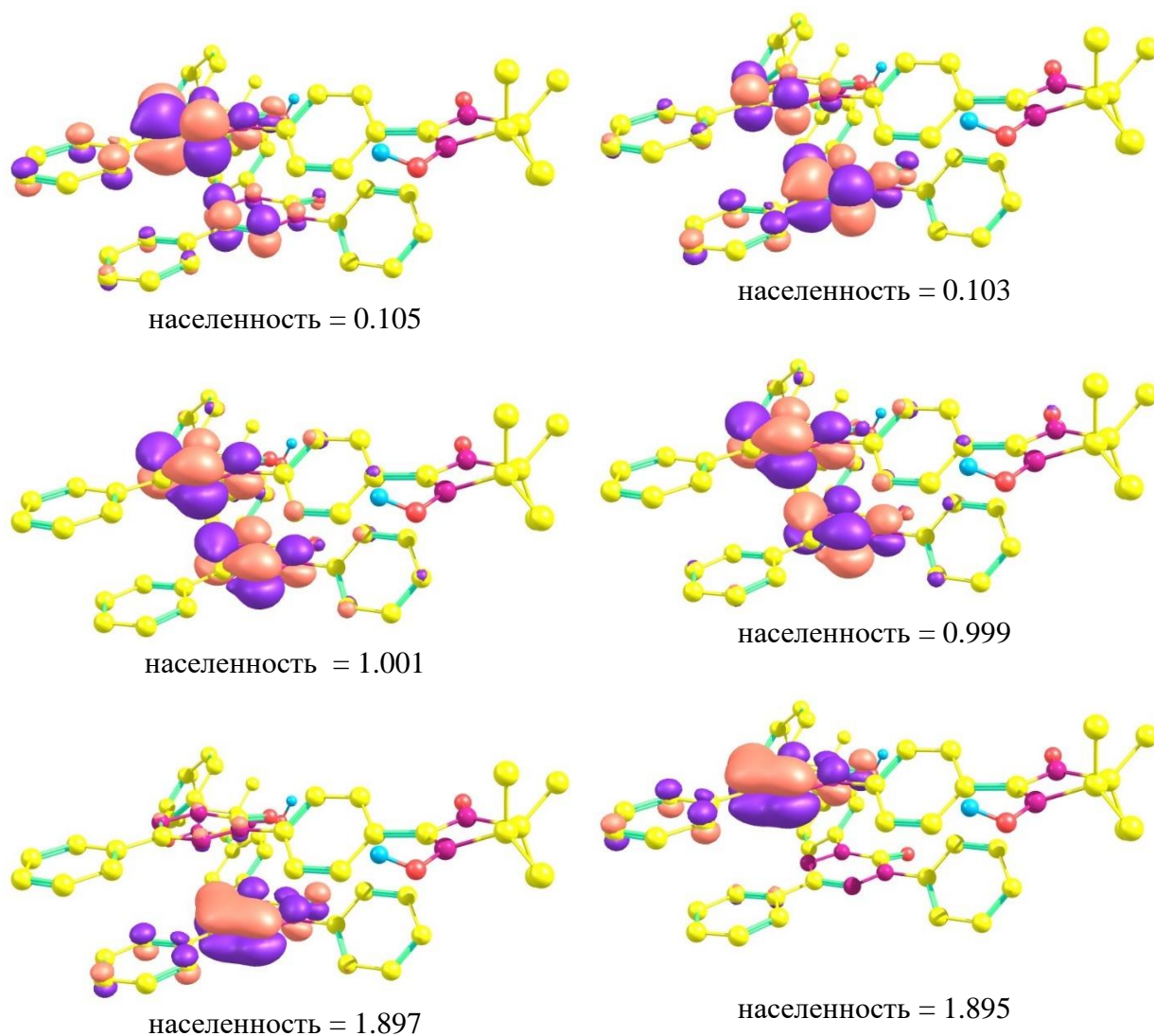


Рисунок 45. Активное пространство, используемое в расчете обменного взаимодействия между вердазильными центрами соседних дирадикалов в стопке дирадикалов DR¹². Все водороды, присоединённые к углеродам, не приводятся для ясности.

Таблица 14. Расчётные значения параметров обменных взаимодействий J (в см⁻¹) между радикальными фрагментами в кристаллической структуре DR¹²

| Тип радикальной пары | Параметр J | BS-UB3LYP (NEVPT2) |
|---|--------------|--------------------|
| Вердазил...вердазил в стопке (R(N...N) = 3.695÷3.776Å) | J_1 | 7.47 (3.65) |
| Нитроксил...нитроксил 1 (R(O...O)=4.357Å) | J_2 | -0.75 |
| Нитроксил...нитроксил 2 (R(O...O)=5.323 Å) | | +0.05 |

Характерное значение параметра Вейсса можно оценить на основании межмолекулярных обменных взаимодействий, используя соотношение $\theta = \sum_i \frac{J_i S_i (S_i + 1)}{2k}$ [93].

Однако, для дирадикала DR¹² эта оценка предсказывает положительные значения параметра Вейсса и, соответственно, ферромагнитное упорядочение при низких температурах. Это означает, что простое описание магнитного мотива, как радикальная пара (дирадикал) в среднем поле окружающих дирадикалов при низких температурах не работает и нам необходима более сложная модель.

Поскольку наибольшим по абсолютной величине межмолекулярным обменным взаимодействием является взаимодействие между вердазильными центрами, образующими «стопки», мы предположили магнитный мотив, состоящий из ферромагнитно связанных (с параметром J_1) цепочек вердазильных радикальных фрагментов, каждый из которых ферромагнитно связан с нитронил-нитроксильным радикальным фрагментом того же дирадикала с параметром J_{dir} . Схематическое изображение фрагмента такого мотива приведено на рисунке 46. Поскольку теоретически рассчитанные значения параметров J_1 и J_{dir} положительны, для объяснения антиферромагнитного упорядочения при низких температурах, мы учли также малый отрицательный обменный параметр J_2 , связывающий нитронил-нитроксильные радикальные фрагменты дирадикалов соседних «стопок» дирадикалов.

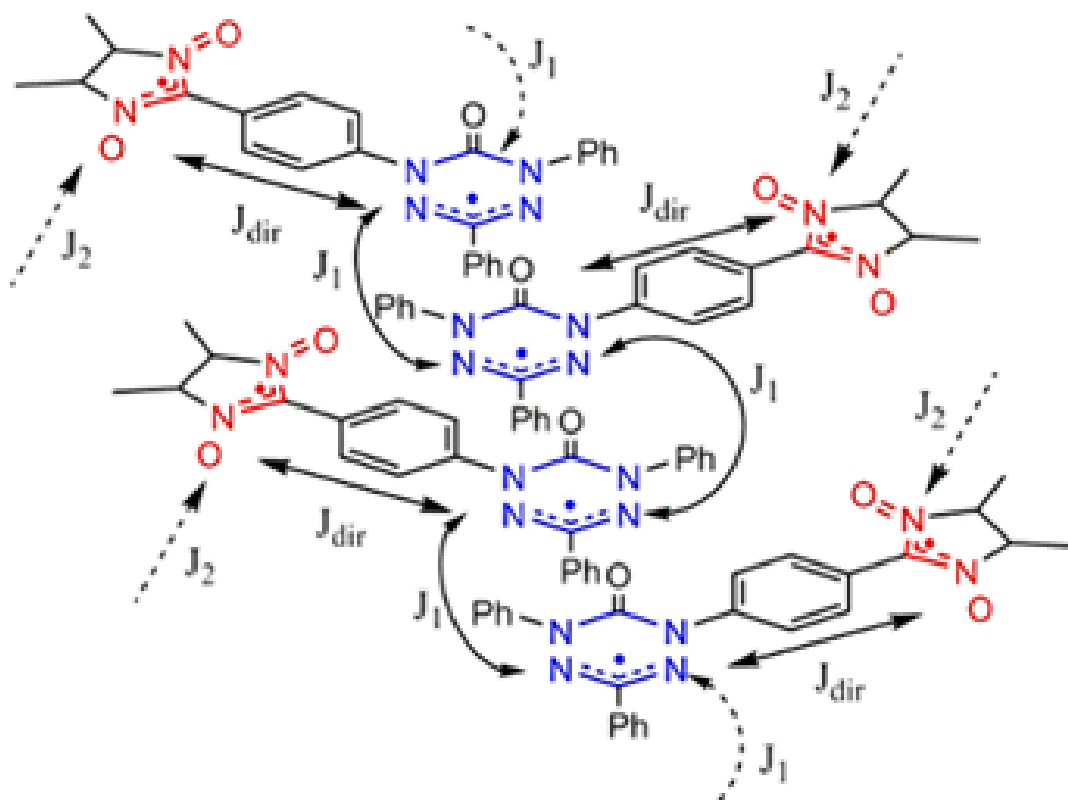


Рисунок 46. Схематическое изображение фрагмента магнитного мотива кристаллического образца дирадикала DR¹². Пунктирными линиями обозначены обменные взаимодействия, включающие парамагнитные центры за пределами фрагмента.

Для результирующей модели не существует готовых формул для моделирования температурной зависимости магнитной восприимчивости. В связи с этим мы использовали разработанный нами пакет `july`, уже упомянутый в разделе 2.4. Поскольку цепочка бесконечная, мы последовательно приближались к ней, аппроксимируя экспериментальную кривую температурными зависимостями для образцов, состоящих из набора замкнутых в кольцо цепочек, включающих от трех до шести дирадикалов. Взаимодействие колец с окружением было учтено в рамках двух моделей: модели Кюри-Вейсса с константой Вейсса θ , и модели среднего поля, в которой эффективный параметр Вейсса зависит от температуры. Начальные значения параметров для алгоритма нелинейной регрессии были взяты из результатов квантовохимических расчётов. В таблице 15 приведены значения, полученные из наилучшего согласия экспериментальной и теоретической кривых, при изменении числа дирадикалов в модели.

Таблица 15. Результаты последовательных аппроксимаций кривой температурной зависимости магнитной восприимчивости с помощью моделей, использующих N звеньев цепи (см. рисунок 46).

| | Количество звеньев | g_{iso} | $J_{dir}/k, K$ | $J_1/k, K$ | Θ, K |
|-------------------------------------|--------------------|--------------|-----------------|----------------|------------------|
| 1D-модель (рисунок 46) | 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 | -- | 72.1 | 5.3 | – |
| | BS-UB3LYP | | 172.1 | 10.7 | -1.08 |
| Аппроксимация моделью Блини-Бауэрса | | 1.806 | 111±10 | -- | -0.92±0.5 |

С ростом числа дирадикалов в модели (N) значения эффективных параметров спин-гамильтониана, полученные методом нелинейной регрессии, выходят на плато. Из анализа данных таблицы 15 видно, что, как и следовало ожидать, величина параметра J_{dir} , полученная для достаточно большого кластера (6 дирадикалов, 12 радикальных центров) существенно меньше, чем полученная для модели Блини-Бауэрса, так как в последней этот параметр оказывается эффективным и вклад в него дают все ФМ взаимодействия с участием дирадикала. На рисунке 44b приведены аппроксимации экспериментальной зависимости χT от T двумя рассмотренными моделями. Видно, что модель Блини-Бауэрса описывает эксперимент гораздо хуже, чем модель с шестью обменно-связанными дирадикалами, замкнутыми в цепь. Отметим, что полученная при использовании корректной модели обменно-связанных цепочек

дирадикалов величина J_{dir} оказалась равна значению, рассчитанному с использованием высокоуровневого метода CASSCF(18,15)/NEVPT2

Для дирадикала DR¹³ аналогичным образом наблюдается антиферромагнитное упорядочение при низких температурах (рис. 47). Для объяснения его природы мы также провели поиск взаимодействующих пар радикальных фрагментов в кристаллической структуре, выявив три потенциальных кандидата: контакт двух вердазильных групп, образующих «стопки», контакт вердазильной и нитронил-нитроксильной групп разных молекул дирадикала также внутри одной стопки и контакт нитронил-нитроксильных групп молекул дирадикала из соседних стопок. Поскольку в случае дирадикала DR¹² качественных различий между результатами расчётов методом ТФП и методом NEVPT2 для взаимодействий радикальных фрагментов разных дирадикалов не было, для межмолекулярных взаимодействий в DR¹³ мы не стали задействовать высокоуровневые методы расчёта для пар дирадикалов, ограничившись ТФП-расчётами, результаты которых собраны в таблице 16.

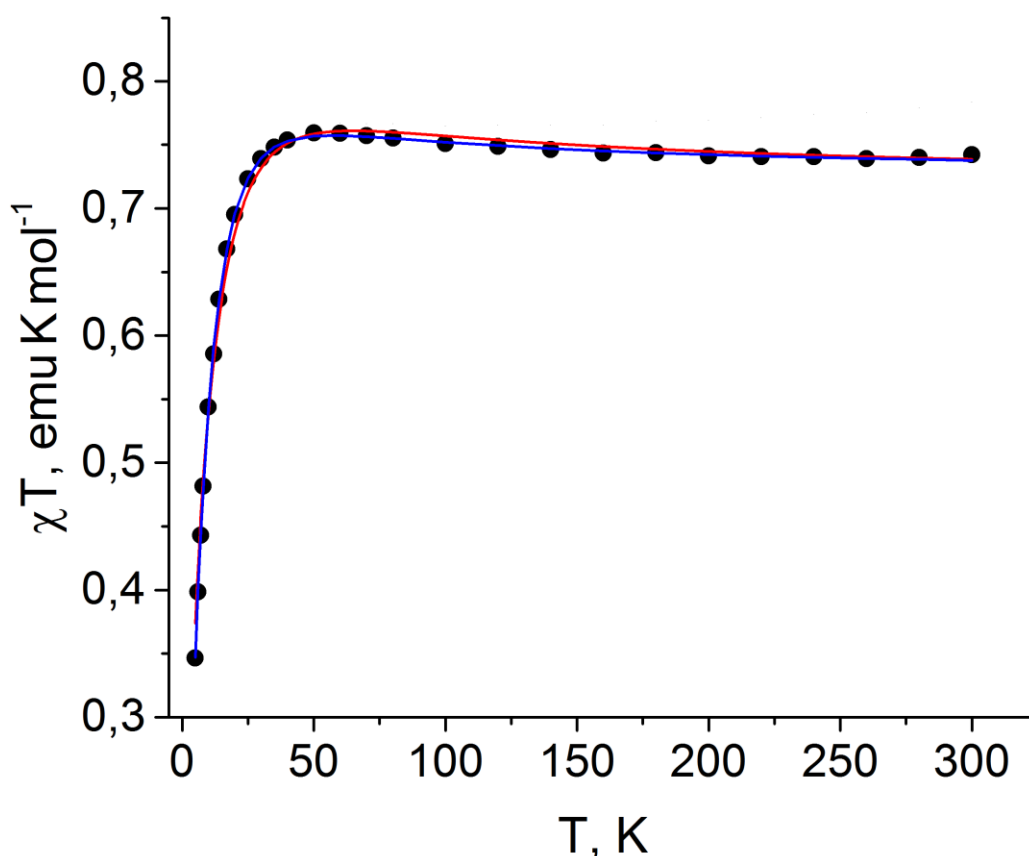


Рисунок 47. Температурная зависимость магнитной восприимчивости в координатах χT от T для поликристаллического образца дирадикала DR¹³: красная линия – аппроксимация моделью Блيني-Бауэрс, синяя линия – наилучшее приближение 1D-моделью.

Как и в предыдущем случае, в расчете преобладают ФМ взаимодействия между радикальными фрагментами разных дирадикалов, поэтому оценка для параметра Кюри-Вейсса

также оказывается положительной, что противоречит наблюдаемому антиферромагнитному упорядочению при криогенных температурах. Поэтому для моделирования температурной зависимости магнитной восприимчивости мы предложили модель с 1D магнитным мотивом, схематически представленным на рисунке 48. Дирадикалы образуют ферромагнитно связанные цепочки с параметрами J_1 и J_1' , но низкотемпературное поведение кривой температурной зависимости магнитной восприимчивости определяется антиферромагнитным межцепочечным взаимодействием J_2 .

Таблица 16. Параметры межмолекулярных обменных взаимодействий J (в см^{-1}) в кристаллической структуре DR^{13} , рассчитанные методом BS-UB3LYP/def2-TZVP.

| Тип радикальной пары | Обозначение согласно рис. 48 | $J, \text{см}^{-1}$ |
|---|------------------------------|---------------------|
| Вердазил...вердазил в стопке ($R(\text{N}\dots\text{N}) = 4.034 \text{ \AA}$) | J_1 | 11.7 |
| Вердазил...нитроксил в стопке ($R(\text{N}\dots\text{O}) = 3.246 \text{ \AA}$) | J_1' | 7.9 |
| Нитроксил...нитроксил ($R(\text{O}\dots\text{O}) = 4.341 \text{ \AA}$) | J_2 | -1.6 |

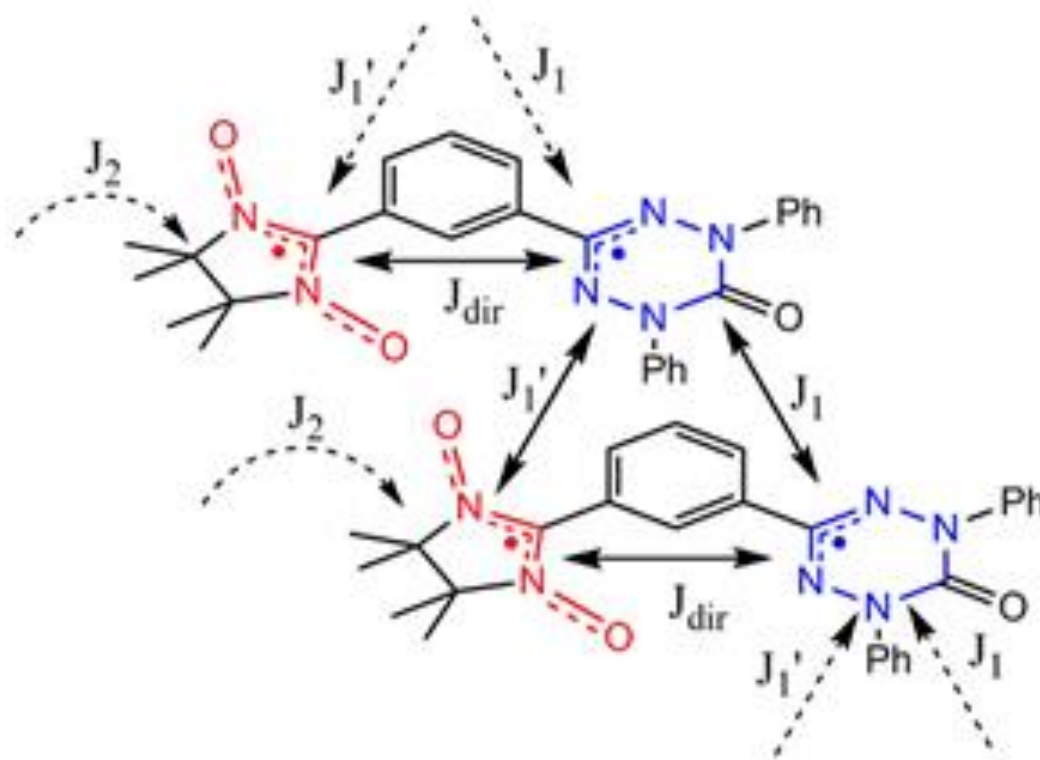


Рисунок 48. Схематическое изображение фрагмента магнитного мотива кристалла дирадикала DR^{13} . Пунктирными линиями обозначены обменные взаимодействия, включающие парамагнитные центры за пределами изображённого фрагмента.

При моделировании экспериментальной кривой этой теоретической моделью мы также заменили бесконечные цепочки модельными фрагментами этой цепи длиной от 3 до 6 дирадикалов, свёрнутыми в кольцо. Для уменьшения размерности задачи нелинейной регрессии и так как их расчетные значения не сильно отличаются параметры J_1 и J_1' полагались одинаковыми. Это можно качественно переформулировать как взаимодействие суммарного спина одной дирадикальной молекулы со спином вердазильного центра соседней. Лучшего описания для этого дирадикала удалось достичь, используя для учёта взаимодействий с окружением модель среднего поля вместо поправки Кюри-Вейсса. Параметры, отвечающие наилучшему согласию моделирования и эксперимента собраны в таблице 17. Видно, что извлеченные из анализа эксперимента параметры обменных взаимодействий находятся в хорошем согласии с расчетом. Отметим, что в случае дирадикала DR^{13} модель Блини-Бауэрса также неплохо описывает экспериментальную кривую (рис. 47).

Таблица 17 Результаты последовательных аппроксимаций кривой температурной зависимости магнитной восприимчивости дирадикала DR^{13} с помощью моделей, использующих N звеньев цепи с рисунка 48.

| | Кол-во звеньев | g_{iso} | $J_{dir}/k, K$ | $J_1/k, K$ | $J_2/k, K$ |
|------------------------|----------------|-------------|-----------------|--------------|--------------|
| 1D-модель (рисунок 48) | 3 | 1.97 | 18.6±4.7 | 4.2 | -5.61 |
| | 4 | 1.97 | 18.4±4.6 | 4.6 | -5.76 |
| | 5 | 1.97 | 18.1±4.8 | 4.8 | -5.88 |
| | 6 | 1.97 | 17.9±5.2 | 4.9 | -5.91 |
| Расчётные значения | | – | 26.2 | 11.5 16.8 | -2.33 |
| Модель Блини-Бауэрса | | 2.00 | 27±8 | – | -5.9 |

Очень важным результатом является то, что применённый подход позволил извлечь из кривых температурной зависимости магнитной восприимчивости для DR^{12} и DR^{13} одновременно и малый положительный обменный параметр ферромагнитного взаимодействия, отвечающий за образование обменно-связанных цепочек, и малый отрицательный обменный параметр антиферромагнитного взаимодействия между цепочками. Без использования высокоточных квантовохимических расчетов экспериментальную кривую температурной зависимости магнитной восприимчивости можно было проинтерпретировать только в рамках простейшей модели Блини-Бауэрса. Существование достаточно сильного ФМ взаимодействия между дирадикалами в стопке осталось бы незамеченным. Насколько нам известно, в литературе отсутствуют сообщения об обнаружении ферромагнитно связанных цепочек (или

стопок) дирадикалов с внутримолекулярным ФМ взаимодействием, т.е. 1D ферромагнитных цепей частиц с $S = 1$. Совсем недавно появилось сообщение об обнаружении 1D антиферромагнитных цепей частиц с $S = 1$ [107].

Температурную зависимость магнитной восприимчивости дирадикала DR¹¹, основное состояние которого, согласно квантовохимическим расчётам, синглетно, удалось описать моделью Блини-Бауэrsa, не привлекая сложных магнитных мотивов (рисунок 44а). Аппроксимация приводит к значению $J = -31.7 \text{ см}^{-1}$, находящемуся в разумном согласии с результатами квантовохимических расчётов методом NEVPT2(10,10), предсказывающими для двух конформеров в ячейке кристаллической структуры дирадикала DR¹¹ следующие близкие значения обменных параметров: $J_a = -41.4 \text{ см}^{-1}$ и $J_b = -54.4 \text{ см}^{-1}$, а $\langle J \rangle \approx 48 \text{ см}^{-1}$.

Важно отметить, что синглет-триплетное расщепление в дирадикалах DR¹¹ и DR¹² имеет противоположный знак, несмотря на то, что радикальные фрагменты в обоих случаях присоединены к мостиковой фениленовой группе в *пара*-положении. Чтобы глубже понять этот эффект, мы также теоретически проанализировали свойства гипотетического дирадикала DR¹⁴, который не был синтезирован, в нем как и в дирадикале DR¹³ радикальные фрагменты присоединены к фениленовому мостику в *орто*-положении, а отличие состоит в повороте вердазильного кольца на 120 градусов. Геометрия этого гипотетического дирадикала была оптимизирована методом B3LYP/def2-TZVP в триплетном состоянии. В результате оптимизации были обнаружены три возможных конформера, энергия Гиббса которых различалась слабо (в пределах 2 ккал/моль). Внутримолекулярное обменное взаимодействие для всех полученных геометрий конформеров также было рассчитано методом BS-UB3LYP/def2-TZVP.

Расчёт показал, что основное состояние всех конформеров гипотетического дирадикала DR¹⁴ будет синглетным, при этом внутримолекулярное обменное взаимодействие для разных конформеров варьируется от -38 см^{-1} до -48 см^{-1} . Аналогично случаю дирадикалов DR¹¹ и DR¹² поворот вердазильной группы, приводящий к изменению типа связывания вердазильного фрагмента, а именно атомом углерода в DR¹³ на связывание атомом азота в DR¹⁴, также приводит к изменению знака обменного взаимодействия. Эффект изменения знака при изменении типа координации можно объяснить, используя правило чередования знаков [108-109] и заменяя для простоты рассмотренные дирадикалы их углеводородными аналогами (рис. 49). Видно, что только в случае дирадикалов DR¹² и DR¹³ правило чередования спинов предсказывает триплетное основное состояние, а для DR¹¹ и DR¹⁴ – синглетное. Отметим, что часто безосновательно считается, что орто-координация приводит к триплетному основному состоянию, а пара-координация – к триплетному. Это действительно так для случая связывания

двух одинаковых радикальных фрагментов, что согласуется в этом случае и с правилом чередования спинов.

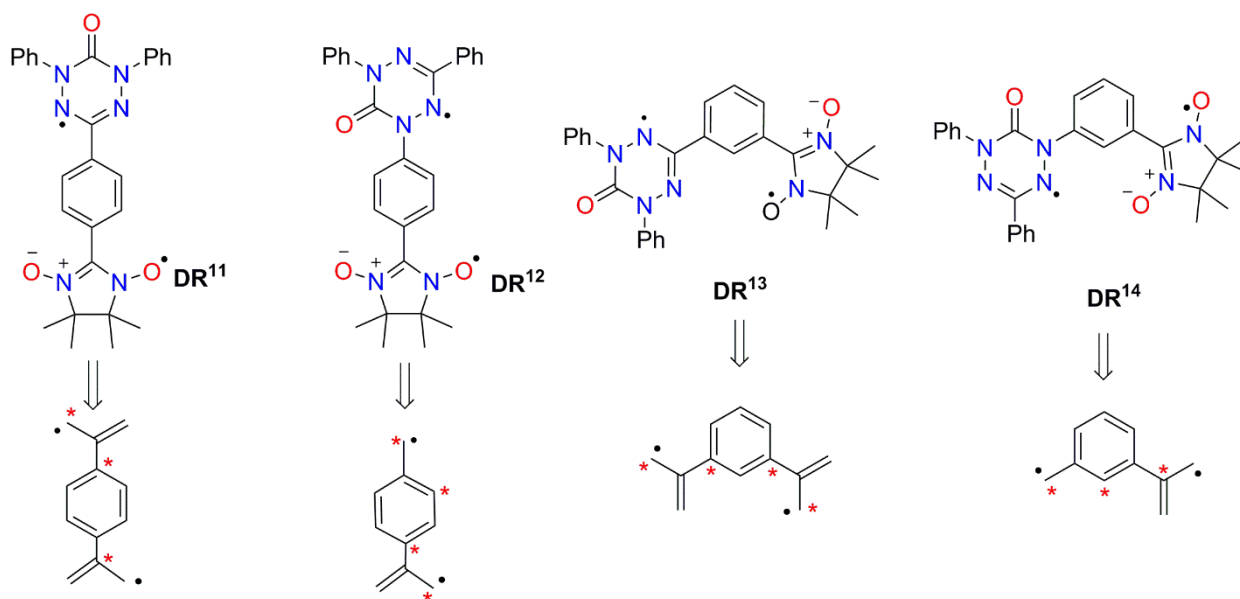


Рисунок 49. Структурные формулы дирадикалов DR¹¹-DR¹⁴ и их углеводородных аналогов.

3.3. Квантовохимические расчёты параметров спин-гамильтониана поликристаллических образцов комплексов меди с органическими дирадикалами и анализ их магнитных свойств

3.3.1. Магнитные свойства комплексов меди с нитронил-нитроксильными и иминонитроксильными дирадикалами с азуленовым мостиком (DR^7 и DR^8)

Описанные в предыдущей главе дирадикалы DR^7 и DR^8 способны образовывать комплексы с гексафторацетилацетонатом меди(II), которые также интересны с точки зрения магнитных свойств. Причем, DR^7 образует комплекс с двумя катионами меди, являясь мостиковым лигандом в двухядерном комплексе. Дирадикал DR^8 образует комплекс только с одним катионом меди. Эти комплексы были синтезированы и охарактеризованы в МТЦ СО РАН методами рентгеновской дифракции и SQUID-магнетометрии.

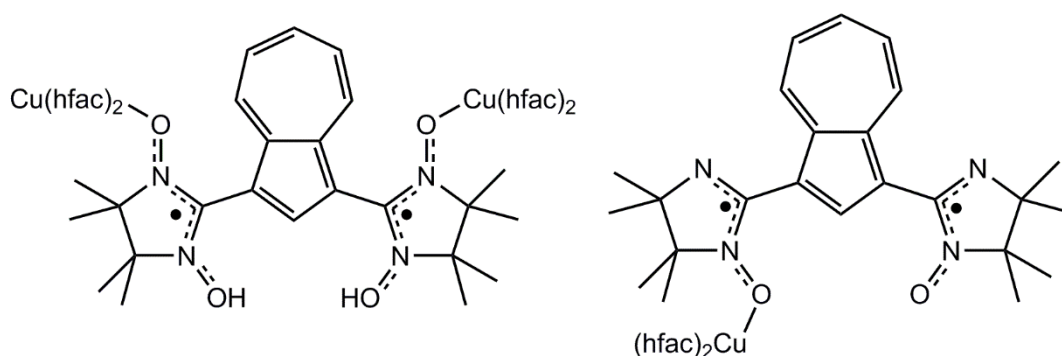


Рисунок 50. Химические структуры комплексов дирадикалов DR^7 (слева) и DR^8 (справа) с гексафторацетилацетонатом меди.

Стоит отметить, что в кристаллической структуре данных комплексов катион меди координируется не шестью атомами лигандов, как чаще всего бывает для медных комплексов, а только пятью атомами. В случае диядерного комплекса с DR^7 все координирующие атомы – это атомы кислорода, а в комплексе с DR^8 – это четыре атома кислорода и один атом азота. Для поликристаллических образцов этих комплексов коллегами из МТЦ СО РАН были также проведены магнитометрические измерения и получены зависимости магнитной восприимчивости от температуры, которые приведены на рисунке 51.

Эффективный магнитный момент для поликристаллических образцов $[Cu(hfac)_2DR^8]$ при 300 К имеет величину $\mu_{\text{eff}} = 3.28\mu_B$, близкую к теоретическому значению $3.00\mu_B$ для трёх невзаимодействующих парамагнитных центров с $g = 2$ и $S = 1/2$. Учитывая, что величины χ и μ_{eff} при 300 К еще превышают предельные величины для невзаимодействующих парамагнитных частиц (плато не достигнуто), величину g -фактора для катиона меди можно оценить как $g_{Cu} \leq 2.19$. При понижении температуры эффективный магнитный момент растёт, достигая

максимума в области ~ 30 К, и резко падает при дальнейшем понижении температуры до 2 К. Это поведение может быть объяснено присутствием в системе сильного ферромагнитного взаимодействия наряду со слабым антиферромагнитным.

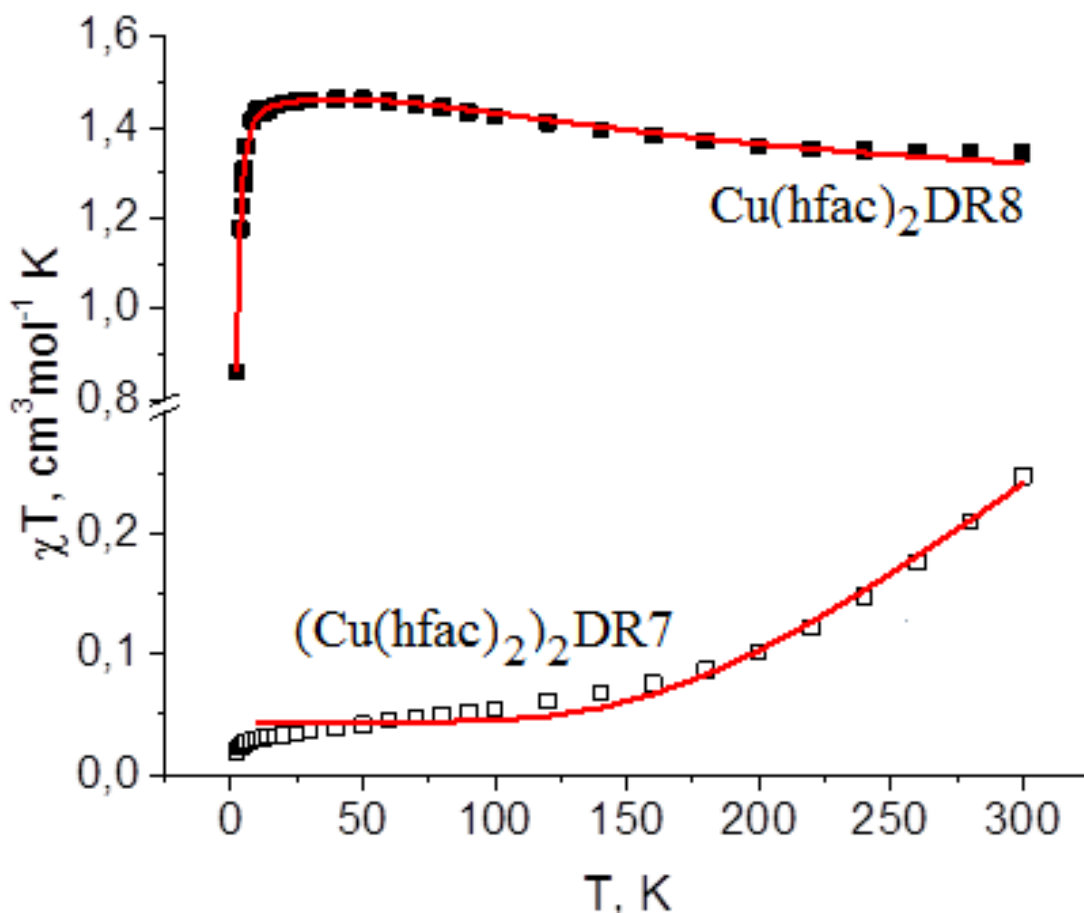


Рисунок 51. Температурные зависимости магнитной восприимчивости в координатах χT от T для поликристаллических образцов комплексов дирадикалов DR^8 и DR^7 с гексафторацетилацетонатом меди. Красные линии – наилучшие аппроксимации с выбранными теоретическими моделями.

Для комплекса $[(Cu(hfac)_2)_2DR^7]$ произведение магнитной восприимчивости на температуру, как и эффективный магнитный момент, растут во всём диапазоне температур от 2 К до 300 К. При этом максимальное значение $\mu_{\text{eff}} = 1.4\mu_B$ существенно меньше, чем теоретическая оценка $\mu_{\text{eff}} = 3.46\mu_B$, соответствующая четырём парамагнитным центрам с $g = 2$ и $S = 1/2$. Из этого можно сделать вывод, что в комплексе меди с дирадикалом DR^7 присутствуют очень сильные антиферромагнитные взаимодействия, оказывающие существенное влияние на магнитные свойства даже при комнатной температуре.

Для корректного выбора моделей, описывающих магнитные свойства поликристаллических образцов этих комплексов, мы провели квантовохимические расчёты параметров обменного взаимодействия между дирадикалом и катионом(ами) меди. Пользуясь тем, что исследуемые

дирадикалы относятся к классу disjoint, для упрощения расчётов мы разделили их на отдельные радикальные фрагменты по схеме, изображённой на рисунке 52 для комплекса с DR⁸, и рассчитали обменные параметры непосредственно для пар «радикальный фрагмент – катион меди», не учитывая влияние второго фрагмента.

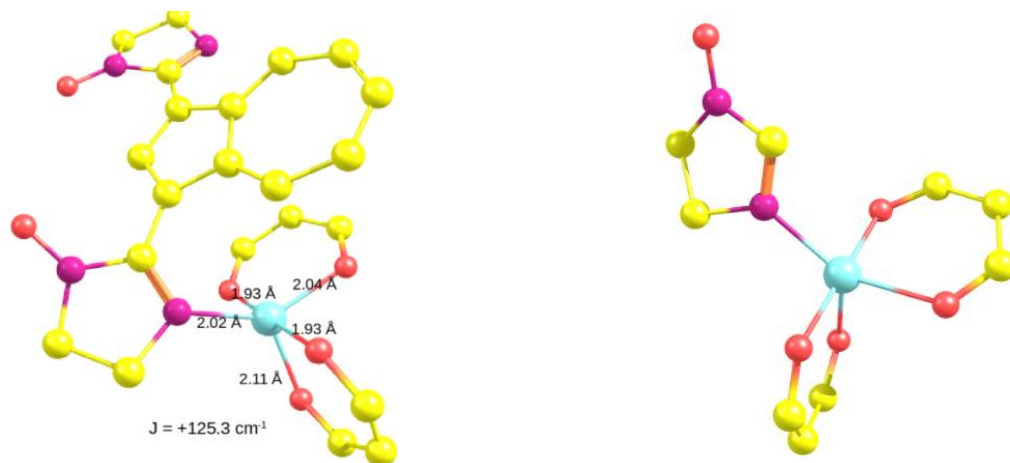


Рисунок 52. Полная структура комплекса гексафторацетилацетоната меди с иминонитроксильным дирадикалом DR⁸ (слева) и упрощённая структура, использованная для расчёта обменных взаимодействий (справа). Атомы водорода, метильные и трифторметильные группы не приведены для простоты.

Расчёт обменного взаимодействия для модельной геометрии (Рис. 52) привёл к значению $J_{Cu-R}/k = +180$ К (или $J = +125$ см⁻¹), отвечающему довольно сильному ферромагнитному взаимодействию. Отметим, что геометрическая структура комплекса [Cu(hfac)₂DR⁸] представляет собой искажённую квадратную пирамиду, с атомом азота дирадикала DR⁸, лежащим в экваториальной плоскости с достаточно большим расстоянием Cu-N – 2.023 Å. Для описания магнитного мотива кристаллического образца данного комплекса мы выбрали модель, состоящую из слабо взаимодействующих между собой комплексов, содержащих по три парамагнитных центра со спинами ½ (катион меди и два радикальных фрагмента) с тремя варьируемыми параметрами g_{Cu} , J_{Cu-R} и J_{R-R} . Взаимодействие между комплексами было учтено в форме поправки Кюри-Вейсса (θ). Моделирование теоретической кривой с гамильтонианом вида

$$\hat{H} = -2 \left[J_{Cu-R1} \hat{S}_{Cu} \vec{S}_{R1} + J_{R-R} \hat{S}_{R1} \hat{S}_{R2} \right] + g_{Cu} \beta \hat{S}_{Cu} \vec{B} + 2\beta \left(\hat{S}_{R1} + \hat{S}_{R2} \right) \vec{B}$$

привело к следующим параметрам, отвечающим наилучшему согласию теории и эксперимента: $g_{Cu} = 2.18$, $J_{Cu-R1}/k = 114$ К, $J_{R-R} = -2.7$ К и $\theta = -0.9$ К. Видно, что параметр J_{Cu-R1} неплохо согласуется с нашим расчетом для модельной системы (180 К); величина J_{R-R} хорошо согласуется как с нашим предыдущим расчетом для изолированного дирадикала ($J_{dir}/k = -4.1$ К),

так со значением, извлеченным из эксперимента для поликристаллического образца дирадикала DR^7 ($J_{dir}/k = -4.2$ K).

Второй исследованный комплекс – это диядерный комплекс $[(Cu(hfac)_2)_2DR^7]$ гексафторацетилацетоната меди с дирадикалом DR^7 . Он содержит два катиона меди на одну молекулу дирадикала. Геометрия пар «радикальный фрагмент – катион» для двух катионов значительно различается (Рис. 53), поэтому в модель магнитного мотива мы заложили различные значения обменных взаимодействий.

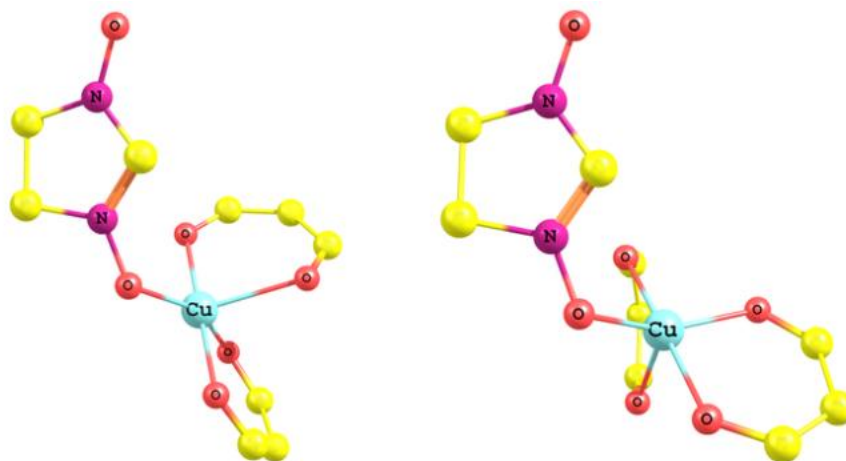


Рисунок 53. Упрощённые структуры, использованные для расчёта обменных взаимодействий в комплексах меди с радикальными фрагментами дирадикала DR^7 . Атомы водорода, метильные и трифторметильные группы не приводятся для простоты.

Расчётные величины обменных взаимодействий в этих парах оказались антиферромагнитными с очень значительными по абсолютной величине параметрами J , а именно, $J_1/k = -1180$ K, $J_2/k = -930$ K. Моделирование температурной зависимости магнитной восприимчивости поликристаллического образца этого комплекса удалось успешно провести, только в температурном диапазоне 10 – 300 K, предполагая наличие небольшой парамагнитной примеси с долей p и пренебрегая обменным взаимодействием внутри дирадикала. В таком случае магнитный мотив представляет собой сумму двух типов антиферромагнитно связанных димеров (однойдерных комплексов меди с радикальным фрагментом) с различными параметрами обменных взаимодействий и небольшое количество невзаимодействующих парамагнитных центров со спином $1/2$. Наилучшее согласие теории и эксперимента достигнуто для следующих значений параметров $J_{Cu-R1}/k = -800$ K, $J_{Cu-R2}/k = -490$ K, $g_{Cu} = 2.33$, что неплохо согласуется с расчётными данными ($J_1/k = -1180$ K, $J_2/k = -930$ K) и подтверждает правильность выбранной модели.

Таким образом, простые расчеты методом неограниченной по спину теории функционала плотности нарушенной симметрии с удовлетворительной точностью

предсказывают параметры J как ферро-, так и антиферромагнитных взаимодействий между радикальным фрагментом и катионом Cu(II) , превышение расчетных величин по абсолютной величине над оценёнными из эксперимента меньше двух раз.

ГЛАВА 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной диссертационной работе с использованием расчетных методов квантовой химии, в том числе высокоточных многоконфигурационных мультиреференсных методов, предсказаны параметры спин-гамильтонианов, описывающих магнитные свойства большой серии новых магнитоактивных материалов на основе радикалов, дирадикалов и их комплексов с катионом меди, установлены магнитные мотивы и проведено моделирование макроскопических магнитных свойств.

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 (до 16 центров с $S=1/2$).
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 ферромагнитно-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. Расчеты методом DFT нарушенной симметрии могут приводить как к неправильному знаку параметра J , так к превышению по абсолютной величине в несколько раз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A.R. Forrester, J.M. Hay, R.H. Thomson, *Organic chemistry of stable free radicals*, // Academic Press, 1968;
2. A.A. Ovchinnikov, *Multiplicity of the ground state of large alternant organic molecules with conjugated bonds (Do organic ferromagnetics exist?)*, // Theor. Chim. Acta, 1978, 47, 297-304].
3. *Magnetism: Molecules to Materials. Vol. I and II: Models and Experiments*. Eds J.S. Miller, M. Drillon, Wiley - VCH Verlag GmbH, 2001
4. В.Т. Калинин, Ю.В. Ракитин, *Введение в магнетохимию. Метод статической магнитной восприимчивости*. Наука, Москва, 1980
5. J.C. Bonner, M.E. Fisher, *Linear Magnetic Chains with Anisotropic Coupling*, // Physical Review, 1964, 135, A640-A658
6. W.E. Hatfield, *New magnetic and structural results for uniformly spaced, alternately spaced, and ladder-like copper (II) linear chain compounds*, // J. Appl. Phys., 1981, 52, 1985-1990
7. I. Junger, D. Ihle, J. Richter, and A. Klümper *Green-function theory of the Heisenberg ferromagnet in a magnetic field* // Phys. Rev. B 70, 104419
8. O. F. Syljuåsen, H. M. Rønnow, *Quantum renormalization of high-energy excitations in the 2D Heisenberg model* // J. Phys. Condens. Matter, 2000, 12 L405
9. Y. R. Wang *Low-dimensional quantum antiferromagnetic Heisenberg model studied using Wigner-Jordan transformations* // Phys. Rev. B 1992 46, 151
10. K. G. Wilson, M. E. Fisher, *Critical Exponents in 3.99 Dimensions*, // Phys. Rev. Lett. 1972, 28, 240
11. G.A. Baker Jr., G.S. Rushbrooke, H.E. Gilbert. *High-temperature series expansions for the spin-1/2 Heisenberg model by the method of irreducible representations of the symmetric group*. // Phys. Rev. 1964, 135, A1272-1277.
12. M. D. Kuz'min *Extended high-temperature series for the Spin- Heisenberg ferromagnet*, // Philosophical Magazine Letters, 99:9, 338-350, 2019, DOI: 10.1080/09500839.2019.1692156
13. K. Itoh, *Electron spin resonance of an aromatic hydrocarbon in its quintet ground state*, // Chem. Phys. Lett., 1967, 1, 235-238;
14. N. Mataga, *Possible "Ferromagnetic States" of Some Hypothetical Hydrocarbons*, // Theor. Chim. Acta (Ber.), 1968, 10, 372-376
15. K. Itoh; N. Mataga; A.A. Ovchinnikov; A.R. Forrester, J.M. Hay, R.H. Thomson, *Organic chemistry of stable free radicals*, // Academic Press, 1968

16. M. Gomberg, *An instance of trivalent carbon, triphenylmethyl*, // J. Am. Chem. Soc., 1900, 22, 757-771
17. *Stable radicals. Fundamentals and applied aspects of odd-electron compounds*, Ed. R.G. Hicks, John Wiley and Sons, 588 P. 2010
18. A. N. Holden, W. A. Yager, F. R. Merity, *Paramagnetic resonance absorption in organic free radicals*, // J. Chem. Phys., 1951, 19, 1319
19. O. L. Lebedev, M. I. Khidekel and G. A. Razuvaev, *The isotopic analysis of Nitrogen by the method of electron paramagnetic resonance*, // Doklady Akademii Nauk SSSR, 1961, 140, 1327–1329
20. J. H. Osiecki, E. F. Ullman, *Studies of free radicals. I. □-Nitronyl nitroxides, a new class of stable radicals*, // J. Am. Chem. Soc., 1968, 90, 1078–1079
21. , P. Turek, *Organic radicals and molecular magnetism*. In *Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy. Applications* (Chapter 9). Ed. P. Bertrand. Springer Nature. Switzerland. P. 247-282. 2020
22. S. Goldschmidt, K. Renn, *Divalent nitrogen: via the α , α - diphenyl - β - trinitrophenyl hydrazyl. IV. Communication on amine oxidation* (Engl. translation), // Ber. Deutsch. Chem. Gesel. 1922, B55, 628 - 643
23. R. Kuhn, H. Trischmann, *Surprisingly Stable Nitrogenous Free Radicals*, // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1963, 2, 155-155
24. Y.M. Volkova, A.Yu. Makarov, E.A. Pritchina, N.P. Gritsan, A.V. Zibarev, *Herz radicals: chemistry and materials science (Focus paper)*, // Mendeleev Comm., 2020, accepted
25. M. Kinoshita, P. Turek, M. Tamura, K. Nozawa, D. Shiomi, Y. Nakazawa, M. Ishikawa, M. Takahashi, K. Awaga, T. Inabe, Y. Maruyama, *An organic radical ferromagnet*, // Chem. Lett. 1991, 1225
26. R. Chiarelli, M.A. Novak, A. Rassat, J.L. Tholence, *A ferromagnetic transition at 1.48 K in an organic nitroxide*, // Nature 1993, 363, 147-149
27. T. Sugawara, M.M. Matsushita, A. Izuoka, N. Wada, N. Takeda, M. Ishikawa, *An organic ferromagnet: α -phase crystal of 2-(2',5'-dihydroxyphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-4,5-dihydro-1H-imidazolyl-1-oxy-3-oxide (-HQNN)*, // J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1994, 1723-1724;
28. T. Nogami, T. Ishida, H. Tsuboi, H. Yoshikawa, H. Yamamoto, M. Yasui, F. Iwasaki, H. Iwamura, N. Takeda, M. Ishikawa, *Ferromagnetism in Organic Radical Crystal of 4-(p-Chlorobenzylideneamino)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl*, // Chem. Lett., 1995, 635-636;
29. S. Nakatsuji, H. Morimoto, H. Anzai, J. Kawashima, K. Maeda, M. Mito, K. Takeda, *Magnetic properties of 2,5-difluorophenyl- α -nitronyl nitroxide and related position isomers*, // Chem. Phys. Lett. 1998, 296, 159-166]
30. R. Winpenny, *Molecular Cluster Magnets*. World Scientific. 2011. p. 119

31. R.K. Kremer, B. Kanellakopulos, P. Bele, H. Brunner, F.A. Neugebauer, *Weak ferromagnetism and magnetically modulated microwave absorption at low magnetic fields in 1,3,5-triphenyl-6-oxoverdazyl*, // Chem. Phys. Lett. 1994, 230, 255-259
32. M. Mito, M. Hitaka, T. Kawae, K. Takeda, K. Suzuki, K. Mukai, *Pressure Induced Enhancement of T_c in Weak-Ferromagnetic Radical Crystal 1,3,5-Triphenyl-6-Oxoverdazyl*, // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1999, 334, 369-378
33. A.J. Banister, N. Bricklebank, I. Lavender, J.M. Rawson, C.I. Gregory, B.K. Tanner, W. Clegg, M.R.J. Elsegood, F. Palacio, *Spontaneous Magnetization in a Sulfur–Nitrogen Radical at 36 K*, // Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1996, 35, 2533-2535
34. M. Mito, T. Kawae, K. Takeda, S. Takagi, Y. Matsushita, H. Deguchi, J.M. Rawson, F. Palacio, *Pressure-induced enhancement of the transition temperature of a genuine organic weak-ferromagnet up to 65 K*, // Polyhedron, 2001, 20, 1509–1512]
35. A. Rajca, *Organic diradicals and polyradicals: from spin coupling to magnetism?* // Chem. Rev. 1994, 94, 871–893
36. A. Rajca, *The physical organic chemistry of very high-spin polyradicals*, // Adv. Phys. Org. Chem., 2005, 40, 153-199;
37. N.M. Gallagher, A. Olankitwanit, A. Rajca, *High-spin organic molecules*, // J. Org. Chem., 2015, 80, 1291-1298
38. H. Iwamura *High-spin organic molecules and spin alignment in organic molecular assemblies*, // Adv. Phys. Org. Chem., 1990, 26, 179–253
39. E.V. Tretyakov, V.I. Ovcharenko, *The chemistry of nitroxide radicals in the molecular design of magnets*, // Russ. Chem. Rev., 2009, 78, 971 – 1012
40. S. Suzuki, T. Furui, M. Kuratsu, M. Kozaki, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, K. J. Okada, *Nitroxide-Substituted Nitronyl Nitroxide and Iminonitroxide*, // J. Am. Chem. Soc., 2010, 132, 15908-15910
41. J.B. Gilroy, S.D.J. McKinnon, P. Kennepohl, M.S. Zsombor, M.J. Ferguson, L.K. Thompson, R.G. Hicks, *Probing Electronic Communication in Stable Benzene-Bridged Verdazyl Diradicals*, // J. Org. Chem., 2007, 72, 8062-8069
42. A. Izuoka, M. Fukada, T. Sugawara, *Stable mono-, Di, and triradicals as constituent molecules for organic ferrimagnets*, // Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1993, 232, 103-108
43. W. Schlenk, M. Brauns, *Questioning metachinoide*, // Chem. Ber. 1915, 48, 661-669
44. A. Rajca, *From High-Spin Organic Molecules to Organic Polymers with Magnetic Ordering*, // Chem. Eur. J. 2002, 8, 4834-4841
45. A. Rajca, J. Wongsriratanakul, S. Rajca, *Magnetic Ordering in an Organic Polymer*. // Science, 2001, 294, 1503-1505

46. P. Rey, V.I. Ovcharenko, *Copper (II) Nitroxide Molecular Spin-transition Complexes*. In *Magnetism: Molecules to Materials IV*. Eds J.S. Miller, M. Drillon, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002, 41 – 63
47. B. Yao, Z. Guo, X. Zhang, Y. Ma, Z. Yang, Q. Wang, L. Li, P. Cheng, *A New Nitronyl Nitroxide Radical as Building Blocks for a Rare $S = 13/2$ High Spin Ground State 2p-3d Complex and a 2p-3d-4f Chain*, // *Crystal Growth & Design* 2017, 17, 1, 95-99
48. V. Fock, *Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems* // *Z. Phys.*, № 61, pp. 126-148, 1930.
49. C. C. J. Roothaan. *New Developments in Molecular Orbital Theory*. *Reviews of Modern Physics*. 23 (2): 69–89., 1951
50. A. Szabo, N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications, 1996.
51. C. J. Cramer, *The Essentials of Computational Chemistry. Theories and Models*, John Wiley & Sons, Ltd., 2004.
52. Н. Грицан, *Квантовая химия. Основы теории*, Новосибирск: НГУ, 2002.
53. C. Moeller, M.S. Plesset *Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems*. // *Phys. Rev.* 46, 618-622, 1934
54. C. D. Sherrill, H. F. Schaefer, *The Configuration Interaction Method: Advances in Highly Correlated Approaches*, // *Advances in Quantum Chemistry*, 1999, Vol. 34, pp. 143–269.
55. Čížek, Jiří. *On the Correlation Problem in Atomic and Molecular Systems. Calculation of Wavefunction Components in Ursell-Type Expansion Using Quantum-Field Theoretical Methods*. // *The Journal of Chemical Physics*. 45 (11): 4256–4266, 1966
56. F. Jensen “*Introduction to Computational Chemistry*”, 3rd Ed., Wiley, Hoboken, 2017
57. R.J. Bartlett "Many-Body Perturbation Theory and Coupled Cluster Theory for Electron Correlation in Molecules". *Annual Review of Physical Chemistry*. 32: 359, 1981
58. R. J. Bartlett and M. Musial, *Coupled-cluster theory in quantum chemistry* // *Reviews of Modern Physics* 79 (1), 291–352 (2007).
59. P. Hohenberg, W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas* // *Physical Review B*, т. 136, pp. 864-870, 1964.
60. E. Runge, E. Gross, *Density Functional Theory for Time-dependent Systems* // *Phys. Rev. Lett*, т. 52, № 997, 1984.
61. W. Kohn, L.J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects* // *Physical Review*, 140 (1965) A1133-A1138.

62. J.P. Perdew, K. Schmidt. "Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy." // AIP Conference Proceedings. Vol. 577. No. 1. American Institute of Physics, 2001.
63. P.A.M. Dirac, *Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom*, // Proc. Camb. Phil. Soc., 26, 376., 1930
64. S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair. *Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis*, // Can. J. Phys., 58, 1200, 1980
65. J.P. Perdew, Y. Wang. *Pair-distribution function and its coupling-constant average for the spin-polarized electron gas* // Phys. Rev. B, 45, 13244., 1992
66. A.D. Becke, *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*, // Phys Rev A, 38 3098-3100, 1988
67. C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*, // Phys. Rev. B, 1988, 37, 785-789
68. D. Hegarty, M. Robb, *Application of unitary group methods to configuration interaction calculations* // Molecular Physica, т. 38, pp. 1795-1812, 1979.
69. B. O. Roos, R. Lindh, P. Å. Malmqvist, V. Veryazov, and P.-O. Widmark. *Multiconfigurational quantum chemistry*, Hoboken, New Jersey, John Wiley & Sons, 2016.
70. K.D. Vogiatzis, D. Ma, J. Olsen, L. Gagliardi, W.A. de Jong. *Pushing configuration-interaction to the limit: Towards massively parallel MCSCF calculations*. // J. Chem. Phys. 147, 18, 184111, 2017
71. Per E. M. Siegbahn, Jan Almlöf, J. Heiberg, Björn O. Roos. *The complete active space SCF (CASSCF) method in a Newton-Raphson formulation with application to the HNO molecule*. // J. Chem. Phys., 74:2384-2396, 1981.
72. K. Andersson, P.A. Malmqvist, B.O. Roos, A.J. Sadlej, K. Wolinski. *Second-order perturbation theory with a CASSCF reference function* // Phys. Chem, 1990 94(14), 5483.
73. B.O. Roos, B. O.; K. Andersson. *Multiconfigurational perturbation theory with level shift — the Cr₂ potential revisited* // Chem. Phys. Lett., 1990, 245(2–3), 215.
74. C. Angeli, R. Cimiraglia, J.-P. Malrieu, *N-electron valence state perturbation theory: a spinless formulations and an efficient implementation of the strongly contracted and of Milieu the partially contracted variants* // J. Chem. Phys., 117, pp. 9138-9153, 2002.
75. K.G. Dyall, *The choice of a zeroth - order Hamiltonian for second - order perturbation theory with a complete active space self - consistent - field reference function* // J. Chem. Phys. 1995, 102, 4909.
76. J.E. Harriman, *Theoretical foundations of electron spin resonance*, Academic Press, 1978

77. J.P. Perdew, *Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas* // Physical Review B, 33 (1986) 8822-8824
78. F. Weigend, R. Ahlrichs, *Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005, 7, 3297–3305;
79. A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr*, // J. Chem. Phys., 1992, 97, 2571-2577
80. F. Neese, E.I. Solomon, *Calculation of zero-field splittings, g-values, and the relativistic nephelauxetic effect in transition metal complexes. Application to high-spin ferric complexes*, // Inorg. Chem., 1998, 37, 6568-6582
81. F. Neese, E.I. Solomon, *Interpretation and Calculation of Spin-Hamiltonian Parameters in Transition Metal Complexes*, in: *Magnetism: Molecules to Materials IV*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2003, pp. 345-466
82. A.D. Becke, *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange*, // J. Chem. Physics, 1993, 98, 5648-5652;
83. F. Neese, *The ORCA program system*, // Wires Comput. Mol. Sci. 2012, 2, 73–78;
84. F. Neese, *Software update: the ORCA program system, version 4.0*. // Wires Comput. Mol. Sci., 2018, 8, e1327
85. L. Noodleman, *Valence bond description of antiferromagnetic coupling in transition metal dimers*, // J. Chem. Phys., 1981, 74, 5737-5743;
86. L. Noodleman, E.R. Davidson, *Ligand spin polarization and antiferromagnetic coupling in transition metal dimers*, // Chem. Phys., 1986, 109, 131-143;
87. L. Noodleman, C. Peng, D. Case, J.-M. Mouesca, *Orbital interactions, electron delocalization and spin coupling in iron-sulfur clusters*, // Coord. Chem. Rev., 1995, 144, 199-244
88. T. Soda, Y. Kitagawa, T. Onishi, Y. Takano, Y. Shigeta, H. Nagao, Y. Yoshioka, K. Yamaguchi, *Ab initio computations of effective exchange integrals for H–H, H–He–H and Mn2O2 complex: comparison of broken-symmetry approaches*, // Chem. Phys. Lett., 2000, 319, 223-230
89. S. Tolstikov, E. Tretyakov, S. Fokin, E. Suturina, G. Romanenko, A. Bogomyakov, D. Stass, A. Maryasov, N.P. Gritsan, V.I. Ovcharenko, *C(sp²)-Coupled Nitronyl Nitroxide and Iminonitroxide Diradicals*, // Chem. Eur. J., 2014, 20, 2793-2803
90. R. Improta and V. Barone, *Interplay of Electronic, Environmental, and Vibrational Effects in Determining the Hyperfine Coupling Constants of Organic Free Radicals* // Chemical Reviews 104 (3), 1231-1253 (2004).
91. W. Weltner, *Magnetic Atoms and Molecules*; Dover: New York, 1989

92. A.D. Becke, *A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories* // Chem. Phys. 1993, 98, 1372
93. K. Burke, J. Werschnik, E.K.U. Gross, *Time-dependent density functional theory: Past, present, and future*, // J. Chem. Phys., 2005, 123, 062206;
94. A. Dreuw, M. Head-Gordon, *Single-Reference ab Initio Methods for the Calculation of Excited States of Large Molecules*, // Chem. Rev. 2005, 105, 4009–4037
95. S. Grimme, F. Neese, *Double-hybrid Density Functional Theory for Excited Electronic States of Molecules*, // J. Chem. Phys., 2007, 127, 154116
96. B. Bleaney, K.D. Bowers, *Anomalous paramagnetism of copper acetate*, // Proc. Roy. Soc. (London) Ser A 214 (1952), 451.
97. O. Kahn, *Molecular magnetism*, VCH, United Kingdom, 1993.
98. K. Awaga, Y. Maruyama. *Ferromagnetic and antiferromagnetic intermolecular interactions of organic radicals, □-nitronyl nitroxides. II*, J. Chem. Phys. 1989, 91, 2743-2747
99. 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.
100. H. McConnell, *Ferromagnetism in Solid Free Radicals*, // J. Chem. Phys. 1963, 1910-1910.
101. N. Yoshioka, M. Irisawa, Y. Mochizuki, T. Aoki, H. Inoue *Synthesis and Magnetic Property of Stable Organic Radicals Bearing Imidazole Ring*, // Molecular Crystals and Liquid Crystals 1997, 306:1, 403-408,
102. C. Wetzel, E. Brier, A. Vogt, A. Mishra, E. Mena-Osteritz, P. Buerle, *Fused Thiophene - Pyrrole - Containing Ring Systems up to a Heterodecacene*, // Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 12334 - 12338;
103. Y. Tsutsui, T. Sakurai, S. Minami, K. Hirano, T. Satoh, W. Matsuda, K. Kato, M. Takata, M. Miura, S. Seki, *Evaluation of the intrinsic charge carrier transporting properties of linear- and bent-shaped π -extended benzo-fused thieno[3,2-b]thiophenes*, // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015, 17, 9624–9628
104. 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
105. G. Zoppellaro, Alena Ivanova, Volker Enkelmann, Ahmed Geies, Martin Baumgarten, *Synthesis, magnetic properties and theoretical calculations of novel nitronyl nitroxide and imino nitroxide diradicals grafted on terpyridine moiety* //Polyhedron 2003, 22, 2099

106. C.Rajadurai, A.Ivanova, V.Enkelmann, M.Baumgarten, *Study on the Heteroatom Influence in Pyridine-Based Nitronyl Nitroxide Biradicals with Phenylethynyl Spacers on the Molecular Ground State* // *J. Org. Chem.* 2003, **68**, 9907

107. N. Gallagher, H. Zhang, T. Junghoefer, E. Giangrisostomi, R. Ovsyannikov, M. Pink, S. Rajca, M. B. Casu, A. Rajca, *Thermally and Magnetically Robust Triplet Ground State Diradical* // *J. Am. Chem. Soc.* 2019, *141*, 4764–4774

108. 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;

109. D.Bhattacharya, A.Misra, *Density Functional Theory Based Study of Magnetic Interaction in Bis-Oxoverdazyl Diradicals Connected by Different Aromatic Couplers* // *J. Phys. Chem. A* 2009, *113*, 5470