

М. М. Петрова, Е. М. Зуева

## МЕЖКЛАСТЕРНЫЙ И ВНУТРИКЛАСТЕРНЫЙ ОБМЕН В ПОЛИМЕРНОМ КОМПЛЕКСЕ $[\text{Mn}_6(\text{O})_2(\text{piv})_{10}(\text{ina})_2]$ , СОДЕРЖАЩЕМ ПИВАЛАТНЫЕ И ИЗОНИКОТИНАМИДНЫЕ ЛИГАНДЫ

Ключевые слова: полиядерные обменные кластеры, квантово-химические расчеты, теория функционала плотности, обменное взаимодействие, метод нарушенной симметрии.

Проведен квантово-химический анализ межкластерных и внутрикластерных обменных взаимодействий в полимерном комплексе  $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{O}_2(\text{piv})_{10}(\text{ina})_2]$ , где *piv* – пивалат-анион, *ina* – изоникотинамид. Предложена модель изотропного обмена (с минимальным числом параметров), пригодная для описания магнитных свойств рассматриваемого комплекса.

Keywords: polynuclear exchange clusters, quantum-chemical calculations, density functional theory, exchange coupling, broken symmetry approach.

The quantum-chemical analysis of intercluster and intracluster exchange interactions in coordination polymer  $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{O}_2(\text{piv})_{10}(\text{ina})_2]$  with pivalate (*piv*) and isonicotinamide (*ina*) ligands is performed. The model of isotropic exchange (with minimal number of parameters) suitable for the description of magnetic properties of  $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{O}_2(\text{piv})_{10}(\text{ina})_2]$  is proposed.

### Введение

В работе [1] при попытке реализации возможности поэтапной сборки структуры высокой размерности был получен координационный полимер  $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{O}_2(\text{piv})_{10}(\text{ina})_2]$ , в котором молекулы изоникотинамида (*ina*) выполняют роль  $\mu_2$ -мостиков, связывая шестиядерные фрагменты  $\{\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{O}_2(\text{piv})_{10}\}$  (*piv* – пивалат-анион) в слой (рис. 1).

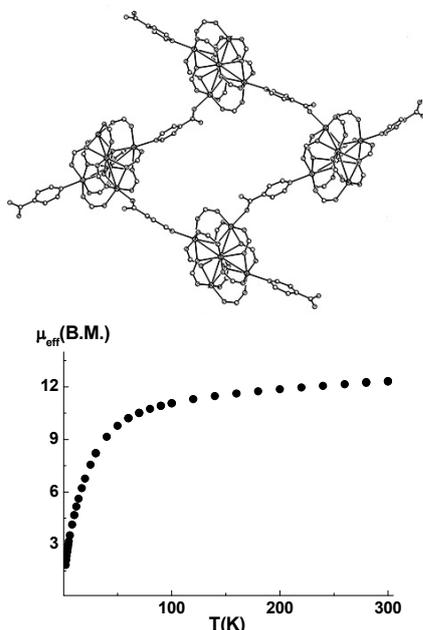


Рис. 1 - Фрагмент слоя полимерного комплекса  $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{O}_2(\text{piv})_{10}(\text{ina})_2]$  и данные магнетохимических измерений

Температурная зависимость эффективного магнитного момента (рис. 1),  $\mu_{\text{eff}}(T)$ , зарегистрированная для  $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_4(\text{O})_2(\text{piv})_{10}(\text{ina})_2]$ , близка к таковой для аналогичных полимерных комплексов,  $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_4(\text{O})_2(\text{piv})_{10}\text{L}_2]$ , содержащих указанный шестиядерный фрагмент [2]. Данные магнетохимических измерений [1,2] свидетельствуют

о преобладании в  $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_4(\text{O})_2(\text{piv})_{10}(\text{L})_2]$  антиферромагнитного обмена между ионами марганца, однако заключение об относительной значимости внутрикластерных и межкластерных взаимодействий и правильный выбор модели для описания магнитных свойств комплексов рассматриваемого семейства не очевидны без квантово-химических расчетов.

В данном сообщении представлены результаты квантово-химического анализа обменных взаимодействий (межкластерных и внутрикластерных) в  $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{O}_2(\text{piv})_{10}(\text{ina})_2]$ . Показано, что все значимые взаимодействия локализуются в периодических повторяющихся шестиядерных структурных единицах  $\{\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{O}_2(\text{piv})_{10}\}$ , поэтому магнитные свойства рассматриваемых полимерных комплексов могут быть описаны в рамках модели изолированных обменных кластеров. Предложена наиболее простая модель изотропного обмена (с минимальным числом параметров), пригодная для описания магнитных свойств и нахождения оптимальных значений параметров по данным магнетохимических измерений.

### Методы расчета

Квантово-химические расчеты проводили в рамках НКШ-ТФП с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала B3LYP с помощью программного пакета GAUSSIAN03.

Для оценки параметров изотропного обмена использовался метод нарушенной симметрии (broken symmetry, BS), который был разработан Нудельманом [3-6] и уже неоднократно обсуждался в литературе [7-15]. Однодетерминантные волновые функции, представляющие HS-состояние и так называемые BS-состояния с различным заполнением магнитных спин-орбиталей, рассчитывали с применением строгого критерия сходимости (scf = tight). Для всех состояний выполняли анализ стабильности полученного решения (stable = opt). Расчеты проводили с использованием кристаллографической геометрии.

В расчетах использовали базисные наборы TZVP (Mn, O, N) и SVP (C, H), хорошо зарекомендовавшие себя при оценке параметров изотропного обмена в рамках вычислительной процедуры UB3LYP-B3.

### Обсуждение результатов

Пространственная структура обменного кластера  $\{\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_4(\text{O})_2(\text{piv})_{10}(\text{ina})_2\}$  в  $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_4(\text{O})_2(\text{piv})_{10}(\text{ina})_2]$  показана на рис. 2. Центральные металлические центры (3 и 4) представляют собой ионы  $\text{Mn}^{+3}$ , а остальные (1, 2, 5 и 6) – ионы  $\text{Mn}^{+2}$ . Заполнение координационных сфер ионов  $\text{Mn}^{+2}$  завершают терминальные лиганды *ina* (рис. 2).

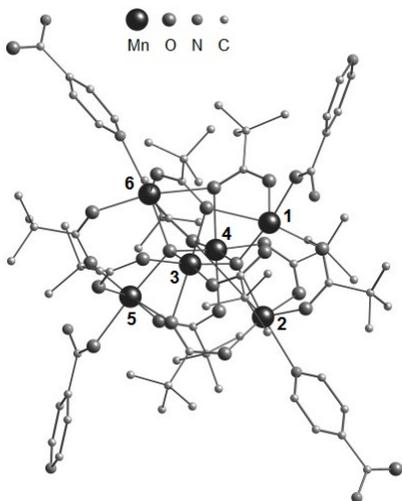


Рис. 2 - Пространственная структура обменного кластера в  $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_4(\text{O})_2(\text{piv})_{10}(\text{ina})_2]$

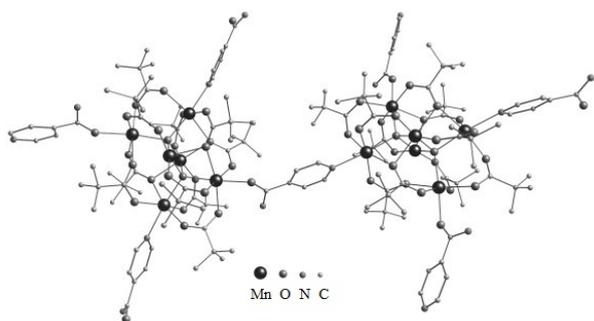


Рис. 3 - Модельная система для оценки энергии межкластерного обменного взаимодействия

Модельная система, использованная для оценки энергии межкластерного обменного взаимодействия, показана на рис. 3. Согласно расчетам, в  $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_4(\text{O})_2(\text{piv})_{10}(\text{ina})_2]$  энергия обменного взаимодействия между ионами  $\text{Mn}^{+2}$  соседних обменных кластеров пренебрежимо мала ( $J = -0.01 \text{ см}^{-1}$ ). Таким образом, при описании магнитных свойств  $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_4(\text{O})_2(\text{piv})_{10}(\text{ina})_2]$  можно пренебречь межкластерным обменным взаимодействием и использовать приближение изолированных обменных кластеров.

Для оценки внутривкластерных обменных параметров были вычислены энергии всех возможных неэквивалентных однодетерминантных состояний шестиядерного обменного кластера (HS- и 31

BS-состояние). Изотропный обменный спин-гамильтониан содержит 15 параметров. Их вычисленные значения приведены в таблице. Индексы обменных параметров соответствуют нумерации металлических центров, показанной на рис. 2. Из данных таблицы видно, что во всех димерных фрагментах обменного кластера преобладает антиферромагнитный обмен, что согласуется с данными магнетохимических измерений. Металлические центры 1, 5 и 2, 6 имеют одинаковое лигандное окружение, т.е. в обменном кластере имеется шесть пар изоструктурных димерных фрагментов: {13, 35}, {23, 36}, {24, 46}, {14, 45}, {12, 56} и {16, 25}. Очевидное упрощение спин-гамильтониана – описание взаимодействий в каждой из перечисленных выше пар одним параметром. Кроме того, можно пренебречь взаимодействиями между удаленными металлическими центрами (1, 5 и 2, 6), а также в паре {16, 25}, поскольку обменные параметры для этой пары не превышают  $1 \text{ см}^{-1}$  (расстояния Mn–Mn  $\sim 5 \text{ \AA}$ ). В результате гамильтониан  $H(15)$  сводится к виду:

$$H(6) = -2J_1\mathbf{S}_3 \cdot \mathbf{S}_4 - 2J_2(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_3 \cdot \mathbf{S}_5) - \\ - 2J_3(\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_3 \cdot \mathbf{S}_6) - 2J_4(\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_4 + \mathbf{S}_4 \cdot \mathbf{S}_6) - \\ - 2J_5(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_4 + \mathbf{S}_4 \cdot \mathbf{S}_5) - 2J_6(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_5 \cdot \mathbf{S}_6)$$

Значения обменных параметров, вычисленные в рамках модели  $H(6)$ , приведены в таблице. Из данных таблицы видно, что взаимодействия в парах {13, 35}, {24, 46} и {23, 36}, {14, 45} характеризуются близкими значениями  $J$  (в этих парах металлические центры связаны одинаковыми мостиками), т.е. обменные параметры для этих пар можно принять равными друг другу ( $J_2 = J_4$ ,  $J_3 = J_5$ ). В то же время взаимодействия во всех димерных фрагментах  $\text{Mn}^{+2}$ – $\text{Mn}^{+3}$  можно описать одним (усредненным) параметром, т.е.  $J_2 = J_3 = J_4 = J_5$ . В результате приходим к гамильтониану  $H(3)$ :

$$H(3) = -2J_1\mathbf{S}_3 \cdot \mathbf{S}_4 - 2J_2(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_3 \cdot \mathbf{S}_5 + \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3 + \\ + \mathbf{S}_3 \cdot \mathbf{S}_6 + \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_4 + \mathbf{S}_4 \cdot \mathbf{S}_6 + \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_4 + \mathbf{S}_4 \cdot \mathbf{S}_5) - \\ - 2J_3(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_5 \cdot \mathbf{S}_6)$$

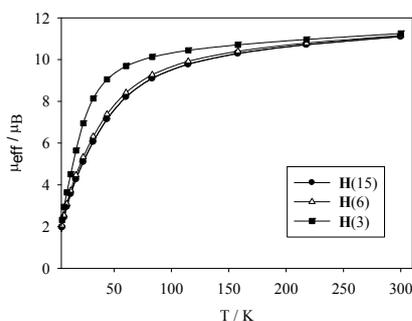
Значения обменных параметров, вычисленные в рамках модели  $H(3)$ , также приведены в таблице. Из данных таблицы видно, что стандартные ошибки параметров  $J$  немного увеличиваются при использовании упрощенных спин-гамильтонианов, однако остаются небольшими. Во всех случаях упрощение спин-гамильтониана не приводит к каким-либо существенным изменениям в спектре собственных значений. Отметим, что основным состоянием обменного кластера является синглетное состояние, что согласуется с данными магнетохимических измерений. Отметим также, что пренебрежение взаимодействиями в паре {12, 56}, т.е. между ионами  $\text{Mn}^{+2}$ , приводит к изменению последовательности обменных уровней в энергетическом спектре. В частности, основным состоянием обменного кластера становится состояние с более высоким значением полного спина (например, состояние с  $S = 9$  для вычисленных значений  $J_1 = -46$  и  $J_2 = -7.9 \text{ см}^{-1}$ ).

**Таблица 1 - Значения обменных параметров и их стандартные ошибки (в скобках), вычисленные в**

**рамках различных моделей изотропного обмена (в см<sup>-1</sup>)**

	<b>H(15)</b>	<b>H(6)</b>	<b>H(3)</b>
<b>Mn<sup>+3</sup>-Mn<sup>+3</sup></b>			
34	-44.79(3)	-44.7(8)	-43(1)
<b>Mn<sup>+2</sup>-Mn<sup>+3</sup></b>			
13	-4.90(2)	-5.5(4)	-7.5(3)
35	-5.56(2)		
23	-7.90(2)	-9.0(4)	
36	-9.43(2)		
24	-5.36(2)	-5.2(4)	
46	-5.35(2)		
14	-8.34(2)	-8.2(4)	
45	-7.60(2)		
<b>Mn<sup>+2</sup>-Mn<sup>+2</sup></b>			
12	-3.67(2)	-3.8(3)	-3.1(7)
56	-3.50(2)		
16	-0.80(2)	0	0
25	-0.75(2)		
15	0	0	0
26	-0.02(2)	0	0

Температурные зависимости эффективного магнитного момента, построенные в рамках изотропной модели с использованием вычисленных значений  $J$  и  $g = 2.0$  (без оптимизации), показаны на рис. 4 ( $T = 4 - 300$  К). Отметим, что в низкотемпературной области теоретическая кривая, построенная с использованием модели **H(3)**, лежит выше, что обусловлено высокой симметрией упрощенного спин-гамильтониана, приводящей к вырождению возбужденных обменных уровней с  $S > 0$  и, следовательно, к быстрому возрастанию эффективного магнитного момента.



**Рис. 4 - Теоретические зависимости  $\mu_{\text{eff}}(T)$  для  $[\text{Mn}_6(\text{O})_2(\text{piv})_{10}(\text{ina})_2]$**

Из рис. 1 и 4 видно, что теоретические кривые воспроизводят вид экспериментальной кривой.

Отметим, что экспериментальная кривая лежит выше, т.е. при любой ненулевой температуре заселенность возбужденных обменных уровней имеет более высокие значения. Следовательно, обменные взаимодействия в рассматриваемом обменном кластере в действительности немного слабее (энергетические интервалы между обменными уровнями немного меньше).

Таким образом, квантово-химический анализ межкластерных и внутрикластерных обменных взаимодействий в  $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{O}_2(\text{piv})_{10}(\text{ina})_2]$  показал, что его магнитные свойства могут быть описаны в рамках модели изолированных обменных кластеров. Изотропный обмен в шестиядерном обменном кластере можно описать спин-гамильтонианом с тремя параметрами, поэтому именно эту (упрощенную) модель изотропного обмена следует использовать при обработке данных магнетохимических измерений.

### Литература

1. Е. Ю. Фурсова, В. И. Овчаренко, А. С. Богомяков, Г. В. Романенко, Структурная химия, 2013, **1**, 171–174.
2. I. L. Malaestean, V. C. Kravtsov, M. Speldrich, G. Dulcevscaia, Y. A. Simonov, J. Lipkowski, A. Ellern, S. G. Baca, P. Kogerler, Inorg. Chem., 2010, **49**, 7764–7772.
3. L. Noodleman, J. G. Norman Jr., J. Chem. Phys., 1979, **70**, 4903–4906.
4. L. Noodleman, J. Chem. Phys., 1981, **74**, 5737–5743.
5. L. Noodleman, E. R. Davidson, Chem. Phys., 1986, **109**, 131–143.
6. L. Noodleman, D. A. Case, Adv. Inorg. Chem., 1992, **38**, 423–470.
7. R. Caballol, O. Castell, F. Illas, I. P. R. Moreira, J. P. Malrieu, J. Phys. Chem. A., 1997, **101**, 7860–7866.
8. E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez, P. Alemany, J. Comp. Chem., 1999, **20**, 1391–1400.
9. T. Soda, Y. Kitagawa, T. Onishi, Y. Takano, Y. Shigeta, H. Nagao, Y. Yoshioka, K. Yamaguchi, Chem. Phys. Lett., 2000, **319**, 223–230.
10. E. Ruiz, A. Rodriguez-Fortea, J. Cano, S. Alvarez, P. Alemany, J. Comp. Chem., 2003, **24**, 982–989.
11. A. Bencini, F. Totti, Int. J. Quantum Chem., 2005, **101**, 819–825.
12. Е.М. Зуева, S.A. Borshch, M.M. Petrova, H. Chermette A.M. Kuznetsov, European Journal of Inorganic Chemistry, 2007, **27**, 4317–4325.
13. Петрова М. М. Дисс. канд. хим. наук, КНИТУ, Казань, 2010, 142 с.
14. М.М. Петрова, Е.М. Зуева, Вестник Казан. технол. ун-та, 2010, **10**, 592-596.
15. А.М. Кузнецов, А.Н. Маслий, Е.М. Зуева, Л.И. Кришталек, Вестник Казан. технол. ун-та, 2011, **16**, 7-16.

© М. М. Петрова - канд. хим. наук, асс. каф. неорганической химии КНИТУ, petrova-2002@yandex.ru; Е. М. Зуева - канд. хим. наук, доцент той же кафедры, zueva\_ekaterina@mail.ru.

© М. М. Petrova – PhD (Chemistry), Assistant Professor, Department of Inorganic Chemistry, KNRTU, petrova-2002@yandex.ru; Е. М. Zueva – PhD (Chemistry), Assistant Professor, Department of Inorganic Chemistry, KNRTU, zueva\_ekaterina@mail.ru.