

Введение В работе [1] при попытке реализации возможности поэтапной сборки структуры высокой размерности был получен координационный полимер $[\text{MnIII}_2\text{MnII}_4\text{O}_2(\text{piv})_{10}(\text{ina})_2]$, в котором молекулы изоникотинамида (ina) выполняют роль μ_2 -мостиков, связывая шестиядерные фрагменты $\{\text{MnIII}_2\text{MnII}_4\text{O}_2(\text{piv})_{10}\}$ (piv - пивалат-анион) в слои (рис. 1). Рис. 1 - Фрагмент слоя полимерного комплекса $[\text{MnIII}_2\text{MnII}_4\text{O}_2(\text{piv})_{10}(\text{ina})_2]$ и данные магнетохимических измерений Температурная зависимость эффективного магнитного момента (рис. 1), $\mu_{\text{eff}}(T)$, зарегистрированная для $[\text{MnIII}_2\text{MnII}_4(\text{O})_2(\text{piv})_{10}(\text{ina})_2]$, близка к таковой для аналогичных полимерных комплексов, $[\text{MnIII}_2\text{MnII}_4(\text{O})_2(\text{piv})_{10}\text{L}_2]$, содержащих указанный шестиядерный фрагмент [2]. Данные магнетохимических измерений [1,2] свидетельствуют о преобладании в $[\text{MnIII}_2\text{MnII}_4(\text{O})_2(\text{piv})_{10}(\text{L})_2]$ антиферромагнитного обмена между ионами марганца, однако заключение об относительной значимости внутрикластерных и межкаластерных 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 (межкаластерных и внутрикластерных) в $[\text{MnIII}_2\text{MnII}_4\text{O}_2(\text{piv})_{10}(\text{ina})_2]$. Показано, что все значимые взаимодействия локализуются в периодически повторяющихся шестиядерных структурных единицах $\{\text{MnIII}_2\text{MnII}_4\text{O}_2(\text{piv})_{10}\}$, 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-BS. Обсуждение результатов Пространственная структура обменного кластера $\{\text{MnIII}_2\text{MnII}_4\text{O}_2(\text{piv})_{10}\}$ в $[\text{MnIII}_2\text{MnII}_4(\text{O})_2(\text{piv})_{10}(\text{ina})_2]$ показана на рис. 2. Центральные металлические

центры (3 и 4) представляют собой ионы Mn^{+3} , а остальные (1, 2, 5 и 6) - ионы Mn^{+2} . Заполнение координационных сфер ионов Mn^{+2} завершают терминальные лиганды ina (рис. 2). Рис. 2 - Пространственная структура обменного кластера в $[Mn^{III}2Mn^{II}4(O)_2(piv)_{10}(ina)_2]$ 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 $[Mn^{III}2Mn^{II}4(O)_2(piv)_{10}(ina)_2]$ энергия обменного взаимодействия между ионами Mn^{+2} соседних обменных кластеров пренебрежимо мала ($J = -0.01$ см⁻¹). Таким образом, при описании магнитных свойств $[Mn^{III}2Mn^{II}4(O)_2(piv)_{10}(ina)_2]$ можно пренебречь межкластерным обменным взаимодействием и использовать приближение изолированных обменных кластеров. Для оценки внутрикластерных обменных параметров были вычислены энергии всех возможных неэквивалентных одностерноантных 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 см⁻¹ (расстояния Mn-Mn ~ 5 Å). В результате гамильтониан H(15) сводится к виду: $H(6) = -2J_1S_3 \cdot S_4 - 2J_2(S_1 \cdot S_3 + S_3 \cdot S_5) - 2J_3(S_2 \cdot S_3 + S_3 \cdot S_6) - 2J_4(S_2 \cdot S_4 + S_4 \cdot S_6) - 2J_5(S_1 \cdot S_4 + S_4 \cdot S_5) - 2J_6(S_1 \cdot S_2 + S_5 \cdot S_6)$ 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 Mn^{+2} - Mn^{+3} можно описать одним (усредненным) параметром, т.е. $J_2 = J_3 = J_4 = J_5$. В результате приходим к гамильтониану H(3): $H(3) = -2J_1S_3 \cdot S_4 - 2J_2(S_1 \cdot S_3 + S_3 \cdot S_5 + S_2 \cdot S_3 + S_3 \cdot S_6 + S_2 \cdot S_4 + S_4 \cdot S_6 + S_1 \cdot S_4 + S_4 \cdot S_5) - 2J_3(S_1 \cdot S_2 + S_5 \cdot S_6)$ 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 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 $J_2 = -7.9$ см⁻¹). Таблица 1 - Значения обменных параметров и их стандартные ошибки (в скобках), вычисленные в рамках различных моделей изотропного обмена (в см⁻¹)

Модель	$H(15)$	$H(6)$	$H(3)$	$Mn^{+3}-Mn^{+3}$	$Mn^{+2}-Mn^{+3}$	$Mn^{+2}-Mn^{+2}$	Температурные зависимости
34	-44.79(3)	-44.7(8)	-43(1)	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
46	-5.35(2)	14	-8.34(2)	-8.2(4)	45	-7.60(2)	12
56	-3.50(2)	16	-0.80(2)	0	0	25	-0.75(2)
26	-0.02(2)	0	0	0	0	26	-0.02(2)

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 ($T = 4 - 300$ K). 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 $\mu_{eff}(T)$ для $[Mn_6(O)_2(piv)_{10}(ina)_2]$ 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 $[Mn_{III}2Mn_{II}4O_2(piv)_{10}(ina)_2]$ 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.