

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

На правах рукописи

КАДИЛЕНКО ЕВГЕНИЙ МИХАЙЛОВИЧ

**КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЁТЫ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ И
МОДЕЛИРОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ АНИОН-РАДИКАЛЬНЫХ СОЛЕЙ
И КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПАРАМАГНИТНЫМИ
ЛИГАНДАМИ**

Специальность 1.4.4. – физическая химия

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
Доктор химических наук, профессор
Грицан Нина Павловна

Новосибирск, 2023

Оглавление

Оглавление	2
Введение	3
1. Литературный обзор	10
1.1. Приближения к точной волновой функции	11
1.2. Метод самосогласованного поля полного активного пространства (CASSCF)	14
1.3. Многоконфигурационная теория возмущений	16
2. Методика квантовохимических расчетов и компьютерного моделирования	26
2.1. Методика квантовохимических расчётов	26
2.2. Моделирование температурной зависимости молярной магнитной восприимчивости	29
3. Анализ магнитных свойств анион-радикалов халькогенадиазолов (халькоген: S, Se, Te) и их гомо- и гетероспиновых солей.	42
3.1. Анализ магнитных свойств гетероспиновой соли анион-радикала [1,2,5]тиадиазоло[3,4-с][1,2,5]тиадиазолидила ($1^{\bullet-}$) и парамагнитного катиона бис(бензол)хрома(І).	42
3.2. Анализ магнитных свойств гомоспиновых солей анион радикала 5,6-дициано[1,2,5]селенодиазоло[3,4-b]пиразина (6)	48
3.3. Анализ электронной структуры и магнитных свойств впервые выделенного в мономерной форме анион-радикала производного теллурадиазола и его предшественника	54
4. Анализ магнитных свойств комплексов 3d-металлов (металл: Fe, Mn, Ni) с парамагнитными и неинноцентными лигандами	70
4.1. Анализ электронной структуры, магнитных и спектроскопических свойств комплекса йодида железа (FeI_2) с неинноцентным редокс-активным лигандом 2-бис[(2,6-диизопропилфенил)-имино]аценафтенон (dpp-BIAN)	71
4.2. Анализ электронной структуры и магнитных свойств биядерных комплексов марганца и никеля с нитронилнитроксильными и иминонитроксильными дирадикалами	78
Результаты и выводы	100
Благодарности	101
Список литературы	102
Приложение	120

Введение

Актуальность темы исследования.

Поиск новых функциональных материалов с заданными и улучшенными свойствами – одно из приоритетных направлений современной науки. Для развития микроэлектроники и вычислительной техники необходимо создание принципиально новых электронных устройств, поэтому возрастает роль направленного поиска новых молекулярных магнитных материалов. Магнитоактивные соединения – перспективные строительные блоки таких материалов, как молекулярные магниты [1–13], в том числе одномолекулярные магниты [14–16], проводники [7; 8; 10–12; 17] и фотопроводники [18–20]. Дизайн новых материалов с улучшенными свойствами невозможен без установления взаимосвязи физико-химических свойств уже синтезированных функциональных материалов с их химической структурой на молекулярном уровне. Для понимания таких связей необходимо использование совокупности большого количества экспериментальных и теоретических методов исследования и, следовательно, кооперация специалистов в различных областях.

В случае магнитоактивных соединений детальный анализ их магнитных свойств часто затруднён из-за сложности их электронной структуры, а также сложной структуры обменных взаимодействий (магнитного мотива), связывающих магнитные центры. Действительно, экспериментальные данные дают информацию о магнитных свойствах всего образца, что часто не позволяет понять, какие конкретно обменные взаимодействия приводят к этому макроскопическому поведению. Неоценимую помощь в решении этой проблемы может принести квантовая химия, позволяющая рассчитывать, как электронную структуру отдельных магнитных центров, так и магнитные взаимодействия между ними.

В данной диссертационной работе с использованием методов современной квантовой химии был произведён анализ магнитных свойств отдельных магнитных центров, а также обменных взаимодействий между различными центрами, для ряда недавно синтезированных магнитоактивных соединений различной природы, таких как комплексы катионов 3d-металлов с парамагнитными и неинноцентными лигандами, гомо- и гетероспиновые анион-радикальные соли. Методы квантовой химии помогли установить магнитные мотивы изученных материалов и вычислить параметры спин-гамильтониана, описывающего их магнитные свойства, тем самым обосновав модель, используемую для симулирования температурной зависимости магнитной восприимчивости. Проведенные расчеты позволили объяснить наблюдаемые свойства, например, наличие слабого ферромагнетизма у недавно синтезированной гетероспиновой соли и его отсутствие у серии аналогичных солей, а также ЭПР спектроскопию первого зарегистрированного теллур-азотного анион-радикала.

Степень разработанности темы исследования.

Особое место в расчетной квантовой химии занимает теория функционала плотности (density functional theory, DFT). Своё развитие методы DFT получили в 1990-ых годах, что совпало с существенным ростом доступных вычислительных мощностей. На данный момент методы теории функционала плотности применяются для широчайшего диапазона задач: от нарушения CP-инвариантности стереоизомеров [21] до расчёта свойств биомолекул [22]. В применении к магнитоактивным соединениям, DFT позволяет с хорошей точностью рассчитывать значения g- и D-тензоров. Однако, из-за использования в методах DFT однодетерминантного приближения, методы, основанные на этой теории, плохо справляются с расчётом систем с открытой электронной оболочкой. Следует отметить, что в последние годы стали появляться многоконфигурационные методы DFT [23; 24], хотя при этом теряется основное преимущество метода – малые затраты компьютерных ресурсов. Необходимость расчёта систем с открытой электронной оболочкой повсеместно возникает при изучении магнитоактивных соединений, например, при расчёте параметров обменного взаимодействия Гейзенберга-Дирака-ван-Флека. Несмотря на это, в подавляющем большинстве работ стандартные методы DFT используют для описания таких систем, например, в рамках метода нарушенной спиновой симметрии [25–27]. Полученные результаты, как правило, не подвергаются должному анализу, хотя методы DFT могут приводить к качественно неверным значениям рассчитанных величин.

Альтернативным подходом при расчёте систем с открытой электронной оболочкой являются многоконфигурационные методы, так как они не используют однодетерминантное приближение. Однако, в отличие от методов DFT, применение многоконфигурационных методов не является тривиальной задачей, требует высокой квалификации исследователя и больших вычислительных мощностей. В связи с этим, использование многоконфигурационных методов до сих пор не является общераспространённым в литературе.

Объекты исследования.

Данная работа является теоретической, но она выполнена в тесной кооперации с экспериментаторами, работающими в области молекулярного магнетизма. Нашими коллегами из ИНХ, НИОХ, МТЦ СО РАН и ИОНХ РАН синтезированы магнитоактивные соединения и их предшественники: халькогендиазолы и их анион-радикальные соли, комплексы катионов 3d-металлов (марганца, никеля и железа) с парамагнитными (нитронил- и имино-нитроксильными дирадикалами) и неинноцентными (с возможностью различных спиновых состояний при комплексообразовании) лигандами, которые являются объектами исследований в данной диссертации.

Цель работы.

Целью данной диссертации является достижение детального понимания на молекулярном уровне с использованием современных расчетных методов электронных и магнитных свойств новых практически важных соединений, а также тестирование точности методов квантовой химии, используемых для исследования магнитных свойств реальных магнитоактивных материалов на основе анион-радикалов производных халькогендиазолов и комплексов 3d-металлов с парамагнитными и неинноцентными лигандами.

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

- Проектирование и разработка программы *Spinner*, аппроксимирующей экспериментальные температурные зависимости магнитной восприимчивости (χT от T), с учетом симметрии и разреженности матрицы состояний системы, с целью ускорения вычислений.
- Расчёт электронной структуры и параметров спин-гамильтониана серии дидерных комплексов 3d металлов (Mn(II) и Ni(II)) с нитронил-нитроксильными и иминонитроксильными дирадикалами. Анализ экспериментальной температурной зависимости магнитной восприимчивости с использованием разработанной программы. Сравнение всех полученных результатов с целью анализа точности расчетных подходов.
- Расчет параметров обменных взаимодействий для серии гомоспиновых солей анион-радикала (AP) производного селенадиазола и гетероспиновой соли AP производного тиадиазола. Выяснение природы роста χT гетероспиновой соли при низких температурах.
- Расчет электронной структуры комплекса $\text{Fe}(\text{dpp-BIAN})\text{I}_2$ (dpp-BIAN – 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен), установление спиновых и зарядовых состояний катиона железа и неинноцентного лиганда dpp-BIAN, интерпретация магнитных свойств и электронных спектров поглощения.
- Расчет электронной структуры AP стерически затрудненного бензотеллуродиазола и его предшественника, топологический анализ распределения электронной плотности и NBO-анализ внутримолекулярных халькогеновых связей. Расчет параметров ЭПР спектра AP теллуродиазола с использованием различных релятивистских подходов и анализ их точности.

Научная новизна.

- Результаты проведенных квантовохимических расчетов объяснили переход AP соли тиадиазолотиадиазолидила с катионом бис(бензол)хрома(I) в состояние слабого ферромагнетизма в полуколичественном согласии с экспериментальными температурами Кюри-Вейсса и перехода в ферромагнитное состояние и отсутствие такого перехода для серии солей того же AP с аналогичными катионами с сэндвичевыми лигандами.
- Впервые проведены расчеты с использованием различных релятивистских подходов тензора СТВ с ядром ^{125}Te на примере AP стерически затрудненного производного

бензотеллурадиазола, установлено, что только релятивистские расчеты с использованием релятивистского гамильтониана ZORA и орбиталей слейтеровского типа находятся в хорошем согласии с экспериментом.

Теоретическая и практическая значимость работы.

В работе на основе анализа большого массива расчётных параметров обменных взаимодействий и их сравнения с данными моделирования для дидерных комплексов 3d-металлов с парамагнитными лигандами предложена расчетная методика, которая приводит к наиболее точным расчетным результатам. Методика состоит в выборе модели в виде пар парамагнитных центров с включением окружения в виде диамагнитных аналогов, использовании многоконфигурационных методов с последовательным увеличением размера активного пространства и учете динамической электронной корреляции.

Спроектированная и реализованная для абелевой $G_\theta \cong P_2$ и неабелевой $G_\theta \cong P_3$ групп симметрии компьютерная программа Spinner, аппроксимирующая экспериментальные температурные зависимости магнитной восприимчивости, может быть применена для анализа магнитных свойств широкого класса магнитоактивных соединений.

Методология и методы диссертационного исследования

Методология исследования включает в себя квантовохимические расчёты электронной структуры и параметров спин-гамильтониана (g-тензоры, СТВ-тензоры, тензоры расщепления в нулевом поле парамагнитных частиц, а также параметры обменного взаимодействия между ними) посредством теории функционала плотности и многоконфигурационного метода CASSCF с различными активными пространствами и с учётом динамической корреляции посредством теории возмущений второго порядка NEVPT2. Анализ экспериментальных температурных зависимостей магнитной восприимчивости проводился как при помощи магнитных мотивов и модельных спин-гамильтонианов, так и с использованием расчетных энергий и волновых функций низколежащих состояний. В случае сложных магнитных мотивов для извлечения оптимальных значений параметров спин-гамильтониана автор использовал спроектированную и реализованную им программу Spinner.

Квантовохимические расчеты, выполненные автором, проведены с использованием расчетного кластера лаборатории квантовой химии и компьютерного моделирования ИХКГ СО РАН, а также оборудования информационно-вычислительного центра НГУ и ИНХ СО РАН.

Положения, выносимые на защиту:

1. Расчетная методика, состоящая в выборе модели в виде пар парамагнитных центров с включением окружения в виде диамагнитных аналогов и расчете параметров парных обменных взаимодействий методом CASSCF с учетом динамической электронной

- корреляции методом NEVPT2 и позволяющая корректно предсказывать магнитные мотивы материалов на основе солей анион-радикалов и комплексов переходных металлов.
2. Между предсказаниями теории функционала плотности нарушенной спиновой симметрии и результатами высокоуровневых расчётов достигается полуколичественное согласие значений параметров обменного взаимодействия в случае ковалентно несвязанных пар радикал...радикал, AP...AP и катион d-металла...катион d-металла.
 3. Разумное согласие значений расчётного и экспериментального СТВ-тензоров на ядре ^{125}Te достигается при использовании релятивистского гамильтониана ZORA и базисного набора слэйтеровского типа.
 4. Переход в состояние слабого ферромагнетизма (при ~ 8 K) гетероспиновой соли анион-радикала [1,2,5]тиадиазола[3,4-с][1,2,5]тиадиазола только с парамагнитным катионом бис(бензол)хрома(I) обусловлен значимым обменным взаимодействием катион...анион ($J_{AR...Cr}^{calc.}/k_B \approx 13$ K) ввиду компактности катиона.
 5. Компьютерная программа Spinner, аппроксимирующая экспериментальные температурные зависимости магнитной восприимчивости посредством заданного магнитного мотива слабо взаимодействующих кластеров с учетом абелевой $G_\theta \cong P_2$ и неабелевой $G_\theta \cong P_3$ групп их симметрии.

Публикации.

Материалы диссертации вошли в 5 статей, опубликованных в высокорейтинговых международных рецензируемых научных журналах, входящих в международные базы научного цитирования Web of Science и Scopus и рекомендованных ВАК.

Личный вклад соискателя.

Автор участвовал в постановке задач, обсуждении результатов и подготовке к публикации текстов статей по теме данной работы. Автор лично провёл все квантовохимические расчёты, приведённые в данной работе, и моделирование температурных зависимостей магнитной восприимчивости в разделе 4. Автор лично спроектировал и реализовал программу для моделирования температурной зависимости магнитной восприимчивости, описанную в разделе 2.2.2.

Синтез указанных в данной работе соединений, получение кристаллографических и спектроскопических данных, а также температурных зависимостей магнитной восприимчивости для них, были проведены коллегами-экспериментаторами, полученные данные были предоставлены автору для дальнейшего использования и анализа.

Степень достоверности и апробация результатов исследований.

Достоверность представленных результатов обеспечена квалифицированным использованием современных высокоуровневых расчётных методов, согласованностью расчётных данных, сопоставлением расчётных и экспериментальных данных, а также сравнением с литературой. Достоверность также подтверждается мировым научным сообществом в виде публикации результатов работы в рецензируемых журналах высокого уровня.

Материалы диссертации были представлены и обсуждены на российских и международных научных конференциях: ИНЭОС OPEN SELECT (Москва, 2021), Scientific School “Hands-On DFT and Beyond: High-throughput screening and big-data analytics, towards exascale computational materials science” (Барселона, Испания, 2019), 9th Molecular Quantum Mechanics Conference (Гейдельберг, Германия, 2019), 16th V.A. Fock Meeting on Theoretical, Quantum and Computational Chemistry (Сочи, 2018), 4-th EMN Meeting of Computation and Theory (Сан-Себастьян, Испания, 2018), International Symposium on Reactive Intermediates and Unusual Molecules (Аскона, Швейцария, 2018), Scientific School “Electronic Structure and Spectroscopy of Transition Metal Complexes” (Гельзенкирхен, Германия, 2017), Международный молодёжный научный форум «Ломоносов-2017» (Москва, 2017).

Соответствие специальности 1.4.4 – физическая химия.

Работа соответствует пунктам паспорта специальности №1 «экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик» и №11 «получение методами квантовой химии и компьютерного моделирования данных об электронной структуре, поверхностях потенциальной и свободной энергии, реакционной способности и динамике превращений химических соединений, находящихся в различном окружении, в том числе в кластерах, клатратах, твердых и жидкокристаллических матрицах, в полостях конденсированных сред и белковом окружении».

Связь работы с научными программами и грантами.

Тема диссертационной работы является составной частью тематики гос. задания ФГБУН ИХКГ СО РАН по направлению «Теоретическое исследование молекулярных и надмолекулярных систем методами статистической механики, молекулярной динамики и квантовой химии». Отдельные части работы выполнены при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) № 20-33-90104 «Исследование магнитных и спектроскопических свойств молекулярных магнетиков на основе комплексов железа и диспрозия методами квантовой химии» (2020-2022), Стипендии президента РФ (2021-2023), грантов Российского научного фонда (РНФ) № 16-13-10155 «Высокоточные квантовые расчеты

и компьютерное моделирование свойств молекулярных магнитных и энергетических материалов» (2016 – 2020) и № 22-13-00077 «Высокоуровневые квантовые расчеты и компьютерное моделирование магнитных и спектральных свойств и термической стабильности функциональных материалов».

Структура и объем диссертации.

Работа состоит из введения; обзора литературы; методической части; двух разделов результатов и их обсуждения: первый раздел посвящён анализу электронной структуры и магнитных свойств анион-радикалов производных халькогенадиазолов и их гомо- и гетероспиновых солей, второй раздел посвящён анализу электронной структуры и магнитных свойств комплексов 3d-металлов с парамагнитными и неинноцентными лигандами; основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Диссертация изложена на 120 страницах, содержит 35 рисунков, 38 таблиц и одно приложение. Список цитируемой литературы содержит 225 источников.

1. Литературный обзор

За более чем семьдесят лет [28] своего развития вычислительная квантовая химия стала незаменимым инструментом при исследовании свойств химических систем. Методы вычислительной квантовой химии разделяются на две крупные категории: методы, основанные на волновой функции, такие как метод Хартри-Фока-Рутаана [28; 29] и пост-Хартри-Фоковские методы [30], а также методы, основанные на электронной плотности, это различные реализации теории функционала плотности (DFT) [30–33], ставшие за последние тридцать лет очень популярными. Из Рисунка 1 можно видеть, что, начиная с 1990-ых, количество упоминаний теории функционала плотности растёт с каждым годом практически экспоненциально.

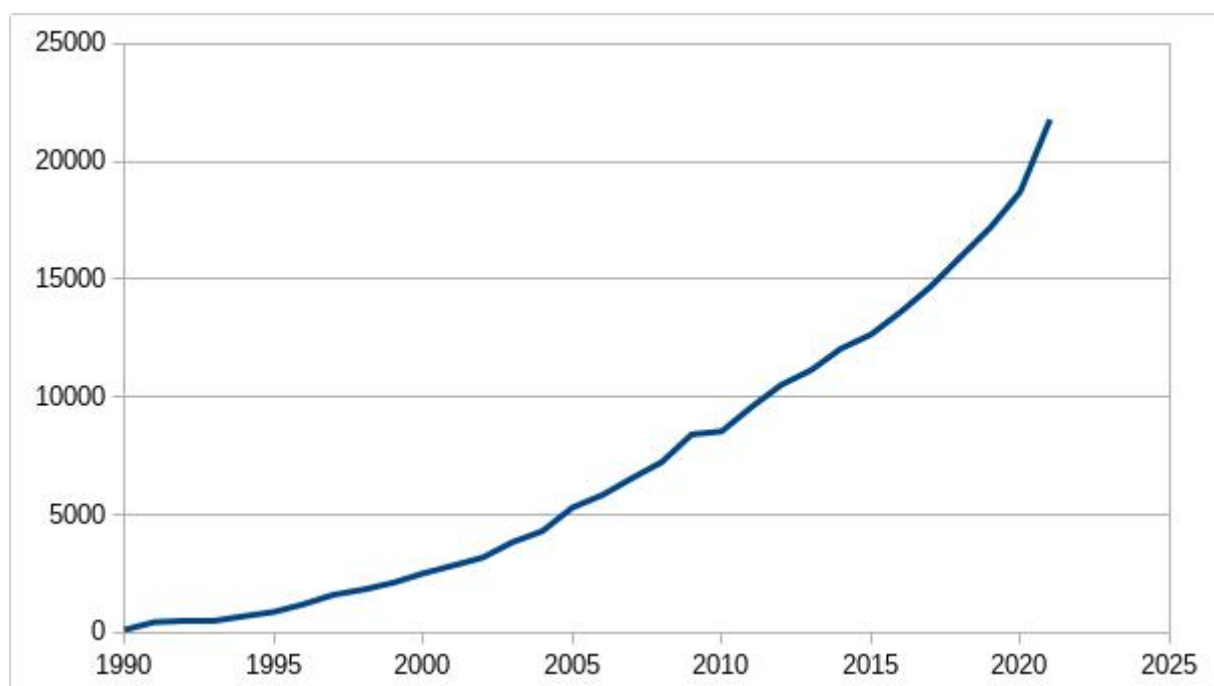


Рисунок 1. Количество упоминаний термина “density functional theory” за год в научных статьях по данным сервиса <https://www.webofscience.com>

Подобная популярность теории функционала плотности связана в немалой степени с простотой её использования даже непрофессионалами, а также с приемлемым соотношением требуемых компьютерных ресурсов и точности расчетов. Достаточно высокая точность расчетов методами теории функционала плотности обусловлена тем, что эта теория, хотя часто недостаточно, учитывает динамическую электронную корреляцию. Для учета динамической корреляции в рамках теории Хартри-Фока-Рутаана приходится использовать ресурсозатратные пост-Хартри-Фоковские методы расчета [30].

Однако, общепринятые методы теории функционала плотности, как и лежащий в основе создания квантовой химии метод Хартри-Фока, предполагают, что волновые функции (следовательно, и физико-химические свойства исследуемых химических систем) могут быть хорошо описаны одним детерминантом Слейтера [34]. Для большинства стабильных химических

систем это утверждение справедливо, однако, оно перестаёт быть верным для систем с открытой электронной оболочкой, в том числе, для систем с несколькими магнитными центрами. Так как именно такие системы и представляют основной интерес данной работы, в данной главе будут рассмотрены сложные в использовании методы квантовой химии, позволяющие работать с системами, которые нельзя описать одним детерминантом Слейтера.

1.1. Приближения к точной волновой функции

Для молекулярной системы, состоящей из N_{el} электронов и N_{nuc} ядер, в нерелятивистском приближении точная волновая функция может быть записана в виде:

$$\Psi^{total}(\vec{\xi}_1, \dots, \vec{\xi}_{N_{el}}, \vec{\Xi}_1, \dots, \vec{\Xi}_{N_{nuc}})$$

где $\vec{\xi} = (\vec{r}, \sigma)$ и $\vec{\Xi} = (\vec{R}, \sigma)$ – четырёхмерные вектора электронов и ядер соответственно, состоящие из трёх пространственных и одной спиновой координаты.

Для молекулярных систем без ярко выраженного эффекта Яна-Теллера применение приближения Борна-Оппенгеймера [35] не приводит к значительной потере точности. Это приближение заключается в факторизации следующего вида:

$$\Psi^{total}(\vec{\xi}_1, \dots, \vec{\xi}_{N_{el}}, \vec{\Xi}_1, \dots, \vec{\Xi}_{N_{nuc}}) = \Psi^{nuc}(\vec{\Xi}_1, \dots, \vec{\Xi}_{N_{nuc}}) \Psi^{el}(\vec{\xi}_1, \dots, \vec{\xi}_{N_{el}}; \vec{\Xi}_1, \dots, \vec{\Xi}_{N_{nuc}})$$

Второй множитель зависит от электронных координат как от переменных, а от ядерных координат как от параметров. В дальнейшем для электронной части волновой функции будем использовать обозначение $\Psi_{exact}(\vec{\xi}_1, \dots, \vec{\xi}_{N_{el}}) := \Psi^{el}(\vec{\xi}_1, \dots, \vec{\xi}_{N_{el}}; \vec{\Xi}_1, \dots, \vec{\Xi}_{N_{nuc}})$. Данная волновая функция является собственной функцией электронного гамильтониана:

$$\begin{aligned} \hat{H} \Psi_{exact}(\vec{\xi}_1, \dots, \vec{\xi}_{N_{el}}) &= E \Psi_{exact}(\vec{\xi}_1, \dots, \vec{\xi}_{N_{el}}) \\ \hat{H} &= -\frac{1}{2} \sum_{v=1}^{N_{el}} \nabla_v^2 + \sum_{v=1}^{N_{el}} \sum_{\mu=v+1}^{N_{el}} \frac{1}{|\vec{r}_v - \vec{r}_\mu|} - \sum_{v=1}^{N_{el}} \sum_{\gamma=1}^{N_{nuc}} \frac{Z_\gamma}{|\vec{r}_v - \vec{R}_\gamma|} \end{aligned}$$

здесь и далее v и μ нумеруют электроны, а γ – ядра.

Как было показано в [36], волновая функция системы N_{el} электронов может быть *точно* описана в виде разложения по базисным векторам пространства функций $L^2(\mathbb{R}^{3N_{el}})$, умноженных на зависящие от спина функции:

$$\Psi_{exact}(\{\vec{\xi}_v\}) = \sum_{l=1}^{\infty} C_l f_l(\{\vec{r}_v\}) \Sigma_l(\{\sigma_v\})$$

Более того, любой базисный вектор представим в виде произведения:

$$f_I(\{\vec{r}_v\}) = \prod_{v=1}^{N_{el}} \chi_{\kappa_v, I}(\vec{r}_v)$$

где набор функций $\{\chi_\kappa(\vec{r})\}$ – бесконечный базис пространства функций $L^2(\mathbb{R}^3)$. Таким образом, набор функций $\{f_I(\{\vec{r}_v\})\}$ – это все возможные произведения N_{el} множителей из $\{\chi_\kappa(\vec{r})\}$. Здесь и далее κ нумерует базисные функции пространства одноэлектронных функций.

В свою очередь, спинорные функции Σ_I также могут быть разложены по базисным векторам своего пространства:

$$\Sigma_I(\{\sigma_v\}) = \sum_{Y=1}^{2^{N_{el}}} C_{IY} \prod_{v=1}^{N_{el}} \sigma_{v,Y}$$

Точная волновая функция может быть охарактеризована суммарным электронным спином S и его проекцией M_S , в таком случае, нужны лишь те спинорные функции Σ_I , которые соответствуют этим квантовым числам:

$$\begin{aligned} \Sigma_I^{S, M_S}(\{\sigma_v\}) &= \sum_{Y=1}^{2^{N_{el}}} C_{IY}^{S, M_S} \prod_{v=1}^{N_{el}} \sigma_{v,Y} \\ \Psi_{exact}^{S, M_S}(\{\vec{\xi}_v\}) &= \sum_{I=1}^{\infty} C_I f_I(\{\vec{r}_v\}) \Sigma_I^{S, M_S}(\{\sigma_v\}) \end{aligned}$$

Так как электронная система обладает фермионной симметрией, её волновая функция лежит в подпространстве функций, антисимметричных относительно перестановки двух электронов. Базис этого подпространства – функции состояний конфигурации (configuration state function, CSF): $\psi_{I, \{\chi\}}^{S, M_S}$.

$$\psi_{I, \{\chi\}}^{S, M_S}(\{\vec{\xi}_v\}) = \hat{A}_{sl} \left(f_I(\{\vec{r}_v\}) \Sigma_I^{S, M_S}(\{\sigma_v\}) \right) = \sum_{Y=1}^{2^{N_{el}}} C_{IY}^{S, M_S} \hat{A}_{sl} \left(\prod_{v=1}^{N_{el}} \chi_{\kappa_v, I}(\vec{r}_v) \sigma_{v,Y} \right)$$

где $\hat{A}_{sl}$ – оператор антисимметризации, а $\hat{A}_{sl}(\prod_{v=1}^{N_{el}} \chi_{\kappa_v, I}(\vec{r}_v) \sigma_{v,Y})$ называется детерминантом Слэйтера. Стоит заметить, что детерминанты Слэйтера тривиально представимы в виде векторов чисел заполнения [37], позволяя перейти к использованию вторичного квантования.

С использованием базиса CSF, точная волновая функция может быть записана в виде:

$$\Psi_{exact}^{S, M_S}(\{\vec{\xi}_v\}) = \sum_{I=1}^{\infty} C_I \psi_I^{S, M_S}(\{\vec{\xi}_v\})$$

К сожалению, учесть бесконечное количество базисных CSF возможно лишь при помощи аналитического решения, существующего только для водородоподобных частиц ($N_{el} = 1, N_{nuc} =$

1). К разумному приближению для точной волновой функции приводит замена бесконечного базисного набора одноэлектронных функций $\{\chi_k(\vec{r})\}$ на конечный набор таких функций $\{\tilde{\chi}_k(\vec{r})\}$. Как правило, при изучении молекулярных систем в качестве такого конечного набора одноэлектронных функций используется множество низколежащих атомных орбиталей соответствующих атомов, входящих в состав молекулярной системы. Это приближение называется МО ЛКАО – молекулярные орбитали как линейная комбинация атомных орбиталей. Стоит заметить, что в общем случае полученный таким образом набор функций $\{\tilde{\chi}_k(\vec{r})\}$ не является ортогональным, однако, существуют техники ортогонализации данного набора [38]. В дальнейшем мы будем предполагать, что набор одноэлектронных функций $\{\tilde{\chi}_k(\vec{r})\}$ ортогональный.

После применения приближения МО ЛКАО, количество функций $\{\psi_I^{S,M_S}(\{\vec{\xi}_v\})\}$ также становится конечным, и метод, использующий все эти функции, называется полным конфигурационным взаимодействием (ПКВ, FCI). Таким образом, волновая функция метода FCI:

$$\Psi_{FCI}^{S,M_S}(\{\vec{\xi}_v\}) = \sum_{I=1}^{N_{CSF}} C_I \psi_{I,\{\tilde{\chi}\}}^{S,M_S}(\{\vec{\xi}_v\})$$

Стоит заметить, что метод FCI применим только для маленьких молекул. Так, если количество функций $\{\tilde{\chi}_k(\vec{r})\}$ – это N_{bas} , то для состояния со спином S размер базиса CSF выражается формулой Вейля [39]:

$$N_{CSF} = \frac{2S+1}{N_{bas}+1} \binom{N_{bas}+1}{N_{el}/2-S} \binom{N_{bas}+1}{N_{el}/2+S+1}.$$

Например, синглетному состоянию молекулы бензола в методе FCI с базисным набором одноэлектронных функций TZVP типа соответствует размер базиса CSF, равный примерно $2,7 \cdot 10^{49}$. Очевидно, что расчёт с подобным размером CSF невозможен, так как невозможно хранить такое количество коэффициентов C_I на современных компьютерах. Это приводит нас к необходимости дальнейшего введения приближений, которые могли бы уменьшить количество рассматриваемых CSF.

Построим матрицу плотности в орбитальном пространстве:

$$\rho_{nm} = \langle \Psi_{FCI}^{S,M_S} | \hat{E}_{nm} | \Psi_{FCI}^{S,M_S} \rangle$$

где $\hat{E}_{mn} = \hat{a}_{m\alpha}^\dagger \hat{a}_{n\alpha} + \hat{a}_{m\beta}^\dagger \hat{a}_{n\beta}$ – оператор возбуждения. Собственные вектора данной матрицы $\{\varphi_n\}$ называются натуральными орбиталями, а собственные числа – числами заполнения. Стоит заметить, что использование «бесспиновой» матрицы плотности приводит к появлению так называемых ограниченных по спину методов. Для построения неограниченных по спину методов

следует использовать «спиновую» матрицу плотности $\rho_{n\sigma m\sigma} = \langle \Psi_{FCI}^{S,M_S} | \hat{a}_{m\sigma}^\dagger \hat{a}_{n\sigma} | \Psi_{FCI}^{S,M_S} \rangle$, собственные вектора которой – натуральные **спин**-орбитали.

Натуральные орбитали можно использовать в качестве нового базиса орбитального пространства. Это правомерно в силу инвариантности Ψ_{FCI}^{S,M_S} относительно любых вращений в орбитальном пространстве. При использовании этого нового базиса многоэлектронный базисный набор CSF изменит свой вид:

$$\psi_{I,\{\varphi\}}^{S,M_S}(\{\vec{\xi}_v\}) = \sum_{Y=1}^{2^{N_{el}}} C_{IY}^{S,M_S} \hat{A}_{sl} \left(\prod_{v=1}^{N_{el}} \varphi_{n_{v,I}}(\vec{r}_v) \sigma_{v,Y} \right)$$

тогда волновая функция FCI будет иметь вид:

$$\Psi_{FCI}^{S,M_S}(\{\vec{\xi}_v\}) = \sum_{I=1}^{N_{CSF}} C_I \psi_{I,\{\varphi\}}^{S,M_S}(\{\vec{\xi}_v\})$$

В получившемся разложении большинство коэффициентов C_I имеют малые по модулю значения, вклад соответствующих им $\psi_{I,\{\varphi\}}^{S,M_S}$ ответственен за проявление динамической электронной корреляции.

В случае если существует только один большой по модулю коэффициент C_I , а соответствующая ему $\psi_{I,\{\varphi\}}^{S,M_S} = \hat{A}_{sl}(\prod_{v=1}^{N_{el}} \varphi_{n_{v,I}}(\vec{r}_v) \sigma_v)$ является детерминантом Слэйтера, в дальнейшем, как правило, используют однодетерминантный метод Хартри-Фока, его волновая функция: $\Psi_{HF}^{S,M_S} = \hat{A}_{sl}(\prod_{v=1}^{N_{el}} \varphi_{n_v}(\vec{r}_v) \sigma_v)$. Частичный учёт динамической корреляции производится одним из пост-ХФ методом: теорией возмущения Мёллера-Плессета, методом ограниченного конфигурационного взаимодействия или методом связанных кластеров [30].

В случае если в разложении по базису CSF или по базису детерминантов Слэйтера имеется несколько членов со значимыми коэффициентами, говорят о наличии в молекулярной системе статической корреляции, то есть принципиальной невозможности описать систему одним детерминантом Слэйтера. Наиболее популярным методом для работы с такими системами является метод самосогласованного поля полного активного пространства (ССПАП, CASSCF), этот метод будет подробно рассмотрен в следующем разделе 1.2. О методах частичного учёта динамической электронной корреляции пойдёт речь в разделе 1.3.

1.2. Метод самосогласованного поля полного активного пространства (CASSCF)

Следует отметить, что у ряда натуральных орбиталей числа заполнения близки к двум $\langle \Psi_{FCI}^{S,M_S} | \hat{E}_{nn} | \Psi_{FCI}^{S,M_S} \rangle \approx 2$. Это означает, что базисные CSF, в которых числа заполнения таких

натуральных орбиталей отличны от двух $\langle \psi_{I,\{\varphi\}}^{S,M_S} | \hat{E}_{nn} | \psi_{I,\{\varphi\}}^{S,M_S} \rangle \ll 2$, дают небольшой вклад в Ψ_{FCI}^{S,M_S} , то есть $C_I \approx 0$. Если мы исключим из рассмотрения все такие CSF, мы получим разумное приближение к Ψ_{FCI}^{S,M_S} . Аналогичные рассуждения справедливы и для натуральных орбиталей, число заполнения которых близко к нулю.

В методе CASSCF предлагается для натуральных орбиталей с числами заполнения, близкими к двум и нулю, явно фиксировать числа заполнения, строго равные двум и нулю. Такие натуральные орбитали называются *неактивными* и *виртуальными* соответственно. Оставшиеся орбитали, числа заполнения которых могут варьироваться от нуля до двух, называются *активными*, обозначим их количество как N_{act}^{orb} , а количество расположенных на них электронов $N_{act}^{el} = N_{el} - 2N^{core}$. В таком случае говорят об использовании метода CASSCF($N_{act}^{el}, N_{act}^{orb}$). При дальнейшем изложении индексы $ijkl$ будут относиться к неактивным орбиталям, $abcd$ к активным, $rstu$ к виртуальным, а mnp – ко всем орбиталям. Стоит заметить, что до проведения расчётов нельзя однозначно говорить о числах заполнения тех или иных орбиталей. В связи с этим, при проведении CASSCF исследователь предполагает ряд орбиталей неактивными и виртуальными, исходя из своего опыта и решаемой проблемы, после окончания расчёта оценивая корректность начального предположения. С учётом вышеннаписанного, волновая функция в методе CASSCF имеет вид:

$$\psi_{I,\{\varphi_a\}}^{S,M_S}(\vec{\xi}_1, \dots, \vec{\xi}_{N_{el}}) = \sum_{Y=1}^{2^{N_{el}}} C_{IY}^{S,M_S} \hat{A}_{sl} \left(\prod_i^{N_{core}/2} \varphi_i(\vec{r}_{2i-1}) \alpha_{2i-1} \varphi_i(\vec{r}_{2i}) \beta_{2i} \prod_{v=N_{core}+1}^{N_{core}+N_{act}} \varphi_{a_{I,v}}(\vec{r}_v) \sigma_{v,Y} \right)$$

$$N_{CSF}^{CAS} = \frac{2S+1}{N_{act}^{orb}+1} \binom{N_{act}^{orb}+1}{N_{act}^{el}/2-S} \binom{N_{act}^{orb}+1}{N_{act}^{el}/2+S+1}$$

$$\Psi_{CASSCF}^{S,M_S}(\vec{\xi}_1, \dots, \vec{\xi}_{N_{el}}) = \sum_{I=1}^{N_{CSF}^{CAS}} C_I \psi_{I,\{\varphi_a\}}^{S,M_S}(\vec{\xi}_1, \dots, \vec{\xi}_{N_{el}})$$

Несмотря на существенное уменьшение количества рассматриваемых CSF в методе CASSCF, использование пространств больше (15,15) технически сложно осуществимо из-за экспоненциального роста количества N_{CSF}^{CAS} в зависимости от количества активных орбиталей. На данный момент наибольшим использованным в литературе [40] активным пространством CASSCF является пространство (22,22), использованное в расчёте небольших систем олигомеров хрома.

В отличие от метода FCI, в методе CASSCF исчезает инвариантность относительно всех вращений в орбитальном пространстве: остаётся только инвариантность относительно вращений в каждом из орбитальных подпространств. Это означает, что конкретный вид орбиталей $\{\varphi_n\}$

влияет на вычисляемые при помощи волновой функции значения, и, помимо установления значений параметров C_I , также необходимо установить значения параметров c_{nk} орбитального разложения: $\varphi_n(\vec{r}) = \sum_k^{N_{bas}} c_{nk} \tilde{\chi}_k(\vec{r})$. В силу нелинейной природы возникающих уравнений, поиск параметров, минимизирующих энергию Ψ_{CASSCF}^{S, M_s} функции, производится итерационно. Наиболее сложным моментом в проведении расчётов CASSCF является упомянутый выше правильный выбор орбиталей активного пространства [41], в связи с этим проведение CASSCF расчётов требует высокой квалификации специалиста.

Вариационные задачи поиска c_{nk} и C_I сцеплены между собой. Существуют производные метода Ньютона-Рафсона, которые решают эти задачи одновременно. Они обладают всеми достоинствами и недостатками метода Ньютона-Рафсона: показывают хорошую квадратичную сходимость вблизи минимума энергии, однако, проявляют плохую сходимость вдали от минимума энергии и требуют подсчёта и хранения потенциально большой матрицы гессиана. Также были разработаны методы с линейной сходимостью, решающие две вариационные задачи последовательно. Один из самых первых таких методов, Super-CI [42], использующий в качестве основы обобщённую теорему Брюллюэна, не требует знания гессиана, неплохо сходится даже вдали от минимума энергии, однако, требует больше итераций вблизи минимума энергии.

При расчёте энергий и волновых функций сразу нескольких электронных состояний зачастую используют так называемый метод SA-CASSCF (State-Averaged CASSCF, усреднённый по состояниям CASSCF). Этот метод состоит в использовании одного набора МО для всех искомых электронных состояний (например, основного и нескольких нижних по энергии возбуждённых состояний). Одно из его достоинств – это улучшение сходимости расчёта возбуждённых состояний [43]. Неизбежно возникающее завышение энергии состояний за счет использования усредненных по состояниям, а не оптимальных для каждого из них, молекулярных орбиталей может быть восполнено методами, учитывающими динамическую корреляцию [39]. Данные методы подробно рассмотрены ниже.

1.3. Многоконфигурационная теория возмущений

Использование в расчётах метода CASSCF позволяет учесть статическую электронную корреляцию. Однако в методе CASSCF не учитывается подавляющая часть динамической электронной корреляции; для её учёта необходимо использовать пост-CASSCF методы. Два распространённых метода учёта динамической электронной корреляции, основанные на многоконфигурационной теории возмущений второго порядка: CASPT2 (complete active space perturbation theory) и NEVPT2 (n-electron valence state perturbation theory), последний метод активно применялся в нашей работе. Сравнительное описание двух методов приведено в этой главе.

Для построения теории возмущений необходимы четыре компоненты:

- Выбор возмущаемой функции.
- Выбор возмущающих функций.
- Выделение возмущения из полного гамильтониана: $\hat{H} = \hat{H}_{(0)} + \hat{V}$.
- Подход к решению задачи многих состояний.

Рассмотрим, как эти компоненты реализованы в методах CASPT2 и NEVPT2.

1.3.1. Выбор возмущаемой функции

В качестве возмущаемой функции оба метода используют функции CASSCF: $\hat{P}_{CAS} \hat{H} \hat{P}_{CAS} \Psi_{(0)}^M = E_{(0)}^M \Psi_{(0)}^M$, где $\hat{P}_{CAS}$ – проектор на пространство CASSCF.

1.3.2. Разбиение CAS-CI пространства

Далее производится разбиение CAS-CI пространства, которое представляет собой набор всех детерминантов FCI для данной молекулярной системы. CAS-CI пространство разбивается на ряд подпространств, а именно:

$$V_{CAS-CI} = V_{CAS,0} \oplus V_{CAS,K} \oplus V_{SD,0} \oplus V_{SD,K} \oplus V_{TQ}...$$

$V_0 \oplus V_K = V_{CAS}$, где $V_{CAS,0}$ – подпространство возмущаемых функций, а V_{CAS} – это подпространство всех функций CASSCF. $V_{SD,0} \oplus V_{SD,K} = V_{SD}$, где $V_{SD,0}$ и V_{SD} – подпространства функций, полученных при действии однократных и двукратных возмущений на функции подпространств $V_{CAS,0}$ и V_{CAS} соответственно. $V_{TQ}...$ – подпространство функций, полученных при действии трёхкратных и более возмущений на функции подпространства V_{CAS} ; так как мы обсуждаем теорию возмущений второго порядка, то функции этого подпространства не будут давать поправок к энергии.

Подпространства V_{SD} и $V_{SD,0}$ можно далее разделить на восемь различных подпространств, соответствующих восьми типам двухэлектронных переносов (Рисунок 2).

$$V_{SD} = \bigcup_{(k)} V_{SD}^{(k)} ; V_{SD,0} = \bigcup_{(k)} V_{SD,0}^{(k)}$$

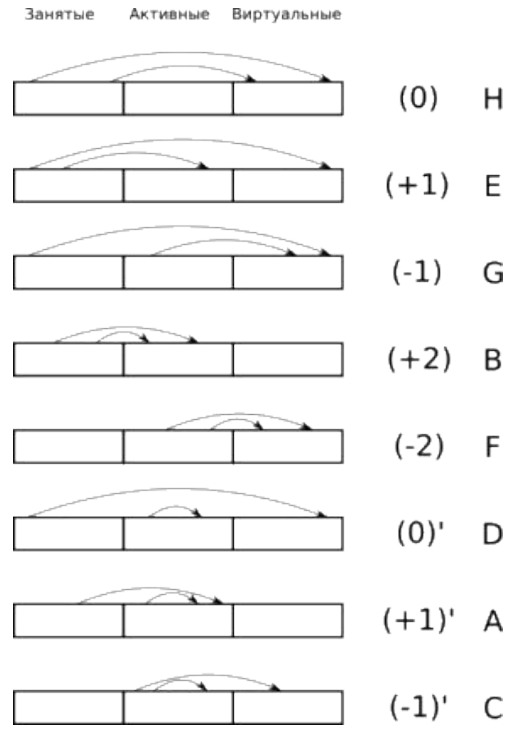


Рисунок 2. Восемь типов двухэлектронных возбуждений для возмущаемой CASSCF-функции. Во втором столбце приведено обозначений типов возбуждений из работ [44–46], в третьем из работ [47–49].

В дальнейшем пространства $V_{SD}^{(k)}$ и $V_{SD,0}^{(k)}$ можно разбить на подпространства, соответствующие различным паттернам (способам) заполнения l неактивных орбиталей:

$$V_{SD}^{(k)} = \bigcup_l V_{SD}^{(k),l}$$

$$V_{SD,0}^{(k)} = \bigcup_l V_{SD,0}^{(k),l}$$

Таким образом, функции, принадлежащие к одному подпространству $V_{SD}^{(k),l}$ или $V_{SD,0}^{(k),l}$, отличаются только распределением активных электронов по активному пространству.

1.3.3. Разбиение полного гамильтониана.

Основное различие между CASPT2 и NEVPT2 – это выбор выделения возмущения из полного гамильтониана. Полный гамильтониан имеет вид [49]:

$$\hat{H} = \sum_{mn} h_{mn} \hat{E}_{mn} + \frac{1}{2} \sum_{mnm'n'} \langle mn|m'n' \rangle (\hat{E}_{mm'} \hat{E}_{nn'} - \delta_{nm'} \hat{E}_{mn'})$$

где, как и ранее, $\hat{E}_{mn} = \hat{a}_{m\alpha}^\dagger \hat{a}_{n\alpha} + \hat{a}_{m\beta}^\dagger \hat{a}_{n\beta}$ – оператор возбуждения. В силу наличия у метода CASSCF трёх орбитальных подпространств (в отличие от двух подпространств метода Хартри-Фока), выбор разбиения гамильтониана становится менее однозначным.

К разбиению имеется два противоположно направленных требования [49]. Расчёты должны:

- быстро сходиться по порядку теории возмущений. Это означает, что $\hat{H}_{(0)}$ должен быть максимально близок к $\hat{H}$.
- приводить к вычислительно простой задаче. Это означает, что $\hat{H}_{(0)}$ должен быть максимально диагональным как в CI-пространстве, так и в орбитальном пространстве.

CASPT2 следует за теорией Мёллера-Плессета и предлагает использовать фокиан в качестве гамильтониана нулевого порядка [47]. Однако, возмущаемые функции не являются собственными функциями фокиана, поэтому для определения гамильтониана нулевого порядка необходимо использовать проекторы:

$$\hat{H}_{(0)} = \hat{P}_{CAS,0} \hat{F} \hat{P}_{CAS,0} + \hat{P}_{CAS,K} \hat{F} \hat{P}_{CAS,K} + \hat{P}_{SD,0} \hat{F} \hat{P}_{SD,0} + \hat{P}_{TQ...} \hat{F} \hat{P}_{TQ...}$$

Такое разбиение гамильтониана приводит к двум последствиям. С одной стороны, в волновую функцию первого порядка и энергию второго порядка возмущений входят только волновые функции из пространства $V_{SD,0}$. С другой стороны, часть фокиана попадает в возмущение $\hat{V}$, что может ухудшать сходимость по порядку теории возмущений [49].

Стоит заметить, что, в отличие от фокиана теории Хартри-Фока, используемого в методе Мёллера-Плессета, CASPT2 использует обобщённый усреднённый фокиан: это необходимо для корректного учёта промежуточных значений заселённости активных орбиталей.

$$\hat{F}^M = \sum_{mn} f_{mn}^M \hat{E}_{mn}$$

где:

$$f_{mn}^M = \langle \Psi_{(0)}^M | (\hat{a}_m [\hat{H}, \hat{a}_n^\dagger] - \hat{a}_m^\dagger [\hat{H}, \hat{a}_n]) | \Psi_{(0)}^M \rangle$$

Матрица, образованная элементами f_{mn}^M в орбитальном пространстве состоит из блоков три на три:

$$f^M = \begin{pmatrix} \{f_{ij}^M\} & \{f_{ia}^M\} & 0 \\ \{f_{ai}^M\} & \{f_{ab}^M\} & \{f_{ar}^M\} \\ 0 & \{f_{ra}^M\} & \{f_{rs}^M\} \end{pmatrix}$$

Из-за наличия ненулевых $\{f_{ia}^M\}$ и $\{f_{ar}^M\}$ эту матрицу невозможно привести к диагональному виду путём ортогональных преобразований в орбитальных подпространствах, как это было возможно в теории Мёллера-Плессета. Однако в CASPT2 предлагается диагонализировать по отдельности блоки на главной диагонали: итоговые орбитали соответствуют каноническим в теории Хартри-Фока. Обозначим полученную при этом матрицу как $\bar{f}^M$. Далее можно разделить фокиан на два слагаемых, одно соответствует главной диагонали матрицы $\bar{f}^M$, а другое недиагональным блокам $\{\bar{f}_{ia}^M\}$ и $\{\bar{f}_{ar}^M\}$:

$$\hat{F}_{\parallel}^M = \sum_n \bar{f}_{nn}^M \hat{E}_{nn}$$

$$\hat{F}_{\#}^M = \sum_{ia} (\bar{f}_{ia}^M \hat{E}_{ia} + \bar{f}_{ai}^M \hat{E}_{ai}) + \sum_{ar} (\bar{f}_{ar}^M \hat{E}_{ar} + \bar{f}_{ra}^M \hat{E}_{ra})$$

В первой версии CASPT2D [47], было предложено $\hat{F}^M = \hat{F}_{\parallel}$, по сути, это неявно помещало $\hat{F}_{\#}$ в возмущение. С одной стороны, такой выбор заметно упрощал расчёты, с другой стороны, гамильтониан CASPT2D неявно фиксирует ряд орбиталей активными, и, так как при оптимизациях геометрии активные орбитали могут переходить в неактивные подпространства и наоборот, это приводит к прерывистым изменениям гамильтониана. Чтобы избежать этой проблемы, окончательно было предложено $\hat{F}^M = \hat{F}_{\parallel} + \hat{F}_{\#}$ [48], это разбиение уже не зависит от принадлежности орбиталей к конкретным подпространствам.

В свою очередь, NEVPT2 использует разбиение, предложенное Дьяллом [49]:

$$\hat{H}_{(0)}^M = \hat{H}_D^M = \hat{H}_{D,1}^M + \hat{H}_{D,2}^M$$

$$\hat{H}_{D,1}^M = \sum_i \bar{f}_{ii}^M \hat{E}_{ii} + \sum_r \bar{f}_{rr}^M \hat{E}_{rr} + C^M$$

$$\hat{H}_{D,2}^M = \sum_{ab} h_{ab}^{\text{eff}} \hat{E}_{ab} + \frac{1}{2} \sum_{abcd} \langle ab|cd \rangle (\hat{E}_{ac} \hat{E}_{bd} - \delta_{bc} \hat{E}_{ad})$$

$$h_{ab}^{\text{eff}} = \langle a | \hat{h} + \sum_i (\hat{f}_i - \hat{K}_i) | b \rangle$$

Выбрав $C^M = 2 \sum_i h_{ii} + \sum_{ij} (2 \langle ij|ij \rangle - \langle ij|ji \rangle) - 2 \sum_i \bar{f}_{ii}^M$, получаем $\hat{H}_D^M \Psi_{(0)}^M = E_{(0)}^M \Psi_{(0)}^M$. Таким образом, отпадает необходимость во введении проекторов в гамильтониан. Слагаемое $\hat{H}_{D,2}^M$ соответствует полному гамильтониану для активного пространства, что позволяет работать с возмущающими функциями как с «ионизированными» CASSCF состояниями. Как и в случае CASPT2D, отсутствие слагаемых с переносами из активного пространства в неактивные и наоборот, как существенно упрощает расчёты, так и приводит к появлению прерывистых изменений гамильтониана при оптимизациях геометрии [50].

1.3.4. Выбор возмущающих функций.

Существует несколько способов выбрать набор возмущающих функций. Один из них предполагает использование всех функций из пространства V_{SD} , этот подход используется в полностью нередуцированном NEVPT2 (TU-NEVPT2). Несмотря на свою точность, данный метод требует огромных затрат времени, сопоставимых с использованием методов CASCI. В связи с этим, и CASPT2, и одна из реализаций NEVPT2, а именно частично редуцированный NEVPT2 (PC-NEVPT2, в других источниках [51] также FIC-NEVPT2: полностью внутренне

редуцированный NEVPT2), используют функции из пространства $V_{SD,0}$. Данный подход представляет приемлемый компромисс между точностью и скоростью вычислений.

Стоит отметить, что в обоих случаях выбранный в NEVPT2 гамильтониан Дьялла приводит к существенно блочно-диагональному виду матрицы $\hat{H}_{(0)}$, так как

$$\langle \Phi^{(k),l} | \hat{H}_{(0)} | \Phi^{(k'),l'} \rangle = 0, \text{ если } (k) \neq (k') \text{ или } l \neq l'$$

Другими словами, матрица $\hat{H}_{(0)}$ в NEVPT2 разбивается на блоки, соответствующие подпространствам $V_{SD}^{(k),l}$ в случае TU-NEVPT2 и $V_{SD,0}^{(k),l}$ в случае PC-NEVPT2 [44]. В свою очередь, из-за слагаемого $\hat{F}_\#$, CASPT2 не предполагает хоть какой-либо блочной диагонализации: вся матрица $\hat{H}_{(0)}$ «запутана» [48].

Впрочем, NEVPT2 позволяет пойти ещё дальше и вместо всех функций из $V_{SD,0}^{(k),l}$ или $V_{SD}^{(k),l}$ использовать *только одну*: $\Phi^{(k),l} = \hat{P}_{SD}^{(k),l} \hat{H} \Psi_{(0)}$, где $\hat{P}_{SD}^{(k),l}$ – проектор на соответствующее подпространство. Такой подход называется сильно редуцированным NEVPT2, SC-NEVPT2, и позволяет ещё сильнее упростить задачу в силу отсутствия необходимости подсчитывать коэффициенты волновых функций первого порядка теории возмущений [46].

Стоит отметить, что методы CASPT2, TU-NEVPT2 и PC-NEVPT2 при построении возмущающих функций используют возбуждающие операторы вида $\hat{E}_{mm'} \hat{E}_{nn'}$ и их линейные комбинации с точностью до перестановок индексов. Это приводит к набору линейно зависимых функций, количество которых превышает размерность необходимых подпространств. Данная проблема решается обычными техниками устранения линейной зависимости [44; 47].

1.3.5. Проблема intruder states.

Как оказалось, использование CASPT2 почти всегда приводит к появлению так называемых intruder states. Это возмущающие функции, энергия которых близка по значению к энергии возмущаемой функции, что в свою очередь приводит к малым значениям знаменателей в теории возмущений второго порядка. Малые значения знаменателей ухудшают сходимость и приводят к появлению численного шума, искажающего результаты предсказаний. Для объяснения этого эффекта Дьялл прибегает к аналогии с MP2 [49]. Значение знаменателя в теории MP2:

$$\Delta_{ij}^{rs}(MP) = \epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_r - \epsilon_s$$

В MP2 это выражение не приводит к intruder states, так как переносы электрона происходят строго от внутренних орбиталей к виртуальным, а они сильно отличаются по энергии. Для CASPT2 это не так – активные орбитали могут как отдавать, так и принимать электрон, что в совокупности с близостью их энергий друг к другу потенциально приводит к малым по модулю знаменателям.

В методе CASPT2 для борьбы с intruder states используется метод сдвига уровней [52; 53], в котором заменяют невозмущенный гамильтониан на $\hat{H}_{(0)} + \varepsilon \hat{P}_{SD,0}$, где ε – это небольшое положительное число (параметр сдвига уровней). Данный метод позволяет увеличить модуль знаменателя. Чтобы проиллюстрировать суть данного метода, предположим, что возмущающие функции $\{\Phi^I\} = V_{SD,0}$ являются собственными функциями $\hat{H}_{(0)}$ с собственными числами $\{E^I\}$, тогда, используя теорию возмущений, получим:

$$(\hat{H}_{(0)} - E_{(0)} + \varepsilon) \tilde{\Psi}_{(1)} = -(\hat{V} - E_{(1)}) \Psi_{(0)}$$

$$\tilde{\Psi}_{(1)} = \sum_I \tilde{C}^I \Phi^I$$

$$\tilde{C}^I = -\frac{\langle \Phi^I | \hat{V} | \Psi_{(0)} \rangle}{E^I - E_0 + \varepsilon}$$

$$\tilde{E}_{(2)} = -\sum_I \frac{|\langle \Phi^I | \hat{V} | \Psi_{(0)} \rangle|^2}{E^I - E_{(0)} + \varepsilon} = -\sum_I \frac{|\langle \Phi^I | \hat{V} | \Psi_{(0)} \rangle|^2}{(E^I - E_{(0)} + \varepsilon)^2} (E^I - E_{(0)} + \varepsilon) = -\sum_I |\tilde{C}^I|^2 (E^I - E_{(0)} + \varepsilon)$$

Тильда обозначает величины, зависящие от параметра ε . Так как этот параметр не может быть выбран, исходя из каких-либо физических соображений, была предложена процедура, исключающая зависимость от ε . Заметим, что энергия без сдвига уровней:

$$\begin{aligned} E_{(2)} &= -\sum_I \frac{|\langle \Phi^I | \hat{V} | \Psi_{(0)} \rangle|^2}{E^I - E_{(0)}} = -\sum_I \frac{|\langle \Phi^I | \hat{V} | \Psi_{(0)} \rangle|^2}{(E^I - E_{(0)} + \varepsilon)^2} \frac{(E^I - E_{(0)} + \varepsilon)^2}{E^I - E_{(0)}} \\ &= \tilde{E}_{(2)} - \varepsilon \sum_I |\tilde{C}^I|^2 \left(1 + \frac{\varepsilon}{E^I - E_{(0)}} \right) \end{aligned}$$

Если $E^I - E_{(0)} \gg \varepsilon$, то

$$E_{(2)} \approx \tilde{E}_{(2)} - \varepsilon \sum_I |\tilde{C}^I|^2 = \tilde{E}_{(2)} - \varepsilon \left(\frac{1}{\tilde{\omega}} - 1 \right)$$

где $\tilde{\omega}$ – вес $\Psi_{(0)}$ в $\Psi_{(0)} + \tilde{\Psi}_{(1)}$ (используется промежуточная нормализация), то есть полной волновой функции. Таким образом, получается энергия без влияния сдвига уровней.

В свою очередь, в NEVPT2 не возникает необходимости в подобных техниках из-за другого разбиения гамильтониана, полностью включающего в себя взаимодействия активных электронов. На примере подпространства (-1)', часто приводящего в CASPT2 к проблеме intruder states, можно показать, что

$$\Delta_r^\mu(NEVPT2) = e_\mu - \epsilon_r$$

В данном случае e_μ получается при диагонализации блока CI-матрицы и соответствует одной из энергий ионизации электрона из активного пространства, взятой с обратным знаком, таким

образом, $e_\mu < 0$. В свою очередь, так как ϵ_r соответствует виртуальной орбитали, $\epsilon_r > 0$, то суммарное значение Δ_r^μ отрицательно и не приближается к малым по модулю значениям [49]. Таким образом, NEVPT2 практически свободен от проблемы intruder states.

1.3.6. Подходы к решению задачи многих состояний

В ряде задач волновая функция CASSCF не является хорошим нулевым приближением к точной волновой функции. Среди примеров таких задач – расчет электронных спектров поглощения (например, этилена [54]), расчет свойств систем с квазивырожденными состояниями. Для преодоления этой проблемы вместо решения задач CASPT2 или NEVPT2 для каждого возмущаемого состояния по отдельности необходимо решать совокупную задачу многих состояний.

Действительно, для точной волновой функции

$$\hat{H}\bar{\Psi}^\alpha = E^\alpha \bar{\Psi}^\alpha$$

лучшим нулевым приближением будет функция вида

$$\bar{\Psi}_0^\alpha = \hat{P}_{CAS,0} \bar{\Psi}^\alpha$$

где, как и ранее, $P_{CAS,0}$ – проектор на пространство возмущаемых функций. Так как в большинстве случаев существует взаимно-однозначное соответствие точных функций и их приближений нулевого порядка [55], мы можем ввести волновой оператор Ω :

$$\bar{\Psi}^\alpha = \hat{\Omega} \bar{\Psi}_0^\alpha$$

С использованием этого оператора уравнение на собственные функции точного гамильтониана представимо в виде [55]:

$$\hat{P}_{CAS,0} \hat{H} \hat{\Omega} \bar{\Psi}_0^\alpha = E^\alpha \bar{\Psi}_0^\alpha$$

Таким образом, можно ввести эффективный оператор [55]:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{P}_{CAS,0} \hat{H} \hat{\Omega}$$

собственными функциями которого будут приближения нулевого порядка к точным волновым функциям, а собственными числами – точные энергии.

Использование теории возмущений позволяет разложить сложный оператор Ω по порядкам возмущения [55–57]:

$$\hat{\Omega} = \hat{P}_{CAS,0} + \hat{\Omega}_{(1)} + \hat{\Omega}_{(2)} + \dots$$

Тогда, вплоть до рассматриваемого нами второго порядка теории возмущений получим выражения [55–57]:

$$\hat{\mathcal{H}}_{(0)} = \hat{P}_{CAS,0} \hat{H}_{(0)} \hat{P}_{CAS,0}$$

$$\hat{\mathcal{H}}_{(1)} = \hat{P}_{CAS,0} \hat{V} \hat{P}_{CAS,0} = 0$$

$$\hat{\mathcal{H}}_{(2)} = \hat{P}_{CAS,0} \hat{V} \hat{\Omega}_{(1)}$$

Методы MS-CASPT2 (multistate CASPT2, CASPT2 многих состояний) [56] и QD-NEVPT2 (quasidegenerate NEVPT2, квазивыврожденный NEVPT2) [57] применяют множественное разбиение Зайцевского-Мальриу для построения невозмущённого гамильтониана. Это разбиение предполагает использование уникального разбиения для каждой из возмущаемых функций [58; 59]:

$$\hat{H} = \hat{H}_{(0)}^M + \hat{V}^M$$

В таком случае элементы матрицы эффективного гамильтониана имеют вид:

$$\mathcal{H}_{(0-2),M'M} = \langle \Psi_{(0)}^{M'} | (\hat{P}_{CAS,0} \hat{H}_{(0)}^M \hat{P}_{CAS,0} + \hat{P}_{CAS,0} \hat{V}^M \hat{\Omega}_{(1)}) | \Psi_{(0)}^M \rangle$$

Гамильтониан MS-CASPT2 для этого множественного разбиения [60] представим следующим образом:

$$\hat{H}_{(0)}^M = \sum_{\Psi_{(0)}^{M'} \in V_{CAS,0}} |\Psi_{(0)}^{M'}\rangle \langle \Psi_{(0)}^{M'}| \hat{F}^M |\Psi_{(0)}^{M'}\rangle \langle \Psi_{(0)}^{M'}| + \hat{P}_{SD,M} \hat{F}^M \hat{P}_{SD,M}$$

где $V_{SD,M}$ – подпространство $V_{SD,0}$, состоящее из функций, полученных при возбуждении $\Psi_{(0)}^M$. Подобное определение невозмущённого гамильтониана в MS-CASPT2 нужно, чтобы $\Psi_{(0)}^M$ было собственной функцией $\hat{H}_{(0)}^M$, так как данное свойство существенно упрощает расчёты [61].

В свою очередь, гамильтониан QD-NEVPT2 строится следующим образом [62]:

$$\hat{H}_{(0)}^M = \hat{P}_{CAS,0} \hat{H}_D^M \hat{P}_{CAS,0} + \hat{P}_{SD,M} \hat{H}_D^M \hat{P}_{SD,M} = \hat{H}_D^M$$

Как и ранее, из-за использования гамильтониана Дьялла отпадает необходимость в использовании проекторов, так как $\Psi_{(0)}^M$ уже является его собственной функцией.

В своей статье [61] Грановский показал, что такое построение MS-CASPT2 и QD-NEVPT2 приводит к неинвариантности гамильтониана относительно изменения базиса пространства $V_{CAS,0}$. Во-первых, в обоих случаях вид проектора $\hat{P}_{SD,M}$ зависит от выбранных возмущаемых функций, более того, в случае MS-CASPT2 даже первое слагаемое, действующее в пространстве $V_{CAS,0}$, неинвариантно относительно смены базиса, а потенциально ненулевые значения $\langle \Psi_{(0)}^{M''} | \hat{F}^M | \Psi_{(0)}^{M'} \rangle$ при $M' \neq M''$ неявно приравнены к нулю. Во-вторых, независимо от конкретного вида гамильтонианов, использование множественного разбиения Зайцевского-Мальриу, включающее зависящие от состояния операторы, также приводит к отсутствию инвариантности.

Отсутствие инвариантности может приводить к некорректному поведению, особенно в случае присутствия в системе квазивыврожденных состояний. С учётом критики Грановского был

разработан метод XMS-CASPT2 (extended MS-CASPT2, расширенный MS-CASPT2) [63], не использующий множественное разбиение Зайцевского-Мальриу, с гамильтонианом следующего вида [60]:

$$\hat{H}_{(0)} = \hat{P}_{CAS,0} \hat{F}^{SA} \hat{P}_{CAS,0} + \hat{P}_{SD,0} \hat{F}^{SA} \hat{P}_{SD,0}$$

где $\hat{F}^{SA}$ – усреднённый по состояниям фокиан (количество всех состояний – d):

$$\hat{F}^{SA} = \frac{1}{d} \sum_{M=1}^d \hat{F}^M$$

Несложно показать, что в силу одноэлектронной природы $\hat{F}^M$, усреднённый оператор $\hat{F}^{SA}$ инвариантен относительно смены базиса в пространстве $V_{CAS,0}$. Данное построение исключает неинвариантность относительно смены базиса в пространстве $V_{CAS,0}$ и позволяет перейти к базису функций, диагонализующих матрицу $F_{MM'}^{SA} = \langle \Psi_{(0)}^M | \hat{F}^{SA} | \Psi_{(0)}^{M'} \rangle$. Обозначим функции этого базиса $\bar{\Psi}_{(0)}^M$, тогда $\langle \bar{\Psi}_{(0)}^M | \hat{F}^{SA} | \bar{\Psi}_{(0)}^{M'} \rangle = 0$, если $M \neq M'$. Это приводит нас к финальному виду гамильтониана XMS-CASPT2 [60; 63]:

$$\hat{H}_{(0)} = \sum_{\bar{\Psi}_{(0)}^M \in V_{CAS,0}} |\bar{\Psi}_{(0)}^M\rangle \langle \bar{\Psi}_{(0)}^M | \hat{F}^{SA} | \bar{\Psi}_{(0)}^M \rangle \langle \bar{\Psi}_{(0)}^M | + \hat{P}_{SD,0} \hat{F}^{SA} \hat{P}_{SD,0},$$

структурно похожему на гамильтониан MS-CASPT2, что позволяет использовать программные реализации метода MS-CASPT2 для метода XMS-CASPT2.

В литературе отмечено [64], что, хотя XMS-CASPT2 значительно лучше справляется с задачами, в которых возникают квазивырождения, в ряде случаев MS-CASPT2 остаётся более предпочтительным методом. Как правило, это справедливо для задач, в которых исследуются состояния различной природы без заметного квазивырождения: например, это относится к расчету спектров электронного поглощения некоторых соединений. В этих задачах усреднение фокиана ухудшает описание каждого конкретного состояния, при этом не давая выигрыша из-за отсутствия необходимости точнее описывать квазивырожденные состояния.

Стоит заметить, что в случае NEVPT2 усреднение оператора, применённое в XMS-CASPT2, не приведёт к инвариантности из-за присутствия двухэлектронных слагаемых в гамильтониане Дьялла. Однако, как показал Грановский [65], неинвариантности, возникающие как в QD-PC-NEVPT2, так и в QD-SC-NEVPT2, реже приводят к некорректному поведению, нежели в случае MS-CASPT2. Более того, Грановский предлагает считать метод QD-SC-NEVPT2 «почти инвариантным», так как используемые в нём возмущающие функции в большей степени усреднены, нежели в случае QD-PC-NEVPT2.

2. Методика квантовохимических расчетов и компьютерного моделирования

2.1. Методика квантовохимических расчётов

Для большинства расчётов в данной работе использовался программный пакет ORCA 4 [51], если не указано иное.

2.1.1. Оптимизация геометрии, расчёт ИК спектров

Большинство расчетов в данной работе выполнено для геометрий молекул, комплексов и димеров, извлеченных из данных рентгеноструктурного анализа, которые были предоставлены нам нашими коллегами-экспериментаторами. В разделе 3.3 мы проводили оптимизацию геометрии стерически затрудненного производного теллурадиазола в основном состоянии, а также его анион-радикала в основном и первом возбужденном дублетных состояниях. Оптимизации геометрии проводили как в газовой фазе, так и в растворителе (ТГФ). В последнем случае для учета электростатических вкладов была использована континуальная модель РСМ [66], вклады от короткодействующих взаимодействий и образования полости взяты из модели SMD [67].

Оптимизацию геометрии в основном состоянии проводили с использованием теории функционала плотности с гибридным функционалом UB3LYP [68; 69] и базисным набором def2-TZVP [70] с ECP [71] для атома теллура. Во всех случаях проверяли, что геометрия отвечает минимуму на поверхности потенциальной энергии (ППЭ), рассчитывая матрицу Гессе (гессиян – матрица вторых производных) и убеждаясь, что она не содержит отрицательных корней. Корни матрицы Гессе использовали также для расчета частот колебательного спектра. В свою очередь, для оптимизации геометрии в первом возбуждённом состоянии использовался метод зависящей от времени (TD) [72] теории функционала плотности с тем же функционалом и базисом (TD-UB3LYP/def2-TZVP с ECP для Te).

2.1.2. Расчёт спектров электронного поглощения

Для расчётов спектров электронного поглощения в разделах 3.3 и 4.1 использовали метод зависящей от времени (TD) [72] теории функционала плотности с дважды гибридным функционалом B2PLYP [73], хорошо зарекомендовавшим себя для расчета положений полос поглощения с переносом заряда. В обоих разделах использовали базисный набор def2-TZVP с ECP для Te (раздел 3.3) и с ECP для I [71] (раздел 4.1).

2.1.3. Расчёт электронной структуры молекул

Релятивистские эффекты тяжелых атомов учитывали в расчетах несколькими способами. В первом случае, как описано выше для оптимизации геометрии, использовали нерелятивистский

гамильтониан, а релятивистские эффекты были учтены путем введения эффективных остовных потенциалов (ECP) для тяжелых атомов. Кроме того, в разделах 3.3 и 4.1 был использован скалярный релятивистский гамильтониан DKH2 [74] и полноэлектронные релятивистские базисы. Полноэлектронные релятивистские расчеты были проведены как методом теории функционала плотности (DFT) с функционалом UB3LYP и релятивистским вариантом базиса def2-TZVP (раздел 3.3), так и методами CASSCF [42] и NEVPT2 [44–46] (раздел 4.1).

Для анализа распределения электронной и спиновой плотности рассчитывали заряды на атомах и атомные спиновые населенности по Малликену [75] (разделы 3.2 и 3.3). Атомные спиновые населенности по Малликену рассчитывали также для возбужденного дублетного состояния в разделе 3.3. Помимо малликеновских зарядов на атомах в разделе 3.3 использовался также подход натуральных атомных зарядов [76]. Натуральные атомные заряды были получены с использованием программы NBO6 [77] на основании данных UB3LYP/def2-TZVP (с ECP для Te) расчёта с использованием программы Gaussian-16 [78].

2.1.4. Анализ природы связей

В разделе 3.3 для анализа природы координационных связей рассчитывали порядки связей по Майеру [79], а также использовали подходы теории атомов в молекуле (QTAIM) [80–83] и натуральных орбиталей связи (NBO) [84–86]. Для расчета порядков связей по Майеру и для проведения топологического анализа электронной плотности в рамках QTAIM использовали результаты расчётов методом UB3LYP/def2-TZVP с ECP для атома теллура. Для QTAIM анализа использовали программу Multiwfn [87]. В свою очередь, для NBO анализа использовали программу NBO6 и результаты расчёта волновой функции методом, приведенным выше, но с использованием программы Gaussian-16.

2.1.5. Установление спиновых состояний парамагнитных центров

Для установления спинового состояния катиона железа (раздел 4.1) использовали нерелятивистский метод CASSCF с базисным набором def2-TZVP с ECP на атомах йода и различными активными пространствами. В свою очередь, установление спинового состояния катионов марганца и никеля (раздел 4.2) было проведено путем расчетов методом UB3LYP/def2-TZVP.

2.1.6. Расчёт параметров спин-гамильтониана

2.1.6.1. Расчёт параметров спин-гамильтониана обменного взаимодействия Гейзенберга-Дирака-ван-Флека

В данной работе использовался следующий вид гамильтониана Гейзенберга-Дирака-ван-Флека:

$$\hat{H}_{HDvV} = -2 \sum_{j < i} J_{ij} (\hat{S}_i \hat{S}_j)$$

Расчёты параметров обменного взаимодействия проводили в разделах 3.1, 3.2 и 4.2. Одним из двух используемых для расчетов методов был неограниченный по спину подход нарушенной симметрии (broken symmetry, BS) [25–27] с функционалом UB3LYP и базисным набором def2-TZVP, в разделе 4.2 использован также функционал UBHandHLYP [68; 88] с тем же базисным набором. Вычисление параметров обменных взаимодействий проводилось по формуле Ямагучи, которая применима в широком интервале параметров обменных взаимодействий [89]:

$$J = - \frac{E_{HS} - E_{BS}}{\langle S^2 \rangle_{HS} - \langle S^2 \rangle_{BS}}$$

где E_{HS} и E_{BS} – энергии высокоспинового и низкоспинового состояния нарушенной симметрии, соответственно, а $\langle S^2 \rangle_{HS}$ и $\langle S^2 \rangle_{BS}$ – средние значения квадрата спина в высокоспиновом и низкоспиновом состояниях, соответственно.

Вторым методом расчета был многоконфигурационный подход CASSCF, неучтенная в CASSCF динамическая корреляция учитывалась в расчетах методом NEVPT2. В разделах 3.1 и 3.2 использовали в основном достаточно большой базисный набор def2-TZVP, а в разделе 4.2, в силу большего размера изучаемой системы, в основном использовали меньший по размеру базисный набор def2-SVP [70]. Для проверки влияния базисного набора на результаты расчета в исследованиях раздела 4.2 использовали также базис def2-TZVP и процедуру аппроксимации к полному базисному набору с использованием базисных наборов cc-pVnZ [90]. Для энергий CASSCF расчетов использовалась следующая формула аппроксимации к полному базису [91]:

$$E(n) = E(CBS) + Ae^{-Bn}.$$

А для энергии, рассчитанной с учетом включения динамической электронной корреляции в методе NEVPT2, использована следующая аппроксимация к полному базисному набору [92]:

$$E(n) = E(CBS) + An^{-3}.$$

2.1.6.2. Расчёт параметров расщепления в нулевом поле

В разделах 4.1 и 4.2 для вычисления параметров расщепления в нулевом поле использовали метод CASSCF/SO-CASCI [93] с базисом def2-TZVP (в разделе 4.2) и с базисом def2-TZVP с ECP на атоме йода (в разделе 4.1). Данный метод SO-CASCI позволяет учесть, как спин-спиновый, так и спин-орбитальный вклады в параметры расщепления в нулевом поле (D и E). В разделе 4.2 для оценки его точности использовался также менее точный и затратный метод ROBP86 [94; 88] с базисом def2-TZVP, учитывающий только спин-спиновый вклад.

В разделе 4.1, помимо упомянутого выше метода CASSCF/SO-CASCI, был также применён релятивистский метод DKH2-CASSCF/NEVPT2/SOC-QDPT [95] с релятивистским вариантом базиса def2-TZVP.

2.1.6.3. Расчёт СТВ-тензора

В разделе 3.3 проводили расчёт СТВ-тензора для ядер ^{125}Te и ^{14}N и сравнительный анализ методов, используемых для этого расчёта. Для учёта релятивистских эффектов были использованы два релятивистских скалярных гамильтониана – ZORA [96–98] и DKH2 (Дугласа-Кролла-Хесса) [74], а также точный двухкомпонентный гамильтониан X2C [99–101]. Учёт спин-орбитального взаимодействия проводили как по теории возмущений (PT) [102], так и методом самосогласованного поля (SC) [103; 104]. Для расчётов использовали три программных пакета: ADF [105–107], ORCA 4 и GAUSSIAN-16.

В расчетах с пакетом программ ADF использовали базисные функции слэйтеровского типа TZ2P-J, QZ4P-J [108], а также модель неточечного ядра с распределением заряда в форме гауссиана [109]. В ряде расчетов был проведен учет влияния растворителя (ТГФ) с использованием континуальной модели COSMO [110–112].

В расчетах с использованием пакетов программ ORCA 4 и GAUSSIAN-16 были использованы гауссовы базисные наборы, а именно, базис WTBS [113; 114] для всех атомов кроме водорода, для которого использован релятивистский вариант базиса def2-TZVP.

2.1.6.4. Расчёт g-тензора и g-факторов.

В разделе 3.3 для расчётов g-фактора использовались те же методы, что и для расчёта СТВ-тензора (раздел 2.1.6.3). В разделах 4.1 и 4.2 для вычисления g-факторов использовался упомянутый выше метод CASSCF/CASCI/def2-TZVP. Помимо этого, для сравнения и определения точности последнего, в разделе 4.2 использовали также менее затратный метод UB3LYP/def2-TZVP.

2.2. Моделирование температурной зависимости молярной магнитной восприимчивости

Зависимость от температуры магнитных свойств молекулярных систем связана с существованием в этих системах набора состояний $\Psi_I(\{\vec{\xi}_v\})$ с низлежащими энергиями $E_I \sim k_B T$. В макроскопическом кристаллическом образце магнитоактивного вещества количество состояний Ψ_I стремится к бесконечности, что не позволяет без использования приближений проводить какое-либо моделирование. Основным приближением является кластерное приближение, т.е. разбиение образца на кластеры, взаимодействие внутри которых существенно

выше, чем межкластерное. Учёт межкластерного взаимодействия в дальнейшем проводится посредством различных моделей среднего поля. При расчете магнитных свойств кластера количество функций Ψ_I становится конечным, и существуют два подхода, позволяющих проводить моделирование магнитных свойств образца: с использованием точных собственных значений функций $\Psi_I(\{\xi_v\})$, полученных методами квантовой химии; и с использованием феноменологического спин-гамильтониана.

Оба подхода имеют свои области применения. Необходимость вычисления точных собственных значений в первом подходе приводит к высокой вычислительной сложности, а значит, возможно только для небольших фрагментов кристалла. Это ограничивает применение данного подхода только теми системами, для которых даже небольшие фрагменты, например, комплексы парамагнитных металлов, способны хорошо воспроизводить магнитные свойства всего образца. В свою очередь, подход с использованием спин-гамильтониана является феноменологическим, требует введения эффективных спинов для различных фрагментов изучаемого кластера и ограничен набором простых слагаемых спин-гамильтониана, таких как обменное взаимодействие Гейзенберга-Дирака-ван-Флека, расщепление в нулевом поле и прочих. Это ограничивает применение данного подхода системами, в которых энергетическая структура может быть описана посредством простых взаимодействий набора эффективных спинов.

В данной работе для моделирования исследуемых молекулярных систем использовались оба подхода. Ниже приведены методологические подробности каждого из них.

2.2.1. Моделирование *ab initio*

При моделировании кривой температурной зависимости магнитной восприимчивости в разделе 4.1 в качестве кластера рассматривали отдельный комплекс $\text{Fe}(\text{dpp-BIAN})\text{I}_2$. Для расчета магнитной восприимчивости моля невзаимодействующих комплексов использовали результаты квантовохимического расчета электронной структуры комплекса и специальную процедуру, встроенную в программный пакет ORCA. При моделировании учитывали, как спин-орбитальное, так и зеемановское взаимодействия. Использовали волновые функции низколежащих состояний, полученные в расчётах методами DKH2-CASSCF/NEVPT2/SOC-QDPT/def2-TZVP или CASSCF/CASCI/def2-TZVP с ECP на атомах йода. Магнитная восприимчивость каждого магнитного подуровня рассчитывалась численно как вторая производная от энергии по величине магнитного поля. Температурная зависимость магнитной восприимчивости рассчитывалась согласно распределению Больцмана. Для воспроизведения порошковых измерений, производили усреднение по всем возможным направлениям магнитного поля.

2.2.2. Моделирование с использованием спин-гамильтониана: программа Spinner

Для корректного моделирования свойств многих магнитоактивных молекулярных систем требуется использование кластеров сравнительно больших размеров, в том числе, включающих десятки парамагнитных частиц. В связи с этим, для программ, реализующих моделирование с феноменологическим спин-гамильтонианом, крайне важна их производительность. Насколько нам известно, существующие программы не используют симметрию рассматриваемых кластеров для ускорения расчётов [115; 116]. Как будет показано далее, использование простейшей нетривиальной группы симметрии, изоморфной группе P_2 , способно ускорить моделирование вплоть до четырёх раз.

В разделе 4.2 данной работы рассмотрены системы со сложным магнитным мотивом. Для наиболее эффективного и точного моделирования их температурных зависимостей магнитной восприимчивости в нашей группе была создана программа Spinner, использующая симметрию для ускорения расчётов и, как следствие, способная моделировать кластеры с бóльшим количеством парамагнитных частиц, нежели существующие аналоги. Исходный код программы находится в открытом доступе и распространяется под открытой лицензией по адресу <https://github.com/ruthenium96/spinner>.

Детали реализации программы Spinner приведены в этом разделе.

2.2.2.1. Феноменологический спин-гамильтониан

Возникновение упомянутых ранее состояний Ψ_I обусловлено существованием так называемых *магнитных орбиталей* – натуральных орбиталей с заселённостью около единицы. После проведения процедуры локализации, магнитные орбитали начнут соответствовать различным фрагментам кластера, и каждому фрагменту a можно сопоставить *эффективный спин* $\vec{S}_a$:

$$S_a \approx \frac{1}{2} \min \left(\sum_{\eta=1}^{N_a} \text{occ}(\varphi_{a\eta}), 2N_a - \sum_{\eta=1}^{N_a} \text{occ}(\varphi_{a\eta}) \right)$$

В таком случае каждой функции $\Psi_I(\{\vec{\xi}_v\})$ взаимно-однозначно соответствует функция спиновых переменных $\varphi_I(\{\vec{S}_a\})$. В пространстве этих функций возможно определение эффективного гамильтониана $\hat{\mathcal{H}}$, также называемого *спин-гамильтонианом*, собственные числа которого бы соответствовали энергиям настоящих волновых функций:

$$\hat{\mathcal{H}}(\{\vec{S}_a\})\varphi_I(\{\vec{S}_a\}) = \epsilon_I\varphi_I(\{\vec{S}_a\})$$

$$\epsilon_I \approx E_I$$

В случае органических парамагнитных частиц или фрагментов и катионов d-металлов энергетическую структуру проекций эффективного спина $\vec{S}_a$ можно описать небольшим количеством параметров, например, феноменологическим гамильтонианом расщепления в нулевом поле, и поэтому использование функций эффективных спиновых переменных для таких фрагментов позволяет существенно упростить вычисления магнитных свойств. В свою очередь, для комплексов f-элементов необходимо очень большое количество параметров, необходимых для описания энергетической структуры проекций $\vec{S}_a$ [117].

Гамильтониан расщепления в нулевом поле выглядит следующим образом:

$$\hat{\mathcal{H}}_{ZFS} = D \left((\hat{S}_a^z)^2 - \frac{1}{3} S_a(S_a + 1) \right) + E \left((\hat{S}_a^x)^2 - (\hat{S}_a^y)^2 \right)$$

в программе Spinner на данный момент предполагается, что $E = 0$. Взаимодействие между различными эффективными спинами описывается посредством изотропного гамильтониана Гейзенберга-Дирака-ван-Флека, нами использовалась следующая его форма:

$$\hat{\mathcal{H}}_{HDvV} = -2J_{ab} (\hat{S}_a, \hat{S}_b)$$

В свою очередь, для описания взаимодействия эффективных спинов с внешним полем мы использовали Зеемановское слагаемое вида:

$$\hat{\mathcal{H}}_{Zee} = -\mu_B H \sum_a g_a \hat{S}_a^z$$

где H – напряжённость магнитного поля. Направление внешнего поля выбрано за ось z . Для учета межкластерного взаимодействия мы использовали упрощенную модель среднего поля, а именно модель Кюри-Вейса [118]:

$$\chi_\infty(T) = \frac{T}{T - \Theta} * \chi_{cluster}(T)$$

При этом параметр Θ может быть описан посредством обменного взаимодействия с соседними парамагнитными центрами. Если таких центров z , их спин S , а обменное взаимодействие с ними описывается параметром J_{int} , то мы получаем [118]:

$$\Theta = \frac{2zJ_{int}S(S+1)}{3}$$

2.2.2.2. Теоретические основы вычисления температурной зависимости магнитной восприимчивости

Магнитная восприимчивость – это частная производная магнитного момента по напряжённости магнитного поля при постоянной температуре и устремлении напряжённости к нолю [119]:

$$\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T$$

Чтобы связать магнитную восприимчивость и параметры спин-гамильтониана, выразим магнитный момент посредством свободной энергии Гельмгольца [120]:

$$M = - \left(\frac{\partial F}{\partial H} \right)_T$$

которая известным образом выражается через статистическую сумму (для удобства здесь и далее $k_B=1$):

$$F = -T \ln Z$$

В свою очередь, для случая распределения Гиббса с использованием собственных значений спин-гамильтониана статистическая сумма выглядит следующим образом:

$$Z = \sum_I f_I e^{-\epsilon_I/T}$$

где f_I – вырождение уровня I . В результате несложных преобразований получим:

$$\chi T = T^2 \left(\frac{\partial}{\partial H} \right)^2 \ln \sum_I f_I e^{-\epsilon_I/T} = -T \left(\frac{\partial}{\partial H} \right) \frac{\sum_I \frac{\partial \epsilon_I}{\partial H} f_I e^{-\epsilon_I/T}}{\sum_I f_I e^{-\epsilon_I/T}} = -T \left(\frac{\partial}{\partial H} \right) \left\langle \frac{\partial \epsilon}{\partial H} \right\rangle$$

Заметим, что в общем случае для производной от усреднённой по каноническому ансамблю физической величины $\langle A \rangle$ по переменной p :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial p} \langle A \rangle &= \frac{\frac{\partial}{\partial p} (\sum_I A_I f_I e^{-\epsilon_I/T}) - \langle A \rangle \frac{\partial}{\partial p} Z}{Z} \\ &= \frac{\sum_I \frac{\partial A_I}{\partial p} f_I e^{-\epsilon_I/T} - \frac{1}{T} \sum_I A_I \frac{\partial \epsilon_I}{\partial p} f_I e^{-\epsilon_I/T} + \frac{1}{T} \langle A \rangle \sum_I \frac{\partial \epsilon_I}{\partial p} f_I e^{-\epsilon_I/T}}{Z} \\ &= \left\langle \frac{\partial A}{\partial p} \right\rangle - \frac{1}{T} \left\langle A \frac{\partial \epsilon}{\partial p} \right\rangle + \frac{1}{T} \langle A \rangle \left\langle \frac{\partial \epsilon}{\partial p} \right\rangle \end{aligned}$$

Применяя это выражение для $A = \frac{\partial \epsilon}{\partial H}$ и $p = H$, получаем:

$$\chi T = -T \left(\frac{\partial}{\partial H} \right) \left\langle \frac{\partial \epsilon}{\partial H} \right\rangle = \left(\left\langle \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial H} \right)^2 \right\rangle - \left\langle \frac{\partial \epsilon}{\partial H} \right\rangle^2 \right) - T \left\langle \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial H^2} \right\rangle$$

где угловые скобки означают усреднение по каноническому ансамблю. Применяя теорему Гельмана – Фейнмана [121], можно выразить $\frac{\partial \epsilon}{\partial H}$:

$$\frac{\partial \epsilon_I}{\partial H} = \frac{\partial}{\partial H} \langle \varphi_I | \hat{\mathcal{H}} | \varphi_I \rangle = \left\langle \varphi_I \left| \frac{\partial \hat{\mathcal{H}}}{\partial H} \right| \varphi_I \right\rangle$$

К сожалению, для $\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial H^2}$ не существует подобного простого выражения. Однако, если предположить, что явная зависимость спин-гамильтониана от напряжённости магнитного поля выражается зеемановским членом $-\mu_B H \sum_a g_a \hat{S}_a^z$, то второй производной можно пренебречь, в силу её малости при $H \rightarrow 0$:

$$\chi^T = \mu_B^2 \left(\left\langle \left(\sum_a g_a \hat{S}_a^z \right)^2 \right\rangle - \left\langle \sum_a g_a \hat{S}_a^z \right\rangle^2 \right)$$

В случае если гамильтониан инвариантен относительно инверсии всех эффективных спинов, второе слагаемое равно нулю из-за усреднения значения суммарной проекции. В этом случае:

$$\chi^T = \mu_B^2 \left\langle \left(\sum_a g_a \hat{S}_a^z \right)^2 \right\rangle$$

Таким образом, для моделирования температурной зависимости магнитной восприимчивости необходим набор собственных чисел спин-гамильтониана $\{\epsilon_I\}$, вырождения уровней f_I , а также набор некоторых усредняемых по ансамблю величин $\{A_I\} = \{\langle \varphi_I | \hat{A} | \varphi_I \rangle\}$. Ниже будут обсуждены подходы для эффективного подсчёта этих величин.

2.2.2.3. Базис спинового пространства

В первую очередь нужно найти базис, в котором построение необходимых матриц является наиболее простым. Можно заметить, что лексикографический базис, то есть базис спиновых функций, являющихся собственными функциями всех $\hat{S}_a^z$ и отсортированных в лексикографическом (словарном) порядке удобен в силу простоты применения в нём операторов $\hat{S}_a^z$, $\hat{S}_a^+$ и $\hat{S}_a^-$, достаточных для описания любого спинового оператора, в том числе спин-гамильтониана. Действительно, имея только индекс вектора в этом базисе, легко найти индексы векторов, получающихся при повышении и понижении проекции одного из центров:

$$\hat{S}_a^\pm |i\rangle \propto \left| i \pm \prod_{b=a+1}^n (2S_b + 1) \right\rangle$$

Построенные в лексикографическом базисе матрицы будем обозначать как $\mathcal{H}_{lex}$ и A_{lex} . Так как матрица $\mathcal{H}_{lex}$ в общем случае не является блочно-диагональной, она сложна для диагонализации. В связи с этим, мы будем искать базис $\vec{\phi}_{BD} = W^\dagger \vec{\phi}_{lex}$ (W – унитарная матрица), в котором матрицы $\mathcal{H}_{lex}$ и A_{lex} являются блочно-диагональными с блоками наименьшего размера:

$$\mathcal{H}_{BD} = W \mathcal{H}_{lex} W^\dagger, A_{BD} = W A_{lex} W^\dagger$$

$$\mathcal{H}_{BD} = \bigoplus_{\gamma} \mathcal{H}_{BD,\gamma}, A_{BD} = \bigoplus_{\gamma} A_{BD,\gamma}$$

Как известно, спектральное разложение блоков матрицы совпадает со спектральным разложением самой матрицы, то есть $\epsilon = \bigoplus_{\gamma} \epsilon_{\gamma}$ и $U = \bigoplus_{\gamma} U_{\gamma}$, для $\epsilon = U \mathcal{H}_{BD} U^{\dagger}$ и $\epsilon_{\gamma} = U_{\gamma} \mathcal{H}_{BD,\gamma} U_{\gamma}^{\dagger}$. Это позволяет нам диагонализировать блоки $\mathcal{H}_{BD,\gamma}$ по отдельности вместо диагонализации всей $\mathcal{H}_{lex}$, что заметно упрощает вычисления. Аналогичные рассуждения справедливы и для A_{BD} . Действительно, необходимая нам диагональ $\text{diag}(U A_{BD} U^{\dagger}) = \text{diag}(\bigoplus_{\gamma} U_{\gamma} A_{BD,\gamma} U_{\gamma}^{\dagger}) = \bigoplus_{\gamma} \text{diag}(U_{\gamma} A_{BD,\gamma} U_{\gamma}^{\dagger})$ также выражается как прямая сумма.

2.2.2.4. Использование разреженных матриц

Несложно показать, что в силу присутствия не более чем двуцентровых слагаемых в спиновых операторах, количество ненулевых элементов в каждой строке матриц $\mathcal{H}_{lex}$ и A_{lex} асимптотически равно $O(n^2)$. Это позволяет хранить эти матрицы в разреженном виде для заметного уменьшения используемой памяти. Таким образом, как вычислительная сложность построения этих матриц, так и затраты памяти на их хранение составляют $O(n^2 2^n)$ – здесь и далее для асимптотического анализа бы будем использовать систему, состоящую из n дублетов, размер пространства такой системы равен 2^n .

Матрица W также хранит малое количество ненулевых элементов, за исключением рассмотренного ниже перехода к базису функций оператора $\hat{S}_T^2 = \left(\sum_a \hat{S}_a\right)^2$. Это позволяет хранить матрицу W в разреженном виде и рассчитывать матрицы $\mathcal{H}_{BD}$ и A_{BD} с вычислительной сложностью $O(n^2 2^n)$.

В большинстве случаев все $\epsilon_I \sim k_B T$, поэтому нам необходимы все собственные числа матрицы $\mathcal{H}_{BD}$. В связи с этим, разумно использовать алгоритмы спектрального разложения плотных матриц и, как следствие, хранить эту матрицу в плотном виде. Вычислительная сложность спектрального разложения плотных матриц – $O(\sum_{\gamma} N_{mat,\gamma}^3)$. Матрица собственных векторов U всегда является плотной, и для её хранения требуются затраты памяти $O(\sum_{\gamma} N_{mat,\gamma}^2)$.

При этом матрица A_{BD} участвует только в умножениях, поэтому удобно хранить её в разреженном виде. Вычислительная сложность умножения плотной матрицы на разреженную $(U * A_{BD})$ составляет произведение ненулевых элементов на размер плотной матрицы: $O(\sum_{\gamma} n^2 N_{mat,\gamma}^2)$, в то время как вычислительная сложность поиска диагонали $\text{diag}((U A_{BD}) * U^{\dagger})$ составляет только $O(\sum_{\gamma} N_{mat,\gamma}^2)$, так как не требует построения итоговой матрицы $U A_{BD} U^{\dagger}$.

Таким образом, в большинстве случаев вычислительная сложность задачи будет определяться задачей спектрального разложения $O(\sum_{\gamma} N_{mat,\gamma}^3)$, а затраты памяти – хранением

унитарных матриц собственных векторов $O(\sum_{\gamma} N_{mat,\gamma}^2)$. Мы будем в дальнейшем использовать это обстоятельство для асимптотического анализа применяемых оптимизаций.

2.2.2.5. Оптимизации, реализованные в программе Spinner

Смена базиса – не единственный способ упростить задачу поиска необходимых значений. Так, для наборов состояний $\{\{\varphi_I\}_r\}$ зачастую наблюдается совпадение как величин энергии $\{\epsilon_r\}$, так и величин сопряжённых операторов $\{A_r\}$. Это позволяет не рассчитывать явно все состояния наборов $\{r\}$, а лишь одно для каждого из них, в последствии умножая его вырождение на количество состояний в наборе $\{f_r\} = \{|\{\varphi_I\}_r|\}$.

И смены базиса, и изменения вырождения состояний могут производиться последовательно, поэтому мы можем по отдельности реализовывать в коде соответствующие им оптимизации. Ниже подробно обсуждаются оптимизации, реализованные в программе Spinner.

Сортировка по суммарной проекции S_T^Z

Так как вектора лексикографического базиса являются собственными функциями всех операторов $\hat{S}_a^Z$, они также являются собственными функциями оператора суммарной проекции $\hat{S}_T^Z = \sum_a \hat{S}_a^Z$. Если спин-гамильтониан не содержит слагаемых, изменяющих суммарную проекцию вектора, несложно увидеть:

$$\langle \phi^{S_T^Z} | \hat{H} | \phi_i^{\tilde{S}_T^Z} \rangle = \langle \phi^{S_T^Z} | \sum C_{li}^{\tilde{S}_T^Z} \epsilon_l^{\tilde{S}_T^Z} | \phi_i^{\tilde{S}_T^Z} \rangle = \sum C_{li}^{\tilde{S}_T^Z} \epsilon_l^{\tilde{S}_T^Z} \langle \phi^{S_T^Z} | \phi_l^{\tilde{S}_T^Z} \rangle = 0, \text{ если } S_T^Z \neq \tilde{S}_T^Z$$

Это позволяет разбить полное пространство задачи на подпространства, соответствующие различным S_T^Z , в которых далее будут построены блоки блочно-диагональных матриц. Заметим, что размер пространства для проекции S_T^Z определяется как биномиальный коэффициент $N_{S_T^Z} = C_n^{S_T^Z+n/2}$. В таком случае, вычислительная сложность задачи спектрального разложения $O\left(\sum_{S_T^Z=-n/2}^{n/2} (N_{S_T^Z})^3\right)$. Данная сумма была проанализирована в литературе [122], её асимптотика при $n \rightarrow \infty$:

$$\sum_{S_T^Z=-n/2}^{n/2} \left(C_n^{S_T^Z+n/2}\right)^3 = \frac{2^{3n}}{n} \left(\frac{2}{\sqrt{3}\pi} + o(n^{-1})\right)$$

При этом затраты на хранение плотных унитарных матриц собственных векторов:

$$\sum_{S_T^Z=-n/2}^{n/2} \left(C_n^{S_T^Z+n/2}\right)^2 = C_{2n}^n = \frac{2^{2n}}{\sqrt{n}} \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}} + o(n^{-1})\right)$$

Таким образом, после применения сортировки по суммарной проекции асимптотическая вычислительная сложность задачи: $O\left(\frac{2^{3n}}{n}\right)$, а затраты памяти $O\left(\frac{2^{2n}}{\sqrt{n}}\right)$.

Неявный учёт отрицательных суммарных проекций S_T^Z

Введём оператор инверсии координат псевдоспинов: $\hat{I}\vec{S}_a = -\vec{S}_a$ для всех a . Тогда, если спин-гамильтониан коммутирует с этим оператором: $\hat{I}\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}\hat{I}$, можно заметить:

$$\langle \phi_i^{-S_T^Z} | \hat{\mathcal{H}} | \phi_j^{-S_T^Z} \rangle = \langle \phi_i^{-S_T^Z} | \hat{I}\hat{\mathcal{H}} | \phi_j^{-S_T^Z} \rangle = \langle \phi_i^{-S_T^Z} | \hat{I}\hat{\mathcal{H}}\hat{I} | \phi_j^{-S_T^Z} \rangle = \langle \hat{I}\phi_i^{-S_T^Z} | \hat{\mathcal{H}} | \hat{I}\phi_j^{-S_T^Z} \rangle = \langle \phi_k^{S_T^Z} | \hat{\mathcal{H}} | \phi_l^{S_T^Z} \rangle$$

То есть блок спин-гамильтониана с полной проекцией $-S_T^Z$ с точностью до перестановки базисных векторов идентичен блоку с полной проекцией S_T^Z , а значит, идентичны и собственные значения данного блока. Это позволяет нам явно не рассчитывать собственные значения блока с полной проекцией $-S_T^Z < 0$, вместо этого удвоив вырождение f_i векторов из блока $S_T^Z > 0$.

При нечётном n данная оптимизация ускоряет вычисления и уменьшает используемую память ровно в два раза, в чётном случае – немногим меньше двух раз из-за наличия блока с $S_T^Z = 0$.

Использование теории групп

Спин-гамильтониан инвариантен относительно некоторых перестановок спиновых переменных:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}(\vec{S}_1, \vec{S}_2, \dots, \vec{S}_n) &= \hat{\mathcal{H}}(\vec{S}_{g_1}, \vec{S}_{g_2}, \dots, \vec{S}_{g_n}) \\ \hat{g}\hat{\mathcal{H}}(\vec{S}_1, \vec{S}_2, \dots, \vec{S}_n) &= \hat{\mathcal{H}}(\vec{S}_{g_1}, \vec{S}_{g_2}, \dots, \vec{S}_{g_n})\hat{g} = \hat{\mathcal{H}}(\vec{S}_1, \vec{S}_2, \dots, \vec{S}_n)\hat{g} \end{aligned}$$

Набор всех возможных для спин-гамильтониана перестановок формирует группу $G = \{\hat{g}\}$, являющуюся подгруппой группы перестановок P_n . Нетривиальную группу G можно использовать для ускорения расчётов, так как её существование позволяет сопоставить базисным функциям различные представления, и для разных представлений $\Gamma_u \neq \Gamma_w$ существует хотя бы один элемент $\hat{g}$ такой, что:

$$\begin{aligned} \langle \varphi^{\Gamma_u} | \hat{\mathcal{H}} | \varphi^{\Gamma_w} \rangle &= \langle \varphi^{\Gamma_u} | \hat{g}^{-1} \hat{\mathcal{H}} \hat{g} | \varphi^{\Gamma_w} \rangle = \langle \varphi^{\Gamma_u} | \hat{g}^{-1} \hat{\mathcal{H}} \hat{g} | \varphi^{\Gamma_w} \rangle = \langle \hat{g}\varphi^{\Gamma_u} | \hat{\mathcal{H}} | \hat{g}\varphi^{\Gamma_w} \rangle = -\langle \varphi^{\Gamma_u} | \hat{\mathcal{H}} | \varphi^{\Gamma_w} \rangle \\ \langle \varphi^{\Gamma_u} | \hat{\mathcal{H}} | \varphi^{\Gamma_w} \rangle &= 0 \end{aligned}$$

Это позволяет разбить полное пространство на подпространства, соответствующие различным представлениям группы G , в данных подпространствах в дальнейшем строятся блоки блочно-диагональной матрицы. Унитарная матрица, переводящая вектора в вектора, соответствующие представлениям группы G , состоит из нормированных характеров представлений группы G .

Для гибкости описания всех возникающих на практике групп симметрии, мы используем разложение группы G на прямое произведение групп $G \cong \bigotimes_{\theta} G_{\theta}$. В таком случае представление группы G соответствует набору представления групп $\{G_{\theta}\}$: $\Gamma_u \cong \{\Gamma_{u,\theta}\}$. Поэтому, вместо

разбиения на представления Γ_u группы G , мы можем последовательно разбивать пространство на представления $\Gamma_{u,\theta}$ групп G_θ . Для задания групп G_θ мы используем *генераторы* группы. На данный момент нами реализованы $G_\theta \cong P_2$ и $G_\theta \cong P_3$.

Точно оценить ускорение от использования разбиения пространства по представлениям не представляется возможным из-за большого разнообразия встречающихся на практике симметрий. Однако, мы можем оценить максимальное и минимальное ускорение. Так, если у группы G имеется N_{repr} представлений, и количества векторов, соответствующих различным представлениями, равны между собой, мы получаем максимальное ускорение; если же все вектора соответствуют одному представлению – минимальное ускорение. Таким образом, итоговое ускорение от использования симметрии лежит в пределах $(1, N_{repr}^2)$ раз, а уменьшение затрат памяти в пределах $(1, N_{repr})$ раз.

Неявный учёт части функций многомерных представлений

Группы G_θ могут оказаться неабелевыми, например, группа $G_\theta \cong P_3$. В таких группах существуют многомерные представления, и функции, соответствующие этим представлениям, являются вырожденными. Это позволяет нам использовать только одну функцию данного представления, в дальнейшем умножив её значение f_I на размерность многомерного представления.

Переход к базису функций S_T^2

Стоит заметить, что если гамильтониан коммутирует с оператором $\hat{S}_T^2$, то собственные вектора спин-гамильтониана могут быть представлены в форме собственных векторов оператора $\hat{S}_T^2$. Можно также заметить, что при равенстве g -факторов всех эффективных спинов формула для магнитной восприимчивости упрощается:

$$\chi T = \mu_B^2 \left\langle \left(\sum_a g_a \hat{S}_a^z \right)^2 \right\rangle = \mu_B^2 g^2 \left\langle (\hat{S}_T^z)^2 \right\rangle = \frac{\mu_B^2 g^2}{3} \langle \hat{S}_T^2 \rangle$$

Таким образом, при переходе к базису функций оператора $\hat{S}_T^2$, у нас пропадает необходимость явного вычисления каких-либо сопряжённых величин $\{A_I\}$, и остаётся одна задача диагонализации, это позволяет не вычислять матрицу U и не проводить унитарные преобразования $\text{diag}(UA_{BD}U^\dagger)$. Более того, в случае перехода к базису функций оператора $\hat{S}_T^2$, все проекции суммарного спина S_T вырождены, что позволяет явно рассчитывать энергию только одной проекции, в дальнейшем умножая её f_I на мультиплетность $2S_{T,I} + 1$. Наименее вычислительно затратным является вычисление энергии максимальной проекции суммарного

спина. Таким образом, данная оптимизация предполагает также предварительное использование сортировки по суммарной проекции S_T^Z .

Для перехода к базису функций матрицы S_T^2 мы используем матрицу из произведений коэффициентов Клебша-Гордана [123], это приводит к тому, что матрица W становится плотной. Она хранится в виде совокупности необходимых для расчёта блоков $(N_{S_T}, N_{S_T^Z})$.

Данная оптимизация совместима с использованием теории групп: в случае, если рассматриваемая система инвариантна относительно операций нетривиальной группы перестановок, мы сперва последовательно складываем спины, преобразующиеся друг через друга посредством операций симметрии, в соответствии с необходимыми представлениями, последовательно складывая в итоге оставшиеся от предыдущих сложений промежуточные спины.

Оценим улучшение вычислительной сложности и затрат памяти при использовании данной оптимизации. Как было показано в литературе [124], количество суммарных спинов S_T , возникающих при сложении n дублетов:

$$N_{S_T} = \frac{n+1-2(n/2-S_T)}{n+1} C_{n+1}^{n/2-S_T} = C_n^{n/2-S_T} - C_n^{n/2-S_T-1}$$

Тогда затраты памяти будут определяться хранением плотной матрицы W : $O(\sum N_{S_T} N_{S_T^Z})$. В свою очередь, вычислительная сложность задачи будет определяться унитарным преобразованием $\mathcal{H}_{BD} = W \mathcal{H}_{lex} W^\dagger$, что приводит, в силу того, что первое умножение – умножение на разреженную матрицу, к асимптотике $O(\sum N_{S_T}^2 N_{S_T^Z})$.

С использованием программного пакета Wolfram Mathematica [125], мы провели численное разложение данных сумм:

$$\sum_{S_T=\{n/2\}}^{n/2} \left(C_n^{n/2-S_T} - C_n^{n/2-S_T-1} \right) C_n^{n/2-S_T} \approx \frac{2^{2n}}{n} (0,3182 + o(n^{-1}))$$

$$\sum_{S_T=\{n/2\}}^{n/2} \left(C_n^{n/2-S_T} - C_n^{n/2-S_T-1} \right)^2 C_n^{n/2-S_T} \approx \frac{2^{3n}}{n^2} (0,24 + o(n^{-1}))$$

где $\{*\}$ – операция взятия дробной части числа. Таким образом, применение сортировки по суммарной проекции S_T^Z и перехода в базис функций S^2 приводит к вычислительной сложности $O\left(\frac{2^{3n}}{n^2}\right)$ и затратам памяти $O\left(\frac{2^{2n}}{n}\right)$.

2.2.2.6. Методы нелинейной регрессии.

Для аппроксимации экспериментальной кривой температурной зависимости магнитной восприимчивости мы используем минимизацию значения суммы квадратов невязки:

$$r[\chi_{SH}] = \sum_{T_{exp}} (\chi_{SH}(T_{exp}, \{p_\lambda\})T_{exp} - \chi_{exp}(T_{exp})T_{exp})^2$$

посредством подбора значений $\{p_\lambda\}$. Здесь χ_{SH} – рассчитанная с использованием спин-гамильтониана магнитная восприимчивость. На данный момент, в программе Spinner существует четыре типа параметров, в соответствии с реализованными слагаемыми спин-гамильтониана и моделями среднего поля: J_{ab} , D_a , g_a и Θ .

Нами было адаптировано два итерационных метода нелинейной регрессии для решения данной задачи, безградиентный метод Нелдера-Мида (NM) [126] и градиентный метод Бroyдена-Флетчера-Гольдфарба-Шанно (BFGS) [127–130]. Было обнаружено, что метод BFGS сходится за меньшее количество итераций, однако чувствителен к зашумлённости поверхности невязки и выбору стартовой точки. В свою очередь, метод NM требует большего числа итераций, но позволяет находить локальные минимумы, достаточно отдалённые от стартовой точки.

Метод BFGS требует вычисления значений $\frac{\partial r}{\partial p_\lambda}$. Как несложно увидеть,

$$\frac{\partial r}{\partial p_\lambda} = 2 \sum_{T_{exp}} (\chi_{SH}(T_{exp}, \{p_\lambda\})T_{exp} - \chi_{exp}(T_{exp})T_{exp}) \frac{\partial \chi_{SH}}{\partial p_\lambda} T_{exp}$$

$\frac{\partial \chi_{SH}}{\partial \Theta}$ вычисляется тривиально. В свою очередь, для вычисления производных по остальным параметрам требуются величины $\frac{\partial \langle A \rangle}{\partial p_\lambda}$. Для этого нам пригодится выведенная выше формула для производной от усреднённой по ансамблю величины:

$$\frac{\partial \langle A \rangle}{\partial p_\lambda} = \left\langle \frac{\partial A}{\partial p_\lambda} \right\rangle - \frac{1}{T} \left\langle A \frac{\partial \epsilon}{\partial p_\lambda} \right\rangle + \frac{1}{T} \langle A \rangle \left\langle \frac{\partial \epsilon}{\partial p_\lambda} \right\rangle$$

Второе и третье слагаемое легко рассчитываются при помощи теоремы Гельмана-Фейнмана:

$$\left\langle A \frac{\partial \epsilon}{\partial p_\lambda} \right\rangle = \left\langle A \frac{\partial \hat{\mathcal{H}}}{\partial p_\lambda} \right\rangle$$

$$\langle A \rangle \left\langle \frac{\partial \epsilon}{\partial p_\lambda} \right\rangle = \langle A \rangle \left\langle \frac{\partial \hat{\mathcal{H}}}{\partial p_\lambda} \right\rangle$$

Для всех рассмотренных выше величин A , при $p_\lambda = J_{ab}$ и $p_\lambda = D_a$ первое слагаемое равно нулю $\left\langle \frac{\partial A}{\partial p_\lambda} \right\rangle = 0$. При этом для $\hat{A} = (\sum_a g_a \hat{S}_a^z)^2$ и $\hat{A} = \sum_a g_a \hat{S}_a^z$ соответствующее первое слагаемое

$\left\langle \frac{\partial A}{\partial g_a} \right\rangle$ не равно нулю. Если собственные функции спин-гамильтониана не зависят от g -факторов (случай нулевого внешнего поля, $H = 0$), первое слагаемое для этих величин выражается просто:

$$\left\langle \frac{\partial A}{\partial g_a} \right\rangle = \left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial g_a} \right\rangle$$

то есть сводится к усреднению по ансамблю производной от оператора. К сожалению, при ненулевом внешнем поле вид данного слагаемого существенно усложняется из-за ненулевых производных от собственных функций гамильтониана по параметрам g_a , $\frac{\partial \varphi_I}{\partial g_a} \neq 0$.

Поверхность невязки для ряда экспериментальных систем имеет большое количество локальных минимумов. В связи с этим, выбор стартовой точки оказывает существенное влияние на локальный минимум, в который попадает итерационный алгоритм. Наиболее разумным является использование в качестве стартовой точки значения параметров, извлечённые из квантовохимических расчётов. Подобный выбор лучше всего позволяет анализировать согласие между данными квантовой химии, нашей аппроксимацией и экспериментальными данными.

2.2.2.7. Технические детали реализации программы **Spinner**

Spinner реализован на языке программирования C++ стандарта 2017-го года, для автоматизации сборки программы используется CMake. Выбор языка программирования обусловлен как его высокой эффективностью, так и явным контролем за используемой памятью: оба этих фактора важны при реализации ресурсозатратной программы, способной работать с большим количеством эффективных спинов.

Для решения задач линейной алгебры (в том числе спектрального разложения и унитарных преобразований) мы адаптировали два наиболее популярных пакета линейной алгебры: Armadillo [131; 132] и Eigen3 [133]. Нами было установлено, что Armadillo, слинкованный с библиотекой OpenBLAS, в несколько раз эффективнее Eigen3 при работе с большими матрицами (начиная с квадратных матриц размера 512).

С целью адаптации вышеупомянутых итерационных методов нелинейной регрессии мы использовали несколько открытых библиотек. Для адаптации метода BFGS были использованы библиотеки stlbfgs [134] и LBFGS++ [135], для адаптации метода NM была использована библиотека OptimLib [136].

Для тестирования программы **Spinner** использована библиотека Google Test. На данный момент все модули программы покрыты модульными тестами, также реализован ряд интеграционных тестов. В совокупности с использованием сервиса автоматического тестирования GitHub Actions, данные тесты помогают поддерживать работоспособность программы в различных возможных рабочих окружениях.

3. Анализ магнитных свойств анион-радикалов халькогенадиазолов (халькоген: S, Se, Te) и их гомо- и гетероспиновых солей.

Халькоген-азотные гетероциклические соединения – это перспективные строительные блоки для создания молекулярных магнитных [7–13], проводящих [7; 8; 10–12; 17] и фотопроводящих материалов [18–20]. В силу химической стабильности своих анион-радикальных и радикальных состояний эти соединения перспективны для использования в органической электронике [11] и спинтронике [137]. Более того, для стабилизации этих радикальных частиц не требуется наличия в их структуре защитных групп, поэтому в кристаллической упаковке они часто проявляют сильные межмолекулярные взаимодействия.

3.1. Анализ магнитных свойств гетероспиновой соли анион-радикала [1,2,5]тиадиазоло[3,4-с][1,2,5]тиадиазолидила ($1^{-\bullet}$) и парамагнитного катиона бис(бензол)хрома(I).

3.1.1. Краткий анализ предшествующих работ и экспериментальных данных для исследуемых систем

Из литературы известно, что некоторые антиферромагнетики при криогенных температурах переходят в ферромагнитное состояние; это явление носит название слабого ферромагнетизма [118]. И. Е. Дзялошинский предположил и обосновал, что это явление связано с существованием в антиферромагнетиках симметрично неэквивалентных магнитных подрешёток, намагниченности которых при низких температурах перестают быть коллинеарными [138]. Из-за неколлинеарности намагниченности подрешёток суммарный вектор перестаёт быть равным нулю (это явление называют еще *spin canting*). Т. Мория показал, что данное явление обусловлено спин-орбитальным взаимодействием, и приводит к следующему слагаемому в спин гамильтониане [139]:

$$\hat{H}_{DM} = \vec{D}_{ij}(\vec{S}_i \times \vec{S}_j)$$

это гамильтониан Дзялошинского-Мория или антисимметричного обмена. Таким образом, для возникновения слабого ферромагнетизма необходимо одновременное выполнение двух условий:

- существование в антиферромагнетике симметрично неэквивалентных магнитных подрешёток;
- значимое спин-орбитальное взаимодействие, приводящее к возникновению между частицами разных подсистем антисимметричного обмена.

Претендентами на роль слабых ферромагнетиков являются анион-радикальные соли парамагнитных катионов. Для них автоматически выполняется первое условие, так как имеются две подрешетки – анион-радикальная и парамагнитных катионов. Перспективными предшественниками анион радикалов (АР) являются халькогенадиазолы и их аннелированные производные, которые имеют положительное сродство к электрону (ЕА) и легко восстанавливаются в стабильные АР [7]. Одним из таких халькогенадиазолов является [1,2,5]тиадиазоло[3,4-с][1,2,5]тиадиазол (**1**), для которого расчетное значение сродства к электрону составляет 1,16 эВ [7]. Одним из вариантов подходящих парамагнитных катионов являются сэндвичевые комплексы металлов. Известны анион радикальные соли сэндвичевых комплексов металлов со значительным обменным взаимодействием между катионами и АР [140; 141].

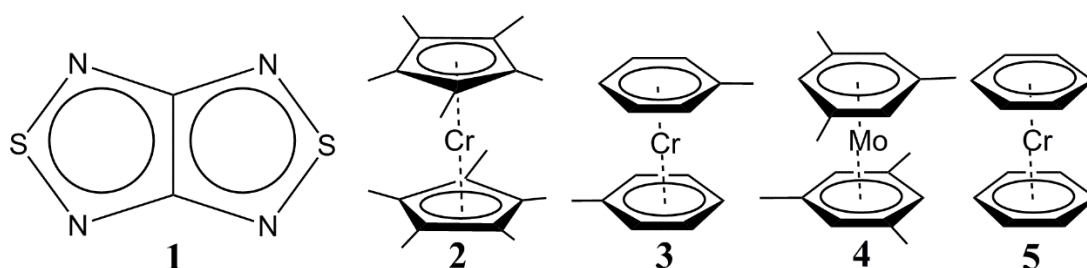


Рисунок 3. Химические структуры соединений (1)-(5).

С целью получения слабого ферромагнетика на основе АР солей халькогенадиазола в НИОХ СО РАН (лаб. д.х.н. А.В. Зибарева) получен ряд АР солей [1,2,5]тиадиазоло[3,4-с][1,2,5]тиадиазолидила ((**1**)^{-•}, Рисунок 3). Впервые соль АР (**1**)^{-•} с декаметилхромоцием ((**2**)^{+•}, S=3/2) была получена в 2010 году [142]. Однако данная соль оказалась антиферромагнитной (АФ) при криогенных температурах. Попытки заменить в комплексе хрома пентадиенильный лиганд на арильный также не привели к успеху [143]: удалось изолировать соль (**1**)^{-•} с бис(толуол)хромом(І) ((**3**)^{+•}), которая также продемонстрировала антиферромагнитное поведение при низких температурах.

Предположив, что проблема отсутствия эффекта слабого ферромагнетизм связана в основном с отсутствием значимого спин-орбитального взаимодействия, было предложено с целью усиления спин-орбитального взаимодействия использовать катион 4d-металла, так как релятивистские эффекты усиливаются при увеличении порядкового номера атома. Вскоре удалось получить соль того же АР (**1**)^{-•} с бис(мезителен)молибденом(І) ((**4**)^{+•}) [144]. Как и соль с (**3**)^{+•}, она продемонстрировала антиферромагнитное поведение при криогенных температурах. Как и для всех предыдущих солей, в структуре этой соли согласно квантовохимическим расчетам имелось только одно значимое изотропное обменное взаимодействие, а именно АФ взаимодействие между ближайшими АР. Таким образом, «утяжеление» парамагнитного катиона

не привело к появлению желаемого явления – слабого ферромагнетизма. Связано это, скорее всего, со слабым обменным взаимодействием подрешёток, так как проблема состоит не только в силе спин-орбитального взаимодействия, но и в необходимости изотропного АФ взаимодействия между парамагнитными центрами подрешеток, которое было очень слабым для всех предыдущих солей.

Можно попытаться усилить обменное взаимодействие подрешеток, уменьшив размер катиона, что должно привести к более компактной кристаллической упаковке. Нашим коллегам из НИОХ СО РАН совместно с японскими учеными из университета Нагои удалось синтезировать АР соль того же аниона $(1)^{-\bullet}$ с бис(бензол)хромом(I), $(5)^{+\bullet}$. Действительно, удалось получить результаты, отличные от предыдущих трех попыток (Рисунок 4).

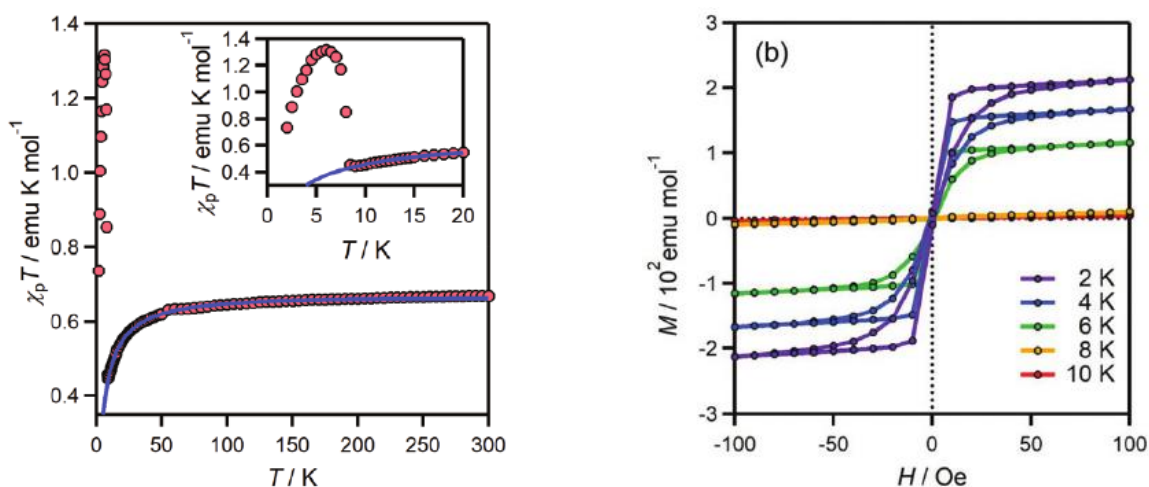


Рисунок 4. а) Температурная зависимость произведения мольной магнитной восприимчивости на температуру (χT) для соли АР $(1)^{-\bullet}$ и (бис)бензолхрома(I), $(5)^{+\bullet}$. На вставке приведено поведение при температуре ниже 20 К. Синяя кривая – наилучшее теоретическое описание кривой законом Кюри-Вейса. б) Полевая зависимость намагниченности той же соли при $T = 2\text{--}10\text{ К}$ и поле ниже 100 Э. Измерения проведены в группе профессора К. Авага (университет Нагои, Япония).

Так, на графике температурной зависимости магнитной восприимчивости (Рисунок 4а) виден переход в слабое ферромагнитное состояние при температурах ниже 8 К. При этом, при температурах, больших 8 К, соединение ведёт себя как типичный антиферромагнетик с константой Вейса $\theta = -4,8\text{ К}$. Была изучена также полевая зависимость намагниченности, которая выше температуры перехода при 8 К показывает линейную зависимость от поля. А вот ниже этой температуры (Рисунок 4б), намагниченность образца показывает резкий рост в небольшом поле (ниже 20 Э) с последующим постепенным увеличением намагниченности без насыщения. Такое поведение типично для слабого ферромагнетизма [118; 145; 146].

3.1.2. Расчет изотропных обменных взаимодействий в кристалле соли анион-радикала (1)^{•-} и парамагнитного катиона бис(бензол)хрома(I) (5)^{+•} и анализ ее магнитных свойств

Чтобы объяснить, почему данная соль переходит в слабое ферромагнитное состояние, нами были проведены квантовохимические расчёты обменных взаимодействий в кристаллической решетке данной соли. Для всех пар парамагнитных частиц, находящихся друг от друга на расстоянии менее 10 Å, были проведены расчёты параметра спин гамильтониана ГДвФ. Во всех случаях использовали соответствующие пары парамагнитных частиц с геометрией из данных рентгеноструктурного анализа без учёта остального окружения.

Было обнаружено восемь различных пар AP (1)^{•-}...(1)^{•-}. Энергия обменных взаимодействий была рассчитана для них неограниченным по спину методом нарушенной симметрии в варианте BS-UB3LYP/def2-TZVP (Таблица 1). Для единственного значимого по результатам BS-UB3LYP расчетов взаимодействия были также проведены ресурсозатратные расчёты методами CASSCF(18, 14) И CASSCF(18, 14)/NEVPT2. Активное пространство включало в себя по семь из восьми π -орбиталей от каждого AP, на которых располагались девять электронов. Также в Таблице 1 приведено количество AP вокруг выделенного AP, соответствующих данному типу взаимодействий.

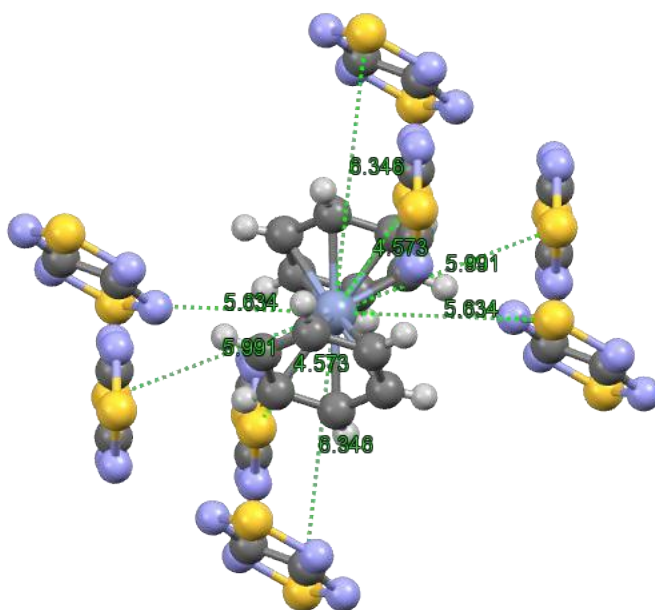


Рисунок 5. Расположение ближайших AP (1)^{•-} вокруг катиона (5)^{+•}.

Таблица 1. Результаты расчета различными методами параметров обменного взаимодействия J (см⁻¹) близких пар AP ($\hat{H} = -2J(\hat{S}_1, \hat{S}_2)$).

Номер пары	1	2	3	4	5	6	7	8
$r(S...S)$	4,125	7,618	7,911	7,144	7,951	9,796	9,591	9,146
кол-во взаимодействий на один AP	2	2	2	2	4	4	2	2

J, BS-UB3LYP	-3,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
J, CASSCF(18, 14)	0,29	-	-	-	-	-	-	-
J, CASSCF(18, 14)/NEVPT2	-1,16	-	-	-	-	-	-	-

В кристаллической структуре было обнаружено также четыре типа близких пар (5)⁺... (5)⁺. Для расчета параметров J для них был использован только метод нарушенной симметрии BS-UB3LYP/def2-TZVP. Оказалось, что обменное взаимодействие для этих пар может быть, как ферро- (пары 3 и 4), так и антиферромагнитным (пары 1 и 2). Однако для всех пар взаимодействие очень слабое, параметры J для них не превышают по абсолютной величине 0,1 см⁻¹ (Таблица 2).

Таблица 2. Результаты расчета методом BS-UB3LYP/def2-TZVP параметров обменного взаимодействия J (см⁻¹) близких пар катионных комплексов хрома(I).

Номер пары	1	2	3	4
r(Cr...Cr)	6,826	7,617	7,911	9,776
кол-во взаимодействий на один катион	4	2	2	4
J, см ⁻¹	-0,05	-0,07	0,11	0,02

В кристаллической решетке было обнаружено также восемь типов достаточно близких (с расстоянием Cr...S меньше 10 Å) пар (1)⁻...(5)⁺. К сожалению, расчёты методом BS-UB3LYP для таких пар в газовой фазе приводят к неразумным результатам, так как в синглетном состоянии нарушенной симметрии происходит частичный перенос электрона с анион-радикала на парамагнитный катион. Это является артефактом и приводит к неадекватно высоким абсолютным значениям расчетного параметра J АФ типа. Такого некорректного переноса заряда можно избежать, проводя расчеты в среде с высокой диэлектрической проницаемостью, которая делает невыгодным перенос заряда, данные результаты также приведены в Таблице 3. Отметим, что в случае пар одноименно заряженных ионов, проведение расчетов в среде с высокой диэлектрической проницаемостью и в отсутствие растворителя совпадают с точностью ~3%.

Основными методами расчета параметра J для пар (1)⁻...(5)⁺ были выбраны методы CASSCF(16, 13) и CASSCF(16, 13)/NEVPT2. Активное пространство этих расчетов включало восемь π-орбиталей анион-радикала с одиннадцатью электронами на них и пять 3d-орбиталей хрома с пятью электронами. Результаты расчётов приведены в Таблице 3.

Таблица 3. Результаты расчета различными методами параметров обменного взаимодействия J (см⁻¹) близких пар AP и катионного комплекса хрома(I).

Номер пары	1	2	3	4	5	6
r(S...Cr)	5,509	4,573	5,634	5,991	8,391	9,24
кол-во взаимодействий на один AP	2	2	2	2	2	2
J, CASSCF(18,14)	-3,60	1,68	0,06	0,59	0,02	0,00
J, CASSCF(18,14)/NEVPT2	-8,96	1,70	-0,30	-1,44	-0,06	-0,06
J, BS-UB3LYP, ε = 80	-1,18	3,05	-	-	-	-

Из Таблицы 3 видно, что по данным самого точного расчета методом CASSCF(18,14)/NEVPT2 можно выделить четыре типа значимых взаимодействия катионного комплекса Cr(I) с окружающими его AP (Рисунок 5). Кроме того, из данных Таблицы 3 также видно, что проведение BS-UB3LYP расчетов в полярной среде в отличие от расчетов в вакууме приводит уже к качественно верным результатам, правильно предсказывая тип обменного взаимодействия – ФМ или АФ, а также полуколичественно предсказывая параметр J.

3.1.3. Анализ расчетных данных и сравнение с экспериментом.

Таким образом, на основании квантовохимических расчетов в кристаллической решётке данной соли обнаружено пять типов значимых изотропных взаимодействий: четыре типа взаимодействий $(1)^{\bullet} \dots (5)^{+\bullet}$ и один тип взаимодействий $(1)^{\bullet} \dots (1)^{\bullet}$. Магнитный мотив данной соли качественно отличается от магнитных мотивов всех предшествующих солей с катионами $(2)^{+\bullet} - (4)^{+\bullet}$ (Рисунок 3), в которых имелся только один тип значимых обменных взаимодействий, а именно обменное взаимодействие AP...AP, взаимодействие AP...катион было незначительным. Исследуемая соль катиона $(5)^{+\bullet}$ имеет сложный трёхмерный магнитный мотив, а самым значительным для нее является именно взаимодействие AP...катион, параметры J для которого лежат в интервале от $-9,0$ до $+1,7$ см⁻¹. Значимо также одно взаимодействие между AP.

Из полученных расчетных данных можно в приближении среднего поля оценить константу Вейсса по формуле [118]:

$$\theta_{theor} = \frac{1}{3k_B} \sum 2z_i J_i S_i (S_i + 1) = -13 \text{ K}$$

Расчетное значение качественно согласуется с экспериментальным $\theta_{exp} = -4,8$ K, верно предсказывая знак этой константы, но переоценивая её примерно в три раза. Также можно заметить, что наибольшее по модулю значение параметра обменного взаимодействия AP и катиона ($-8,96$ см⁻¹) отвечает значению $|J|/k \approx 12,9$ K, которое удовлетворительно согласуется с температурой перехода в слабое ферромагнитное состояние $T \approx 8$ K, хотя также несколько ее превышает.

Таким образом, проведенные нами квантовохимические расчеты объясняют переход исследованной соли AP $(1)^{\bullet}$ с катионом $(5)^{+\bullet}$ в состояние слабого ферромагнетизма, в отличие от типично антиферромагнитных свойств солей AP $(1)^{\bullet}$ с катионами $(2)^{+\bullet} - (4)^{+\bullet}$. Причем результаты расчетов полуколичественно согласуются с величинами температур Вейсса и перехода в ферромагнитное состояние. Отличие соли с катионом $(5)^{+\bullet}$ от остальных связано с тем, что не содержащий метильных заместителей бензол является более компактным, что позволило AP ближе подойти к катиону, что, в свою очередь, привело к большему

антиферромагнитному взаимодействию и возможности упорядочения в приемлемом температурном интервале.

Кроме того, следует отметить, что обменные взаимодействия между АР можно с удовлетворительной точностью рассчитать методом теории функционала плотности нарушенной симметрии (BS-DFT), не требующим больших затрат компьютерных ресурсов. Расчет методом BS-DFT обменных взаимодействий парамагнитных ионов разного знака может приводить к артефакту – частичному обратному переносу электрона с АР на катион, что в свою очередь ведет к некорректным значениям расчетного параметра J . Некорректного переноса заряда можно избежать и получить разумную оценку параметра обменного взаимодействия, проводя расчеты в среде с высокой диэлектрической проницаемостью. Причем результаты BS-DFT расчетов обменных взаимодействий одноименно заряженных парамагнитных частиц не зависят от введения в расчет растворителя.

Результаты работы опубликованы в виде статьи [147] в рецензируемом научном журнале Dalton Transactions.

3.2. Анализ магнитных свойств гомоспиновых солей анион радикала 5,6-дициано[1,2,5]селенотиазола[3,4-b]пиразина (6)

3.2.1. Краткий анализ предшествующих работ и экспериментальных данных для исследуемых систем

Несмотря на то, что ещё в 60-ых годах XX века были синтезированы АР соли тиадиазольных гетероциклов [148; 149], равно как и зарегистрированы ЭПР спектры АР селенотиазолов [149–152], соли АР селенотиазолов были получены недавно и еще мало изучены [153; 154]. При этом они представляют большой интерес для приложений, так как атом Se имеет больший заряд ядра, чем атом S, и имеет более сильное спин-орбитальное взаимодействие. Например, для солей селенотиазола можно ожидать более сильного спин-кантинга при переходе в состояние слабого ферромагнетизма.

Ранее для большой серии тиа- и селена диазолов было рассчитано сродство к электрону [7], для некоторых из них уже были известны потенциалы восстановления [153]. В последние 10 лет был синтезирован ряд новых тиа(селена)диазольных гетероциклов, в основном с высоким сродством к электрону, так как из таких гетероциклов легче получить анион радикалы [154; 155].

3.2.2. Теоретический дизайн и свойства анион радикала 5,6-дициано[1,2,5]селенотиазола[3,4-b]пиразина (6).

Используя полученные в литературе данные по потенциалам восстановления ($E_{1/2}$) и расчетные значения сродства к электрону (EA_1) [7; 153–155], мы построили график зависимости $E_{1/2}$ от EA_1 (Рисунок 7) для тиа(селена)диазолов, приведенных на Рисунке 6.

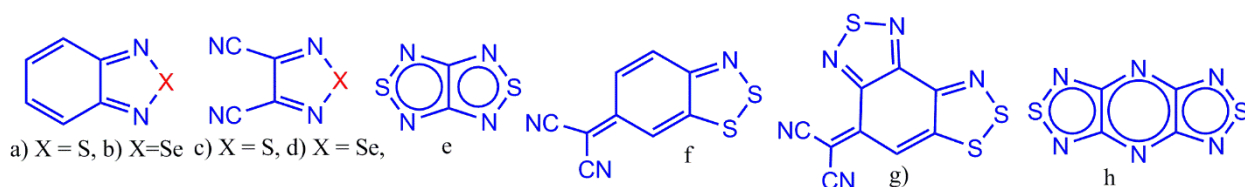


Рисунок 6. Химические структуры ряда известных тиа- и селенадiazолов.

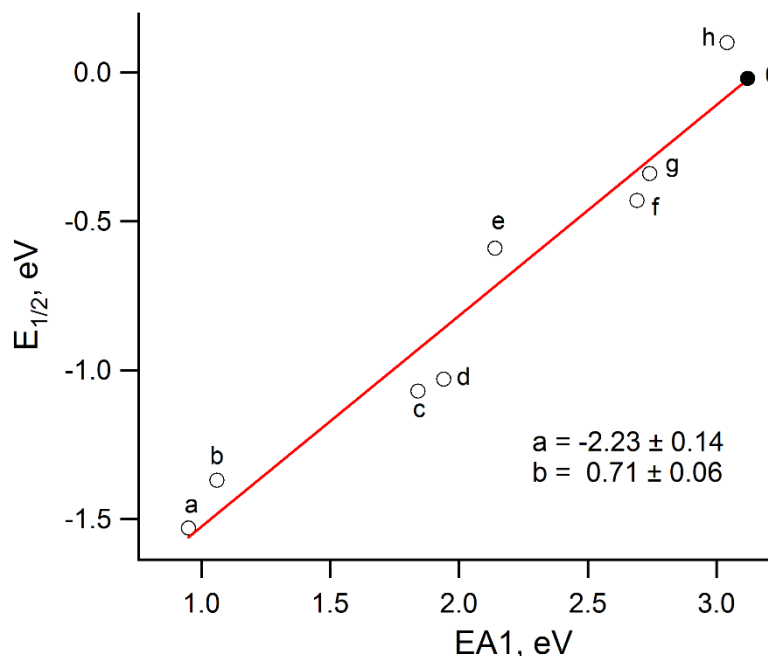


Рисунок 7. Корреляция экспериментальных величин потенциала полуволны восстановления (относительно насыщенного каломельного электрода, SCE) в ацетонитриле и значений газофазного сродства к электрону, рассчитанных методом (U)B3LYP/6-31+G* для серии тиа(селена)дiazолов, приведенных на Рисунке 6.

Из Рисунка 7 видно, что между экспериментальными значениями потенциала полуволны восстановления и расчетными значениями сродства к электрону наблюдается удовлетворительная линейная корреляция. Причем два гетероцикла, данные для которых представлены на Рисунке 7, являются селенадiazолами (Рисунок 6), т.е. корреляция является общей для тиа- и селенадiazолов.

Исходя из обнаруженной линейной корреляции, поиск производных 1,2,5-селенадiazола проводили путем расчета методом DFT сродства к электрону предполагаемых селенадiazольных гетероциклов. Высокое сродство к электрону, с одной стороны, должно обеспечить стабильность анион-радикалов этих гетероциклов, а с другой облегчало бы синтез AP путем химического восстановления. На Рисунке 8 приведены структуры предполагаемых аннелированных производных 1,2,5-селенадiazолов. Из этого рисунка видно, что введение в фенильное кольцо, аннелированное с гетероциклом, донорных групп (F, CN и, в особенности, NO₂) приводит к существенному росту сродства к электрону. К значительному росту сродства к электрону приводит также аннелирование пиразиновым заместителем. Как и следовало ожидать, очень

высокого значения сродства к электрону (3,12 эВ) удалось достичь, когда в пиразиновое кольцо были добавлены донорные CN-группы. Отметим, что предсказанное для 5,6-дициано[1,2,5]-селенадиазола[3,4-b]пиразина (**6**) значение сродства уже близко к величине, предсказанной для тетрацианоэтилена (3,48 эВ) – одного из самых сильных из известных акцепторов электрона.

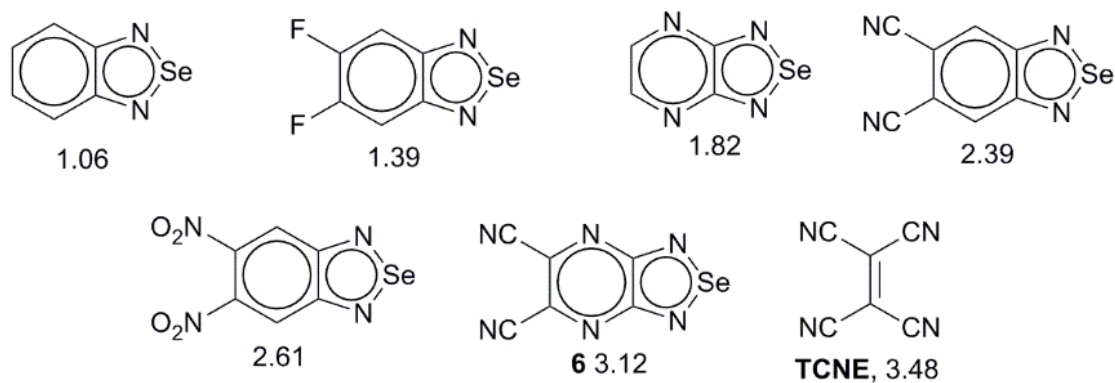


Рисунок 8. Химические структуры ряда акцепторов электронов и рассчитанные для них значения сродства к электрону.

Селенадиазол (**6**) был синтезирован нашими коллегами из лаборатории проф. А.В. Зибарева (ННХ СО РАН) и для него измерен потенциал полуволны восстановления (0,02 эВ). Данные для этого соединения также приведены на Рисунке 7. Видно, что они прекрасно легли на линейную зависимость, полученную для известных ранее тиа- и селенадиазолов. Был зарегистрирован ЭПР спектр AP (**6**)^{•-}, вид которого прекрасно согласуется с расщеплением на ядрах шести атомов азота (¹⁴N). При этом экспериментальные и расчетные константы СТВ (¹⁴N × 2) близки (эксперимент/расчет методом UB3LYP/6-31+G*): 3,75/4,12, 2,95/3,19 и 0,34/0,39 Гс. Спиновые населённости атомов, рассчитанные для (**6**)^{•-}, имеют наибольшие значения на фрагменте NSeN и атомах N пиразинового кольца. При этом атомы N пиразина накапливают даже большую спиновую плотность, чем атомы N селенадиазольного фрагмента (Рисунок 9а). Это противоположно рассчитанному для 5,6-диметил[1,2,5]селенадиазола[3,4-b]пиразина [156] распределению спиновой плотности и может быть объяснено влиянием заместителей. На Рисунке 9б приведено распределение заряда, как для нейтрального гетероциклического соединения (**6**) (синим), так и для AP (**6**)^{•-} (красным). Видно, что дополнительный отрицательный заряд аниона также существенно делокализуется по всей молекуле. В целом такая значительная делокализация заряда и спина является причиной сильной стабилизации AP (**6**)^{•-}, приводящей к очень высокому значению сродства к электрону.

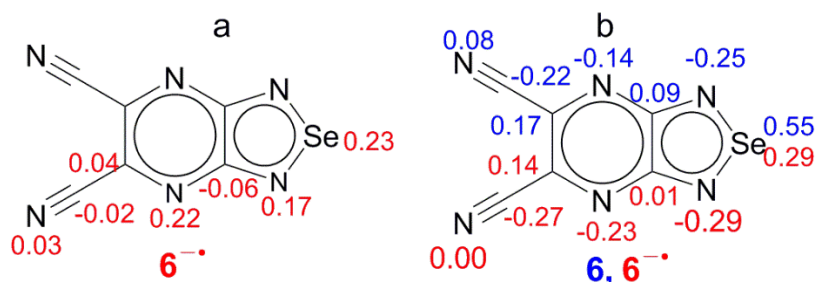


Рисунок 9. а) Спиновая населенность атомов в АР (6)^{•+} и б) заряды на атомах по Малликену в нейтральном гетероциклическом соединении (6) (приведены синим) и его АР (6)^{•+} (приведены красным), рассчитанные методом UB3LYP/def2-TZVP.

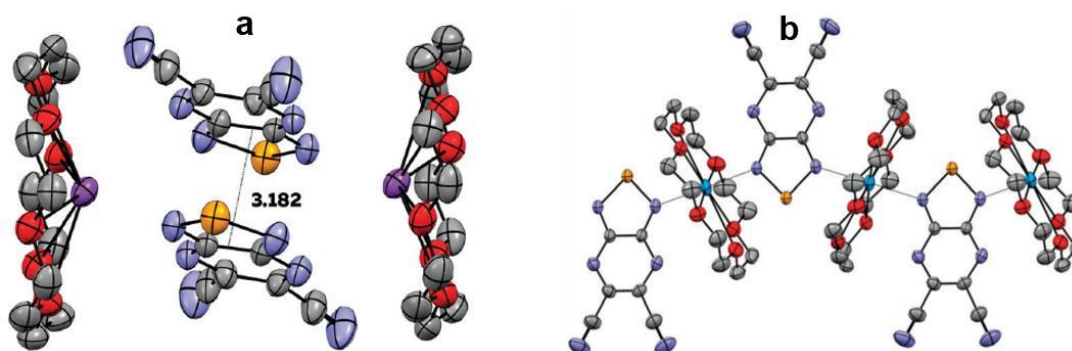


Рисунок 10. Рентгеновские структуры соли (7) (а) и сольвата соли (8·thf) (б). Молекула растворителя и атомы водорода не приведены для упрощения.

Нашими коллегами гетероцикл (6) был также химически восстановлен до АР (6)^{•+} тиофенолятом калия (катион калия присутствовал в виде комплекса с краунэфиром, 18-crown-6) и дитионитом (также в присутствии 18-crown-6). Таким образом, были синтезированы гомоспиновые соли АР (6)^{•+} с катионом (K(18-crown-6))⁺ (7), ее сольват с молекулой ТГФ (7·thf), а также сольват соли с катионом (Na(18-crown-6))⁺ (8·thf). Рентгеновские структуры солей (7) и (8·thf) представлены на Рисунке 10.

3.2.3. Теоретический анализ магнитных свойств кристаллов гомо-спиновых солей анион радикала 5,6-дициано[1,2,5]селенодиазола[3,4-b]пиразина (6).

ЭПР спектры растворов всех полученных солей идентичны спектру ЭПР АР (6)^{•+}, зарегистрированному при электрохимическом восстановлении, что естественно ввиду присутствия в растворе сольватированных катионов и АР. В кристаллическом состоянии магнитные свойства солей существенно отличаются. Это согласуется с тем, что их рентгеновские структуры также различаются очень сильно. Так, в кристаллах соли (7) и ее сольвата (7·thf), АР (6)^{•+} образуют близко расположенные π-димеры. В соли (8·thf) АР (6)^{•+} разделены комплексами калия с краун-эфирами; вместе АР и комплексные катионы образуют цепочки.

ЭПР-спектр кристаллов соли (8·thf) демонстрирует интенсивный сигнал в виде единичной широкой линии, а температурная зависимость магнитной восприимчивости подчиняется закону Кюри [118]. Для обеих калиевых солей ((7) и ее сольвата (7·thf)) зарегистрирован только очень

слабый ЭПР сигнал в виде единичной линии. Поликристаллические образцы соли (7) и ее сольвата (7·thf) диамагнитны во всем температурном интервале 2 – 300 К, имеется только 0,67 мольных % парамагнитной примеси, которая ответственна и за слабый сигнал ЭПР.

Для выяснения причин различия в магнитных свойствах кристаллов солей (7), (7·thf) и (8·thf) нами проведены расчеты обменных взаимодействий между АР (6)• в кристаллических решетках данных солей и установлены их магнитные мотивы. Как отмечено выше, для кристаллических структур калиевых солей (7) и (7·thf) обнаружены димеры АР (Рисунок 10а), в то время как в натриевой соли (8·thf) таких димеров нет, а есть альтернирующие цепочки АР – катион (Рисунок 10b).

Для калиевых солей (7) и (7·thf) было обнаружено по два типа пар близко расположенных АР, для которых должны наблюдаться существенные обменные взаимодействия. Это уже упоминавшиеся димеры АР, а также близко расположенные АР соседних димеров. Для этих пар АР были проведены расчёты параметров обменных взаимодействий, как методом BS-UB3LYP, так и более ресурсозатратными и точными методами CASSCF/NEVPT2. Для многоконфигурационных расчетов использовали увеличивающиеся в размере активные пространства, чтобы проследить влияние размера пространства на результаты: (2, 2), (6, 6) и (10, 10). В этих активных пространствах от каждого анион-радикала входили одинаковые наборы π -орбиталей. Используемые в расчете модельные геометрии брали из рентгеновской структуры, они состояли из пары АР без учёта окружения. Результаты проведенных расчетов приведены в Таблице 4.

Таблица 4. Рассчитанные различными методами величины параметров обменных взаимодействий (J , см⁻¹) близких пар АР (6)• в кристаллических решетках соли (7) и ее сольвата (7·thf).

	BS-B3LYP	CASSCF/def2-TZVP			CASSCF/NEVPT2/def2-TZVP		
		(2,2)	(6, 6)	(10, 10)	(2,2)	(6, 6)	(10, 10)
Соль (7)							
J_1	-1700	-1730	-1730	-1810	-2040	-1900	-2060
J_2	0,8	0,55	-	0,3	0,40	-	0,25
Соль (7·thf)							
J_1	-1750	-1820	-1770	-1490	-2110	-2220	-2420
J_2	-146	-53	-82	-61	-76	-101	-85

Из Таблицы 4 видно, что для димеров все расчеты предсказывают очень сильное антиферромагнитное взаимодействие. При этом результаты расчетов очень слабо зависят от размера активного пространства, и абсолютная величина J увеличивается не очень существенно при учете динамической корреляции методом NEVPT2. Оценка обменного взаимодействия

методом BS-DFT дает разумные результаты в неплохом согласии с высокоуровневыми расчётами.

Что касается обменных взаимодействий радикалов соседних радикальных пар, то они ферромагнитны и незначительны для соли (7) и довольно велики и антиферромагнитны для ее сольвата. Однако они не оказывают никакого влияния на диамагнитный характер материала, состоящего из радикальных димеров с очень сильным антиферромагнитным взаимодействием. Синглет-триплетное расщепление в этих парах равно $2J$ и составляет более 4000 см^{-1} или более $11,4 \text{ ккал/моль}$ ($2J/k \approx 5750 \text{ K}$).

Для натриевой соли (8·thf) также было обнаружено два типа пар AP, находящихся на расстоянии Se...Se меньше 10 Å . Это, во-первых, соседние AP в описанных ранее цепочках, а также ближайшие AP соседних цепочек. Расчеты методом BS-B3LYP/def2-TZVP для первого типа пар предсказали ферромагнитное, но очень слабое, взаимодействие с параметром $J \approx 0,1 \text{ см}^{-1}$, а для второго типа пар предсказано также очень слабое, но антиферромагнитное взаимодействие с $J \approx -0,1 \text{ см}^{-1}$. Таким образом, оценки температуры Вейсса по формуле $\theta_{theor} = \frac{1}{3k_B} \sum 2z_i J_i S_i (S_i + 1)$ приводят к незначительной величине, не превышающей десятые доли градуса, что согласуется с выполнением закона Кюри для образцов соли (8·thf).

Таким образом, очень высокое сродство к электрону производного селенадиазола (6) позволило легко получить его AP даже с использованием такого слабого окислителя, как тиофенолят ион. Несмотря на малое отличие химического состава солей, т.е. замены катиона натрия на катион калия, кардинально меняются магнитные свойства этих солей. Натриевая соль (8·thf) парамагнитна, её парамагнетизм во всем температурном интервале обусловлен тем, что в ней AP (6)[•] находятся далеко друг от друга и обменное взаимодействие между ними ничтожно мало. В свою очередь, калиевые соли (7) и (7·thf) диамагнитны, что связано с образованием димеров AP (6)[•], антиферромагнитное обменное взаимодействие между которыми наоборот очень велико. Синглетное состояние таких димеров лежит примерно на 4000 см^{-1} ниже, чем триплетное, заселение которого невозможно при разумных температурах.

Радиус катиона калия ($1,52 \text{ Å}$) существенно больше, чем катиона натрия ($1,16 \text{ Å}$), что приводит к выходу K^+ из плоскости координирующего его 18-краун-6 эфира. Возможно именно это делает более выгодным формирование кристаллической решетки из пар AP, стабилизированных взаимодействием с двумя K^+ (Рисунок 10a). Меньшие по размеру катионы натрия, находящиеся в плоскости 18-краун-6 эфира, позволяют формировать цепочки, в которых катионы натрия имеют одинаковые короткие контакты с атомами азота двух AP (Рисунок 10b).

Следует отметить, что, как и в предыдущем разделе 3.1, параметры межмолекулярного обменного взаимодействия двух одноименно заряженных парамагнитных частиц, в данном

случае двух АР, с неплохой точностью предсказываются малозатратным методом нарушенной симметрии (BS-DFT), что следует из хорошего согласия результатов с данными высокоточного метода CASSCF/NEVPT2 с большим активным пространством (Таблицы 4).

Результаты работы опубликованы в виде статьи [157] в рецензируемом научном журнале New Journal of Chemistry.

3.3. Анализ электронной структуры и магнитных свойств впервые выделенного в мономерной форме анион-радикала производного теллурадиазола и его предшественника

3.3.1. Краткий анализ предшествующих работ и экспериментальных данных для исследуемых систем

Как уже отмечалось в предыдущем разделе, АР тиадиазольных гетероциклических соединений известны с 60-х годов прошлого века [148; 149]. ЭПР спектры АР селенадиазолов также были зарегистрированы еще в 60-е годы [149–152], однако их соли были получены и выделены недавно [153; 154]. Теллурадиазолам в последнее время уделяют достаточно много внимания в связи с их способностью образовывать комплексы за счет халькогеновых связей [158–162].

А вот с регистрацией АР теллуродазолов и синтезом их АР солей все обстоит гораздо сложнее. Впервые зарегистрировать ЭПР спектр теллур-азотной парамагнитной частицы, а именно, АР 2,1,3-бензотеллурадиазола (**9**)^{•−}, удалось только в 2019 году [154]. Однако выделить этот АР в виде соли не удалось. Вместо этого при восстановлении (**9**) посредством КС₈ в присутствии краун-эфира (18-crown-6) была выделена соль (**10**) комплекса бензотеллурадиазола (**9**) с дианионом Te₂^{2−}. При менее тщательном удалении из раствора кислорода воздуха была получена соль (**11**) со сложным дианионом, являющимся комплексом двух бензотеллурадиазолов (**9**) с дианионом Te₄^{2−} (Рисунок 11).

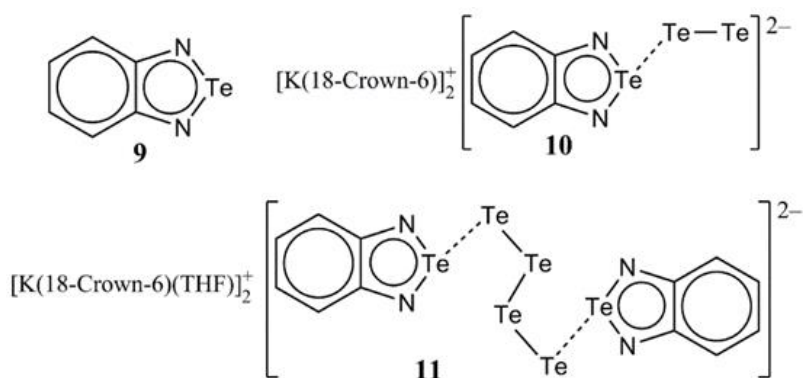


Рисунок 11. Химические структуры 2,1,3-бензотеллурадиазола (**9**) и выделенных солей, полученных при восстановлении (**9**) КС₈.

Авторы продолжили попытки выделить АР (9)⁻, изменив условия реакции восстановления, что привело к образованию стабильного диамагнитного тримерного дианиона [163] или другими словами комплекса двух АР (9)⁻ с нейтральной молекулой (9) (Рисунок 12). Согласно расчетам методом B97-D3/def2-TZVP (с ECP для Te) образование такого тримера термодинамически выгодно ($\Delta G_f = -13,5$ ккал/моль). Триплетное состояние тримера существенно выше по энергии (на 1350 см^{-1} или 3,9 ккал/моль).

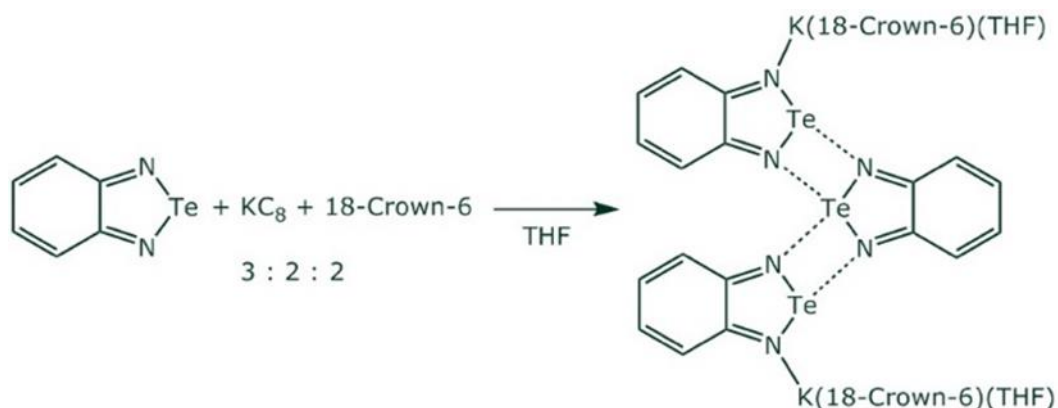


Рисунок 12. Восстановление 2,1,3-бензотеллурадиазола (9) в присутствии KC_8 и краун эфира (18-Crown-6), приводящее к образованию соли тримерного дианионного комплекса

Неудачи синтеза и выделения АР производных теллурадиазолов могут быть связаны со склонностью теллура к образованию межмолекулярных халькогеновых связей (ChB). Эти межмолекулярные связи могут приводить, в том числе, к образованию устойчивых диамагнитных аддуктов. Не исключено также, что образование таких связей может ускорять или инициировать разложение теллур-содержащих анион-радикалов, что и привело к отсутствию в литературе информации об их регистрации и выделении. Очень плодотворной оказалась идея к.х.н. Павла Петрова (ИНХ СО РАН) ввести в гетероцикл внутримолекулярные халькогеновые связи (ChB), чтобы препятствовать образованию межмолекулярных ChB, а значит, и олигомеризации образующихся АР. К сожалению, ввести в теллурадиазол заместители, участвующие во внутримолекулярных ChB методами органической химии сложно или даже невозможно, поэтому идея была предложена химиком-неоргаником и путь синтеза был из инструментария неорганической химии. Синтезировать замещенный бензотеллурадиазол (12) удалось по реакции известного тетрадентантного редокс-активного реагента 6,6'-[1,2-фенилен-бис(азанедиил)]бис(2,4-ди-трет-бутилфенола) (H_4L) с TeCl_4 , которая привела к нейтральному диамагнитному соединению TeL (Рисунок 13).

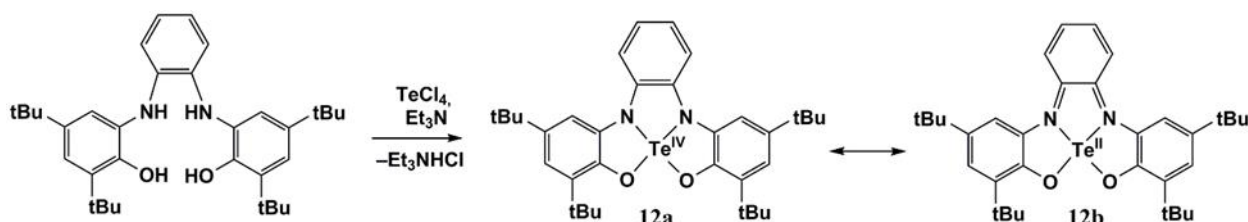


Рисунок 13. Схема синтеза замещенного бензотеллурадиазола (12).

3.3.2. Электронная структура и свойства нейтрального стерически затрудненного производного теллурадиазола (12).

Стоит отметить, что окружение теллура в соединении (12) представляет собой почти плоскую трапецию, что нехарактерно для четырёхвалентного состояния теллура [164]. ^{125}Te ЯМР спектр соединения (12) в растворе тетрагидрофурана представляет собой единственную линию с $\delta_{\text{Te}} = 1953 \text{ ppm}$ [165] и сильно отличается от $\delta_{\text{Te}} = 2402 \text{ ppm}$ для соединения (9) [166; 167]. В тоже время для комплекса Te с катехолатом эта величина существенно ниже $\delta_{\text{Te}} = 1590\text{-}1620 \text{ ppm}$ [168]. Эти данные свидетельствуют о нетривиальной электронной структуре данного соединения, представляющей интерес для изучения.

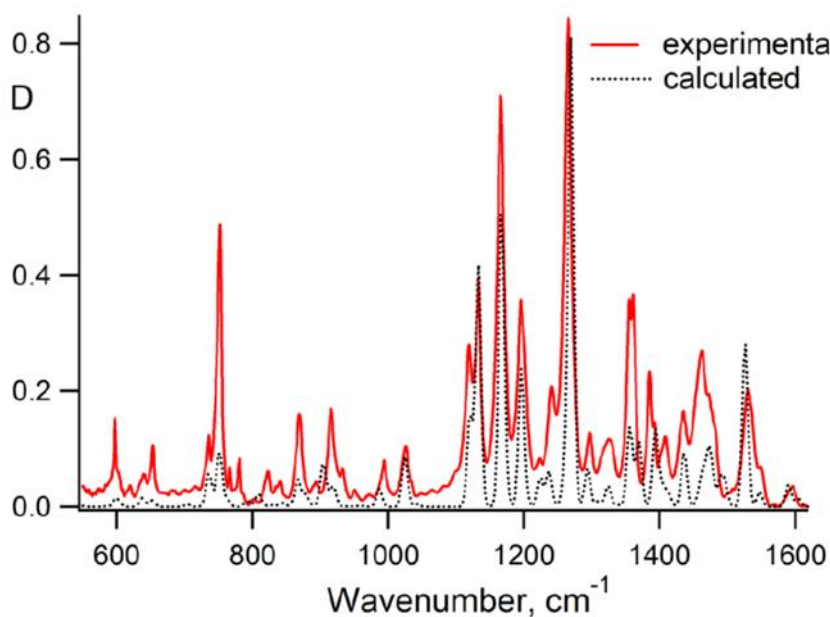


Рисунок 14. Экспериментальный ИК спектр соединения (12), зарегистрированный в таблетке KBr (красный спектр) и ИК спектр, рассчитанный для изолированной молекулы методом V3LYP/def2-TZVP (с ECP для атома теллура). При моделировании спектра был выбран масштабирующий множитель 0,98 для расчетных частот и ширина линий 10 cm^{-1} .

Первоначально мы проверили, не оказывает ли влияние на необычную геометрическую структуру комплекса (12) кристаллическое окружение. Для этого была проведена оптимизация изолированной структуры комплекса (12) и рассчитан его ИК спектр (Рисунок 14). Из рисунка видно, что расчетный спектр неплохо согласуется с экспериментом. Помимо этого, наблюдается

также хорошее согласие расчетной геометрии с полученной из данных рентгеноструктурного анализа, при этом окружение теллура представляет собой плоскую трапецию.

В дальнейших расчётах использовалась модельная структура, полученная заменой трет-бутильных групп на атомы водорода с последующей оптимизацией геометрии нейтральной молекулы. Для этой модельной структуры менее затратно проводить все необходимые расчёты, при этом влияние трет-бутильных групп на геометрию окружения теллура и вообще электронную структуру минимально. На Рисунке 15а приведена рентгеновская геометрия комплекса (12), в которой трет-бутильные группы заменены на водород, а на Рисунке 15b оптимизированная модельная структура (12m). Для обеих структур сумма валентных углов с вершиной в Te_1 ($\angle O_2Te_1O_3$, $\angle O_3Te_1N_5$, $\angle N_5Te_1N_4$, $\angle N_4Te_1O_2$) составляет 360° с точностью до $0,1^\circ$, что свидетельствует о плоской структуре фрагмента TeO_2N_2 ; близки также экспериментальные и расчетные длины связей Te-O и Te-N. В обеих структурах длины связей Te-N и особенно Te-O превышают сумму ковалентных радиусов (2,10 Å для Te-N и 2,05 Å для Te-O), хотя полярные ковалентные связи обычно короче этой суммы [169], как, например, полярные связи Te-N в 2,1,3-бензотеллурадиазоле (9) (Таблица 5).

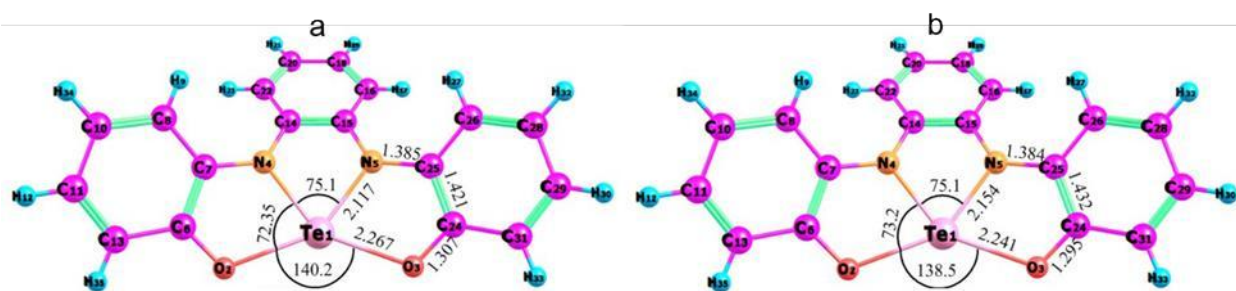


Рисунок 15. Геометрия структуры (12m), полученная из рентгеновской структуры (12) заменой 4-х трет-бутильных групп на водород (а) и оптимизированная методом B3LYP/def2-TZVP (с ECP для атома теллура) структура (12m) (b).

Для того чтобы понять электронную структуру нового необычного соединения, которое можно рассматривать и как комплекс теллура с четырехдентатным лигандом, и как производное 2,1,3-бензотеллурадиазола (9), были проведены DFT расчёты с последующим анализом результатов методами квантовой теории атомов в молекуле (QTAIM) [80; 81; 83] и натуральных орбиталей связей (NBO) [84; 86].

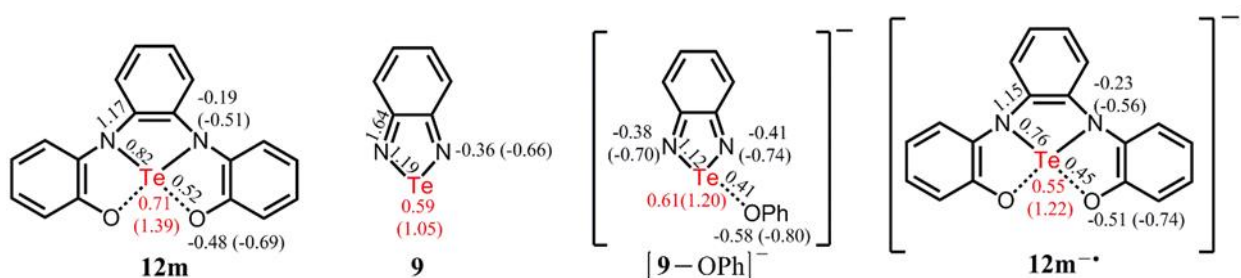


Рисунок 16. Результаты расчетов методом B3LYP/def2-TZVP (с ECP для Te) для соединения (12m), эталонного соединений (9) и его анионного комплекса с фенолят ионом (9-OPh)⁻, а также анион радикала соединения (12m): заряды на атомах рассчитанные по Малликену и натуральные заряды (в скобках), а также порядки связей по Майеру.

На Рисунке 16 изображены структуры исследуемого модельного соединения (12m), а также используемых для сравнения теллурадиазола (9) и его анионного комплекса с фенолят ионом (9-OPh)⁻. Для теллурадиазолов характерно образование прочных донорно-акцепторных комплексов с анионами, например, галогенид- [161] и псевдогалогенид-ионами [162], а также тиафенолят-ионом [170]. В этих донорно-акцепторных комплексах энергия связи Te-X находится в пределах 30-86 ккал/моль [161]. Образование этих связей обусловлено положительным электростатическим потенциалом участков поверхности атома халькогена, носящих наименование «сигма-дырки», и которые притягивают электронную плотность неподелённых пар партнера [171–174]. Электростатический фактор дополняется и усиливается влиянием отрицательного сверхсопряжения [175; 176], заключающегося в переносе электронной плотности неподелённой пары атома X на σ^* -орбиталь связи Te-N теллурадиазола.

Результаты DFT расчетов указывают (Рисунок 16) на нетривиальную электронную структуру (12m), характеризующуюся очень низким порядком связи Te-O (около 0,5), причем порядок связи Te-N также заметно меньше 1, в отличие от прототипа (9). Анализ натуральных населенностей атомов предсказывает для (12m) значительный положительный заряд на атоме теллура (+1,4) и отрицательный заряд на атомах азота (-0,5) и кислорода (-0,7). Значительный положительный заряд, локализованный на Te и отрицательный на атомах N, также был предсказан для теллурадиазола (9). Интересно, что порядок связи Te-O и атомные заряды, локализованные на Te и O в (12m), очень близки к таковым в донорно-акцепторном анионном комплексе (9-OPh)⁻. Поэтому можно предположить схожую природу связи Te-O в (12m) и в исследованных ранее анионных донорно-акцепторных комплексах халькогенадиазолов, о которых шла речь выше.

Для проверки предположения о схожей природе связей Te-O в исследуемом соединении (12m) и донорно-акцепторном комплексе (9-OPh)⁻, а также для сравнения связей Te-N в (12m) и (9) был проведен QTAIM и NBO анализ результатов DFT расчетов. QTAIM анализ заключается в рассмотрении топологических дескрипторов в стационарных точках функции электронной плотности: каждой химической связи соответствует одна такая точка – критическая точка связи. К важным топологическим дескрипторам относятся электронная плотность, лапласиан электронной плотности, а также соотношение потенциальной и кинетической энергии в критической точке связи. Рассчитанные нами топологические дескрипторы для соединений (9) и (12m), а также предполагаемого комплекса (9-OPh)⁻ приведены в Таблице 5.

Таблица 5. Экспериментальные и расчетные длины связей Te–N и Te–O, сумма ковалентных радиусов связанных атомов [169], топологические дескрипторы QTAIM [электронная плотность (ρ_b), ее лапласиан ($\Delta\rho_b$) и отношение плотности потенциальной V_b и кинетической G_b энергии ($|V_b|/G_b$) в критических точках связи (КТС)] на основе результатов расчетов методом B3LYP/def2-TZVP (с ECP для Te). Величины ρ_b и $\Delta\rho_b$ приведены в атомных единицах.

Соедин.	Связь	r(крист)	r(расч)	$\sum r_{cov}$	ρ_b	$\Delta\rho_b$	$ V_b /G_b$
(12m)	Te-N	2,116	2,154	2,10	0,100	0,155	1,49
	Te-O	2,258	2,241	2,05	0,073	0,165	1,33
(9)	Te-N	2,003	1,986	2,10	0,143	0,199	1,59
(9–OPh)[–]	Te-N1	-	2,036	2,10	0,129	0,210	1,53
	Te-N2	-	2,009	2,10	0,137	0,185	1,59
	Te-O	-	2,331	2,05	0,059	0,138	1,26

Данные Таблицы 5 показывают, что стационарные точки связи Te–N и, особенно, Te–O характеризуются низкой электронной плотностью, положительным значением лапласиана и отношением $|V_b|/G_b$ заметно меньше двух. Для ковалентных связей значение $|V_b|/G_b$ больше 2, для нековалентных связей меньше 1, а промежуточные значения указывают на частичную ковалентность связей [177; 178]. Следовательно, Te–N и Te–O связи во всех рассмотренных соединениях, включая **(9)**, являются частично ковалентными. Причем связи Te–O в соединении **(12m)** имеют топологические дескрипторы, близкие к таковым для донорно-акцепторного комплекса **(9–OPh)[–]**. Отметим также, что все рассмотренные топологические дескрипторы для критических точек связей Te–N в **(12m)** заметно ниже, чем для связей Te–N в **(9)** и **(9–OPh)[–]**, что свидетельствует о более слабой Te–N связи в **(12m)**, с чем согласуется также существенно более низкий порядок этой связи в **(12m)** (Рисунок 16).

Близость топологических дескрипторов в КТС Te–O для **(12m)** и **(9–OPh)[–]** указывает на схожую, а именно, донорно-акцепторную природу этих связей в **(12m)**. Чтобы подтвердить это наблюдение, был также проведен NBO анализ природы связывания. На Рисунке 17 приведены результаты этого анализа. На Рисунке 17а приведена наиболее предпочтительная резонансная структура с не-Льюисовской заселённостью 5,51. Видно, что эта резонансная структура отвечает формальному состоянию окисления Te(II), с чем согласуются многие свойства соединения **(12m)**, например, плоская структура окружения Te. Связи Te–O действительно носят донорно-акцепторный характер, орбитальный вклад в их энергию может быть оценен по теории возмущения второго порядка. Наибольший вклад в энергию вносят взаимодействия двух пар локализованных NBO (Рисунок 17b, c). Первая пара приведена на Рисунке 17b: это орбиталь неподеленной пары атома кислорода и σ^* -орбиталь Te–N связи. Вклад взаимодействия этих орбиталей в энергию связи 29,2 ккал/моль. Вторая пара (Рисунок 17c) – это та же орбиталь неподеленной пары атома O и σ^* -орбиталь второй Te–N связи. Рассмотренное орбитальное взаимодействие сопровождается переносом электронной плотности неподеленной пары атома O

на σ^* -орбитали связи Te-N (эффект отрицательного сверхсопряжения). Таким образом, вклад орбитальных взаимодействий может быть оценен по теории возмущений как сумма двух указанных вкладов ($E_{orb} \approx 45$ ккал/моль). Отметим, что ранее для аналогичного связывания $Te \cdots X^-$ орбитальный вклад составлял около 80% от полной энергии связи. Следовательно, в нашем случае энергию связи можно грубо оценить, как примерно 55 ккал/моль. Эта энергия попадает в упомянутый ранее интервал энергий донорно-акцепторных связей Te–X.

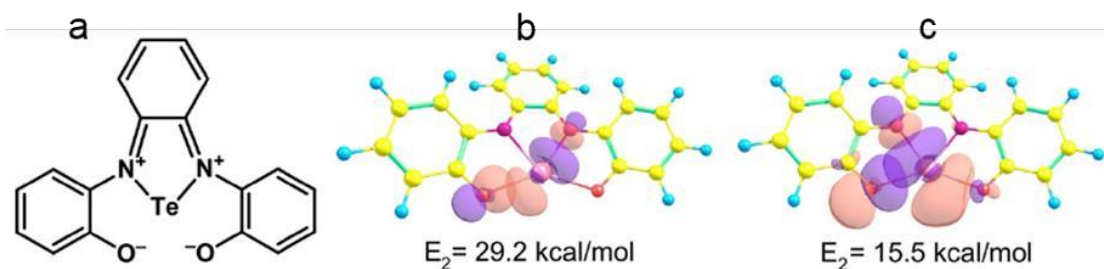


Рисунок 17. Льюисовская структура (12m) (a) и пары сильно взаимодействующих локализованных NBO, которые представляют собой неподеленную пару кислорода и σ^* -орбитали двух связей Te–N (b и c).

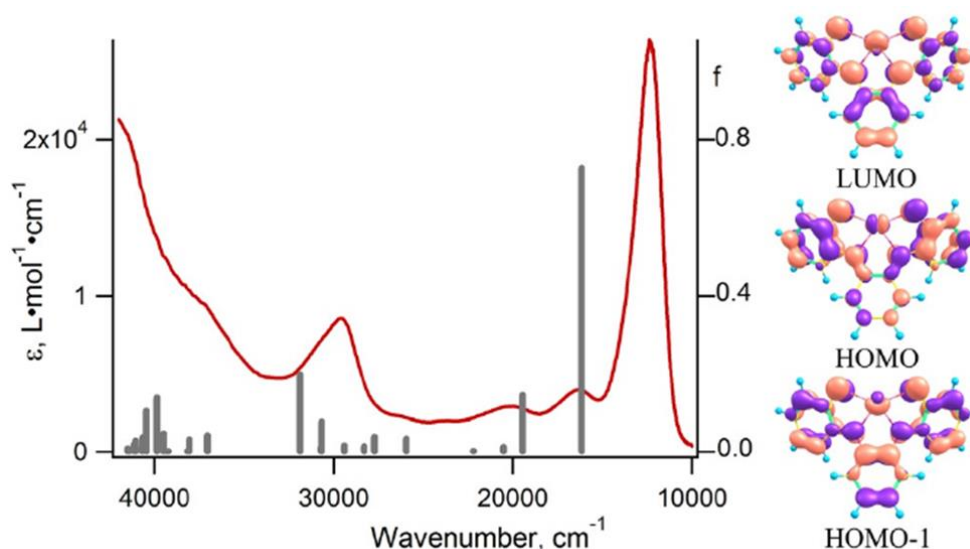


Рисунок 18. (слева) Экспериментальный электронный спектр поглощения раствора соединения (12) в ТГФ (красный спектр), вертикальные серые полосы указывают положения и силы осцилляторов (правая ось) электронных переходов, рассчитанных для (12m) методом TD-B2PLYP/def2-TZVP (с ECP для Te). (справа) Молекулярные орбитали, участвующие в длинноволновых переходах соединения (12m).

Исследованные ранее комплексы теллурадиазолов с анионами имели в электронном спектре поглощения (ЭСП) характерные полосы переноса заряда с анионного фрагмента на теллурадиазольный, которые регистрировались в видимой области спектра. Поэтому нами также была исследована природа длинноволновых полос в ЭСП соединения (12m). На Рисунке 18 изображен экспериментальный ЭСП соединения (12), а также результаты расчета положений электронных переходов и их сил осциллятора (f) методом зависящей от времени теории

функционала плотности с использованием дважды гибридного функционала B2PLYP. Ранее этот подход очень хорошо зарекомендовал себя в расчете ЭСП комплекса теллурадиазола с тиофенолят-ионом [161]. Видно, что ЭСП соединения (12) также находится в удовлетворительном согласии с расчетом, хотя расчётные энергии переходов довольно значительно (на 3200-700 см^{-1}) и систематически переоценены.

Согласно расчётам, наиболее интенсивная полоса с максимумом на 619 нм (16150 см^{-1}) в основном соответствует возбуждению электрона с HOMO на LUMO. Следующая полоса на 514 нм (19740 см^{-1}) соответствует в основном возбуждению с HOMO-1 на LUMO. Оба этих возбуждения относятся к $\pi\text{-}\pi^*$ типу и приводят к перераспределению электронной плотности по всей молекуле с небольшим переносом заряда с фенильных колец на атом теллура.

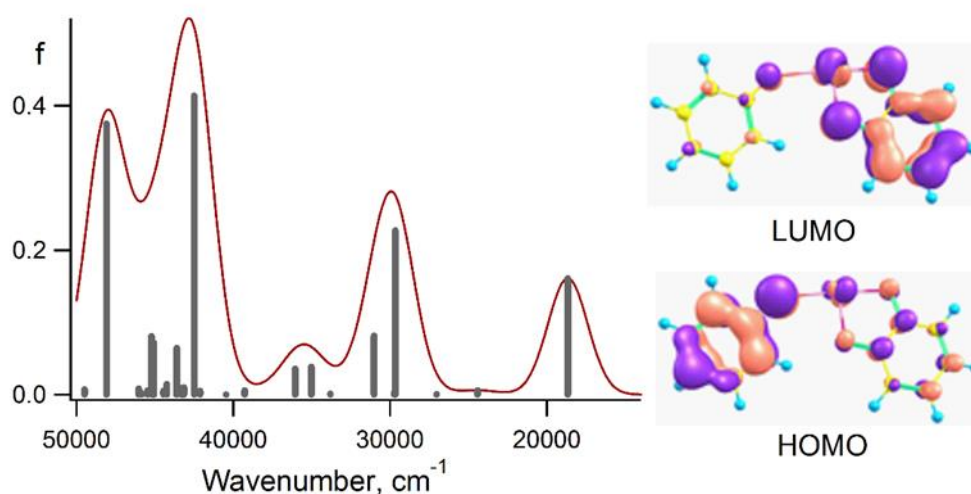


Рисунок 19. (слева) Вертикальные серые полосы указывают положения и силы осцилляторов электронных переходов, рассчитанных для комплекса $(9\text{-OPh})^-$ методом TD-B2PLYP/def2-TZVP (с ECP для Te). Красная линия – это расчетный ЭСП, полученный из расчетных значений положений максимумов и сил осциллятора в предположении гауссовой формы полос поглощения с шириной на полувысоте 3000 см^{-1} . **(справа)** Молекулярные орбитали, дающие основной вклад в длинноволновый переход комплекса $(9\text{-OPh})^-$.

На Рисунке 19 приведен аналогичный TD-DFT расчёт для модельного донорно-акцепторного комплекса $(9\text{-OPh})^-$, а также соответствующий ему модельный спектр, полученный из расчетного в предположении гауссовой формы полос поглощения. Расчет предсказал для комплекса $(9\text{-OPh})^-$ длинноволновую полосу в ЭСП с максимумом на 546 нм, что близко к расчетному длинноволновому максимуму (619 нм) для (12m). Однако, эта полоса соответствует существенному переносу заряда с PhO^- на гетероцикл (9).

Таким образом, стерически затрудненное производное теллурадиазола (12) имеет необычную электронную структуру: связи Te-O в нем имеют донорно-акцепторную природу и

могут трактоваться, как внутримолекулярные халькогеновые связи (ChB) с энергией около 55 ккал/моль.

3.3.3. Анализ электронной структуры и магнитных свойств анион радикала стерически затрудненного производного теллурадиазола (12)^{-•}

Так как, благодаря присутствию фенолятных групп, связанных как с атомом теллура, так и с атомами азота, производное теллурадиазола (12) уже не способно вступать в межмолекулярные взаимодействия, можно ожидать, что при восстановлении получившийся (12)^{-•} уже не будет образовывать ассоциаты и удастся его выделить и изучить. Действительно, нашим коллегам из ИНХ СО РАН удалось при добавлении к раствору (12) кобальтоцена (CoCrp₂) в бескислородных условиях при комнатной температуре получить темно-коричневый раствор, который при кристаллизации давал сольват (CoCrp₂)(12)·2THF с почти количественным выходом. Согласно кристаллографическим данным комплекс кобальта находится в катионном состоянии [CoCrp₂]⁺, что следует из длин связей Co-C, равных 2,016 Å, что характерно для катиона кобальтоцена [179] (в исходном [CoCrp₂] длина Co-C связей 2,096 Å). Следовательно, удалось восстановить замещенный теллурадиазол (12) до анион радикала (12)^{-•}.

Анион-радикал (12)^{-•} сохраняет практически плоское координационное ядро с суммой углов при атоме Te 359,87°. Восстановление приводит к небольшому удлинению связей Te-N и Te-O на 0,011 и 0,031 Å, соответственно. Средние расстояния C-C в центральном и боковых фенильных кольцах при восстановлении практически не меняются. Столь малые изменения геометрии при восстановлении указывают на сохранение состояния окисления лиганда при восстановлении (если трактовать соединение (12), как комплекс TeL).

Нами была оптимизирована геометрия как AP (12)^{-•}, так и катиона [CoCrp₂]⁺, а затем рассчитан ИК-спектр соли [CoCrp₂]⁺(12)^{-•}, как сумма ИК-спектров индивидуальных ионов в газовой фазе. Рассчитанный ИК-спектр хорошо согласуется с экспериментальным спектром соли в KBr (Рисунок 20).

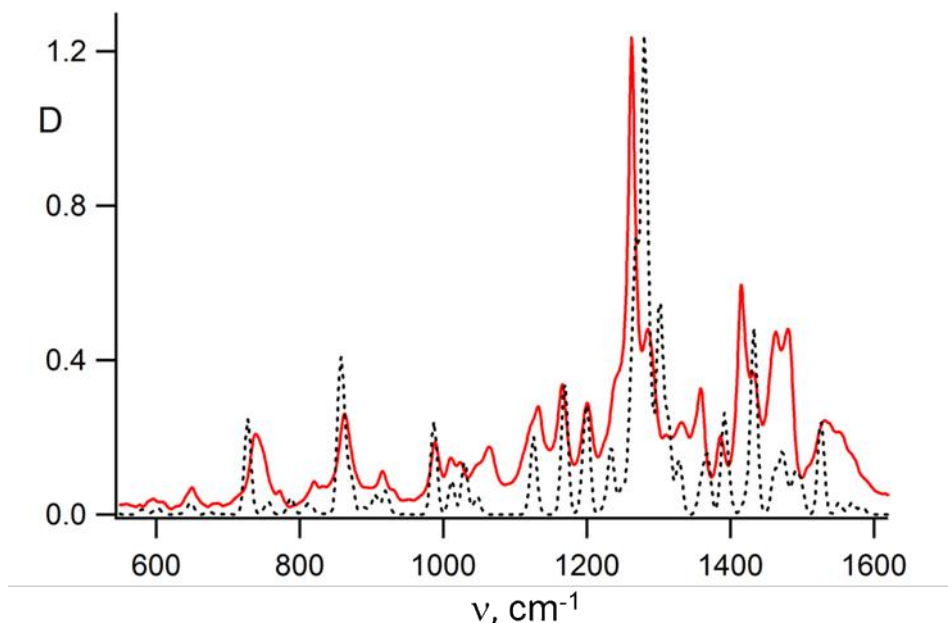


Рисунок 20. Экспериментальный ИК-спектр соли $[\text{CoCr}_2]^+(\text{12m})^-$, зарегистрированный в KBr (красная линия), и сумма ИК-спектров, рассчитанных для $(\text{12m})^-$ и $[\text{CoCr}_2]^+$ на уровне B3LYP/def2-TZVP с шириной полос 10 cm^{-1} и масштабированием по частоте с коэффициентом 0,98 (черная пунктирная линия).

Кроме того, была оптимизирована в газовой фазе и в растворе ТГФ геометрия модельного АР $(\text{12m})^-$, в котором трет-бутильные заместители заменены на атомы Н. Как и в случае нейтрального соединения (12m) , сумма валентных углов вокруг атома теллура равна 360° и атомы Te, N₁, N₂, O₁ и O₂ лежат в плоскости. В АР $(\text{12m})^-$ $\angle \text{O}_1\text{TeO}_2$ увеличивается примерно на 2° , а длина связи Te–O удлиняется на $0,06 \text{ \AA}$ по сравнению с нейтральной частицей, что хорошо воспроизводит изменения геометрии при восстановлении, наблюдаемые для рентгеновских структур (12) и $(\text{12})^-$.

Таблица 6. Суммы натуральных атомных зарядов (Q) для различных фрагментов соединения (12m) и его АР $(\text{12m})^-$, оцененные на основе расчетов (U)B3LYP/def2-TZVP (с ЕСР для Te), а также суммы спиновых населенностей атомов по Малликену, рассчитанные на том же уровне теории (ρ_1) или в полнорезонансном приближении DKH2-UB3LYP/DKH-def2-TZVP (ρ_2).

Фрагмент	C ₆ H ₄ NO	C ₆ H ₄	Te	TeN ₂ O ₂
Соединение	(12m)			
Q	-0,85	0,30	1,39	-1,01
Соединение	(12m)⁻			
Q	-1,15	0,08	1,22	-1,38
ρ_1	0,29	0,11	0,31	0,72
ρ_2	0,31	0,12	0,27	0,73

Анализ натуральных атомных населенностей для $(\text{12m})^-$ предсказывает небольшое уменьшение положительного заряда на атоме теллура ($\sim 1,22$) по сравнению с (12m) (1,39) и увеличение отрицательных зарядов на атомах азота и кислорода (Рисунок 17 и Таблица 6).

Расчеты также предсказывают уменьшение порядков связи по Майеру для связей Te–N и Te–O в соответствии с их наблюдаемым удлинением в $(12m)^{-\bullet}$. Как и в $(12m)$, координационные связи Te–O в $(12m)^{-\bullet}$ возникают в результате отрицательного сверхсопряжения с переносом электронной плотности неподеленной пары кислорода на σ^* -орбитали связей Te–N.

Из Таблицы 6 видно, что как полноэлектронные расчеты со скалярным релятивистским гамильтонианом DKN2, так и расчеты с нерелятивистским гамильтонианом и ECP для Te, предсказывают, что спиновая плотность в основном дублетном состоянии (D_0) AP $(12m)^{-\bullet}$ в основном локализована на фрагменте TeN₂O₂ (более 70%). При этом спиновая населенность атома теллура значительна (около 30%).

Для получившегося в результате восстановления продукта $(12)^{-\bullet}[\text{CoCr}_2]^+$ нашим коллегам удалось зарегистрировать ЭПР спектр, как в растворе в очень широком диапазоне температур, так и в порошке (широкий сигнал с $g=2,0036$). Так как катион кобальтоцения диамагнитен, зарегистрированный ЭПР спектр принадлежит AP $(12)^{-\bullet}$. На Рисунке 21а изображён ЭПР спектр в растворе ТГФ при 300 К, а на Рисунок 21b – при 77 К. Наличие этого сигнала вместе с данными кристаллографии свидетельствуют о первом в литературе успешном выделении AP теллур-азотного гетероциклического соединения.

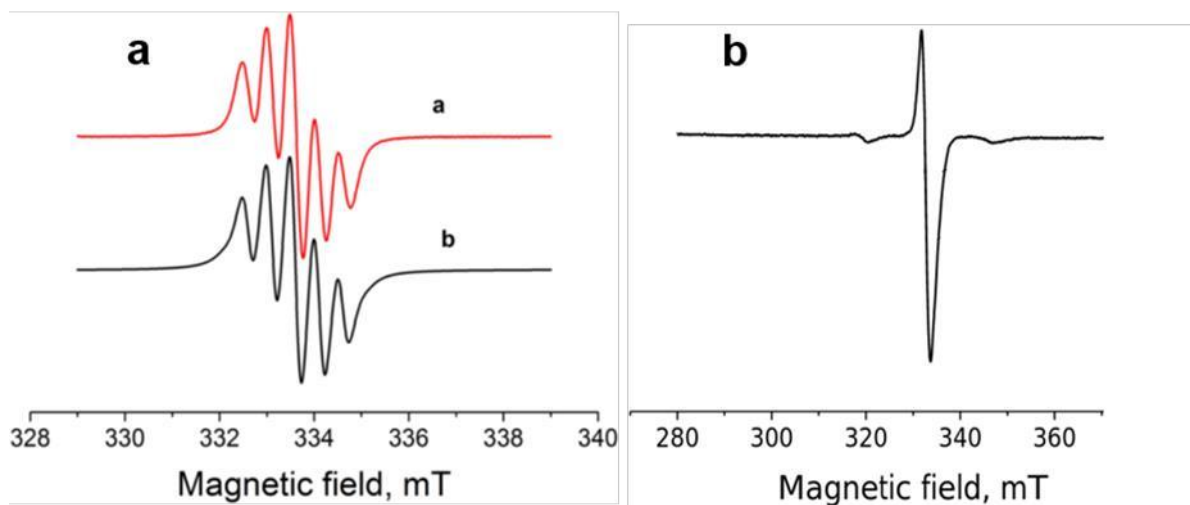


Рисунок 21. а) Спектр ЭПР раствора AP соли $[\text{CoCr}_2]^+(12)^{-\bullet}$ в ТГФ при комнатной температуре (красный спектр – эксперимент, черный – моделирование). б) ЭПР спектр того же раствора при 77 К. ЭПР спектры зарегистрированы д.ф.-м.н. В.А. Надолинным (ИНХ СО РАН).

На Рисунке 21а представлен спектр ЭПР AP $(12)^{-\bullet}$ при комнатной температуре, состоящий из пяти линий из-за СТВ неспаренного электрона с двумя эквивалентными ядрами азота с константой $a(^{14}\text{N}) = 0,50$ мТ ($g = 1,9948$). Как уже отмечалось выше спектр ЭПР AP $(9)^{-\bullet}$ менее разрешен и имеет очень близкие параметры ($g = 1,9952$, $a(^{14}\text{N}) = 0,585$ мТ) [154]. Расчеты методом DKN2-DFT предсказали для $(9)^{-\bullet}$ локализацию $\sim 75\%$ спиновой плотности на фрагменте NTeN, а

также параметры ЭПР ($g = 1,9947$, $a(^{14}\text{N}) = 0,512$ мТ) в хорошем согласии с экспериментом [154]. Отметим, что кроме ядра азота со спином $I = 1$, в АР (9)^{-•} и АР (12)^{-•} имеется еще одно ядро с неравным нулю спином – ^{125}Te ($I = 1/2$) с естественным содержанием 7,07 %, однако расщепление на нем при комнатной температуре ни в работе [154], ни нашими коллегами для АР (12m)^{-•} не зарегистрировано.

При охлаждении до 163 К наблюдалось существенное уширение спектра ЭПР, но всё же с разрешенным сверхтонким расщеплением (СТВ) от двух атомов азота. Только при охлаждении до 153 К и ниже в стеклообразном ТГФ по бокам от одиночной симметричной линии при $g = 2,0007$ появляются два слабых сателлита, разделенных 29,0 мТ (Рисунок 21b). Появление этих сателлитов может быть связано с расщеплением на ядре ^{125}Te ($I=1/2$, $v=7.07\%$), что согласуется с наличием высокой спиновой населенности атома теллура ($\approx 0,3$). Нами был проведен ряд симуляций ЭПР спектров в стеклообразных растворах (Рисунок П1 в Приложении), и показано, что расстояние между минимумом и максимумом при подобном расщеплении с хорошей точностью соответствует значению перпендикулярной компоненты СТВ-тензора. Таким образом, величина 29,0 мТ, скорее всего, соответствует перпендикулярной компоненте СТВ-тензора, $A_{\perp}(^{125}\text{Te})$.

Подтвердить правильность отнесения сателлитов к расщеплению на ядре ^{125}Te мы решили с помощью релятивистских квантовохимических расчетов тензора СТВ для ^{125}Te . Но прежде, чем переходить к этим сложным расчетам, мы проверили гипотезу о том, что АР (12)^{-•} может иметь низколежащее возбужденное состояние с низкой спиновой плотностью на атоме Те, которое заселяется при комнатной температуре, а при криогенных температурах заселяется основное состояние с высокой спиновой плотностью на Те.

Как уже приведено выше, в основном состоянии (D_0) значительная спиновая плотность локализована на атоме теллура (Рисунок 22, слева), а вот согласно зависящим от времени DFT расчетам (Рисунок 22, справа) в первом возбужденном состоянии (D_1) значимая спиновая плотность на атоме теллура отсутствует. Однако расчёты также показали, что энергия франк-кондоновского возбуждения ($D_0 \rightarrow D_1$) составляет 13430 см^{-1} в вакууме и 12980 см^{-1} в ТГФ. Оптимизация геометрии (12m)^{-•} в основном и первом возбуждённом состояниях в ТГФ и расчет свободной энергии Гиббса для обоих состояний привели к разнице в энергиях Гиббса возбужденного и основного состояний равной 8260 см^{-1} . Таким образом, была опровергнута гипотеза о том, что различие формы ЭПР-спектра при комнатной и криогенных температурах обусловлено заселением различных электронных состояний АР.

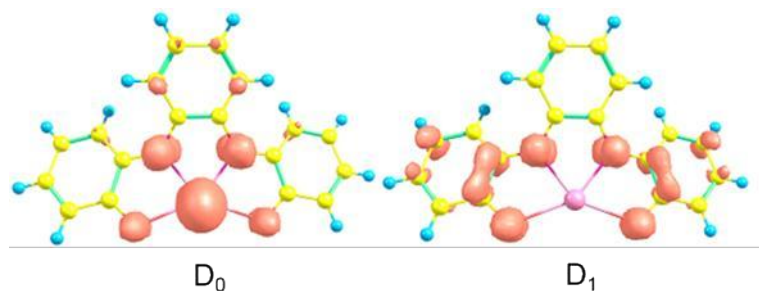


Рисунок 22. Распределение спиновой плотности в основном (D_0) и первом возбужденном (D_1) состояниях $AP(12m)^{\bullet-}$ (изолиния для спиновой плотности $\rho = 0,0045$), рассчитанное UB3LYP и TD-UB3LYP, соответственно, с базисом def2-TZVP (с ECP для теллура).

Релятивистские эффекты очень важны для теллура (атомный номер 52), поэтому для оценки А-тензора необходимо проводить полнэлектронные релятивистские расчеты. Справедливое для легких атомов утверждение о том, что вклад в СТВ неспаренного электрона с магнитным моментом ядра вносят только Ферми контактный и диполь-дипольный члены, становится неверным в случае тяжелых атомов. В этом случае важным становится также третий член, возникающий из-за спин-орбитального взаимодействия (COB), и который можно рассчитать, например, по теории возмущения второго порядка. Для расчета параметров спин-гамильтониана в этом случае очень важен правильный выбор релятивистского подхода и базисных наборов. К сожалению, в литературе нет сведений о таких расчетах для парамагнитных частиц, содержащих Te. Вообще следует отметить, что такие релятивистские расчеты пока не являются рутинными.

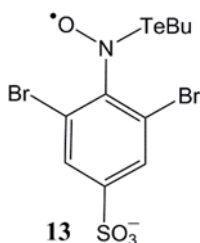


Рисунок 23. Химическая структура радикала (13) [180].

Прежде, чем приступить к расчету тензора сверхтонкого взаимодействия (СТВ) с ядрами AP (**12m**), мы протестировали разные релятивистские подходы и процедуры расчета констант и тензоров СТВ с ^{125}Te на известных из литературы данных. К сожалению, из литературы известно всего два ЭПР-спектра с расщеплением на ядре теллура [180; 181]. В первом случае было проведено обогащение радикала (**13**) изотопом ^{125}Te (92%) [180] и определена изотропная константа СТВ $a(^{125}\text{Te}) = 1,58$ мТ. Во втором случае спектры ЭПР ряда парамагнитных интермедиатов, предположительно, $\text{TeO}_4^{\bullet-}$, $\text{TeO}_3^{\bullet-}$ и $\text{TeO}_2^{\bullet-}$, были зарегистрированы при γ -радиолизе поликристаллического образца $\text{Na}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [181]. При нагревании образцов возникал спектр ЭПР, отнесенный к $\text{TeO}_2^{\bullet-}$, который состоял из интенсивной центральной линии

и двух сателлитов, из-за СТВ с изотопом ^{125}Te (7,07%). Из этого спектра были извлечены компоненты g-тензора и А-тензора ($A_{\parallel} = 7,7$ мТ и $A_{\perp} = 5,7$ мТ). Предполагая одинаковый знак для компонент $A_{\parallel}$ и $A_{\perp}$, авторы оценили константу СТВ ^{125}Te как $|a| = 6,38$ мТ [181]. Если знаки противоположны, то значение $|a|$ будет намного меньше, т.е. 1,23 мТ. К тому же, отнесение одного из зарегистрированных спектров к спектру $\text{TeO}_2^{\bullet}$ недостаточно убедительно. За неимением большего нами были предприняты расчёты тензоров и констант СТВ для радикала (13) и AP $\text{TeO}_2^{\bullet}$ с использованием теоретических подходов и программных продуктов, упомянутых в методике, 2.1.6.3.

Результаты расчетов константы СТВ для радикала (13) приведены в Таблице 7. Видно, что хорошее согласие достигнуто только в случае использования скалярного гамильтониана DKN2, базиса WTBS и при учете COB по теории возмущений. Использование скалярного гамильтониана ZORA и базиса слейтеровского типа привели к завышению константы в 3 раза, как в случае самосогласованного учета COB, так и при учете COB по теории возмущений.

Таблица 7. Основные компоненты тензора и константа СТВ с ядром ^{125}Te (мТ), рассчитанные разными релятивистскими методами для радикала (13) с самосогласованным (SC) учетом спин-орбитального взаимодействия и его учетом по теории возмущений (PT)

Метод, программный комплекс	$A_1(^{125}\text{Te})$	$A_2(^{125}\text{Te})$	$A_3(^{125}\text{Te})$	$a_{iso}(^{125}\text{Te})$
ZORA-B3LYP/TZ2P-J, SC-SOC, ADF	0,32	-2,94	-11,69	-4,77
ZORA-B3LYP/TZ2P-J, PT-SOC, ADF	-0,04	-3,18	-11,02	-4,75
DKN2-B3LYP/WTBS, PT-SOC, ORCA	0,39	-0,85	-4,06	-1,51
Экспериментальные данные	-	-	-	1,58

Результаты расчетов основных компонент тензора СТВ для AP $\text{TeO}_2^{\bullet}$ приведены в Таблице 8. В отличие от предположения об одинаковых знаках $A_{\perp}$ и $A_{\parallel}$, высказанного в [181], наши расчёты предсказали разные знаки этих компонент. К сожалению, ни один из расчётов не оказался в хорошем согласии с экспериментальными значениями. Так, ZORA-UB3LYP/TZ2P-J при учете COB как по теории возмущений, так и при самосогласованном учете, примерно в пять раз выше экспериментального значения. В свою очередь расчет методом DKN2-B3LYP/WTBS завышает $A_{\parallel}$ и недооценивает $A_{\perp}$, однако согласие этого расчета с экспериментом значительно лучше. К сожалению, нет уверенности, что в экспериментальной работе отнесение сигнала проведено корректно. Таким образом, имеющихся надежных литературных данных по константам и тензорам СТВ с ядром ^{125}Te пока недостаточно для тестирования расчетных методов.

Таблица 8. Основные компоненты тензора СТВ с ядром ^{125}Te (мТ), рассчитанные разными релятивистскими методами для AP $\text{TeO}_2^{\bullet}$ с самосогласованным (SC) учетом спин-орбитального взаимодействия и его учетом по теории возмущений (PT)

	$A_{\perp}(^{125}\text{Te})$	$A_{\parallel}(^{125}\text{Te})$
--	------------------------------	----------------------------------

ZORA-B3LYP/TZ2P-J, SC-SOC, ADF	40,7	-39,8
ZORA-B3LYP/QZ4P-J, SC-SOC, ADF	41,3	-40,9
DKH2-B3LYP/WTBS, PT-SOC, ORCA	3,96	-16,6
Экспериментальные данные	5,7	7,7

Результаты расчетов параметров спин гамильтониана (тензор и константа СТВ, g-тензор и g_{iso}) для AP (12m)^{-•} приведены в Таблице 9. Видно, что все предсказанные величины a_{iso} (¹⁴N), которые лежат в диапазоне 0,42 – 0,64 мТ, находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными (0,50 мТ). Из Таблицы 9 также видно, что все расчёты, в которых был использован релятивистский гамильтониан ZORA и базисные наборы слейтеровского типа предсказывают близкие значения $A_{\perp}$ (¹²⁵Te) (30,1 – 36,3 мТ) в прекрасном согласии с экспериментом (29,0 мТ). Учет растворителя, увеличение базиса и способ учета COB (самосогласованный или по теории возмущений) не оказывают существенного влияния на расчетную константу $A_{\perp}$ (¹²⁵Te). В свою очередь расчеты, в которых были использованы базисные наборы гауссова типа, существенно занижают значение $A_{\perp}$ (¹²⁵Te), в том числе и метод DKH2-UB3LYP/WTBS, показавший наилучшее согласие с экспериментом в случае радикала (13), а расчёт, в котором был использован релятивистский гамильтониан X2C, существенно переоценивает значение $A_{\perp}$ (¹²⁵Te).

Таблица 9. Основные компоненты тензора СТВ ($A_{\perp}$ и $A_{\parallel}$, мТ) и изотропная константа СТВ с ядром ¹²⁵Te (a_{iso} , мТ), а также компоненты g-тензора, для AP (12m)^{-•}, рассчитанные с использованием функционала B3LYP и разных релятивистских подходов.

	¹²⁵ Te			¹⁴ N	g-тензор		
	$A_{\perp}$	$A_{\parallel}$	a_{iso}	a_{iso}	$g_{\perp}$	$g_{\parallel}$	g_{iso}
ZORA-B3LYP/TZ2P-J, SC-SOC, ADF	36,1	-28,5	14,6	0,42	1,985	2,004	1,991
ZORA-B3LYP/QZ4P-J, SC-SOC, ADF	36,3	-28,9	14,6	0,42	1,984	2,003	1,990
ZORA-B3LYP/TZ2P-J, SC-SOC, ADF, COSMO=THF	34,4	-26,9	14,0	0,44	1,987	2,002	1,992
X2C-B3LYP/TZ2P-J, SC-SOC, ADF	102,1	-28,5	58,6	0,41	1,985	2,0040	1,9910
ZORA-B3LYP/TZ2P-J, PT-SOC, ADF	30,1	-19,2	13,7	0,41	-	-	-
DKH2-B3LYP/WTBS, PT-SOC, ORCA	2,75	-13,4	-2,65	0,60	2,0017	2,0065	2,0033
ZORA-B3LYP/WTBS, PT-SOC, ORCA	2,73	-12,3	-2,28	0,64	2,0022	2,0053	2,0032
Экспериментальные данные	29,0	-	-	0,50	1,9919	2,0007	1,9948

Отметим, что все расчёты, хорошо воспроизводящие величину $|A_{\perp}^{exp}| = 29,0$ мТ, предсказывают $|a_{iso}^{calc}| \geq 14$ мТ. Это означает, что константа СТВ с ¹²⁵Te должна была проявиться

в виде сателлитов также в ЭПР спектре при комнатной температуре. Отсутствие этих сателлитов, скорее всего, связано со значительным уширением сигнала из-за неполного усреднения анизотропии тензора СТВ. Ранее было показано, что усреднение анизотропии тензора СТВ с релятивистским ядром ^{127}I происходит при температурах выше комнатной, в то время, как с ядром ^{14}N примерно при 200 К [182]. Отметим также, что все методы, в которых был использован релятивистский гамильтониан ZORA и базисные наборы слейтеровского типа, также предсказывают g-тензор в лучшем согласии с экспериментом.

Таким образом, в данной работе детально исследована электронная структура и параметры спин-гамильтониана первого полученного в мономерной форме теллур-азотного анион-радикала, склонность которого к образованию сильных *межмолекулярных халькогеновых связей* (ChB) была блокирована, благодаря необычной химической структуре его предшественника. Этот предшественник (**12**) можно рассматривать как стерически затрудненное производное 2,1,3-бензотеллурадиазола с формальным состоянием окисления Te(II), связи Te-O в котором имеют донорно-акцепторную природу и могут трактоваться, как *внутримолекулярные* ChB. Восстановление производного теллурадиазола **12** приводит к делокализации дополнительного отрицательного заряда по всей молекуле, спиновая плотность в основном локализована на фрагменте TeN_2O_2 ($\geq 70\%$, $\sim 30\%$ на Te). Все проведенные релятивистские расчеты, в которых был использован релятивистский гамильтониан ZORA и базисные наборы слейтеровского типа, предсказывают значительное анизотропное сверхтонкое взаимодействие с ядром ^{125}Te в количественном согласии с экспериментом ($A_{\perp} = 29,0$ мТ), а также значительную изотропную константу СТВ ($a(^{125}\text{Te}) \geq 14$ мТ).

Результаты работы опубликованы в виде статьи [165] в рецензируемом научном журнале Chemistry – A European Journal.

4. Анализ магнитных свойств комплексов 3d-металлов (металл: Fe, Mn, Ni) с парамагнитными и неинноцентными лигандами

До последнего времени основными недостатками молекулярных магнитных материалов были низкая температура перехода в ферромагнитное состояние (температура Кюри) и низкая коэрцитивная сила (значение напряжённости внешнего магнитного поля, необходимого для полного размагничивания ферро- и ферримагнитного вещества). Поэтому особенно актуален стал предложенный еще в конце девяностых годов металл-радикальный подход [1], когда другие пути существенного повышения температуры Кюри были практически исчерпаны. Прорыв в этой области был достигнут в 2020 г. интернациональной группой под руководством др. Р. Лера [5]. Высокой температуры Кюри (T_C) удавалось достигать и ранее; еще в 1991 г. Дж. Миллер с соавторами получили магнито-упорядоченную фазу анион-радикальной соли $V[TCNE]_x$ (где $x \sim 2$) с критической температурой $T_C \sim 400$ К [183]. Однако до самого последнего времени [5] молекулярные магниты не смогли продемонстрировать значительную коэрцитивную силу, которая в лучшем случае составляла порядка сотен Эрстед. Р. Лера с соавторами путем пост-синтетического восстановления синтезированных ранее координационных сетей $CrCl_2(py)_2$ получили легкие ферримагнетики с T_C до 515 К и коэрцитивной силой при комнатной температуре до 7500 Э [5]. Поэтому исследование магнитных свойств комплексов металлов с парамагнитными лигандами остается очень актуальным.

В разделе 4.1 проведено детальное исследование магнитных и спектроскопических свойств комплекса дийодида железа с неинноцентным лигандом 2-бис[(2,6-диизопропилфенил)-имино]аценафтенон (dpp-BIAN). В случае неинноцентных лигандов заранее нельзя сказать в каком валентном состоянии будет находиться катион металла и какие заряд и спин будет иметь лиганд; предсказать валентное состояние катиона металла и лиганда могут квантовохимические расчеты. Кроме того, не исключалась возможность, что новый комплекс будет обладать свойствами одномолекулярного магнита (SMM). Понять магнитные свойства нового комплекса также должны помочь расчеты электронной структуры.

В металл-радикальном подходе очень широко используются также нитроксильные и нитронил-нитроксильные радикалы, что связано, во-первых, с большим многообразием и высокой устойчивостью этих радикалов [184–187]. Во-вторых, очень важно, что атом кислорода N-O группы, несущей большую спиновую плотность, легко координируется положительно заряженными ионами металлов, в том числе парамагнитными переходными металлами. Близость двух парамагнитных центров приводит к очень высоким значениям обменных взаимодействий между парамагнитными центрами, которые попадают в очень широкий интервал энергий – от

–500 до 500 см⁻¹ [188]. С целью увеличения концентрации парамагнитных центров при образовании комплексов с парамагнитными катионами металлов можно использовать бирадикалы или полирадикалы. В бирадикалах также можно ожидать сильных обменных взаимодействий, в том числе ферромагнитных.

В разделе 4.2 детально исследована электронная структура и магнитные свойства сложных двухядерных комплексов катионов Mn(II) и Ni(II), связанных двумя дирадикалами, т.е. изучена сложная система, состоящая из 6-ти парамагнитных центров. С одной стороны, проведенные расчеты и их сравнение с экспериментом позволили оценить точность разных теоретических подходов к расчету параметров спин-гамильтониана и выбрать оптимальные. С другой стороны, в ходе расчетов были установлены магнитные мотивы новых материалов на основе этих комплексов, что позволило получить теоретически обоснованную модель для анализа экспериментальных данных в рамках подхода спин-гамильтониана с использованием разработанной программы.

4.1. Анализ электронной структуры, магнитных и спектроскопических свойств комплекса йодида железа (FeI₂) с неинноцентным редокс-активным лигандом 2-бис[(2,6-диизопропилфенил)-имино]аценафтенем (dpp-BIAN)

4.1.1. Краткий анализ предшествующих работ и экспериментальных данных для комплекса [Fe(dpp-BIAN)I₂] (14)

Комплексы металлов с неинноцентными редокс-активными лигандами являются одними из наиболее интересных, важных и широко изучаемых объектов современной координационной химии [189–191]. В качестве неинноцентных лигандов широко используются такие лиганды, как 1,2-диоксобензолы (диоксолены), иминоквиноны, диимины и дитиолины с различной функциональностью. Комплексы такого типа обладают замечательными, часто уникальными, электронными, магнитными, каталитическими и химическими свойствами [192–194]. В этой очень широкой и быстро развивающейся области комплексы 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)-имино]аценафтена (dpp-BIAN, представитель класса α-дииминовых лигандов) с переходными металлами [195; 196] и лантаноидами [197–199] представляют особый интерес. Для самого dpp-BIAN, например, было зарегистрировано образование четырех типов анионов – от AP (dpp-BIAN)⁻ до четырехзарядного аниона, (dpp-BIAN)⁴⁻.

Комбинация неинноцентных α-дииминовых лигандов и редокс-активного иона железа привела к образованию комплексов, демонстрирующих явление спин-кроссовера [200; 201]. Существуют также примеры комплексов железа(II), обладающих свойствами одномолекулярных

(SMM) или одноионных (SIM) магнитов [202–208], но очень редки примеры комплексов металлов, демонстрирующих как выраженную окислительно-восстановительную активность, так и SIM-поведение [209]. В литературе есть работы, посвящённых исследованиям свойств дихлоридных и дибромидных комплексов железа с α -дииминами [210–212], однако, нет ни одной работы, посвящённой диiodидным комплексам. При этом, согласно теоретическим предсказаниям [213] и ряду экспериментальных наблюдений [205; 214], более тяжелые донорные атомы в первой координационной сфере (атомы йода в данном случае) способны минимизировать вибронную связь и увеличивать спин-орбитальную, что положительно влияет на возможность проявления SIM поведения.

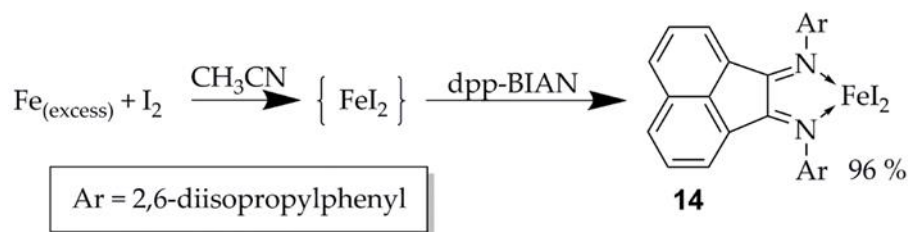


Рисунок 24. Схема синтеза соединения (14).

Для проверки этого предположения наши коллеги из ИОНХ РАН (Москва) синтезировали и охарактеризовали комплекс $\text{Fe}(\text{dpp-BIAN})\text{I}_2$ (**14**), Рисунок 24. Для достижения понимания магнитных и спектральных свойств этого комплекса на молекулярном уровне нами была установлена его электронная структура и рассчитаны магнитные и спектроскопические свойства.

4.1.2. Квантовохимические расчеты электронной структуры, магнитных и спектроскопических свойств комплекса $\text{Fe}(\text{dpp-BIAN})\text{I}_2$ (14**)**

Так как dpp-BIAN – это неинноцентный лиганд, способный принимать на себя от одного до четырёх электронов, для установления магнитных свойств в первую очередь необходимо определить спиновые и зарядовые состояния железа и лиганда. Для этого были проведены расчёты методом CASSCF с нерелятивистским гамильтонианом и базисным набором def2-TZVP с ECP на атомах йода. Расчёты проводили для геометрии комплекса (**14**), определенной методом рентгеновской дифракции. В CASSCF расчетах использовали активное пространство (6,12). Это активное пространство включает в себя шесть электронов (если реализуется состояние окисления Fe(II), это 3d-электроны железа) и 10 орбиталей d-типа (пять 3d-орбиталей и пять дополнительных d-орбиталей) [215; 216], а также две близко расположенные виртуальные МО лиганда dpp-BIAN (LUMO и LUMO+1) (Рисунок 25) [217]. Такое активное пространство использовано с целью учесть возможность переноса электрона с катиона Fe(II) на dpp-BIAN. Высокоспиновое состояние катиона Fe(II) имеет спин $S = 2$ (мультиплетность 5). Если 1 электрон будет перенесен на лиганд, то максимально возможный спин будет $S = 3$ (мультиплетность 7).

С активным пространством (6, 12) проведены усредненные по состояниям расчеты методом SA-CASSCF с учетом 2-х состояний с $S = 3$, 7-ми состояний с $S = 2$ и 45-ти состояний с $S = 1$. Предсказано, что основное состояние имеет спин $S = 2$. Вклад в основное состояние конфигурации, в которой LUMO лиганда заселена, пренебрежимо мал ($\approx 1,8\%$), а энергия состояния, соответствующего переносу электрона с железа на лиганд, составляет 24570 ($S=2$) и 21580 см^{-1} ($S=3$). Следовательно, в возбужденном состоянии комплекса (**14**) с переносом заряда между Fe(III) и $\text{dpp-BIAN}^{\bullet-}$ имеется сильное ферромагнитное взаимодействие с $J \approx 500 \text{ см}^{-1}$. В основном же состоянии комплекса (**14**) со спином $S = 2$ состояние окисления железа +2, а лиганда 0. Проведенные позднее эксперименты по Мёсбауэровской спектроскопии подтвердили это предсказание.

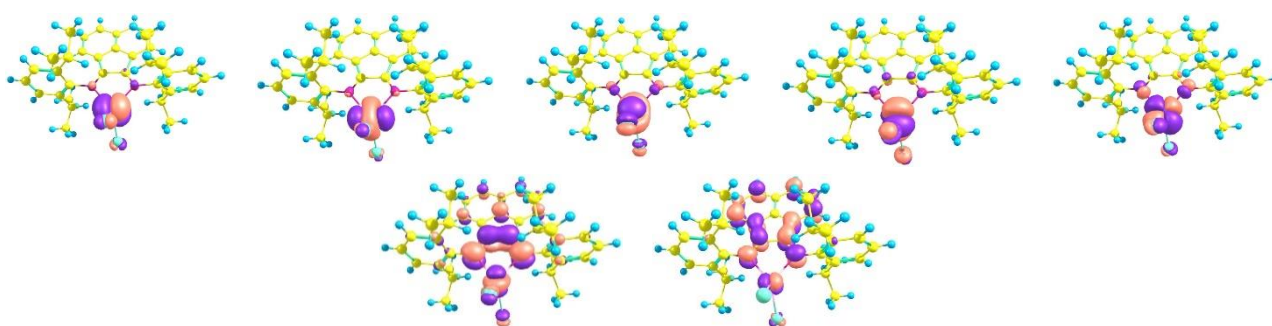


Рисунок 25. Представлены семь из двенадцати активных орбиталей (3d-орбитали Fe(II) в верхнем ряду и LUMO и LUMO+1 лиганда dpp-BIAN в нижнем), участвующих в расчетах CASSCF и CASCI для комплекса (14**) (дополнительные d-орбитали не представлены, так как их вклад в результаты незначителен).**

Для дополнительного подтверждения состояния окисления железа в поликристаллическом образце комплекса (**14**) были зарегистрированы спектры диффузного отражения смеси порошков комплекса (**14**) и BaSO_4 ($\approx 2\%$ мольных (**14**)), а также лиганда dpp-BIAN и BaSO_4 . Из этих спектров были получены твердотельные электронные спектры поглощения (ЭСП) комплекса (**14**) и свободного лиганда dpp-BIAN в виде функции Кубулки-Мунка [218], приведенные на Рисунке 26. В ЭСП комплекса (**14**) имеется интенсивная полоса с максимумом на 740 нм и плечом примерно на 675 нм. В ЭСП (**14**) в видимой области имеется также менее интенсивная полоса поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 465 \text{ нм}$, близкая по положению к длинноволновой полосе поглощения dpp-BIAN, что указывает на то, что основной вклад в нее вносят внутрилигандные переходы.

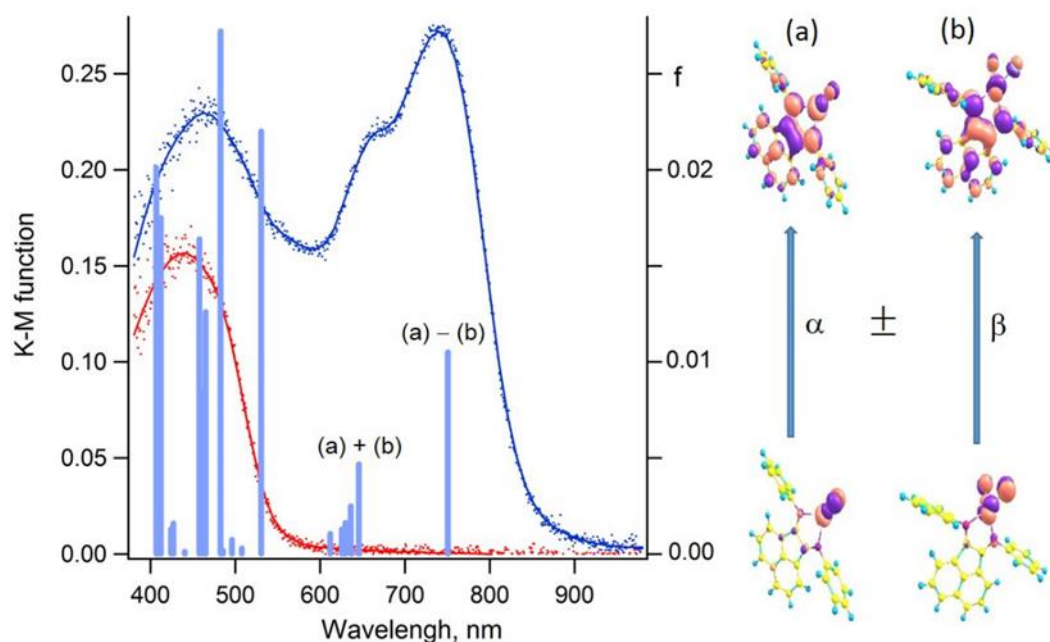


Рисунок 26. (слева) Экспериментальные твердофазные электронные спектры поглощения (в виде функции Кубелки-Мунка от спектра диффузного отражения) комплекса (14) (синий спектр) и свободного лиганда drp-bian (красный спектр). Вертикальные синие линии указывают положения и силы осцилляторов электронных переходов, рассчитанных для комплекса (14) методом TD-B2PLYP/def2-TZVP (с ECP для I). (справа) Молекулярные орбитали, переходы между которыми дают основной вклад в длинноволновые полосы поглощения комплекса (14).

На Рисунке 27 приведены также энергии и силы осциллятора, рассчитанные методом TD-DFT с дважды гибридным функционалом B2PLYP. Обычно расчеты с этим функционалом неплохо передают положение полос переноса заряда, очень часто наблюдающихся в спектрах комплексов. Результаты расчётов приведены на Рисунке 26 слева в виде вертикальных синих линий. Видно, что они прекрасно согласуются с экспериментальным ЭСП. Расчеты предсказывают, что волновая функция первого возбужденного состояния, переход в которое происходит с $\lambda_{max} = 740$ нм, состоит в основном из разности двух детерминантов, отвечающих переходам α - или β -электрона с верхней занятой на нижнюю свободную молекулярную орбиталь (МО). Так как основное состояние комплекса (14) имеет спин $S = 2$, эти МО для α - и β -электронов различны (Рисунок 26, справа). Второй интенсивный переход, отвечающий за плечо при 675 нм, происходит во второе возбужденное состояние, волновая функция которого отвечает сумме тех же детерминантов. Из правой части Рисунка 26 видно, что для α -электрона основной вклад в верхнюю занятую МО дает 3d-AO Fe, а для β -электрона – комбинация 3d-AO Fe и p-AO двух анионов йода. Нижние свободные МО, на которые переходят α - и β -электроны, локализованы в основном на лиганде drp-BIAN. Поэтому две длинноволновых полосы в ЭСП (14) являются полосами переноса заряда с металла и галогенид-ионов на лиганд drp-BIAN. Таким образом, в основном состоянии комплекса (14) валентное состояние железа – Fe(II), а при фотовозбуждении

в длинноволновой области ($\lambda > 600$ нм) происходит перенос заряда с металла на лиганд dpp-BIAN.

Известно, что состояние окисления железа в комплексе FeCl_2 с dpp-BIAN и его производными сильно зависит от природы этих производных и природы растворителя [219]. Например, согласно данным циклической вольтамперометрии в дихлорметане состояние окисления железа в комплексе $\text{Fe}(\text{dpp-BIAN})\text{Cl}_2$ составляет +2, но в ацетонитриле оно изменяется до +3. При этом комплекс $\text{Fe}(\text{dpp-BIAN})\text{Cl}_2$ в дихлорметане имеет интенсивный спектр электронного поглощения, похожий на приведенный на Рисунке 26, и имеющий два максимума при 622 и 690 нм. В ацетонитриле такое поглощение в видимой области спектра отсутствует.

Нами были также проведены квантовохимические расчеты магнитных свойств комплекса (14), в том числе, была рассчитана температурная зависимость магнитной восприимчивости. Было проведено два различных типа расчетов. Первоначально были проведены CASSCF расчеты с нерелятивистским гамильтонианом, релятивистские эффекты были учтены путем включения электронных остовных потенциалов (ECP) в базисный набор для йода, а спин-орбитальное взаимодействие (COB) было учтено методом CASCI [93]. Использовались активные пространства (6, 10) и (6, 12). Затем были проведены более точные полноэлектронные CASSCF расчеты со скалярным релятивистским гамильтонианом DKH2, а COB было учтено методом QDPT, использовали релятивистский вариант базисного набора def2-TZVP (т.е. расчет методом DKH2-CASSCF/SOC-QDPT/def2-TZVP). Активное пространство (6, 10) состояло из шести электронов, распределенных на пяти 3d-орбиталях и пяти дополнительных d-орбиталях. Кроме того, была учтена динамическая электронная корреляция методом NEVPT2 (т.е. был использован метод DKH2-CASSCF/NEVPT2/SOC-QDPT/def2-TZVP). Пространства волновых функций в расчетах, как методом SOC-CASCI, так и SOC-QDPT, включали в себя пять квинтетов и сорок пять триплетов.

На Рисунке 27 показаны самые низкоэнергетические уровни комплекса (14), рассчитанные без учета COB. Все они соответствуют состояниям со спином $S = 2$. При учете COB все спиновые мультиплеты расщепляются на магнитные подуровни. Например, основное состояние комплекса (14) со спином $S = 2$ расщепляется на 5 подуровней (так как для Fe^{+2} количество электронов четно, вырождение снимается полностью) (Рисунок 27).

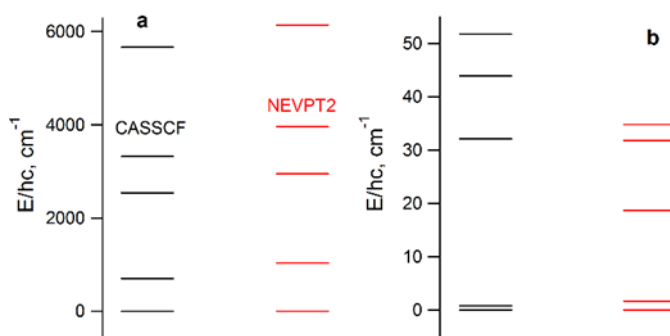


Рисунок 27. Энергии низших спиновых мультиплетов ($S = 2$) комплекса 14, рассчитанные методами SA-CASSCF (черные линии) и SA-CASSCF/NEVPT2 (красные линии) (а) и энергии магнитных подуровней основного квинтетного состояния, рассчитанные методами SA-CASSCF/SOC-QDPT (черные линии) и SA-CASSCF/NEVPT2/SOC-QDPT (красные линии) со скалярным релятивистским гамильтонианом DKH2 (б).

В Таблице 10 представлено расщепление за счет COB основного квинтетного состояния (14), повторяющее данные Рисунок 27b, а также результаты более простых расчетов с нерелятивистским гамильтонианом и учетом SOC на уровне CASCI. Анализ Таблицы 10 показывает, что оба подхода предсказывают для (14) аналогичную тонкую структуру и близкие параметры спин-гамильтониана. Для обоих типов расчета квинтет представляет собой основное состояние, причем первое возбужденное состояние (также квинтетное) лежит значительно выше по энергии: на $650 - 1040 \text{ см}^{-1}$ для (14) (в зависимости от уровня теории). Таким образом, в экспериментальном интервале температур заняты только магнитные подуровни основного квинтетного состояния комплекса (14).

Таблица 10. Результаты расчетов различными методами расщепления основного квинтета комплекса (14) под влиянием COB (в см^{-1}), соответствующие ему параметры спин-гамильтониана расщепления в нулевом поле (D , см^{-1} , E/D), а также компоненты g -тензора и изотропный g -фактор (g_{iso}).

Метод расчета	CASSCF/CASCI/def2-TZVP (с ECP для I)		DKH2-CASSCF/NEVPT2/SOC-QDPT/def2-TZVP	
	CASSCF(6,10)	CASSCF(6,12)	CASSCF(6,10)	NEVPT2
E_0	0	0	0	0
E_1	1,2	0,8	0,8	1,7
E_2	40,6	32,1	32,1	18,7
E_3	56,4	43,9	43,9	31,8
E_4	66,4	51,7	51,7	34,8
D ; E/D	-15,8; 0,17	-12,4; 0,16	-12,4; 0,16	-7,8; 0,28
g_x , g_y , g_z	2,00, 2,10, 2,39	2,06, 2,10, 2,45	2,01, 2,10, 2,36	2,02, 2,10, 2,26
g_{iso}	2,16	2,16	2,16	2,13

Из данных Таблицы 10 видно, что все расчёты предсказывают отрицательное значение параметра D , что является важным условием проявления SIM-поведения. Тем не менее, SIM-поведение для комплекса (14) не было подтверждено экспериментально.

Для моделирования температурной зависимости магнитной восприимчивости были использованы результаты расчета методом DKH2-CASSCF(6,10)/NEVPT2/SOC-QDPT/def2-TZVP. В расчетах температурной зависимости молярной магнитной восприимчивости учитываются как СОВ, так и эффект Зеемана и производится диагонализация матрицы полного гамильтониана, рассчитанной в базисе волновых функции CASSCF состояний. Магнитная восприимчивость каждого магнитного подуровня вычисляется численно как вторая производная энергии по магнитному полю. Молярная магнитная восприимчивость рассчитывается как усредненная по статистике Больцмана, энергии магнитных подуровней рассчитаны на уровне NEVPT2. Напомним, что в случае (14) учитывается заселение только 5-ти магнитных подуровней основного квинтетного состояния. Для воспроизведения измерения порошковых образцов выполняется усреднение по сфере для направлений магнитного поля. Описанная обработка, реализованная в пакете ORCA, учитывает смешивание состояний, обусловленное как спин-орбитальной связью, так и магнитным полем вплоть до бесконечного порядка теории возмущений, что означает, что поправки более высокого порядка уже присутствуют в рассчитанной восприимчивости. Результаты наших расчетов приведены на Рисунке 28 вместе с экспериментальными данными.

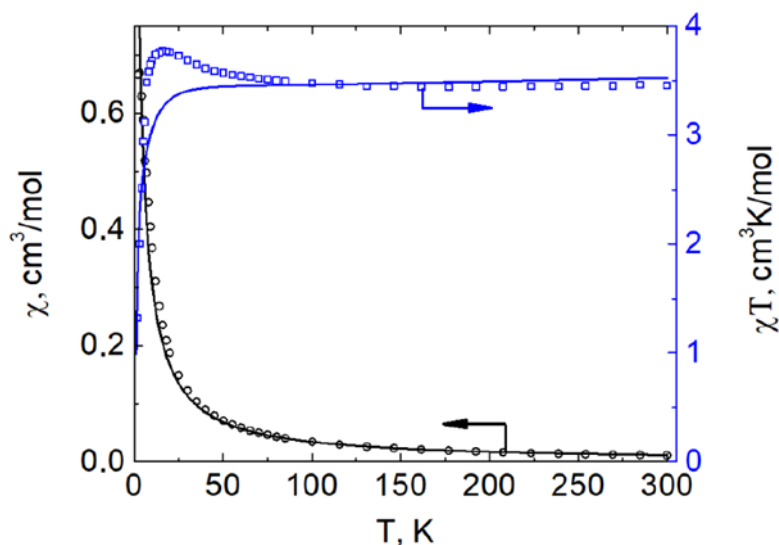


Рисунок 28. Экспериментальные зависимости молярной магнитной восприимчивости (χ , левая ось) от температуры (черные кружки) и произведения χT от T (синие квадраты, правая ось) для комплекса 14 в постоянном поле 5000 Э и соответствующие теоретические кривые, рассчитанные с использованием результатов SA-CASSCF(6,10)/NEVPT/SOC-QDPT расчетов для 5 квинтетных и 45 триплетных состояний.

Из Рисунка 28 видно, что как для экспериментальной, так и для теоретической зависимостей значения χT остаются практически постоянными при охлаждении от 300 до 100 К, и они близки между собой. Однако при последующем понижении температуры наблюдался рост экспериментальных значений χT до максимума $3,77 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}$ при 16 К с последующим

резким падением до $\chi T = 1,32 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}$ при 2 К. Напротив, теоретические значения χT монотонно уменьшаются с понижением температуры от 100 до 2 К, достигая при 2 К значения $1,83 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}$. Монотонное уменьшение зависимости χT от T связано с заселением магнитных подуровней основного квинтетного состояния Fe(II) (Рисунок 27b). К сожалению, нашим коллегам не удалось провести корректные экспериментальные измерения. Обычно, чтобы избежать ориентации кристаллов в магнитном поле, их помещают в масло. Однако для комплекса (14) это приводило к быстрому разложению, по-видимому, ввиду окисления. Наличие максимума на экспериментальной кривой нашими коллегами объяснено ориентацией кристаллов (14) под действием высокого постоянного поля 5000 Э, что является известным эффектом, которого не удалось избежать из-за невозможности использования масла.

Таким образом, все проведенные нами расчеты электронной структуры, магнитных и спектроскопических свойств комплекса (14) подтверждают, что он имеет основное квинтетное состояние, а его электронная структура описывается формулой $\text{Fe(II)(dpp-BIAN)}^0\text{I}_2$, что прекрасно согласуется с результатами Мёссбауэровской спектроскопии, данными электронных спектров поглощения и результатами по измерению магнитной восприимчивости в интервале 100 – 300 К. Все проведенные расчеты предсказывают, что при $T \leq 300 \text{ К}$ заселяются только магнитные подуровни основного квинтетного состояния, расщепление которых описывается отрицательным параметром расщепления в нулевом поле D . Самый высокий уровень расчета предсказывает $D = -7,8 \text{ см}^{-1}$ и малую анизотропию ($E/D = 0,28$); анизотропия g -тензора также мала ($g_{xx}=2,02$, $g_{yy}=2,10$, $g_{zz}= 2,26$). Отсутствие у комплекса (14) свойств SIM может быть связано с его низкой магнитной анизотропией. Отличие экспериментальной и теоретической температурных зависимостей магнитной восприимчивости связано с экспериментальным артефактом, с чем полностью согласны наши коллеги экспериментаторы.

Результаты работы опубликованы в виде статьи [220] в рецензируемом научном журнале *Molecules*.

4.2. Анализ электронной структуры и магнитных свойств биядерных комплексов марганца и никеля с нитронилнитроксильными и иминонитроксильными дирадикалами

В начале данной главы отмечалось, что в металл-радикальном подходе широко используются нитроксильные и нитронил-нитроксильные радикалы [184–187]. Возможность координации парамагнитным металлом атома кислорода N-O группы с высокой спиновой населенностью может приводить к очень сильным обменным взаимодействиям, в том числе

ферромагнитным. Такие комплексы 3d-металлов с дирадикалами были синтезированы в лаборатории профессора Е.В. Третьякова (НИОХ СО РАН). В случае 3d-металла марганца были выделены в виде со-кристалла биядерные комплексы Mn(II) с двумя дирадикалами DR¹ (**15**) или DR² (**16**). В случае никеля удалось получить кристаллы индивидуального биядерного комплекса Ni(II) (**17**) с двумя дирадикалами DR³, которые изображены на Рисунке 29. Полученный со-кристалл комплексов марганца состоял из смеси комплексов [Mn₂(tfa)₂(hfac)₂(DR¹)₂] (**15**) и [Mn₂(tfa)₂(hfac)₂(DR²)₂] (**16**) в соотношении 3:2, соответственно. Стоит отметить, что, несмотря на химическую эквивалентность дирадикалов DR² и DR³, в кристаллическом состоянии они обладают слегка отличающейся геометрией, и поэтому будут рассматриваться далее как различные дирадикалы.

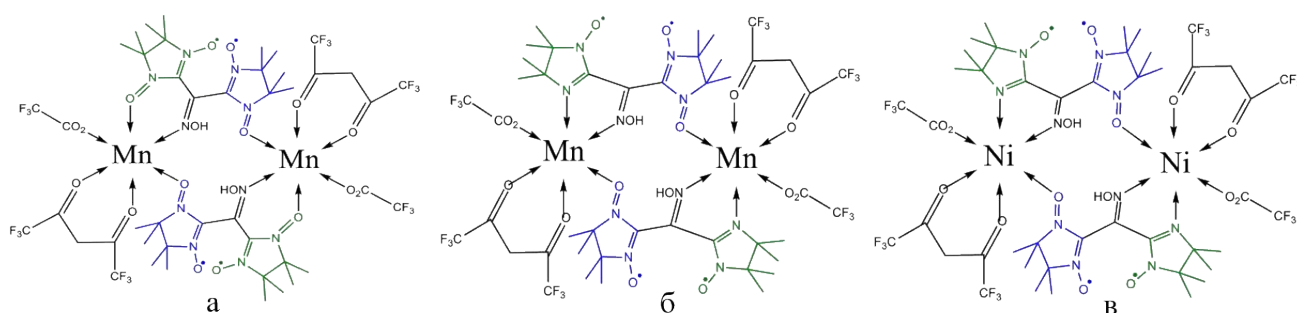


Рисунок 29. Химические структуры биядерных комплексов а) (15**), б) (**16**) и в) (**17**).**

Для обеих систем нашими коллегами были зарегистрированы экспериментальные температурные зависимости магнитной восприимчивости, $\chi(T)$. Однако их анализ затруднён, так как во всех комплексах существует шесть парамагнитных центров: два из них — это парамагнитные катионы, а еще четыре — это радикальные центры двух дирадикалов. Для такой сложной магнитной структуры моделирование зависимостей $\chi(T)$ с произвольными начальными параметрами спин-гамильтониана может привести к некорректным результатам из-за существования нескольких локальных минимумов на поверхности невязки. Поэтому для установления магнитного мотива и параметров спин-гамильтониана, которые будут использованы в качестве стартового набора параметров при аппроксимации кривых, необходимо провести квантовохимические расчёты.

Множество парамагнитных центров в системе приводит к волновой функции, которую принципиально нельзя описать одним детерминантом Слейтера. Адекватный метод для изучения подобных систем — CASSCF, требует включения в активное пространство всех магнитных орбиталей парамагнитных центров, а для более точного описания системы существенно большего числа орбиталей (π -МО дирадикалов и все 3d-орбитали для никеля). В силу того, что вычислительная сложность CASSCF расчётов растёт экспоненциально (это следует из формулы Вейля [39]) в зависимости от числа активных орбиталей, мы не можем проводить сколько-нибудь точные расчёты со всеми шестью парамагнитными центрами.

Для того чтобы решить эту проблему, нами был предложен ряд модельных структур для которых проводился расчет обменных взаимодействий (Таблица 11, Таблица 12 и Таблица 32). При их создании мы пользовались двумя методами. Во-первых, использовалось обрезание геометрии, корректность этого метода будет показана в разделах 4.2.1.1 и 4.2.2.1. Во-вторых, мы заменяли парамагнитные центры на их диамагнитные аналоги – в случае катионов металлов использовался катион цинка, а в случае органических радикальных центров присоединяли атом водорода в соответствующее положение.

4.2.1. Расчёты параметров спин-гамильтониана биядерных марганцевых комплексов (15) и (16)

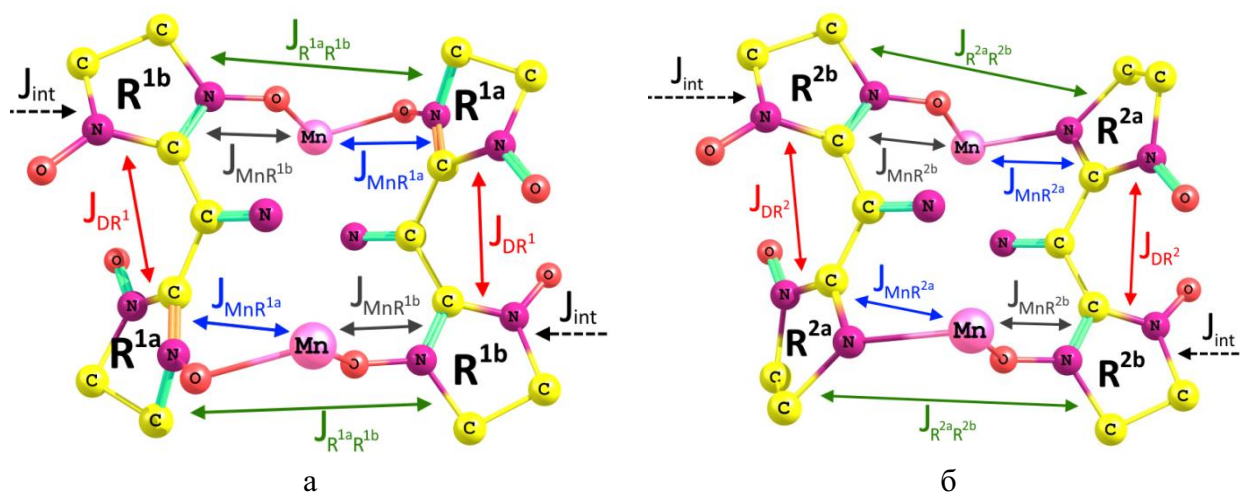


Рисунок 30. Схематические изображения комплексов а) (15) и б) (16) с обозначением входящих в их состав парамагнитных центров и обменных взаимодействий между ними, рассчитанных в данной работе.

На Рисунке 30 показаны парамагнитные центры (катионы Mn и радикальные фрагменты R^{1a}, R^{1b}, R^{2a} и R^{2b} двух дирадикалов) и все значимые обменные взаимодействия между ними. Значимыми мы считаем обменные взаимодействия ковалентно связанных центров:

1. J_{DR^1} – между фрагментами дирадикала,
2. $J_{MnR^{1a}}$ и $J_{MnR^{1b}}$ – между катионом марганца и радикальными фрагментами дирадикалов, координирующими этот катион марганца,

а также взаимодействия парамагнитных центров, у которых хотя бы пара атомов находится на расстоянии менее пяти ангстрем, таких взаимодействия два:

3. $J_{R^{1a}R^{1b}}$ – между радикальными фрагментами, координирующими один атом марганца,
4. J_{int} – между лигандами R^{1b} соседних комплексов.

Комплексу (16) соответствует аналогичная картина взаимодействий.

Таблица 11. Модельные структуры, использовавшиеся при расчете параметров спин-гамильтониана в комплексе (15).

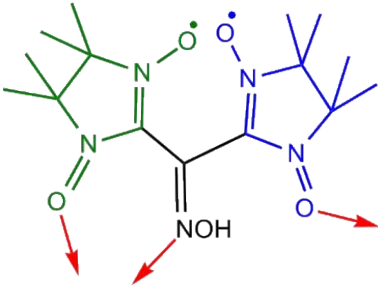
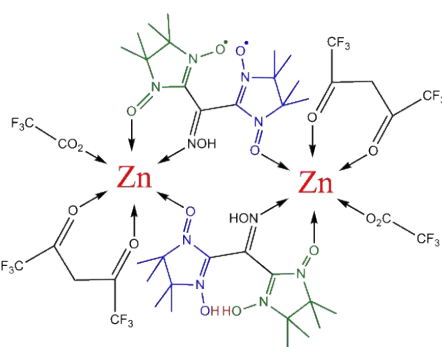
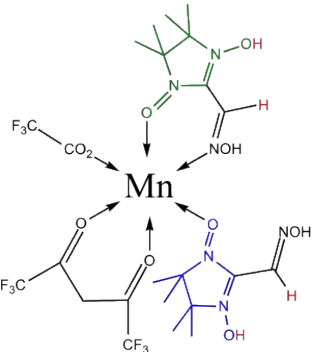
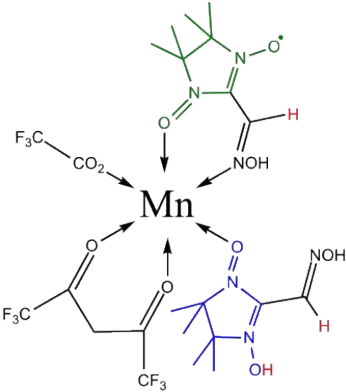
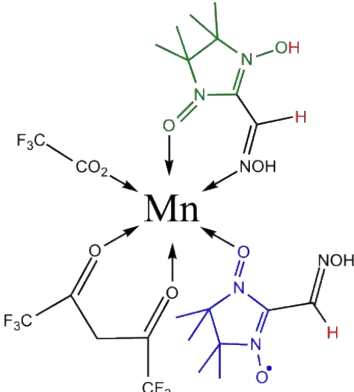
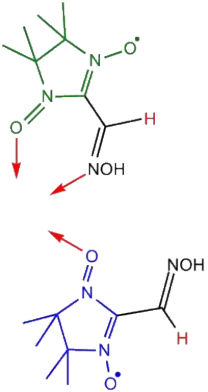
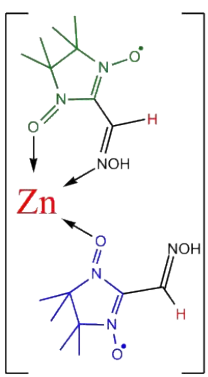
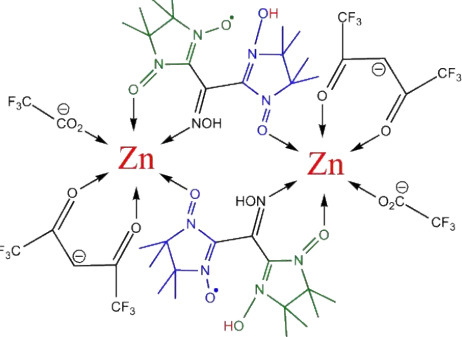
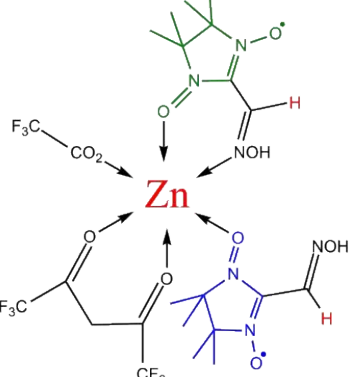
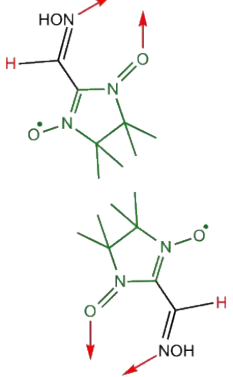
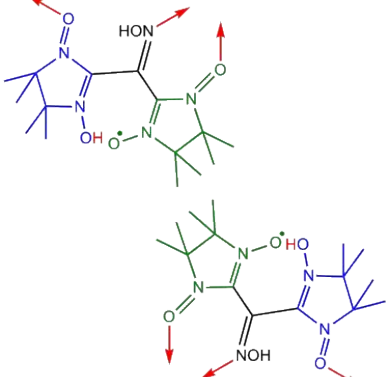
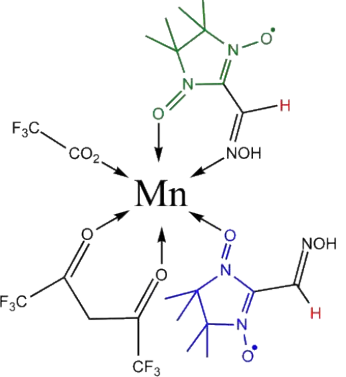
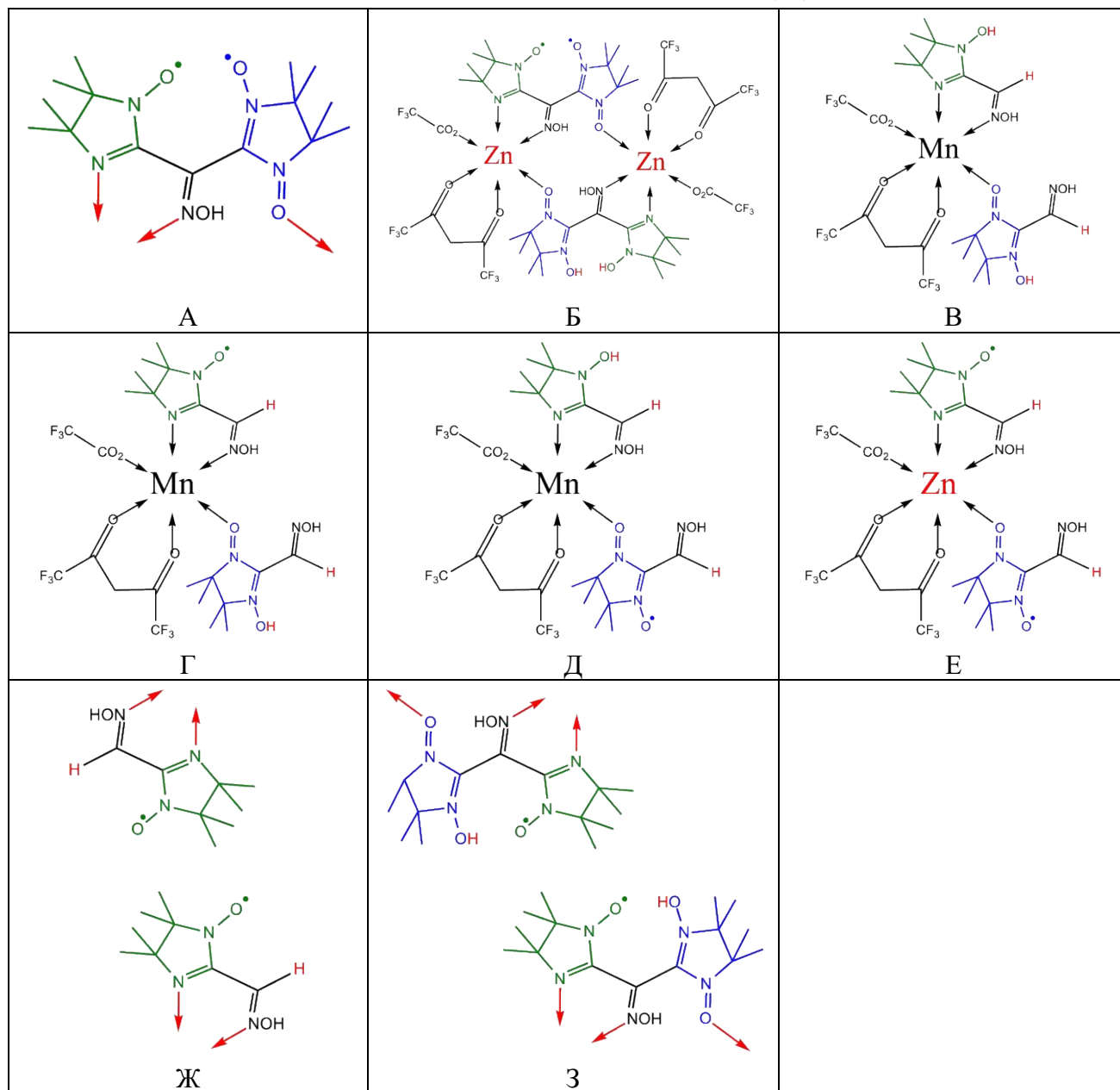
 A	 Б	 В
 Г	 Д	 Е
 Ж	 3	 И
 К	 Л	 М

Таблица 12. Модельные структуры, использовавшиеся при расчете параметров спин-гамильтониана в комплексе (16).



4.2.1.1. Расчёты магнитных свойств дирадикалов DR¹ и DR², входящих в состав биядерных комплексов (15) и (16)

Разделение дирадикалов на радикальные фрагменты.

Для обоих типов дирадикалов, как DR¹ (модельная структура (15A), Таблица 11), так и для DR² (модельная структура (16A), Таблица 12), мы рассчитали распределение спиновой населенности атомов в триплетном состоянии методом UB3LYP/def2-TZVP. Помимо этого, распределение спиновой населенности атомов также было рассчитано для модельных радикальных фрагментов, на которые дирадикалы было предложено разрезать. Структуры изученных модельных радикалов и исходных дирадикалов приведены на Рисунке 31. Видно, что спиновые населенности атомов в триплетном состоянии дирадикалов близки к спиновым

населенностям тех же атомов в радикальных фрагментах. Это подтверждает корректность предложенного разрезания дирадикалов на радикальные фрагменты.

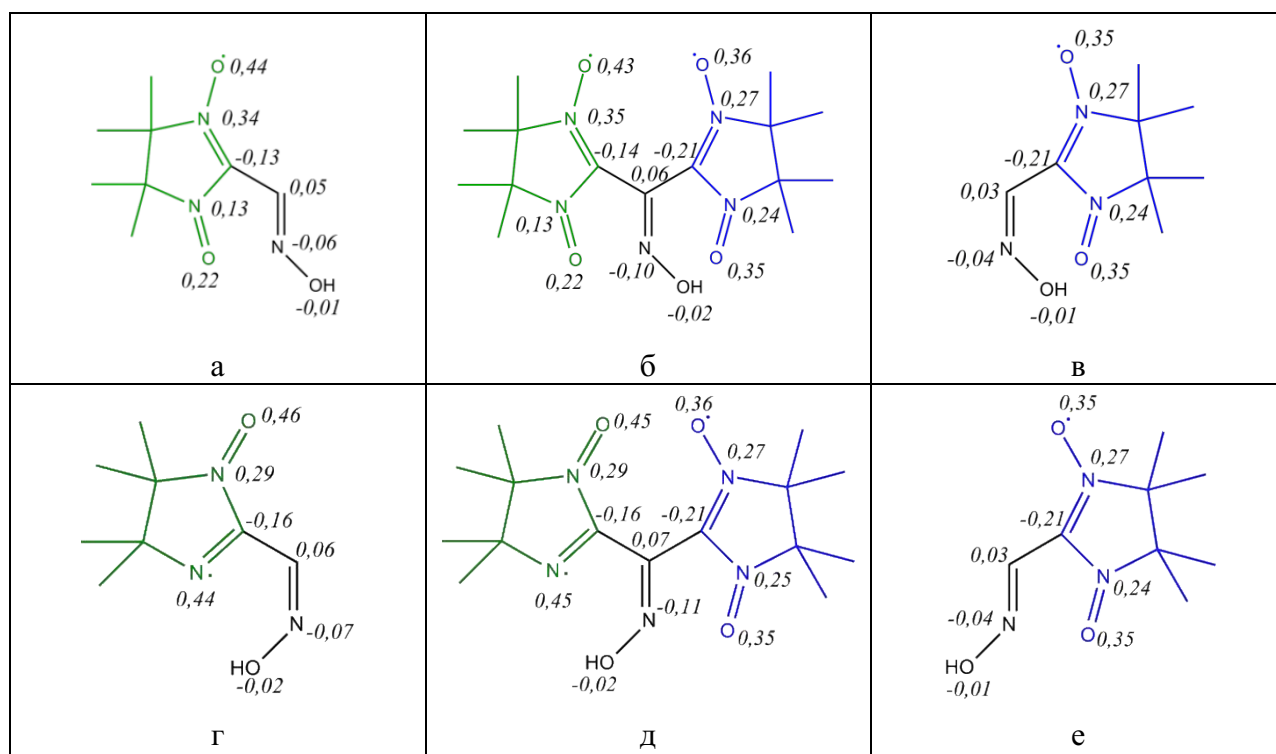


Рисунок 31. Химические структуры радикальных фрагментов R^{1a} (а), R^{1b} (в), R^{2a} (г), R^{2b} (е) и дирадикалов DR^1 (б), DR^2 (д), а также соответствующие им значения спиновой населенности атомов по Малликену, рассчитанные методом UB3LYP/def2-TZVP.

Расчёт параметров обменного взаимодействия в дирадикалах (J_{DR^1} и J_{DR^2})

Для определения параметров обменного взаимодействия радикальных центров в дирадикалах DR^1 и DR^2 , а также для оценки влияния способов расчёта на значения этих параметров нами была проведена целая серия расчётов. В Таблицах 13 и 14 приведены величины параметров J_{DR^1} и J_{DR^2} , рассчитанные методами CASSCF и CASSCF/NEVPT2 с базисом def2-SVP; в расчетах использованы активные пространства разного размера, а также различные модельные структуры: изолированные дирадикалы ((15A) и (16A)) и дирадикалы в модельных комплексах ((15Б) и (16Б)). В Таблице 15. приведены результаты расчетов J_{DR^1} и J_{DR^2} методом BS-DFT с разными функционалами.

Таблица 13. Результаты расчетов методами CASSCF и NEVPT2 с разными активными пространства и базисом def2-SVP параметра обменного взаимодействия J_{DR^1} (в см^{-1}) для DR^1 .

Модельная структура:	(15A)	(15Б)		
Активное пространство:	(16,12)	(2,2)	(8,8)	(16,12)
CASSCF	23,7	21,2	21,0	21,0
NEVPT2	19,1	-0,5	2,2	6,9

Таблица 14. Результаты расчетов методами CASSCF и NEVPT2 с разными активными пространствами и базисом def2-SVP параметра обменного взаимодействия J_{DR^2} (в см^{-1}) для DR^2 .

Модельная геометрия:	(16A)		(16Б)		
Активное пространство:	(8,8)	(14,11)	(2,2)	(6,6)	(14,11)
CASSCF	34,6	35,3	17,9	15,4	33,1
NEVPT2	20,8	23,3	3,5	5,7	19,5

Таблица 15. Результаты расчетов методами BS-B3LYP и BS-BHandHLYP параметров обменного взаимодействия J_{DR^1} и J_{DR^2} (см^{-1}) с использованием базиса def2-TZVP и различных модельных геометрий, а также расчётные значения $\langle S^2 \rangle$ для HS и BS состояний.

	Модельная геометрия:	BS-B3LYP/def2-TZVP			BS-BHandHLYP/def2-TZVP		
		J, см^{-1}	$\langle S^2 \rangle_{HS}$	$\langle S^2 \rangle_{BS}$	J, см^{-1}	$\langle S^2 \rangle_{HS}$	$\langle S^2 \rangle_{BS}$
DR^1	(15A)	66,0	2,10	1,08	307	2,33	1,24
	(15Б)	37,8	2,07	1,06	183	2,22	1,16
DR^2	(16A)	83,4	2,11	1,09	405	2,38	1,28
	(16Б)	66,8	2,09	1,08			

Также, с использованием структур (15A) и (16A) была проведена процедура аппроксимации к пределу полного базисного набора, результаты приведены в Таблице 16. Видно, что базисный набор def2-SVP хорошо воспроизводит результаты, полученные при процедуре сведения к полному базисному набору. При этом использование небольшого базиса def2-SVP позволяет значительно ускорить проводимые расчёты.

Таблица 16. Результаты расчетов параметров обменного взаимодействия J_{DR^1} и J_{DR^2} методами CASSCF и NEVPT2 с различными базисными наборами для изолированных бирадикалов.

DR^1 , активное пространство (16,12), модельная структура (15A)							
см^{-1}	def2-SVP	def2-TZVP	cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVQZ	cc-pV5Z	CBS
CASSCF	23,7	25,0	23,1	24,1	24,0	24,0	23,9
NEVPT2	19,0	18,5	17,9	16,9	16,3	16,0	15,8
DR^2 , активное пространство (14,11), модельная структура (16A)							
см^{-1}	def2-SVP	cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVQZ	cc-pV5Z	CBS	
CASSCF	35,3	34,5	34,4	34,4	34,3	34,3	
NEVPT2	23,2	22,1	20,7	20,3	20,1	20,0	

Из всех проведенных расчетов (Таблицы 14, 15 и 16) следует, что радикальные центры в дирадикалах DR^1 и DR^2 связаны ферромагнитно. Также следует отметить, что значения, рассчитанные для полных модельных комплексов (15Б) и (16Б) меньше значений, рассчитанных для изолированных дирадикалов (15A) и (16A). Ясно, что модельные комплексы (15Б) и (16Б) должны в большей степени соответствовать реальности, так как электростатические взаимодействия в них близки к тем, которые существуют в самих комплексах (15) и (16). Сравнение данных Таблицы 16 с данными Таблиц 14 и 15 показывает, что расчеты методом BS-

DFT дают существенно завышенные значения параметров обменного взаимодействия по сравнению с многоконфигурационными методами. Такое поведение вписывается в ранее обнаруженную в нашей группе картину: для нитронил-нитроксильных и иминонитроксильных дирадикалов, в которых радикальные фрагменты связаны сопряженным мостиком, а МО неспаренных электронов локализованы на разных фрагментах (disjoint тип дирадикала), расчёты методом BS-DFT приводят к существенному завышению параметров обменных взаимодействий. Связано это, скорее всего, с тем, что методы теории функционала плотности склонны к завышенной делокализации электронной и спиновой плотности. Стоит заметить, что метод BS-BHandHLYP существенно переоценивает параметры обменного взаимодействия даже по сравнению с BS-B3LYP.

Таким образом, наиболее точный расчет для наиболее адекватной модели (дирадикал в полном диамагнитном окружении) предсказывает для дирадикала DR¹ достаточно слабое ферромагнитное взаимодействие с $J_{DR^1} \approx 7 \text{ см}^{-1}$. В свою очередь, обменное взаимодействие в дирадикале DR² оказалось выше ($J_{DR^2} \approx 19,5 \text{ см}^{-1}$), чем в дирадикале первого комплекса, что обусловлено разницей в химическом строении.

4.2.1.2. Расчеты мультиплетности основного состояния, g- и D-тензоров модельных комплексов катионов марганца

Для расчётов в этой главе использовали модельные структуры (**15B**) и (**16B**), так как они позволили изучить магнитные свойства катионов марганца без влияния парамагнетизма окружающих их лигандов, так как они были заменены на диамагнитные аналоги. Так как марганец – это 3d-металл, в зависимости от природы лигандов, он может образовывать как низко-, так и высокоспиновые комплексы. Для установления мультиплетности катионов марганца в комплексах (**15B**) и (**16B**), нами были проведены оценки методами DFT: метод UB3LYP/def2-TZVP для обоих комплексов предсказывает основное состояние со спином $S = 5/2$, в то время как низкоспиновое состояние с $S = 1/2$ лежит выше по энергии на 14400 см^{-1} для (**15B**) и на 17000 см^{-1} для (**16B**). Стоит отметить, что это довольно грубые оценки, так как в расчётах для низкоспиновых состояний значения $\langle S^2 \rangle$ оказались равны 1,69 для (**15B**) и 1,58 для (**16B**), что заметно выше ожидаемого 0,75 для $S = 1/2$. Такие высокие значения $\langle S^2 \rangle$ связаны с примешиванием состояний с большим спином.

Для модельных комплексов марганца (**15B**) и (**16B**) были рассчитаны также тензоры расщепления в нулевом поле (или D-тензоры). Имеется два вклада в D-тензор: спин-спиновый и вклад за счёт спин-орбитального взаимодействия. Спин-спиновый вклад был оценён посредством DFT-расчёта методом ROBP86/def2-TZVP. Также оба вклада были рассчитаны методом CASSCF/CASCI/def2-TZVP, использовалось активное пространство (5, 5) и

учитывались все состояния, порождённые d^5 -конфигурацией. Результаты расчётов приведены в Таблице 17.

Таблица 17. Результаты расчетов методами CASCI(5,5) и DFT параметров D-тензора и g-фактора. Использовался базис def2-TZVP, для DFT-расчётов D-тензора использовался функционал ROBP86, для DFT-расчётов g-фактора UB3LYP.

Метод:	(15B)		(16B)	
	DFT	CASCI(5,5)	DFT	CASCI(5,5)
D, см^{-1}	-0,047	-0,045	0,016	-0,025
E/D	0,32	0,25	0,30	0,24
g_{iso}	2,0018	2,0016	2,0018	2,0016

Из данных Таблицы 17 видно, что оба метода предсказывают очень маленькие значения параметра D, что характерно для высокоспиновых комплексов марганца с координацией атомами азота и кислорода [221; 222]. Столь малые значения D, позволяют не учитывать расщепление в нулевом поле при моделировании магнитных свойств. Кроме того, видно, что g-фактор комплексов марганца очень близок к g-фактору свободного электрона (2,0023), что также характерно для высокоспиновых комплексов марганца.

4.2.1.3. Расчеты параметров J обменных взаимодействий $\text{Mn}\dots\text{R}^{1a}$ и $\text{Mn}\dots\text{R}^{2a}$

Результаты расчетов обменных взаимодействий между катионом и радикальным фрагментом $\text{Mn}\dots\text{R}^{1a}$ в комплексе (15) и $\text{Mn}\dots\text{R}^{2a}$ в комплексе (16) методами CASSCF(M,N) и CASSCF(M,N)/NEVPT2 приведены в Таблицах 18 и 19, а данные расчетов методом BS-DFT в Таблице 20. Структуры модельных комплексов, для которых проводились расчеты, это ((15Г), Таблица 11) и ((16Г), Таблица 12), соответственно.

Таблица 18. Результаты расчетов для структуры (15Г) параметра $J_{\text{MnR}^{1a}}$ (см^{-1}) методами CASSCF и NEVPT2 с базисом def2-SVP с различными активными пространствами.

Метод	(6,6)	(8,8)	(10,10)	(14,12)
CASSCF	-14,8	-15,2	-20,3	-28,8
NEVPT2	-27,2	-28,4	-42,2	-71,5

Таблица 19. Результаты расчетов для структуры (16Г) параметра $J_{\text{MnR}^{2a}}$ (см^{-1}) методами CASSCF и NEVPT2 с базисом def2-SVP с различными активными пространствами.

Метод	(6,6)	(12,11)
CASSCF	-8,55	-14,5
NEVPT2	-14,3	-29,8

Таблица 20. Результаты расчетов методами BS-B3LYP и BS-BHandHLYP с базисом def2-TZVP параметров $J_{\text{MnR}^{1a}}$ и $J_{\text{MnR}^{2a}}$ и значения $\langle S^2 \rangle$ для HS и BS состояний.

	BS-B3LYP/def2-TZVP			BS-BHandHLYP/def2-TZVP		
	J, см^{-1}	$\langle S^2 \rangle_{\text{HS}}$	$\langle S^2 \rangle_{\text{BS}}$	J, см^{-1}	$\langle S^2 \rangle_{\text{HS}}$	$\langle S^2 \rangle_{\text{BS}}$

$J_{MnR^{1a}}$	-278	12,02	6,93	-122	12,05	7,06
$J_{MnR^{2a}}$	-75,4	12,04	7,02	-46,7	12,16	7,15

Видно, что BS-DFT расчёты снова существенно переоценивают по модулю величину параметра J . Однако, в отличие от обменного взаимодействия в дирадикалах, метод BS-BHandHLYP предсказывает параметры ($J_{MnR^{1a}} = -122 \text{ см}^{-1}$ и $J_{MnR^{2a}} = -46,7 \text{ см}^{-1}$), которые всего в $\sim 1,6$ раза отличаются от результатов высокоточных расчётов: $J_{MnR^{1a}} = -71,5 \text{ см}^{-1}$ и $J_{MnR^{2a}} = -29,8 \text{ см}^{-1}$.

4.2.1.4. Расчет параметров J обменных взаимодействий $Mn...R^{1b}$ и $Mn...R^{2b}$

Для вычисления обменных взаимодействий $Mn...R^{1b}$ в комплексе (15) и аналогичного взаимодействия $Mn...R^{2b}$ в комплексе (16), также проведены расчёты методами CASSCF и NEVPT2 (Таблицы 21 и 22) и BS-DFT (Таблица 23). Помимо этого, для $J_{MnR^{1b}}$ были проведены расчёты не только с базисом def2-SVP, но и с базисом большего размера – def2-TZVP. Структуры модельных комплексов Mn(II) с радикалами R^{1b} и R^{2b} – это структуры (15Д) и (16Д), приведенные в Таблицах 11 и 12, соответственно.

Таблица 21. Результаты расчетов для структуры (15Д) параметра $J_{MnR^{1b}}$ (см^{-1}) методами CASSCF и NEVPT2 с базисами def2-SVP и def2-TZVP и различными активными пространствами.

Базис:	def2-SVP				def2-TZVP
Метод	(6,6)	(8,8)	(10,10)	(14,12)	(14,12)
CASSCF	-12,4	-27,1	-27,3	-37,8	-38,4
NEVPT2	-23,5	-53,8	-54,5	-86,9	-88,6

Таблица 22. Результаты расчетов для структуры (16Д) параметра $J_{MnR^{2b}}$ (см^{-1}) методами CASSCF и NEVPT2 с базисом def2-SVP и различными активными пространствами.

Метод	(6,6)	(14,12)
CASSCF	-11,4	-35,5
NEVPT2	-21,4	-79,4

Таблица 23. Результаты расчетов параметров $J_{MnR^{1b}}$ и $J_{MnR^{2b}}$ (см^{-1}) методами BS-B3LYP и BS-BHandHLYP с базисом def2-TZVP и расчётные значения $\langle S^2 \rangle$ для HS и BS состояний.

	BS-B3LYP/def2-TZVP			BS-BHandHLYP/def2-TZVP		
	$J, \text{см}^{-1}$	$\langle S^2 \rangle_{HS}$	$\langle S^2 \rangle_{BS}$	$J, \text{см}^{-1}$	$\langle S^2 \rangle_{HS}$	$\langle S^2 \rangle_{BS}$
$J_{MnR^{1b}}$	-278	12,05	6,94	-135	12,13	7,12
$J_{MnR^{2b}}$	-208	12,04	6,97	-115	12,13	7,12

Также как и в случае расчетов $J_{MnR^{1a}}$ и $J_{MnR^{2a}}$, BS-DFT расчеты переоценивают значения параметров $J_{MnR^{1b}}$ и $J_{MnR^{2b}}$, хотя данные BS-BHandHLYP ближе к значениям высокоточных

методов. Также можно заметить, что увеличение размера базиса в *ab initio* расчётах не приводит к существенному изменению значений J (Таблица 21).

Так как радикал R^{2b} имеет ту же химическую структуру, а также сравнимое со случаем R^{1a} и R^{1b} значение угла между плоскостью лиганда и направлением связи металл-лиганд, можно ожидать близкие значения трех обменных параметров. Действительно, рассчитанная наиболее точным методом величина $J_{MnR^{2b}} = -79,4 \text{ см}^{-1}$ близка к рассчитанным ранее величинам: $J_{MnR^{1a}} = -71,5 \text{ см}^{-1}$, $J_{MnR^{1b}} = -88,6 \text{ см}^{-1}$. Таким образом, все проведенные расчеты предсказывают антиферромагнитное обменное взаимодействие радикальных центров с катионом $Mn(II)$.

4.2.1.5. Расчет параметров J обменных взаимодействий радикальных центров, координированных одним и тем же катионом $Mn(II)$ ($R^{1a}...R^{1b}$ и $R^{2a}...R^{2b}$).

Для оценки обменного взаимодействия между радикальными фрагментами R^{1a} и R^{1b} разных дирадикалов была произведена серия расчётов. Расчеты проводили в основном методом BS-DFT; для уточнения результатов проведены также расчеты методами CASSCF(M,N) и NEVPT2. Как и ранее, были использованы различные модельные системы:

- в простейшей модели учитывали только два изолированных радикальных фрагмента (**15E**);
- чтобы учесть влияние координирующего катиона $Mn(II)$, расчеты проводили для модельной системы, представляющей собой комплекс $Zn(II)$ с радикалами R^{1a} и R^{1b} (**15Ж**);
- для модельного комплекса $Zn(II)$, содержащего кроме R^{1a} и R^{1b} два других лиганда (**15И**);
- для полного модельного комплекса (**153**), где все остальные парамагнитные центры кроме двух радикальных фрагментов заменены на диамагнитные аналоги.

Таблица 24. Результаты расчетов для различных модельных структур параметров обменного взаимодействия радикальных фрагментов $J_{R^{1a}R^{1b}}$ (см^{-1}) методами CASSCF и CASSCF/NEVPT с базисом def2-SVP и различными активными пространствами, а также методом BS-B3LYP/def2-TZVP вместе с расчётными значениями $\langle S^2 \rangle$ для HS и BS состояний (в скобках).

Метод	(15E)		(15Ж)		(153)		(15И)	
	(6,6)	(18,14)	(6,6)	(18,14)	(6,6)	(18,14)	(6,6)	(18,14)
CASSCF	-1,8	-2,2	-0,8	-1,6	-0,6	-1,0	-0,8	-1,4
NEVPT2	-3,9	-4,5	-3,5	-5,0	-2,2	-3,4	-3,0	-4,1
BS-B3LYP	-10,6 (2,09; 1,09)		-234,3 (2,05, 1,00)		-19,9 (2,06; 1,06)		-12,5 (2,06; 1,06)	

Анализ результатов Таблицы 24 показывает, что все использованные методы и модели предсказывают антиферромагнитное взаимодействие радикальных фрагментов. Наиболее точные расчеты методом CASSCF(18,14)/NEVPT2 с использованием наиболее адекватных

моделей (15И) и (153) предсказывают очень слабое взаимодействие с $J_{R^{1a}R^{1b}} \approx -(3 \div 4) \text{ см}^{-1}$, метод BS-DFT, как всегда, завышает значения J.

Для вычисления параметра $J_{R^{2a}R^{2b}}$ использовали те же методы, но только для одной модельной структуры (16Е). Можно заметить (Таблица 25), что значения обменных взаимодействий $J_{R^{2a}R^{2b}}$ и $J_{R^{1a}R^{1b}}$ малы по модулю, поэтому при моделировании они не будут учитываться, чтобы избежать перепараметризации задачи. Стоит отметить, что хотя параметры J_{DR^1} и J_{DR^2} не сильно превышают величины $J_{R^{2a}R^{2b}}$ и $J_{R^{1a}R^{1b}}$, внутридирадикальными параметрами пренебрегать нельзя, так как именно они определяют взаимную ориентацию спинов различных катионов и координирующих их парамагнитных центров. Взаимная ориентация спинов радикальных центров R^{2a} и R^{2b} , а также R^{1a} и R^{1b} , координирующих один катион Mn(II), определяется более сильными взаимодействиями металл-лиганд.

Таблица 25. Результаты расчетов для модельной структуры (16Е) параметра обменных взаимодействий между радикалами $J_{R^{2a}R^{2b}}$ (см^{-1}) методами CASSCF и NEVPT2 с базисом def2-SVP и различными размерами активного пространства, а также методом BS-B3LYP/def-TZVP (в скобках значения $\langle S^2 \rangle$ для HS и BS состояний).

Метод/активное пр-во	(10,10)	(16,13)
CASSCF	1,7	2,7
NEVPT2	1,5	5,0
BS-B3LYP	11,6 (2,08; 1,08)	

4.2.1.6. Расчет параметров обменного взаимодействия J_{int} между соседними диядерными комплексами.

Было обнаружено одно значимое обменное взаимодействие (J_{int}) между соседними диядерными комплексами, а именно, между радикальными фрагментами (R^{1b} в (15)) и (R^{2b} в (16)) соседних комплексов. За счет этого взаимодействия диядерные комплексы образуют однородные обменно-связанные цепочки вдоль линии трансляции. Параметры J_{int} были рассчитаны в модели взаимодействия двух изолированных радикальных фрагментов $R^{1b} \dots R^{1b}$ или $R^{2b} \dots R^{2b}$, (15К) и (16Ж), соответственно. Также был проведён расчёт J_{int} без «разрезания» дирадикалов на радикальные фрагменты, с заменой дальнего радикального центра на диамагнитный аналог (15Л) и (163). Как и в предыдущих случаях, были проведены как CASSCF и NEVPT2 (Таблицы 26 и 27), так и BS-DFT (Таблица 28) расчеты.

Таблица 26. Результаты расчетов для двух модельных структур параметра J_{int} (см^{-1}) обменных взаимодействий комплексов (15) методами CASSCF и CASSCF/NEVPT2 с базисом def2-SVP и различными активными пространствами.

см^{-1}	(15К)			(15Л)		
	(2,2)	(6,6)	(18,14)	(2,2)	(6,6)	(18,14)
CASSCF	-5,5	-2,5	-4,1	-0,8	-2,5	-4,0

NEVPT2	-9,2	-10,4	-8,2	-1,5	-6,2	-8,1
--------	------	-------	------	------	------	------

Таблица 27. Результаты расчетов для двух модельных структур параметра J_{int} (см⁻¹) обменных взаимодействий комплексов (16) методами CASSCF и CASSCF/NEVPT с базисом def2-SVP и различными активными пространствами.

см ⁻¹	(16Ж)			(163)		
	(2,2)	(6,6)	(18,14)	(2,2)	(4,4)	(18,14)
CASSCF	-5,5	-2,5	-4,1	-5,5	-2,8	-4,3
NEVPT2	-9,1	-10,4	-8,2	-9,2	-7,0	-8,0

Таблица 28. Результаты расчетов J_{int} (см⁻¹) для двух типов модельных структур методом BS-DFT с разными функционалами; расчётные значения $\langle S^2 \rangle$ для HS и BS состояний.

	Модельная геометрия:	BS-B3LYP/def2-TZVP			BS-BHandHLYP/def2-TZVP		
		J, см ⁻¹	$\langle S^2 \rangle_{HS}$	$\langle S^2 \rangle_{BS}$	J, см ⁻¹	$\langle S^2 \rangle_{HS}$	$\langle S^2 \rangle_{BS}$
(15)	(15К)	-11,4	2,11	1,11	-9,8	2,33	1,34
	(15Л)	-15,2	2,12	1,12	-38,5	2,38	1,42
(16)	(16Ж)	-14,0	2,11	1,11	-9,8	2,33	1,34
	(163)	-14,9	2,11	1,11	-7,3	2,38	1,37

Из данных Таблиц 26, 27 и 28 видно, что результаты расчетов для двух моделей близки и предсказывают антиферромагнитное взаимодействие. Причём взаимодействие между комплексами (16) оказалось таким же, как между (15). Это связано с тем, что радикальные частицы, R^{1b} и R^{2b} , соответственно, участвующие в этих взаимодействиях, имеют одинаковый химический состав и близкую относительную ориентацию. Наиболее точные расчеты предсказывают $J_{int} \approx -8$ см⁻¹, что удовлетворительно согласуется с результатами BS-DFT расчетов.

4.2.1.7. Расчет параметров обменных взаимодействий в модели трёх парамагнитных центров, случай $R^{1a}...Mn...R^{1b}$.

Существенно более сложной задачей является расчёт параметров обменных взаимодействий для модельных структур с тремя и более парамагнитными центрами. В качестве примера такой модельной структуры рассмотрим трехчастичную модель ($R^{1a}...Mn...R^{1b}$, модельная геометрия (15М)). В этой модели имеется три спиновых центра со спинами 1/2, 1/2 и 5/2, взаимодействие между которыми приводит к четырем состояниям с различными энергиями и полными спинами, равными 7/2, 5/2, 5/2 и 3/2. Расчеты для данной трех частичной модели проводили методами CASSCF(M,N)/def2-SVP и CASSCF(M,N)/NEVPT2/def2-SVP.

Результаты расчетов разности энергий состояний данной системы приведены в Таблице 29. Чтобы найти из этих разностей значения J необходимо решить систему нелинейных уравнений. Используя спин гамильтониан обменных взаимодействий ГДВФ, посредством

численного вычисления, получили значения параметров J , которые также приведены в Таблице 29.

Таблица 29. Результаты расчетов разности энергий состояний системы трех парамагнитных центров ($R^{1a}...Mn...R^{1b}$) со значениями полного спина 7/2, 5/2, 5/2 и 3/2, и извлеченные из них параметры J ($см^{-1}$).

Метод	в $см^{-1}$:	(7,7)	(11,11)
CASSCF	$E_{3/2} - E_{5/2}$	63,1	100,7
	$E_{3/2} - E_{5/2}$	93,4	160,3
	$E_{3/2} - E_{7/2}$	156,7	261,7
	$J_{MnR^{1a}}, J_{MnR^{1b}}, J_{R^{1a}R^{1b}}$	-11,7, -14,4, -0,10	-18,3, -25,3, -0,35
NEVPT2	$E_{3/2} - E_{5/2}$	119,2	210,2
	$E_{3/2} - E_{5/2}$	172,3	320,9
	$E_{3/2} - E_{7/2}$	291,2	533,4
	$J_{MnR^{1a}}, J_{MnR^{1b}}, J_{R^{1a}R^{1b}}$	-22,5, -26,0, 0,15	-38,6, -50,3, -1,2

Таблица 30. Сравнение результатов наиболее точных расчетов для двухчастичных моделей и трехчастичной модели.

Модель, $см^{-1}$	$J_{MnR^{1a}}$	$J_{MnR^{1b}}$	$J_{R^{1a}R^{1b}}$
Двухчастичная	-71,5	-86,9	-4,1
Трёхчастичная	-38,6	-50,3	-1,2

Как видно из Таблицы 30, в целом величины J , полученные из расчета для двухчастичных моделей, примерно в два раза выше величин, полученных из расчета для трёхчастичной модели. Однако надо учесть, что в трехчастичной модели от каждого парамагнитного центра было взято меньше МО в активное пространство, чем в случае наилучших двухчастичных расчетов. Если же сравнить трехчастичные расчеты с двухчастичными с тем же количеством МО от каждого центра в активном пространстве, то параметры, полученные в этих расчетах, окажутся уже близки. Следовательно, для получения более точных значений обменных параметров активное пространство трёхчастичной модели необходимо увеличивать, что практически невозможно при доступных нам вычислительных ресурсах.

4.2.1.8. Аппроксимация экспериментальной температурной зависимости магнитной восприимчивости поликристаллических образцов со-кристаллов дидерных комплексов $Mn(II)$

В Таблице 31 представлены результаты расчетов для обоих типов дидерных комплексов (15) и (16). Так как расчетные параметры для двух типов комплексов различаются не очень сильно, по крайней мере, они имеют одинаковые знаки и одинаковый порядок величины для каждого типа взаимодействий, моделирование температурной зависимости магнитной восприимчивости ($\chi(T)$) проводили в предположении, что в образце находится только один тип

комплекса. В качестве начальных приближений при аппроксимации $\chi(T)$ брали средневзвешенные значения для двух комплексов с весами, равными мольным долям комплексов в со-кристалле (3:2). На Рисунке 32 приведена экспериментальная температурная зависимость мольной магнитной восприимчивости (χ) в координатах $\chi(T) \times T$ от T и ее наилучшая аппроксимация. Отметим, что величина J_{int} учитывалась в виде параметра Вейса θ . Наш кластер взаимодействует с двумя другими через соседние радикальные центры со спином $S = 1/2$. Т.е. оценка дает, что $\theta = J_{int}$ (в К). Параметры спин гамильтониана, отвечающие наилучшей аппроксимации, также приведены в Таблице 31.

Таблица 31. Наиболее точные расчетные значения параметров спин-гамильтониана для комплексов двух типов и величины, извлеченные из наилучшей аппроксимации экспериментальной температурной зависимости молярной магнитной восприимчивости.

	$J, \text{см}^{-1} (\text{К})$			
	(15)	(16)	Средневзв. J	Аппроксимация
$\text{Mn} \dots \text{R}^{1a}/\text{R}^{2a}$	-71,5 (-103)	-29,8 (-43)	-54,9 (-79)	-62,3 (-89,6)
$\text{Mn} \dots \text{R}^{1b}/\text{R}^{2b}$	-85,9 (-125)	-79,4 (-114)	-84,1 (-121)	-77,1 (-111)
Дирадикал	6,9 (9,9)	19,5 (28,1)	12,0 (17,2)	11,3 (16,3)
$\theta, \text{К}$	-11,7	-11,5	-11,6	-6,00
g_{iso}	2,0018	2,0018	2,0018	2,009

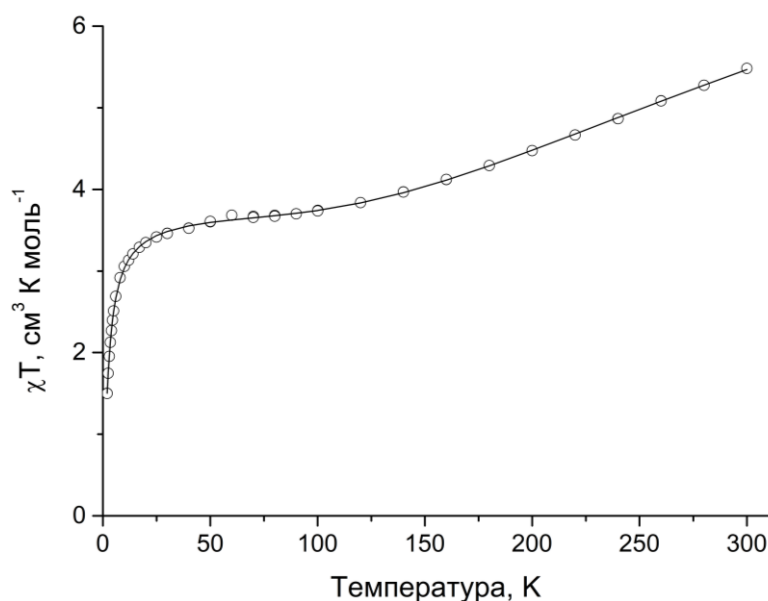


Рисунок 32. Экспериментальная температурная зависимость произведения молярной магнитной восприимчивости на температуру (черные круги) и наилучшая аппроксимация (чёрная линия) в модели кластера из 6 парамагнитных центра, взаимодействующего с окружением с параметром Кюри-Вейса θ .

В используемом варианте мы ввели упрощение, предположив, что все парамагнитные частицы кластера имеют одинаковый g -фактор. Это разумное предположение, так как расчеты предсказывают для марганца $g \approx 2$, что также согласуется с литературой для высокоспиновых

комплексов Mn(II). Видно, что экспериментальные данные прекрасно описываются выбранной нами на основе расчетов моделью. Величины параметров J , извлеченные из анализа эксперимента, хорошо согласуются с расчетами, особенно учитывая то, что исследованная система является со-кристаллом двух различных комплексов с близкими, но все-таки различными обменными взаимодействиями.

4.2.2. Расчёты параметров спин-гамильтониана дидерного никелевого комплекса с дирадикалами DR^3 (17)

В данном разделе описаны результаты расчётов параметров спин-гамильтониана никелевого комплекса. Были рассчитаны параметры g - и D -тензоров модельных комплексов катиона никеля с диамагнитными лигандами, а также параметры обменных взаимодействий между всеми парамагнитными центрами дидерного комплекса.

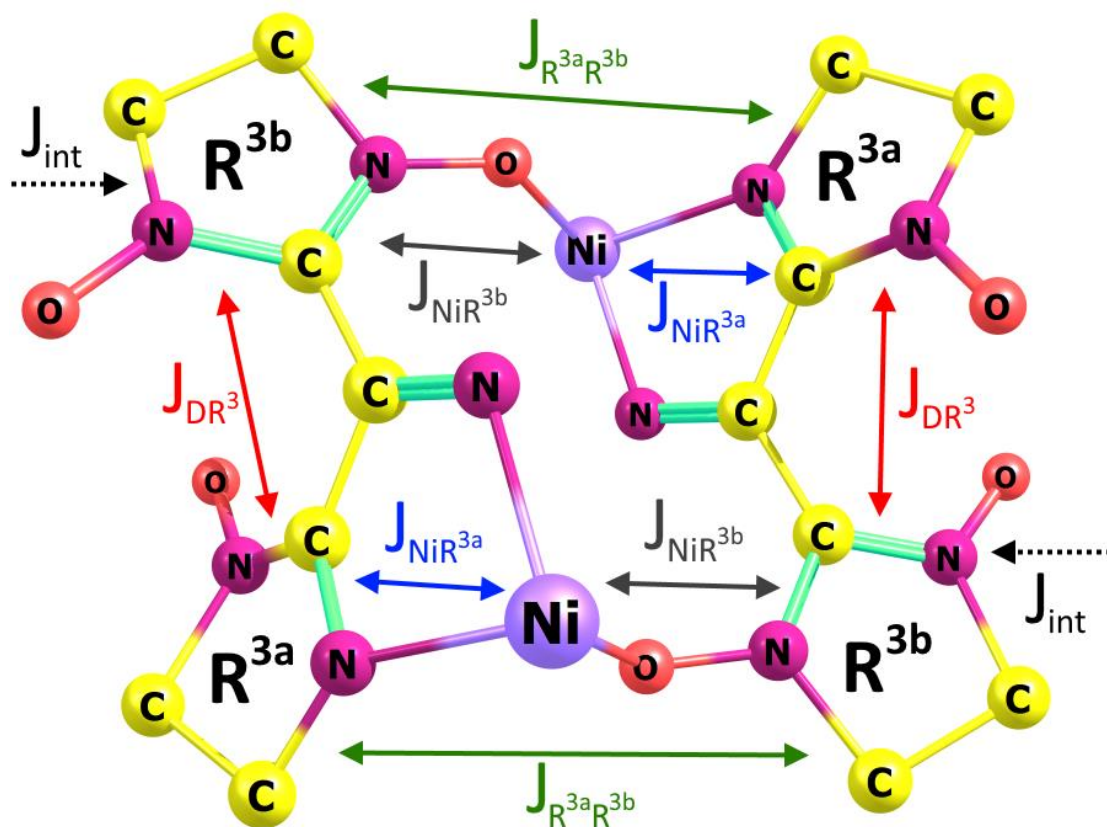
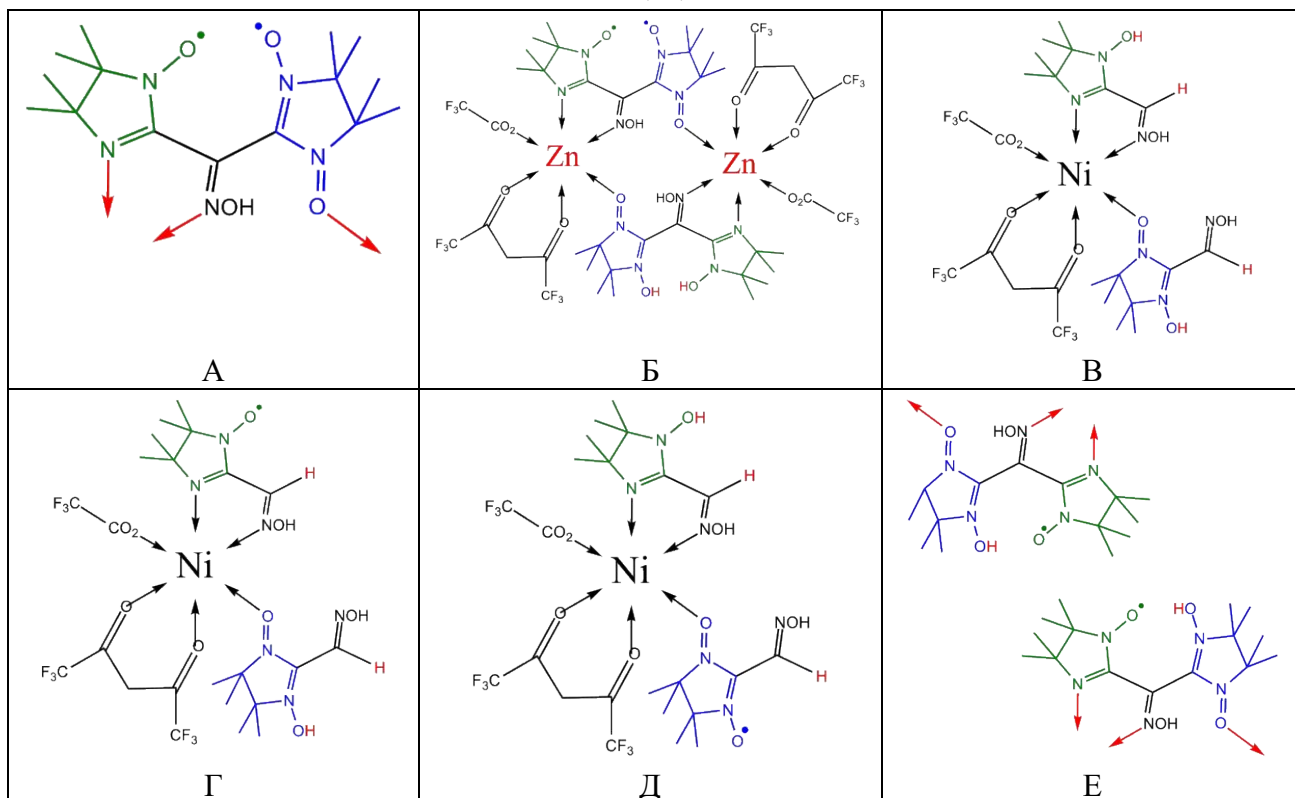


Рисунок 33. Схематическое изображение никелевого комплекса (17), входящих в его состав парамагнитных центров и обменных взаимодействий между ними, рассчитанных в данной работе.

Как видно из Рисунка 33, данный комплекс обладает схожей с (16) структурой магнитных взаимодействий парамагнитных центров (одинаковый магнитный мотив). Поэтому опыт, приобретённый при изучении марганцевых комплексов, а особенно (16), пригодился нам при изучении комплекса (17). Так, нам уже известно, что взаимодействием $J_{R^{3a}R^{3b}}$ при моделировании можно пренебречь.

Таблица 32. Модельные геометрии, использовавшиеся при изучении комплекса (17).



4.2.2.1. Расчёты свойств дирадикала DR^3 , входящего в состав никелевого комплекса (17)

Разрезание дирадикала DR^3 на модельные радикальные фрагменты

Никелевый комплекс (17) включает в себя тот же дирадикал, что и (16), однако он имеет немного отличную геометрию. Для данного дирадикала также был проведён расчёт методом UB3LYP/def2-TZVP распределения спиновой плотности в триплетном состоянии и в модельных радикальных фрагментах. Модельные фрагменты и расчетные значения спиновой плотности приведены на Рисунке 34. Видно, что, как и ранее, выбранный нами способ «разрезания» приводит к радикальным фрагментам с распределением спиновой плотности близким к таковому в триплетном дирадикале.

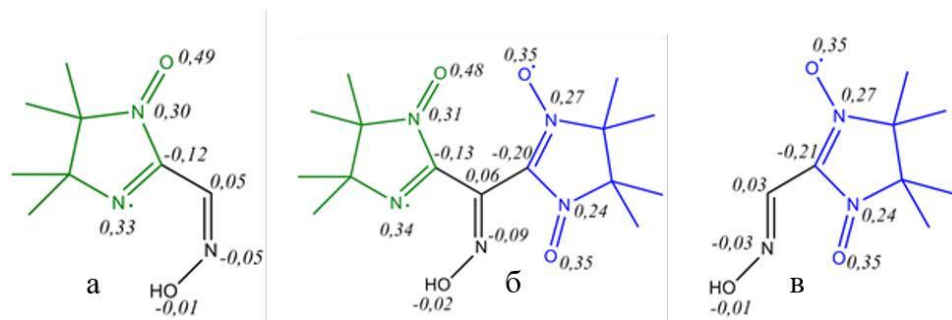


Рисунок 34. Химические структуры радикального фрагмента R^{3a} (а) дирадикала DR^3 (б) и радикального фрагмента R^{3b} (в). На рисунках также приведены значения спиновых населённостей атомов по Малликену, рассчитанные методом UB3LYP/def2-

TZVP для соответствующего дирадикала в триплетном состоянии и модельных радикальных фрагментов.

Расчёты параметра обменного взаимодействия (J_{DR^3}) для дирадикала DR^3

Для определения параметра обменного взаимодействия J_{DR^3} также была проведена серия расчётов. В Таблице 33 приведены значения, рассчитанные методом CASSCF/NEVPT2/def2-SVP с различными активными пространствами с использованием разных модельных структур, а именно, изолированного дирадикала и дирадикала в модельном диамагнитном комплексе ((17А) и (17Б), соответственно). Как и в случае дирадикалов в марганцевых комплексах, метод BS-DFT сильно переоценивает ферромагнитное обменное взаимодействие радикальных фрагментов. Из данных высокоточных расчетов следует, что обменное взаимодействие в дирадикале DR^3 мало и ферромагнитно ($J_{DR^3} \sim 3 \text{ см}^{-1}$).

Таблица 33. Результаты расчетов для двух модельных структур параметра J_{DR^3} (см^{-1}) для DR^3 методами CASSCF и NEVPT2 с базисом def2-SVP, а также методами BS-B3LYP/def2-TZVP и BS-BHandHLYP/def2-TZVP (в скобках расчётные значения $\langle S^2 \rangle$ для состояний HS и BS, соответственно).

Модель	(17А)	(17Б)		
Активное про-во	(14,11)	(2,2)	(8,8)	(14,11)
CASSCF	20,1	16,9	20,4	19,1
NEVPT2	10,9	-4,85	-2,15	3,0
BS-B3LYP	56,1 (2,09; 1,08)	45,8 (2,07; 1,06)		
BS-BHandHLYP	302 (2,31; 1,22)	247 (2,28; 1,19)		

Помимо этого, для изолированного дирадикала была проведена процедура экстраполяции результатов CASSCF и NEVPT2 расчётов к полному базисному набору, результаты приведены в Таблице 34. Видно, что, как и ранее, использованный в данной работе базисный набор def2-SVP хорошо воспроизводит результаты, полученные при экстраполяции к полному базисному набору.

Таблица 34. Результаты расчетов J_{DR^3} (см^{-1}) методами CASSCF и NEVPT2 в зависимости от использованного базиса и экстраполяция к полному базисному набору.

DR ³ , активное пространство (14,11), геометрия расчёта (17А)						
см ⁻¹	def2-SVP	cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVQZ	cc-pV5Z	CBS
CASSCF	20,1	19,5	20,8	20,8	20,7	20,7
NEVPT2	10,9	10,2	10,1	9,6	9,3	9,2

4.2.2.2. Расчеты g- и D-тензоров модельных комплексов катионов никеля с диамагнитными лигандами

В отличие от Mn(II), катионы Ni(II) в основном состоянии комплексов имеют только одну мультиплетность ($S = 1$). Известно, что спектры ЭПР комплексов Ni(II) характеризуются довольно значительным расщеплением в нулевом поле (РНП). Для вычисления компонент g- и D-тензоров были проведены расчеты методом CASCI с базисом def2-TZVP и двумя активными

пространствами, в первое было включено пять d-орбиталей, а во второе – десять d-орбиталей (3d и дополнительный набор d орбиталей) [215; 216]. Кроме того, g-тензор рассчитали также методом UB3LYP/def2-TZVP. Для расчётов использовалась модельная геометрия (17B).

Из Таблицы 35 видно, что результаты CASCI расчётов с разными активными пространствами хорошо согласуются между собой. Отметим, что CASCI и DFT расчёты дают заметно отличающиеся значения g_{iso} . В дальнейшем моделировании мы будем опираться на данные CASCI.

Таблица 35. Параметры D и E тензора РНП, значения g_{iso} и диагональных элементов тензора g (в скобках), рассчитанные методами CASCI/def2-TZVP и UB3LYP/def2-TZVP.

Метод	CASCI(8,5)	CASCI(8,10)
D, см^{-1}	4,26	4,14
E/D	0,203	0,274
g_{iso}	2,3320 (2,3151; 2,3356; 2,3454)	2,3024 (2,2862; 2,3042; 2,3169)
g_{iso} (UB3LYP/def2-TZVP)	2,1179 (2,1108; 2,1198; 2,1231)	

4.2.2.3. Расчёты параметров J обменных взаимодействий $Ni...R^{3a}$ и $Ni...R^{3b}$

Для вычисления значений обменных взаимодействий $Ni...R^{3a}$ и $Ni...R^{3b}$, были проведены CASSCF, CASSCF/NEVPT2 и BS-DFT расчёты. Использовался базис def2-TZVP. Геометрия модельного комплекса Ni с R^{3a} – это (17Г), Ni с R^{3b} – это (17Д). Результаты расчётов приведены в Таблице 36.

Таблица 36. Результаты расчетов параметров обменного взаимодействия $J_{NiR^{3a}}$ и $J_{NiR^{3b}}$ методами CASSCF и NEVPT2 с базисом def2-TZVP, также BS-DFT/def2-TZVP (в скобках значения $\langle S^2 \rangle$ для состояний HS и BS, соответственно.

Метод	CASSCF(15,11)	NEVPT2(15,11)	BS-B3LYP	BS-BHandHLYP
$J_{NiR^{3a}}$ (см^{-1})	21,6	28,2	73,4 (3,78; 1,78)	39,3 (3,85; 1,86)
Метод	CASSCF(17,12)	NEVPT2(17,12)	BS-B3LYP	BS-BHandHLYP
$J_{NiR^{3b}}$ (см^{-1})	-101	-231	-440 (3,79; 1,73)	-259 (3,87; 1,87)

Из данных Таблицы 36 видно, что в отличие от комплексов Mn(II), для комплекса Ni(II) параметры взаимодействия с разными радикальными лигандами отличаются по знаку, т.е. имеется как ферро-, так и антиферромагнитное взаимодействие, причем последнее существенно более сильное. Аналогичная ситуация наблюдалась ранее в случае комплексов Cu(II) с бирадикалами [223]. Как описано выше для контактов марганец – радикальный центр, значения, рассчитанные методом BS-BHandHLYP существенно ближе к значениям высокоточных расчётов, нежели рассчитанные методом BS-B3LYP.

4.2.2.4. Расчет параметра обменных взаимодействий (J_{int}) между дидерными комплексами.

Обменное взаимодействие между дидерными комплексами рассчитывали, как взаимодействие ближайших радикальных фрагментов (модельная геометрия (17E)). Были проведены расчёты CASSCF(18,14), CASSCF/NEVPT(18,14) и BS-DFT с базисом def2-TZVP (Таблица 37). Оказалось, что обменное взаимодействие дидерных никелевых комплексов очень слабое, и им можно пренебречь при анализе зависимости $\chi(T)$.

Таблица 37. Результаты расчетов параметра J_{int} (см⁻¹) методами CASSCF(18,14) и NEVPT2(18,14) и BS-DFT с базисом def2-TZVP (в скобках приведены значения $\langle S^2 \rangle$ для состояний HS и BS, соответственно).

Метод	CASSCF	NEVPT2	BS-B3LYP	BS-BHandHLYP
J_{int} (см ⁻¹)	0,1	-0,6	-0,4 (2,11; 1,11)	4,0 (2,36; 1,35)

4.2.2.5. Аппроксимация экспериментальной температурной зависимости молярной магнитной восприимчивости ($\chi(T)$) поликристаллических дидерных комплекса Ni(II)

При моделировании экспериментальной температурной зависимости $\chi(T) \times T$ было использовано несколько моделей, отличавшихся наборами параметров. Параметры спин-гамильтониана, отвечающие наилучшему согласию расчетной и экспериментальной кривых, приведены в Таблице 38. В первой модели в спин-гамильтониан входили только операторы Зеемана и ГДвФ, расщеплением в нулевом поле и температурой Кюри-Вейса, θ , пренебрегали. Во второй модели кроме вышеперечисленного учитывали также отличие от нуля параметра θ . В третьей модели пренебрегли взаимодействием с окружением (температура Кюри-Вейса, $\theta = 0$), но учли расщепление в нулевом поле. Во всех моделях использовались $g_{R^{3a}} = g_{R^{3b}} = 2,002$.

Таблица 38. Наиболее точные расчетные значения параметров спин-гамильтониана для никелевого комплекса и извлеченные из аппроксимации экспериментальной температурной зависимости магнитной восприимчивости значения этих параметров при использовании разных модельных спин-гамильтонианов.

	Модель 1	Модель 2	Модель 3	Расчёт
D_{Ni} , см ⁻¹ (K)	--	--	4,7 (6,8)	4,2 (6,0)
$J_{NiR^{3a}}$, см ⁻¹ (K)	206 (297)	218 (314)	214 (308)	28,2 (40,6)
$J_{NiR^{3b}}$, см ⁻¹ (K)	-225 (-323)	-235 (-338)	-230 (-331)	-231 (-333)
J_{DR^3} , см ⁻¹ (K)	2,50 (3,60)	0,78 (1,1)	1,6 (2,6)	3,0 (4,3)
g_{Ni}	2,016	2,032	2,025	2,30 и 2,12
Θ , K	--	-1,19	--	~0
Сумма квадратов невязок, см ⁶ K ² /моль ²	0,0413	0,0205	0,0264	--

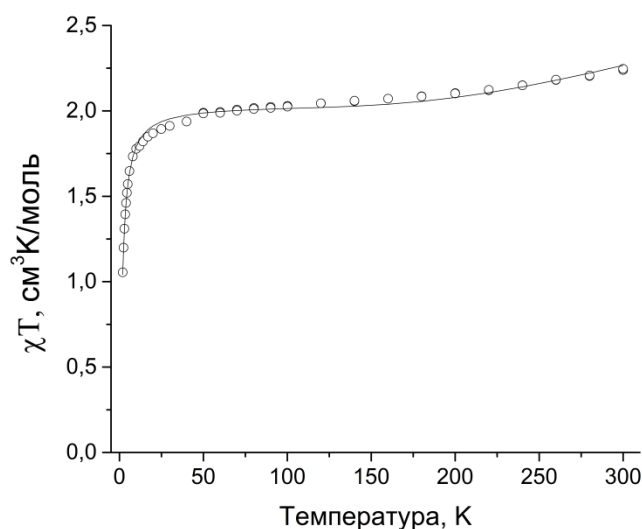


Рисунок 35. Экспериментальная температурная зависимость произведения магнитной восприимчивости на температуру (чёрные круги) и наилучшая аппроксимация в модели кластера из 6 парамагнитных центров (с учётом РНП и $\theta = 0$, чёрная линия)

Можно заметить, что значения, полученные при использовании разных моделей, хорошо согласуются между собой. Несмотря на то, что использование второй модели приводит к наименьшей сумме квадратов невязки, с нашей точки зрения наиболее адекватной является аппроксимация с использованием спин-гамильтониана модели 3, в котором учтены все значимые обменные взаимодействия и РНП для Ni(II) (Рисунок 35). Сравнение расчетных параметров с извлеченными из аппроксимации при использовании модели 3, показывает, что хорошо согласуются расчетные и извлеченные из аппроксимации параметры обменных взаимодействий между Ni(II) и R^{3a} ($J_{NiR^{3a}}$, сильное антиферромагнитное) и в дирадикале ($J_{DR^{3b}}$, слабое ферромагнитное), а также параметр РНП. Наблюдается существенное отличие расчетного и извлеченного из аппроксимации параметра обменного взаимодействия между Ni(II) и R^{3b} . Оба параметра отвечают ферромагнитному взаимодействию, но расчетный параметр существенно меньше по абсолютной величине параметра, извлеченного из аппроксимации эксперимента. Детальный анализ кривой (Рисунок 35) с учетом того, что достоверно известно о параметрах обменного взаимодействия, показывает, что плато на участке 40 – 60 К, равное $\sim 2,0$, отвечает отсутствию взаимодействия между двумя магнитно упорядоченными фрагментами R^{3a} -Ni- R^{3b} (с $S = 1$). Быстрый спад χT при понижении температуры отвечает включению обменного взаимодействия между радикальными фрагментами в дирадикалах и наличию РНП. При температурах выше ~ 60 К наблюдается медленный рост χT , обусловленный ослаблением, как антиферромагнитного, так и ферромагнитного упорядочения. Однако в эксперименте наблюдается только небольшой участок медленного роста, недостижимое в экспериментальном интервале температур предельное значение χT составляет $\frac{1}{8} \sum_1^6 g_i^2 S_i(S_i + 1) \approx 3,5$. Регистрация только малого участка кривой могла привести к существенной ошибке в величине извлеченного

из эксперимента параметра $J_{NiR^{3b}}$. С другой стороны, нельзя исключать, что расчётное значение существенно занижено ввиду недостаточного учёта динамической электронной корреляции. Таким образом, мы можем только утверждать, что между катионом Ni(II) и радикальным фрагментом R^{3a} имеется существенное ферромагнитное взаимодействие.

Нами проведено два типа расчетов g-фактора катиона Ni(II) – CASSCF/SO-CASCI и методом DFT с учетом вклада от спин-орбитального связывания по теории возмущений. Стоит заметить, что предсказанное методом CASSCF/SO-CASCI значение $g_{Ni} \approx 2,3$ лежит за пределами типичных значений g-факторов гексакоординированных комплексов никеля: 2,1 – 2,2 [224], в то время, как предсказанное методом DFT значение $g_{Ni} \approx 2,12$ в этот интервал попадает. Скорее всего извлеченное из эксперимента значение $g_{Ni} \approx 2,03$ немного занижено, например, из-за небольшой степени разложения вещества или ошибки взвешивания.

Таким образом, в данном разделе проведен анализ большого массива расчётных параметров обменных взаимодействий между парамагнитными центрами трех диядерных комплексов катионов Mn(II) и Ni(II), а также их сравнение с параметрами, извлеченными из моделирования экспериментальных температурных зависимостей произведения молярной магнитной восприимчивости на температуру. Достигнуто хорошее согласие извлеченных из эксперимента и рассчитанных высокоуровневыми методами параметров обменного взаимодействия. Количественное разногласие расчетной и извлеченной из аппроксимации эксперимента величины $J_{NiR^{3b}}$ может быть вызвано тем, что в экспериментальный температурный интервал попадает малый участок изменения величины χT . Тем не менее, можно сделать вывод, что предложенная в данном разделе методика расчета параметров обменных взаимодействий в комплексах 3d-металлов, в том числе полиядерных, с парамагнитными лигандами, состоящая в выборе модели в виде пар парамагнитных центров с включением окружения в виде диамагнитных аналогов, использовании многоконфигурационных методов и учете динамической электронной корреляции с последовательным увеличением размера активного пространства имеет количественные предсказательные возможности.

Спроектированная и реализованная автором диссертации компьютерная программа Spinner, аппроксимирующая экспериментальные температурные зависимости магнитной восприимчивости, была успешно применена для анализа магнитных свойств достаточно сложных систем, состоящих из слабо взаимодействующих диядерных комплексов катионов 3d-металлов с двумя дирадикальными лигандами (всего 6 парамагнитных центров, два из которых имели спин 5/2 или 1).

Результаты работы опубликованы в виде статьи [225] в рецензируемом научном журнале Dalton Transactions.

Результаты и выводы

1. Спроектирована и реализована программа для моделирования температурной зависимости магнитной восприимчивости с целью адаптации для параллельных вычислений, учета симметрии и разреженности матрицы состояний системы
2. Для производного теллурадиазола (**12**) установлено формальное состояние окисления Те(II) и донорно-акцепторная природа связей Те-О за счет переноса электронной плотности неподелённой пары кислорода на σ^* -орбитали связей Те-N. Энергия связи Те-О составляет около 55 ккал/моль.
3. На примере анион-радикала производного теллурадиазола установлено, что количественное согласие расчетных значений компонент тензора СТВ с экспериментом достигается при использовании релятивистского гамильтониана ZORA и базисных наборов слейтеровского типа. Показано, что отсутствие сателлитов от расщепления на ^{125}Te в спектре ЭПР при 300 К не связано ни с малостью изотропной константы СТВ ($a_{iso}^{calc.} \geq 14$ мТ), ни с заселением низлежащих возбуждённых состояний.
4. Для серии солей анион-радикалов производных тиа(селена)диазолов рассчитаны параметры всех значимых обменных взаимодействий и дано объяснение их магнитных свойств, в том числе, слабого ферромагнетизма соли производного тиадиазола с бисбензолхромом(I).
5. Установлено, что основное спиновое состояние комплекса $\text{Fe}(\text{dpp-BIAN})\text{I}_2$ (dpp-BIAN – 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен) квинтетное ($S=2$) с малой анизотропией D-тензора, а его электронная структура – $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{dpp-BIAN})^0\text{I}_2$.
6. На примере дидерных комплексов катионов Mn(II) и Ni(II) с нитронил-нитроксильными и иминонитроксильными дирадикалами установлено, что для получения корректных значений параметров спин-гамильтониана методами квантовой химии:
 - необходимо использовать многоконфигурационные методы, учитывать динамическую электронную корреляцию, последовательно увеличивая размер активного пространства;
 - возможно использование достаточно малого базиса def2-SVP;
 - необходимо проводить расчеты для модельных структур, состоящих из пар парамагнитных центров с включением окружения в виде диамагнитных аналогов соседних парамагнитных центров.

Благодарности

Автор выражает огромную благодарность научному руководителю Нине Павловне Грицан за формирование научного мировоззрения, а также всестороннюю помощь и поддержку на протяжении всего совместного пути.

Автор также благодарит коллектив лаборатории квантовой химии и компьютерного моделирования ИХКГ СО РАН за тёплую и дружескую атмосферу на протяжении всего времени работы.

Автор благодарит всех коллег-экспериментаторов за помощь и тесное сотрудничество при проведении исследований: Артема Степановича Богомякова за проведение магнитометрических измерений, Евгения Викторовича Третьякова, Андрея Викторовича Зибарева, Кунио Авагу, Николая Андреевича Семенова, Павла Алексеевича Петрова и Михаила Александровича Кискина за постановку нетривиальных синтезов соединений, изученных в этой диссертации, и предоставленные данные рентгеноструктурного анализа, Владимира Акимовича Надолинного за проведение и анализ ЭПР-экспериментов.

Автор выражает признательность всему преподавательскому составу ФЕН НГУ за формирование ясной жизненной позиции и разностороннего взгляда на мир.

Автор благодарит своих друзей и семью за все тёплые слова и моральную поддержку, эта помощь помогла не остановиться на полпути и дойти до конца с улыбкой на лице.

Список литературы

1. Caneschi A., Gatteschi D., Sessoli R., Rey P. Toward molecular magnets: the metal-radical approach // *Accounts of Chemical Research*, 1989, Vol. 22, No. 11, P. 392-398.
2. Miller J.S. Molecular materials II Part A. Molecular electronics? // *Advanced Materials*, 1990, Vol. 2, No. 8, P. 378-379.
3. Miller J.S. Molecular materials II Part B. Molecular electronics? // *Advanced Materials*, 1990, Vol. 2, No. 10, P. 495-497.
4. Miller J.S. Molecular Materials II Part C. Molecular electronics? // *Advanced Materials*, 1990, Vol. 2, No. 12, P. 601-603.
5. Perlepe P., Oyarzabal I., Mailman A., Yquel M., Platunov M., Dovgaliuk I., Rouzières M., Négrier P., Mondieig D., Suturina E.A., Dourges M.-A., Bonhommeau S., Musgrave R.A., Pedersen K.S., Chernyshov D., Wilhelm F., Rogalev A., Mathonière C., Clérac R. Metal-organic magnets with large coercivity and ordering temperatures up to 242°C // *Science*, 2020, Vol. 370, No. 6516, P. 587-592.
6. Chakraborty G., Park I.-H., Medishetty R., Vittal J.J. Two-Dimensional Metal-Organic Framework Materials: Synthesis, Structures, Properties and Applications // *Chemical Reviews*, 2021, Vol. 121, No. 7, P. 3751-3891.
7. Lonchakov A.V., Rakitin O.A., Gritsan N.P., Zibarev A.V. Breathing Some New Life into an Old Topic: Chalcogen-Nitrogen π -Heterocycles as Electron Acceptors // *Molecules*, 2013, Vol. 18, No. 8, P. 9850-9900.
8. *Advances in Heterocyclic Chemistry*. – Academic Press, 1995. – 429 p.
9. Preuss K.E. Metal-radical coordination complexes of thiazyl and selenazyl ligands: Progress in Magnetochemistry // *Coordination Chemistry Reviews*, 2015, Vols. 289-290, P. 49-61.
10. Awaga K., Umezono Y., Fujita W., Yoshikawa H., Cui H., Kobayashi H., Staniland S.S., Robertson N. Diverse magnetic and electrical properties of molecular solids containing the thiazyl radical BDTA: Protagonists in Chemistry: Dante Gatteschi (Part II) // *Inorganica Chimica Acta*, 2008, Vol. 361, No. 14, P. 3761-3770.
11. Awaga K., Nomura K., Kishida H., Fujita W., Yoshikawa H., Matsushita M.M., Hu L., Shuku Y., Suizu R. Electron-Transfer Processes in Highly-Correlated Electron Systems of Thiazyl Radicals // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2014, Vol. 87, No. 2, P. 234-249.
12. M. Rawson J., Alberola A., Whalley A. Thiazyl radicals: old materials for new molecular devices // *Journal of Materials Chemistry*, 2006, Vol. 16, No. 26, P. 2560-2575.
13. Winter S.M., Hill S., Oakley R.T. Magnetic Ordering and Anisotropy in Heavy Atom Radicals // *Journal of the American Chemical Society*, 2015, Vol. 137, No. 11, P. 3720-3730.
14. Sessoli R., Gatteschi D., Caneschi A., Novak M.A. Magnetic bistability in a metal-ion cluster // *Nature*, 1993, Vol. 365, No. 6442, P. 141-143.

15. Goodwin C.A.P., Ortu F., Reta D., Chilton N.F., Mills D.P. Molecular magnetic hysteresis at 60 kelvin in dysprosocenium // *Nature*, 2017, Vol. 548, No. 7668, P. 439-442.
16. Guo, Fu-Sheng, Day, Benjamin M, Chen, Yan-Cong, Tong, Ming-Liang, Mansikkam^aki, Akseli, Layfield, Richard A Magnetic hysteresis up to 80 kelvin in a dysprosium metallocene single-molecule magnet // *Science*, 2018, Vol. 362, No. 6421, P. 1400-1403.
17. Tian D., Winter S.M., Mailman A., Wong J.W.L., Yong W., Yamaguchi H., Jia Y., Tse J.S., Desgreniers S., Secco R.A., Julian S.R., Jin C., Mito M., Ohishi Y., Oakley R.T. The Metallic State in Neutral Radical Conductors: Dimensionality, Pressure and Multiple Orbital Effects // *Journal of the American Chemical Society*, 2015, Vol. 137, No. 44, P. 14136-14148.
18. Chivers T. A Guide to Chalcogen-Nitrogen Chemistry. – WORLD SCIENTIFIC, 2005.
19. Woollins J.D., Laitinen R. Selenium and Tellurium Chemistry: From Small Molecules to Biomolecules and Materials. Selenium and Tellurium Chemistry. – Springer Science & Business Media, 2011. – 326 p.
20. Neto B.A.D., Carvalho P.H.P.R., Correa J.R. Benzothiadiazole Derivatives as Fluorescence Imaging Probes: Beyond Classical Scaffolds // *Accounts of Chemical Research*, 2015, Vol. 48, No. 6, P. 1560-1569.
21. Bast R., Koers A., Gomes A.S.P., Iliáš M., Visscher L., Schwerdtfeger P., Saue T. Analysis of parity violation in chiral molecules // *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, Vol. 13, No. 3, P. 864-876.
22. Cole D.J., Hine N.D.M. Applications of large-scale density functional theory in biology // *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2016, Vol. 28, No. 39, P. 393001.
23. Chen Z., Zhang D., Jin Y., Yang Y., Su N.Q., Yang W. Multireference Density Functional Theory with Generalized Auxiliary Systems for Ground and Excited States // *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, Vol. 8, No. 18, P. 4479-4485.
24. Li J., Chen Z., Yang W. Multireference Density Functional Theory for Describing Ground and Excited States with Renormalized Singles // *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2022, Vol. 13, No. 3, P. 894-903.
25. Noodleman L. Valence bond description of antiferromagnetic coupling in transition metal dimers // *The Journal of Chemical Physics*, 1981, Vol. 74, No. 10, P. 5737-5743.
26. Noodleman L., Davidson E.R. Ligand spin polarization and antiferromagnetic coupling in transition metal dimers // *Chemical Physics*, 1986, Vol. 109, No. 1, P. 131-143.
27. Noodleman L., Peng C.Y., Case D.A., Mouesca J.-M. Orbital interactions, electron delocalization and spin coupling in iron-sulfur clusters // *Coordination Chemistry Reviews*, 1995, Vol. 144, P. 199-244.
28. Roothaan C.C.J. New Developments in Molecular Orbital Theory // *Reviews of Modern Physics*, 1951, Vol. 23, No. 2, P. 69-89.

29. Fock V. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems // Zeitschrift für Physik, 1930, Vol. 61, No. 1, P. 126-148.
30. Cramer C.J. Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models. Essentials of Computational Chemistry. – John Wiley & Sons, 2013. – 564 p.
31. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // Physical Review, 1964, Vol. 136, No. 3B, P. B864-B871.
32. Kohn W., Sham L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // Physical Review, 1965, Vol. 140, No. 4A, P. A1133-A1138.
33. Parr R.G. Density Functional Theory of Atoms and Molecules // Horizons of Quantum Chemistry : Académie Internationale Des Sciences Moléculaires Quantiques / International Academy of Quantum Molecular Science/ eds. K. Fukui, B. Pullman. – Dordrecht: Springer Netherlands, 1980. – P. 5-15.
34. Slater J.C. The Theory of Complex Spectra // Physical Review, 1929, Vol. 34, No. 10, P. 1293-1322.
35. Born M., Oppenheimer R. Zur Quantentheorie der Molekeln // Annalen der Physik, 1927, Vol. 389, No. 20, P. 457-484.
36. Грицан Н.П. Квантовая химия. Основы теории. – Новосибирск: НГУ, 2002. – 144 p.
37. Balzer K., Bonitz M. Nonequilibrium Green's Functions Approach to Inhomogeneous Systems : Lecture Notes in Physics. Vol. 867. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013.
38. Szabo A., Ostlund N.S. Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory. Modern Quantum Chemistry. – Courier Corporation, 1996. – 484 p.
39. Roos B.O. The Multiconfigurational (MC) Self-Consistent Field (SCF) Theory // Lecture Notes in Quantum Chemistry: European Summer School in Quantum Chemistry : Lecture Notes in Chemistry/ ed. B.O. Roos. – Berlin, Heidelberg: Springer, 1992. – P. 177-254.
40. Vogiatzis K.D., Ma D., Olsen J., Gagliardi L., de Jong W.A. Pushing configuration-interaction to the limit: Towards massively parallel MCSCF calculations // The Journal of Chemical Physics, 2017, Vol. 147, No. 18, P. 184111.
41. Kreplin D.A., Knowles P.J., Werner H.-J. Second-order MCSCF optimization revisited. I. Improved algorithms for fast and robust second-order CASSCF convergence // The Journal of Chemical Physics, 2019, Vol. 150, No. 19, P. 194106.
42. Roos B.O., Taylor P.R., Sigbahn P.E.M. A complete active space SCF method (CASSCF) using a density matrix formulated super-CI approach // Chemical Physics, 1980, Vol. 48, No. 2, P. 157-173.
43. Schmidt M.W., Gordon M.S. The Construction and Interpretation of Mscf Wavefunctions // Annual Review of Physical Chemistry, 1998, Vol. 49, No. 1, P. 233-266.

44. Angeli C., Cimiraglia R., Evangelisti S., Leininger T., Malrieu J.-P. Introduction of n-electron valence states for multireference perturbation theory // *The Journal of Chemical Physics*, 2001, Vol. 114, No. 23, P. 10252-10264.
45. Angeli C., Cimiraglia R., Malrieu J.-P. N-electron valence state perturbation theory: a fast implementation of the strongly contracted variant // *Chemical Physics Letters*, 2001, Vol. 350, No. 3, P. 297-305.
46. Angeli C., Cimiraglia R., Malrieu J.-P. n-electron valence state perturbation theory: A spinless formulation and an efficient implementation of the strongly contracted and of the partially contracted variants // *The Journal of Chemical Physics*, 2002, Vol. 117, No. 20, P. 9138-9153.
47. Andersson K., Malmqvist P.A., Roos B.O., Sadlej A.J., Wolinski K. Second-order perturbation theory with a CASSCF reference function // *Journal of Physical Chemistry*, 1990, Vol. 96, No. 14, P. 5483-5488.
48. Andersson K., Malmqvist P., Roos B.O. Second-order perturbation theory with a complete active space self-consistent field reference function // *The Journal of Chemical Physics*, 1992, Vol. 96, No. 2, P. 1218-1226.
49. Dylla K.G. The choice of a zeroth-order Hamiltonian for second-order perturbation theory with a complete active space self-consistent-field reference function // *The Journal of Chemical Physics*, 1995, Vol. 102, No. 12, P. 4909-4918.
50. Havenith R.W.A., Taylor P.R., Angeli C., Cimiraglia R., Ruud K. Calibration of the n-electron valence state perturbation theory approach // *The Journal of Chemical Physics*, 2004, Vol. 120, No. 10, P. 4619-4625.
51. Neese F. Software update: the ORCA program system, version 4.0 // *WIREs Computational Molecular Science*, 2018, Vol. 8, No. 1, P. e1327.
52. Roos B.O., Andersson K. Multiconfigurational perturbation theory with level shift — the Cr₂ potential revisited // *Chemical Physics Letters*, 1995, Vol. 245, No. 2, P. 215-223.
53. Roos B.O., Andersson K., Fülcher M.P., Serrano-Andrés L., Pierloot K., Merchán M., Molina V. Applications of level shift corrected perturbation theory in electronic spectroscopy // *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 1996, Vol. 388, P. 257-276.
54. Serrano-Andrés L., Merchán M., Nebot-Gil I., Lindh R., Roos B.O. Towards an accurate molecular orbital theory for excited states: Ethene, butadiene, and hexatriene // *The Journal of Chemical Physics*, 1993, Vol. 98, No. 4, P. 3151-3162.
55. Lindgren I. The Rayleigh-Schrodinger perturbation and the linked-diagram theorem for a multi-configurational model space // *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 1974, Vol. 7, No. 18, P. 2441.
56. Finley J., Malmqvist P.-Å., Roos B.O., Serrano-Andrés L. The multi-state CASPT2 method // *Chemical Physics Letters*, 1998, Vol. 288, No. 2, P. 299-306.

57. Angeli C., Borini S., Cestari M., Cimiraglia R. A quasidegenerate formulation of the second order n-electron valence state perturbation theory approach // *The Journal of Chemical Physics*, 2004, Vol. 121, No. 9, P. 4043.
58. Zaitsevskii A., Malrieu J.-P. Multi-partitioning quasidegenerate perturbation theory. A new approach to multireference Møller-Plesset perturbation theory // *Chemical Physics Letters*, 1995, Vol. 233, No. 5, P. 597-604.
59. Zaitsevskii A., Malrieu J.-P. Multi-partitioning Møller-Plesset perturbation theory. A state-selective formulation // *Chemical Physics Letters*, 1996, Vol. 250, No. 3, P. 366-372.
60. Park J.W. Single-State Single-Reference and Multistate Multireference Zeroth-Order Hamiltonians in MS-CASPT2 and Conical Intersections // *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2019, Vol. 15, No. 7, P. 3960-3973.
61. Granovsky A.A. Extended multi-configuration quasi-degenerate perturbation theory: The new approach to multi-state multi-reference perturbation theory // *The Journal of Chemical Physics*, 2011, Vol. 134, No. 21, P. 214113.
62. Park J.W. Analytical Gradient Theory for Quasidegenerate N-Electron Valence State Perturbation Theory (QD-NEVPT2) // *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2019, Vol. 16, No. 1, P. 326-339.
63. Shiozaki T., Györfly W., Celani P., Werner H.-J. Communication: Extended multi-state complete active space second-order perturbation theory: Energy and nuclear gradients // *The Journal of Chemical Physics*, 2011, Vol. 135, No. 8, P. 081106.
64. Battaglia S., Lindh R. Extended Dynamically Weighted CASPT2: The Best of Two Worlds // *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2020, Vol. 16, No. 3, P. 1555-1567.
65. Granovsky A.A. On the non-invariance of QD-NEVPT2 theory. - (дата обращения: 01.02.2019).
66. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models // *Chemical Reviews*, 2005, Vol. 105, No. 8, P. 2999-3094.
67. Marenich A.V., Cramer C.J., Truhlar D.G. Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions // *The Journal of Physical Chemistry B*, 2009, Vol. 113, No. 18, P. 6378-6396.
68. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // *Physical Review B*, 1988, Vol. 37, No. 2, P. 785-789.
69. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *The Journal of Chemical Physics*, 1993, Vol. 98, No. 7, P. 5648-5652.
70. Weigend F., Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy // *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2005, Vol. 7, No. 18, P. 3297-3305.

71. Peterson K.A., Figgen D., Goll E., Stoll H., Dolg M. Systematically convergent basis sets with relativistic pseudopotentials. II. Small-core pseudopotentials and correlation consistent basis sets for the post-d group 16–18 elements // *The Journal of Chemical Physics*, 2003, Vol. 119, No. 21, P. 11113-11123.
72. Dreuw A., Head-Gordon M. Single-Reference ab Initio Methods for the Calculation of Excited States of Large Molecules // *Chemical Reviews*, 2005, Vol. 105, No. 11, P. 4009-4037.
73. Grimme S., Neese F. Double-hybrid density functional theory for excited electronic states of molecules // *The Journal of Chemical Physics*, 2007, Vol. 127, No. 15, P. 154116.
74. Hess B.A. Applicability of the no-pair equation with free-particle projection operators to atomic and molecular structure calculations // *Physical Review A*, 1985, Vol. 32, No. 2, P. 756-763.
75. Mulliken R.S. Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. II. Overlap Populations, Bond Orders, and Covalent Bond Energies // *The Journal of Chemical Physics*, 1955, Vol. 23, No. 10, P. 1841-1846.
76. Reed A.E., Weinstock R.B., Weinhold F. Natural population analysis // *The Journal of Chemical Physics*, 1985, Vol. 83, No. 2, P. 735-746.
77. Glendening E.D., Landis C.R., Weinhold F. NBO 6.0: Natural bond orbital analysis program // *Journal of Computational Chemistry*, 2013, Vol. 34, No. 16, P. 1429-1437.
78. Frisch M.J., Trucks G.W. Gaussian. - Wallingford CT: Gaussian Inc., 2016. - URL: <http://gaussian.com>.
79. Mayer I. Charge, bond order and valence in the AB initio SCF theory // *Chemical Physics Letters*, 1983, Vol. 97, No. 3, P. 270-274.
80. Bader R.F.W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory* : International Series of Monographs on Chemistry. Atoms in Molecules. – Oxford, New York: Oxford University Press, 1994. – 456 p.
81. Bader R.F.W. The Quantum Mechanical Basis of Conceptual Chemistry // *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly*, 2005, Vol. 136, No. 6, P. 819-854.
82. Pendás A.M., Francisco E., Blanco M.A., Gatti C. Bond Paths as Privileged Exchange Channels // *Chemistry – A European Journal*, 2007, Vol. 13, No. 33, P. 9362-9371.
83. Matta C.F., Boyd R.J. *An Introduction to the Quantum Theory of Atoms in Molecules* // *The Quantum Theory of Atoms in Molecules*. – John Wiley & Sons, Ltd, 2007. – P. 1-34.
84. Reed A.E., Curtiss L.A., Weinhold F. Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint // *Chemical Reviews*, 1988, Vol. 88, No. 6, P. 899-926.
85. Weinhold F., Landis C.R. *Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*. Valency and Bonding. – Cambridge University Press, 2005. – 768 p.

86. Weinhold F., Landis C.R., Glendening E.D. What is NBO analysis and how is it useful? // *International Reviews in Physical Chemistry*, 2016, Vol. 35, No. 3, P. 399-440.
87. Lu T., Chen F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer // *Journal of Computational Chemistry*, 2012, Vol. 33, No. 5, P. 580-592.
88. Becke A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // *Physical Review A*, 1988, Vol. 38, No. 6, P. 3098-3100.
89. Soda T., Kitagawa Y., Onishi T., Takano Y., Shigeta Y., Nagao H., Yoshioka Y., Yamaguchi K. Ab initio computations of effective exchange integrals for H–H, H–He–H and Mn2O2 complex: comparison of broken-symmetry approaches // *Chemical Physics Letters*, 2000, Vol. 319, No. 3, P. 223-230.
90. Dunning T.H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen // *The Journal of Chemical Physics*, 1989, Vol. 90, No. 2, P. 1007-1023.
91. Petersson G.A., Malick D.K., Frisch M.J., Braunstein M. The convergence of complete active space self-consistent-field energies to the complete basis set limit // *The Journal of Chemical Physics*, 2005, Vol. 123, No. 7, P. 074111.
92. Jiang W., Wilson A.K. Multireference composite approaches for the accurate study of ground and excited electronic states: C2, N2, and O2 // *The Journal of Chemical Physics*, 2011, Vol. 134, No. 3, P. 034101.
93. Neese F., Petrenko T., Ganyushin D., Olbrich G. Advanced aspects of ab initio theoretical optical spectroscopy of transition metal complexes: Multiplets, spin-orbit coupling and resonance Raman intensities: A Special Issue Highlighting the Many Aspects of the Electronic Spectroscopy of Inorganic Compounds // *Coordination Chemistry Reviews*, 2007, Vol. 251, No. 3, P. 288-327.
94. Perdew J.P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas // *Physical Review B*, 1986, Vol. 33, No. 12, P. 8822-8824.
95. Maurice R., Bastardis R., Graaf C. de, Suaud N., Mallah T., Guihéry N. Universal Theoretical Approach to Extract Anisotropic Spin Hamiltonians // *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2009, Vol. 5, No. 11, P. 2977-2984.
96. Lenthe E. van, Baerends E.J., Snijders J.G. Relativistic regular two-component Hamiltonians // *The Journal of Chemical Physics*, 1993, Vol. 99, No. 6, P. 4597-4610.
97. van Lenthe E., van Leeuwen R., Baerends E.J., Snijders J.G. Relativistic regular two-component Hamiltonians // *International Journal of Quantum Chemistry*, 1996, Vol. 57, No. 3, P. 281-293.
98. van Lenthe E., Snijders J.G., Baerends E.J. The zero-order regular approximation for relativistic effects: The effect of spin-orbit coupling in closed shell molecules // *The Journal of Chemical Physics*, 1996, Vol. 105, No. 15, P. 6505-6516.
99. Dyll K.G. Interfacing relativistic and nonrelativistic methods. I. Normalized elimination of the small component in the modified Dirac equation // *The Journal of Chemical Physics*, 1997, Vol. 106, No. 23, P. 9618-9626.

100. Kutzelnigg W., Liu W. Quasirelativistic theory equivalent to fully relativistic theory // The Journal of Chemical Physics, 2005, Vol. 123, No. 24, P. 241102.
101. Liu W., Peng D. Exact two-component Hamiltonians revisited // The Journal of Chemical Physics, 2009, Vol. 131, No. 3, P. 031104.
102. Autschbach J., Patchkovskii S., Pritchard B. Calculation of Hyperfine Tensors and Paramagnetic NMR Shifts Using the Relativistic Zeroth-Order Regular Approximation and Density Functional Theory // Journal of Chemical Theory and Computation, 2011, Vol. 7, No. 7, P. 2175-2188.
103. van Lenthe E., Wormer P.E.S., van der Avoird A. Density functional calculations of molecular g-tensors in the zero-order regular approximation for relativistic effects // The Journal of Chemical Physics, 1997, Vol. 107, No. 7, P. 2488-2498.
104. van Lenthe E., van der Avoird A., Wormer P.E.S. Density functional calculations of molecular hyperfine interactions in the zero order regular approximation for relativistic effects // The Journal of Chemical Physics, 1998, Vol. 108, No. 12, P. 4783-4796.
105. Fonseca Guerra C., Snijders J.G., te Velde G., Baerends E.J. Towards an order-N DFT method // Theoretical Chemistry Accounts, 1998, Vol. 99, No. 6, P. 391-403.
106. te Velde G., Bickelhaupt F.M., Baerends E.J., Fonseca Guerra C., van Gisbergen S.J.A., Snijders J.G., Ziegler T. Chemistry with ADF // Journal of Computational Chemistry, 2001, Vol. 22, No. 9, P. 931-967.
107. ADF. - SCM, . - URL: <http://www.scm.com>.
108. Van Lenthe E., Baerends E.J. Optimized Slater-type basis sets for the elements 1–118 // Journal of Computational Chemistry, 2003, Vol. 24, No. 9, P. 1142-1156.
109. Autschbach J. Magnitude of Finite-Nucleus-Size Effects in Relativistic Density Functional Computations of Indirect NMR Nuclear Spin–Spin Coupling Constants // ChemPhysChem, 2009, Vol. 10, No. 13, P. 2274-2283.
110. Klamt A., Schüürmann G. COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient // Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2, 1993, Vol. 0, No. 5, P. 799-805.
111. Klamt A., Jonas V. Treatment of the outlying charge in continuum solvation models // The Journal of Chemical Physics, 1996, Vol. 105, No. 22, P. 9972-9981.
112. Klamt A. Conductor-like Screening Model for Real Solvents: A New Approach to the Quantitative Calculation of Solvation Phenomena // Journal of Physical Chemistry, 1995, Vol. 99, No. 7, P. 2224-2235.
113. Huzinaga S., Miguel B. A comparison of the geometrical sequence formula and the well-tempered formulas for generating GTO basis orbital exponents // Chemical Physics Letters, 1990, Vol. 175, No. 4, P. 289-291.

114. Huzinaga S., Klobukowski M. Well-tempered Gaussian basis sets for the calculation of matrix Hartree—Fock wavefunctions // *Chemical Physics Letters*, 1993, Vol. 212, No. 3, P. 260-264.
115. Chilton N.F., Anderson R.P., Turner L.D., Soncini A., Murray K.S. PHI: A powerful new program for the analysis of anisotropic monomeric and exchange-coupled polynuclear d- and f-block complexes // *Journal of Computational Chemistry*, 2013, Vol. 34, No. 13, P. 1164-1175.
116. Ramos E., Roman J.E., Cardona-Serra S., Clemente-Juan J.M. Parallel implementation of the MAGPACK package for the analysis of high-nuclearity spin clusters // *Computer Physics Communications*, 2010, Vol. 181, No. 12, P. 1929-1940.
117. Ungur L., Chibotaru L.F. Computational Modelling of the Magnetic Properties of Lanthanide Compounds // *Lanthanides and Actinides in Molecular Magnetism*. – John Wiley & Sons, Ltd, 2015. – P. 153-184.
118. Kahn O. *Molecular magnetism*. – New York (N.Y.): Wiley-VCH, 1993.
119. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц *Электродинамика сплошных сред : Теоретическая физика :* in 10 Vol. Vol. 8. – 4. – Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 656 p.
120. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц *Статистическая физика. Ч. I. : Теоретическая физика :* in 10 Vol. Vol. 5. – 5. – Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 616 p.
121. Feynman R.P. Forces in Molecules // *Physical Review*, 1939, Vol. 56, No. 4, P. 340-343.
122. Farmer J.D., Leth S.C. An Asymptotic Formula for Powers of Binomial Coefficients // *The Mathematical Gazette*, 2005, Vol. 89, No. 516, P. 385-391.
123. Pauncz R. *The Construction of Spin Eigenfunctions: An Exercise Book. The Construction of Spin Eigenfunctions*. – Springer Science & Business Media, 2000. – 218 p.
124. Zachos C.K. Altering the Symmetry of Wavefunctions in Quantum Algebras and Supersymmetry // *Modern Physics Letters A*, 1992, Vol. 07, No. 18, P. 1595-1600.
125. Wolfram Research, Inc. *Mathematica*. - Champaign, Illinois: Wolfram Research, Inc., 2022. - URL: <https://www.wolfram.com/mathematica>.
126. Nelder J.A., Mead R. A Simplex Method for Function Minimization // *The Computer Journal*, 1965, Vol. 7, No. 4, P. 308-313.
127. Broyden C.G. The Convergence of a Class of Double-rank Minimization Algorithms 1. General Considerations // *IMA Journal of Applied Mathematics*, 1970, Vol. 6, No. 1, P. 76-90.
128. Fletcher R. A new approach to variable metric algorithms // *The Computer Journal*, 1970, Vol. 13, No. 3, P. 317-322.
129. Goldfarb D. A family of variable-metric methods derived by variational means // *Mathematics of Computation*, 1970, Vol. 24, No. 109, P. 23-26.

130. Shanno D.F. Conditioning of quasi-Newton methods for function minimization // *Mathematics of Computation*, 1970, Vol. 24, No. 111, P. 647-656.
131. Sanderson C., Curtin R. Armadillo: a template-based C++ library for linear algebra // *The Journal of Open Source Software*, 2016, Vol. 1, No. 2, P. 26.
132. Sanderson C., Curtin R. A User-Friendly Hybrid Sparse Matrix Class in C++ // *Mathematical Software – ICMS 2018 : Lecture Notes in Computer Science/* eds. J.H. Davenport et al. – Cham: Springer International Publishing, 2018. – Vol. 10931. – P. 422-430.
133. Gael Guennebaud, Benoit Jacob Eigen. - 2010. - URL: <http://eigen.tuxfamily.org>.
134. Sokolov D.V. C++ L-BFGS implementation using plain STL. - 2022. - URL: <https://github.com/ssloy/stlbfgs>.
135. Qiu Y. LBFGS++. - 2023. - URL: <https://github.com/yixuan/LBFGSpp>.
136. O'Hara K. OptimLib. - 2023. - URL: <https://github.com/kthohr/optim>.
137. Yamamoto M., Suizu R., Dutta S., Mishra P., Nakayama T., Sakamoto K., Wakabayashi K., Uchihashi T., Awaga K. Self-assembled honeycomb lattice in the monolayer of cyclic thiazyl diradical BDTDA (= 4,4'-bis(1,2,3,5-dithiadiazolyl)) on Cu(111) with a zero-bias tunneling spectra anomaly // *Scientific Reports*, 2015, Vol. 5, No. 1, P. 18359.
138. Dzyaloshinsky I. A thermodynamic theory of “weak” ferromagnetism of antiferromagnetics // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1958, Vol. 4, No. 4, P. 241-255.
139. Moriya T. Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism // *Physical Review*, 1960, Vol. 120, No. 1, P. 91-98.
140. Epstein A.J., Chittipeddi S., Chakraborty A., Miller J.S. Ferromagnetism in molecular materials: Decamethylferrocenium tetracyanoethanide (DMeFc) (TCNE) (invited) // *Journal of Applied Physics*, 1988, Vol. 63, No. 8, P. 2952-2956.
141. Miller J.S., Dixon D.A., McLean R.Scott., Groski D.M., Flippen R.B., Manriquez J.M., Yee G.T., Narayan K.S., Epstein A.J. Decamethylmanganocenium tetracyanoethanide, $[\text{Mn}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]^{\oplus\oplus\oplus}[\text{TCNE}]^{\ominus\ominus}$ —a molecular ferromagnet with an 8.8 K T_c // *Advanced Materials*, 1991, Vol. 3, No. 6, P. 309-311.
142. Semenov N.A., Pushkarevsky N.A., Lonchakov A.V., Bogomyakov A.S., Pritchina E.A., Suturina E.A., Gritsan N.P., Konchenko S.N., Mews R., Ovcharenko V.I., Zibarev A.V. Heterospin π -Heterocyclic Radical-Anion Salt: Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of Decamethylchromocenium [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-c][1,2,5]thiadiazolidyl // *Inorganic Chemistry*, 2010, Vol. 49, No. 16, P. 7558-7564.
143. Semenov N.A., Pushkarevsky N.A., Suturina E.A., Chulanova E.A., Kuratieva N.V., Bogomyakov A.S., Irtegova I.G., Vasilieva N.V., Konstantinova L.S., Gritsan N.P., Rakitin O.A., Ovcharenko V.I., Konchenko S.N., Zibarev A.V. Bis(toluenе)chromium(I) [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-c][1,2,5]thiadiazolidyl

and [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-b]pyrazinidyl: New Heterospin ($S_1 = S_2 = 1/2$) Radical-Ion Salts // *Inorganic Chemistry*, 2013, Vol. 52, No. 11, P. 6654-6663.

144. Pushkarevsky N.A., Semenov N.A., Dmitriev A.A., Kuratieva N.V., Bogomyakov A.S., Irtegova I.G., Vasilieva N.V., Bode B.E., Gritsan N.P., Konstantinova L.S., Woollins J.D., Rakitin O.A., Konchenko S.N., Ovcharenko V.I., Zibarev A.V. Synthesis and Properties of the Heterospin ($S_1 = S_2 = 1/2$) Radical-Ion Salt Bis(mesitylene)molybdenum(I) [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-c][1,2,5]thiadiazolidyl // *Inorganic Chemistry*, 2015, Vol. 54, No. 14, P. 7007-7013.

145. Robertson C.M., Leitch A.A., Cvrkalj K., Reed R.W., Myles D.J.T., Dube P.A., Oakley R.T. Enhanced Conductivity and Magnetic Ordering in Isostructural Heavy Atom Radicals // *Journal of the American Chemical Society*, 2008, Vol. 130, No. 26, P. 8414-8425.

146. Shuku Y., Suizu R., Domingo A., Calzado C.J., Robert V., Awaga K. Multidimensional Network Structures and Versatile Magnetic Properties of Intermolecular Compounds of a Radical–Anion Ligand, [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-f][1,10]phenanthroline 1,1-Dioxide // *Inorganic Chemistry*, 2013, Vol. 52, No. 17, P. 9921-9930.

147. Shuku Y., Hirai Y., Semenov N.A., Kadilenko E., Gritsan N.P., Zibarev A.V., Rakitin O.A., Awaga K. 3D molecular network and magnetic ordering, formed by multi-dentate magnetic couplers, bis(benzene)chromium(I) and [1,2,5]thiadiazolo[3,4-c][1,2,5]thiadiazolidyl // *Dalton Transactions*, 2018, Vol. 47, No. 29, P. 9897-9902.

148. M. Atherton N., N. Ockwell J., Dietz R. Electron spin resonance and polarographic studies of the radical-anions of some nitrogen- and sulphur-containing heterocyclic molecules // *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, 1967, P. 771-777.

149. Boéré R.T., Roemmele T.L. Electrochemistry of redox-active Group 15/16 heterocycles // *Coordination Chemistry Reviews*, 2000, Vol. 210, No. 1, P. 369-445.

150. Strom E.T., Russell G.A. The Electron Spin Resonance Spectra of 2,1,3-Benzoxadiazole, -Benzothiadiazole, and -Benzoselenadiazole Radical Anions. Electron Withdrawal by Group VI Elements // *Journal of the American Chemical Society*, 1965, Vol. 87, No. 15, P. 3326-3329.

151. Fajer J., Bielski B.H.J., Felton R.H. Electronic and electron spin resonance spectra of the perfluoro-2,1,3-benzoselenadiazole anion radical // *Journal of Physical Chemistry*, 1968, Vol. 72, No. 4, P. 1281-1288.

152. Kamiya M., Akahori Y. An electron spin resonance study of the anion radicals of 2, 1, 3-benzoselenadiazole and related compounds // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1969, Vol. 43, P. 268-271.

153. Bagryanskaya I.Yu., Gatilov Y.V., Gritsan N.P., Ikorskii V.N., Irtegova I.G., Lonchakov A.V., Lork E., Mews R., Ovcharenko V.I., Semenov N.A., Vasilieva N.V., Zibarev A.V. [1,2,5]Selenadiazolo[3,4-c][1,2,5]thiadiazole and [1,2,5]Selenadiazolo[3,4-c][1,2,5]thiadiazolidyl – A Synthetic, Structural, and Theoretical Study // *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2007, Vol. 2007, No. 30, P. 4751-4761.

154. Pushkarevsky N.A., Chulanova E.A., Shundrin L.A., Smolentsev A.I., Salnikov G.E., Pritchina E.A., Genaev A.M., Irtegov I.G., Bagryanskaya I.Yu., Konchenko S.N., Gritsan N.P., Beckmann J., Zibarev A.V. Radical Anions, Radical-Anion Salts, and Anionic Complexes of 2,1,3-Benzochalcogenadiazoles // *Chemistry – A European Journal*, 2019, Vol. 25, No. 3, P. 806-816.
155. Chulanova E.A., Irtegov I.G., Vasilieva N.V., Bagryanskaya I.Yu., Gritsan N.P., Zibarev A.V. Novel long-lived π -heterocyclic radical anion: a hybrid of 1,2,5-thiadiazo- and 1,2,3-dithiazolidyls // *Mendeleev Communications*, 2015, Vol. 25, No. 5, P. 336-338.
156. Konstantinova L.S., Bobkova I.E., Nelyubina Y.V., Chulanova E.A., Irtegov I.G., Vasilieva N.V., Camacho P.S., Ashbrook S.E., Hua G., Slawin A.M.Z., Woollins J.D., Zibarev A.V., Rakitin O.A. [1,2,5]Selenadiazolo[3,4-b]pyrazines: Synthesis from 3,4-Diamino-1,2,5-selena-diazole and Generation of Persistent Radical Anions // *European Journal of Organic Chemistry*, 2015, Vol. 2015, No. 25, P. 5585-5593.
157. Semenov N.A., Radiush E.A., Chulanova E.A., Slawin A.M.Z., Woollins J.D., Kadilenko E.M., Bagryanskaya I.Y., Irtegov I.G., Bogomyakov A.S., Shundrin L.A., Gritsan N.P., Zibarev A.V. Design, synthesis and isolation of a new 1,2,5-selenadiazolidyl and structural and magnetic characterization of its alkali-metal salts // *New Journal of Chemistry*, 2019, Vol. 43, No. 41, P. 16331-16337.
158. Cozzolino A.F., Britten J.F., Vargas-Baca I. The Effect of Steric Hindrance on the Association of Telluradiazoles through Te–N Secondary Bonding Interactions // *Crystal Growth & Design*, 2006, Vol. 6, No. 1, P. 181-186.
159. Cozzolino A.F., Bain A.D., Hanhan S., Vargas-Baca I. N-Triphenylboryl- and N,N'-bis(triphenylboryl)benzo-2,1,3-telluradiazole // *Chemical Communications*, 2009, No. 27, P. 4043-4045.
160. Semenov N.A., Pushkarevsky N.A., Beckmann J., Finke P., Lork E., Mews R., Bagryanskaya I.Yu., Gatilov Y.V., Konchenko S.N., Vasiliev V.G., Zibarev A.V. Tellurium–Nitrogen π -Heterocyclic Chemistry – Synthesis, Structure, and Reactivity Toward Halides and Pyridine of 3,4-Dicyano-1,2,5-telluradiazole // *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2012, Vol. 2012, No. 23, P. 3693-3703.
161. Semenov N.A., Lonchakov A.V., Pushkarevsky N.A., Suturina E.A., Korolev V.V., Lork E., Vasiliev V.G., Konchenko S.N., Beckmann J., Gritsan N.P., Zibarev A.V. Coordination of Halide and Chalcogenolate Anions to Heavier 1,2,5-Chalcogenadiazoles: Experiment and Theory // *Organometallics*, 2014, Vol. 33, No. 16, P. 4302-4314.
162. Semenov N.A., Gorbunov D.E., Shakhova M.V., Salnikov G.E., Bagryanskaya I.Y., Korolev V.V., Beckmann J., Gritsan N.P., Zibarev A.V. Donor–Acceptor Complexes between 1,2,5-Chalcogenadiazoles (Te, Se, S) and the Pseudohalides CN[–] and XCN[–] (X=O, S, Se, Te) // *Chemistry – A European Journal*, 2018, Vol. 24, No. 49, P. 12983-12991.
163. Pushkarevsky N.A., Smolentsev A.I., Dmitriev A.A., Vargas-Baca I., Gritsan N.P., Beckmann J., Zibarev A.V. Bis(2,1,3-benzotelluradiazolidyl)2,1,3-benzotelluradiazole: a pair of radical anions coupled by Te $\cdots$ N chalcogen bonding // *Chemical Communications*, 2020, Vol. 56, No. 7, P. 1113-1116.

164. Popelier P.L.A., Gillespie R.J. Chemical Bonding and Molecular Geometry from Lewis to Electron Densities, 2001.
165. Petrov P.A., Kadilenko E.M., Sukhikh T.S., Eltsov I.V., Gushchin A.L., Nadolinny V.A., Sokolov M.N., Gritsan N.P. A Sterically Hindered Derivative of 2,1,3-Benzotelluradiazole: A Way to the First Structurally Characterised Monomeric Tellurium–Nitrogen Radical Anion // Chemistry – A European Journal, 2020, Vol. 26, No. 64, P. 14688-14699.
166. Chivers T., Gao X., Parvez M. Preparation, Crystal Structures, and Isomerization of the Tellurium Diimide Dimers $\text{RNTe}(\mu\text{-NR}')_2\text{TeNR}$ ($\text{R} = \text{R}' = \text{tBu}$; $\text{R} = \text{PPh}_2\text{NSiMe}_3$, $\text{R}' = \text{tBu}$, tOct): X-ray Structure of the Telluradiazole Dimer $[\text{tBu}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_2\text{Te}]_2$ // Inorganic Chemistry, 1996, Vol. 35, No. 1, P. 9-15.
167. Cozzolino A.F., Vargas-Baca I., Mansour S., Mahmoudkhani A.H. The Nature of the Supramolecular Association of 1,2,5-Chalcogenadiazoles // Journal of the American Chemical Society, 2005, Vol. 127, No. 9, P. 3184-3190.
168. A. Annan T., Ozarowski A., Tian Z., G. Tuck D. The reaction of some substituted ortho - benzoquinones with elemental tellurium and with tellurium(II) compounds // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 1992, Vol. 0, No. 20, P. 2931-2938.
169. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E., Revés M., Echeverría J., Cremades E., Barragán F., Alvarez S. Covalent radii revisited // Dalton Transactions, 2008, No. 21, P. 2832-2838.
170. Suturina E.A., Semenov N.A., Lonchakov A.V., Bagryanskaya I.Yu., Gatilov Y.V., Irtegov I.G., Vasilieva N.V., Lork E., Mews R., Gritsan N.P., Zibarev A.V. Interaction of 1,2,5-Chalcogenadiazole Derivatives with Thiophenolate: Hypercoordination with Formation of Interchalcogen Bond versus Reduction to Radical Anion // The Journal of Physical Chemistry A, 2011, Vol. 115, No. 18, P. 4851-4860.
171. Wang W., Ji B., Zhang Y. Chalcogen Bond: A Sister Noncovalent Bond to Halogen Bond // The Journal of Physical Chemistry A, 2009, Vol. 113, No. 28, P. 8132-8135.
172. Garrett G.E., Gibson G.L., Straus R.N., Seferos D.S., Taylor M.S. Chalcogen Bonding in Solution: Interactions of Benzotelluradiazoles with Anionic and Uncharged Lewis Bases // Journal of the American Chemical Society, 2015, Vol. 137, No. 12, P. 4126-4133.
173. Ho P.C., Szydlowski P., Sinclair J., Elder P.J.W., Kübel J., Gendy C., Lee L.M., Jenkins H., Britten J.F., Morim D.R., Vargas-Baca I. Supramolecular macrocycles reversibly assembled by Te...O chalcogen bonding // Nature Communications, 2016, Vol. 7, No. 1, P. 11299.
174. T. Mahmudov K., N. Kopylovich M., Silva M.F.C.G. da, L. Pombeiro A.J. Chalcogen bonding in synthesis, catalysis and design of materials // Dalton Transactions, 2017, Vol. 46, No. 31, P. 10121-10138.
175. Alabugin I.V., Gilmore K.M., Peterson P.W. Hyperconjugation // WIREs Computational Molecular Science, 2011, Vol. 1, No. 1, P. 109-141.

176. Alabugin I.V., dos Passos Gomes G., Abdo M.A. Hyperconjugation // *WIREs Computational Molecular Science*, 2019, Vol. 9, No. 2, P. e1389.
177. Espinosa E., Alkorta I., Elguero J., Molins E. From weak to strong interactions: A comprehensive analysis of the topological and energetic properties of the electron density distribution involving X–H···F–Y systems // *The Journal of Chemical Physics*, 2002, Vol. 117, No. 12, P. 5529-5542.
178. Nakanishi W., Hayashi S., Narahara K. Polar Coordinate Representation of $H_b(r_c)$ versus $(\hbar^2/8m)\nabla^2\rho_b(r_c)$ at BCP in AIM Analysis: Classification and Evaluation of Weak to Strong Interactions // *The Journal of Physical Chemistry A*, 2009, Vol. 113, No. 37.
179. Diana E., Chierotti M.R., Marchese E.M.C., Croce G., Milanesio M., Stanghellini P.L. Blue and red shift hydrogen bonds in crystalline cobaltocinium complexes // *New Journal of Chemistry*, 2012, Vol. 36, No. 4, P. 1099-1107.
180. Keppler A.F., Cerchiaro G., Augusto O., Miyamoto S., Prado F., Di Mascio P., Comasseto J.V. Organic Tellurium-Centered Radicals Evidenced by EPR Spin Trapping and Mass Spectrometry Experiments: Insights into the Mechanism of the Hydrotelluration Reaction // *Organometallics*, 2006, Vol. 25, No. 21, P. 5059-5066.
181. Contineanu M., Neacsu A. Radical species formed by gamma radiolysis of polycrystalline telluric acid // *Revue Roumaine de Chimie*, 2006, Vol. 51, No. 11, P. 1069.
182. Tretyakov E.V., Lomanovich K.A., Bagryanskaya E.G., Romanenko G.V., Bogomyakov A.S., Zueva E.M., Petrova M.M., Dmitriev A.A., Gritsan N.P. 2-(8-Iodonaphthalen-1-yl)-Substituted Nitronyl Nitroxide: Suppressed Reactivity of Iodine Atom and Unusual Temperature Dynamics of the EPR Spectrum // *European Journal of Organic Chemistry*, 2021, Vol. 2021, No. 17, P. 2355-2361.
183. Manriquez J.M., Yee G.T., McLean R.S., Epstein A.J., Miller J.S. A Room-Temperature Molecular/Organic-Based Magnet // *Science*, 1991, Vol. 252, No. 5011, P. 1415-1417.
184. Fegy K., Luneau D., Ohm T., Paulsen C., Rey P. Two-Dimensional Nitroxide-Based Molecular Magnetic Materials // *Angewandte Chemie International Edition*, 1998, Vol. 37, No. 9, P. 1270-1273.
185. Ballester G., Coronado E., Giménez-Saiz C., Romero F.M. Nitroxide Radicals as Templating Agents in the Synthesis of Magnets Based on Three-Dimensional Oxalato-Bridged Heterodimetallic Networks // *Angewandte Chemie International Edition*, 2001, Vol. 40, No. 4, P. 792-795.
186. Tretyakov E.V., Ovcharenko V.I. The chemistry of nitroxide radicals in the molecular design of magnets // *Russian Chemical Reviews*, 2009, Vol. 78, No. 11, P. 971.
187. Tretyakov E.V., Ovcharenko V.I., Terent'ev A.O., Krylov I.B., Magdesieva T.V., Mazhukin D.G., Gritsan N.P. Conjugated nitroxides // *Russian Chemical Reviews*, 2022, Vol. 91, No. 2, P. RCR5025.
188. Rey P., Ovcharenko V.I. Copper(II) Nitroxide Molecular Spin-Transition Complexes // *Magnetism: Molecules to Materials IV*. – John Wiley & Sons, Ltd, 2001. – P. 41-63.

189. Kaim W., Schwederski B. Non-innocent ligands in bioinorganic chemistry—An overview: Dithiolenes and non-innocent redox-active ligands // *Coordination Chemistry Reviews*, 2010, Vol. 254, No. 13, P. 1580-1588.
190. A. Berben L., Bruin B. de, F. Heyduk A. Non-innocent ligands // *Chemical Communications*, 2015, Vol. 51, No. 9, P. 1553-1554.
191. Li H., Hall M.B. Role of the Chemically Non-Innocent Ligand in the Catalytic Formation of Hydrogen and Carbon Dioxide from Methanol and Water with the Metal as the Spectator // *Journal of the American Chemical Society*, 2015, Vol. 137, No. 38, P. 12330-12342.
192. Ray K., Petrenko T., Wieghardt K., Neese F. Joint spectroscopic and theoretical investigations of transition metal complexes involving non-innocent ligands // *Dalton Transactions*, 2007, Vol. 0, No. 16, P. 1552-1566.
193. van der Vlugt J.I., Reek J.N.H. Neutral Tridentate PNP Ligands and Their Hybrid Analogues: Versatile Non-Innocent Scaffolds for Homogeneous Catalysis // *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, Vol. 48, No. 47, P. 8832-8846.
194. Zális S., Winter R.F., Kaim W. Quantum chemical interpretation of redox properties of ruthenium complexes with vinyl and TCNX type non-innocent ligands: Dithiolenes and non-innocent redox-active ligands // *Coordination Chemistry Reviews*, 2010, Vol. 254, No. 13, P. 1383-1396.
195. Singh A., Anandhi U., Cinellu M.A., Sharp P.R. Diimine supported group 10 hydroxo, oxo, amido, and imido complexes // *Dalton Transactions*, 2008, No. 17, P. 2314-2327.
196. Fedushkin I.L., Makarov V.M., Sokolov V.G., Fukin G.K. Acenaphthene-1,2-diimine chromium complexes // *Dalton Transactions*, 2009, No. 38, P. 8047-8053.
197. Vasudevan K., H. Cowley A. Synthesis and structures of 1,2-bis(imino)acenaphthene (BIAN) lanthanide complexes that involve the transfer of zero, one, or two electrons // *Chemical Communications*, 2007, Vol. 0, No. 33, P. 3464-3466.
198. Schumann H., Hummert M., Lukoyanov A.N., Chudakova V.A., Fedushkin I.L. Organometallic Compounds of the Lanthanides 182 [1]. Calcium and Neodymium Complexes Containing the dpp-BIAN Ligand System: Synthesis and Molecular Structure of [(dpp-BIAN)Ca(THF)₂]₂ and [(dpp-BIAN)NdCl(THF)₂]₂ // *Zeitschrift für Naturforschung B*, 2007, Vol. 62, No. 9, P. 1107-1111.
199. Fedushkin I.L., Maslova O.V., Lukoyanov A.N., Fukin G.K. Anionic and neutral bis(diimine)lanthanide complexes: La vitalité de la chimie de coordination des éléments f // *Comptes Rendus Chimie*, 2010, Vol. 13, No. 6, P. 584-592.
200. Khusniyarov M.M., Weyhermüller T., Bill E., Wieghardt K. Tuning the Oxidation Level, the Spin State, and the Degree of Electron Delocalization in Homo- and Heteroleptic Bis(α -diimine)iron Complexes // *Journal of the American Chemical Society*, 2009, Vol. 131, No. 3, P. 1208-1221.

201. Schmitz M., Seibel M., Kelm H., Demeshko S., Meyer F., Krüger H.-J. How Does a Coordinated Radical Ligand Affect the Spin Crossover Properties in an Octahedral Iron(II) Complex? // *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, Vol. 53, No. 23, P. 5988-5992.
202. Freedman D.E., Harman W.H., Harris T.D., Long G.J., Chang C.J., Long J.R. Slow Magnetic Relaxation in a High-Spin Iron(II) Complex // *Journal of the American Chemical Society*, 2010, Vol. 132, No. 4, P. 1224-1225.
203. M. Zadrozny J., Atanasov M., M. Bryan A., Lin C.-Y., D. Reken B., P. Power P., Neese F., R. Long J. Slow magnetization dynamics in a series of two-coordinate iron(ii) complexes // *Chemical Science*, 2013, Vol. 4, No. 1, P. 125-138.
204. A. Craig G., Murrie M. 3d single-ion magnets // *Chemical Society Reviews*, 2015, Vol. 44, No. 8, P. 2135-2147.
205. M. Frost J., M. Harriman K.L., Murugesu M. The rise of 3-d single-ion magnets in molecular magnetism: towards materials from molecules? // *Chemical Science*, 2016, Vol. 7, No. 4, P. 2470-2491.
206. Jin X.-X., Chen X.-X., Xiang J., Chen Y.-Z., Jia L.-H., Wang B.-W., Cheng S.-C., Zhou X., Leung C.-F., Gao S. Slow Magnetic Relaxation in a Series of Mononuclear 8-Coordinate Fe(II) and Co(II) Complexes // *Inorganic Chemistry*, 2018, Vol. 57, No. 7, P. 3761-3774.
207. Ding M., Hickey A.K., Pink M., Telser J., Tierney D.L., Amoza M., Rouzières M., Ozumerzifon T.J., Hoffert W.A., Shores M.P., Ruiz E., Clérac R., Smith J.M. Magnetization Slow Dynamics in Ferrocenium Complexes // *Chemistry – A European Journal*, 2019, Vol. 25, No. 45, P. 10625-10632.
208. Uchida K., Cosquer G., Sugisaki K., Matsuoka H., Sato K., Breedlove B.K., Yamashita M. Isostructural M(II) complexes (M = Mn, Fe, Co) with field-induced slow magnetic relaxation for Mn and Co complexes // *Dalton Transactions*, 2019, Vol. 48, No. 32, P. 12023-12030.
209. Demir S., Jeon I.-R., Long J.R., Harris T.D. Radical ligand-containing single-molecule magnets: Progress in Magnetochemistry // *Coordination Chemistry Reviews*, 2015, Vols. 289-290, P. 149-176.
210. Breuer J., Frühauf H.-W., Smeets W.J.J., Spek A.L. Comparing structures and reactivity in analogous Fe and Ru complexes. (iPr-DAB)Fe(CO)2I2 and (iPr-DAB)FeI2: a perfectly reversible CO-carrier system. (R-DAB=N,N'-R2-1,4-diaza-1,3-butadiene) // *Inorganica Chimica Acta*, 1999, Vol. 291, No. 1, P. 438-447.
211. Child C.R., Kealey S., Jones H., Miller P.W., White A.J.P., Gee A.D., Long N.J. Binding and photodissociation of CO in iron(II) complexes for application in positron emission tomography (PET) radiolabelling // *Dalton Transactions*, 2011, Vol. 40, No. 23, P. 6210-6215.
212. Fedushkin I.L., Skatova A.A., Khvoinova N.M., Lukoyanov A.N., Fukin G.K., Ketkov S.Yu., Maslov M.O., Bogomyakov A.S., Makarov V.M. New high-spin iron complexes based on bis(imino)acenaphthenes (BIAN): synthesis, structure, and magnetic properties // *Russian Chemical Bulletin*, 2013, Vol. 62, No. 10, P. 2122-2131.

213. Atanasov M., M. Zadrozny J., R. Long J., Neese F. A theoretical analysis of chemical bonding, vibronic coupling, and magnetic anisotropy in linear iron(ii) complexes with single-molecule magnet behavior // *Chemical Science*, 2013, Vol. 4, No. 1, P. 139-156.
214. Saber M.R., Dunbar K.R. Ligands effects on the magnetic anisotropy of tetrahedral cobalt complexes // *Chemical Communications*, 2014, Vol. 50, No. 82, P. 12266-12269.
215. Dunning Thom.H., Botch B.H., Harrison J.F. On the orbital description of the $4s\ 3d^{n+1}$ states of the transition metal atoms // *The Journal of Chemical Physics*, 1980, Vol. 72, No. 5, P. 3419-3420.
216. Andersson K., Roos B.O. Excitation energies in the nickel atom studied with the complete active space SCF method and second-order perturbation theory // *Chemical Physics Letters*, 1992, Vol. 191, No. 6, P. 507-514.
217. Abramov P.A., Dmitriev A.A., Kholin K.V., Gritsan N.P., Kadirov M.K., Gushchin A.L., Sokolov M.N. Mechanistic study of the [(dpp-bian)Re(CO)₃Br] electrochemical reduction using in situ EPR spectroscopy and computational chemistry // *Electrochimica Acta*, 2018, Vol. 270, P. 526-534.
218. Kubelka P. New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials. Part I // *JOSA*, 1948, Vol. 38, No. 5, P. 448-457.
219. Khrizanforova V.V., Morozov V.I., Khrizanforov M.N., Lukoyanov A.N., Kataeva O.N., Fedushkin I.L., Budnikova Yu.H. Iron complexes of BIANs: Redox trends and electrocatalysis of hydrogen evolution // *Polyhedron*, 2018, Vol. 154, P. 77-82.
220. Yambulatov D.S., Nikolaevskii S.A., Kiskin M.A., Kholin K.V., Khrizanforov M.N., Budnikova Y.G., Babeshkin K.A., Efimov N.N., Goloveshkin A.S., Imshennik V.K., Maksimov Y.V., Kadilenko E.M., Gritsan N.P., Eremenko I.L. Generation of a Hetero Spin Complex from Iron(II) Iodide with Redox Active Acenaphthene-1,2-Diimine // *Molecules*, 2021, Vol. 26, No. 10, P. 2998.
221. Duboc C., Collomb M.-N., Neese F. Understanding the Zero-Field Splitting of Mononuclear Manganese(II) Complexes from Combined EPR Spectroscopy and Quantum Chemistry // *Applied Magnetic Resonance*, 2009, Vol. 37, No. 1, P. 229.
222. Rich J., Castillo C.E., Romero I., Rodríguez M., Duboc C., Collomb M.-N. Investigation of the Zero-Field Splitting in Six- and Seven-Coordinate Mononuclear MnII Complexes with N/O-Based Ligands by Combining EPR Spectroscopy and Quantum Chemistry // *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, Vol. 2010, No. 23, P. 3658-3665.
223. Haraguchi M., Tretyakov E., Gritsan N., Romanenko G., Gorbunov D., Bogomyakov A., Maryunina K., Suzuki S., Kozaki M., Shiomi D., Sato K., Takui T., Nishihara S., Inoue K., Okada K. (Azulene-1,3-diyl)-bis(nitronyl nitroxide) and (Azulene-1,3-diyl)-bis(iminonitroxide) and Their Copper Complexes // *Chemistry – An Asian Journal*, 2017, Vol. 12, No. 22, P. 2929-2941.
224. Boča R. Zero-field splitting in metal complexes // *Coordination Chemistry Reviews*, 2004, Vol. 248, No. 9, P. 757-815.

225. Kadilenko E.M., Gritsan N.P., Tretyakov E.V., Fokin S.V., Romanenko G.V., Bogomyakov A.S., Gorbunov D.E., Schollmeyer D., Baumgarten M., Ovcharenko V.I. A black-box approach to the construction of metal-radical multispin systems and analysis of their magnetic properties // Dalton Transactions, 2020, Vol. 49, No. 46, P. 16916-16927.

Приложение

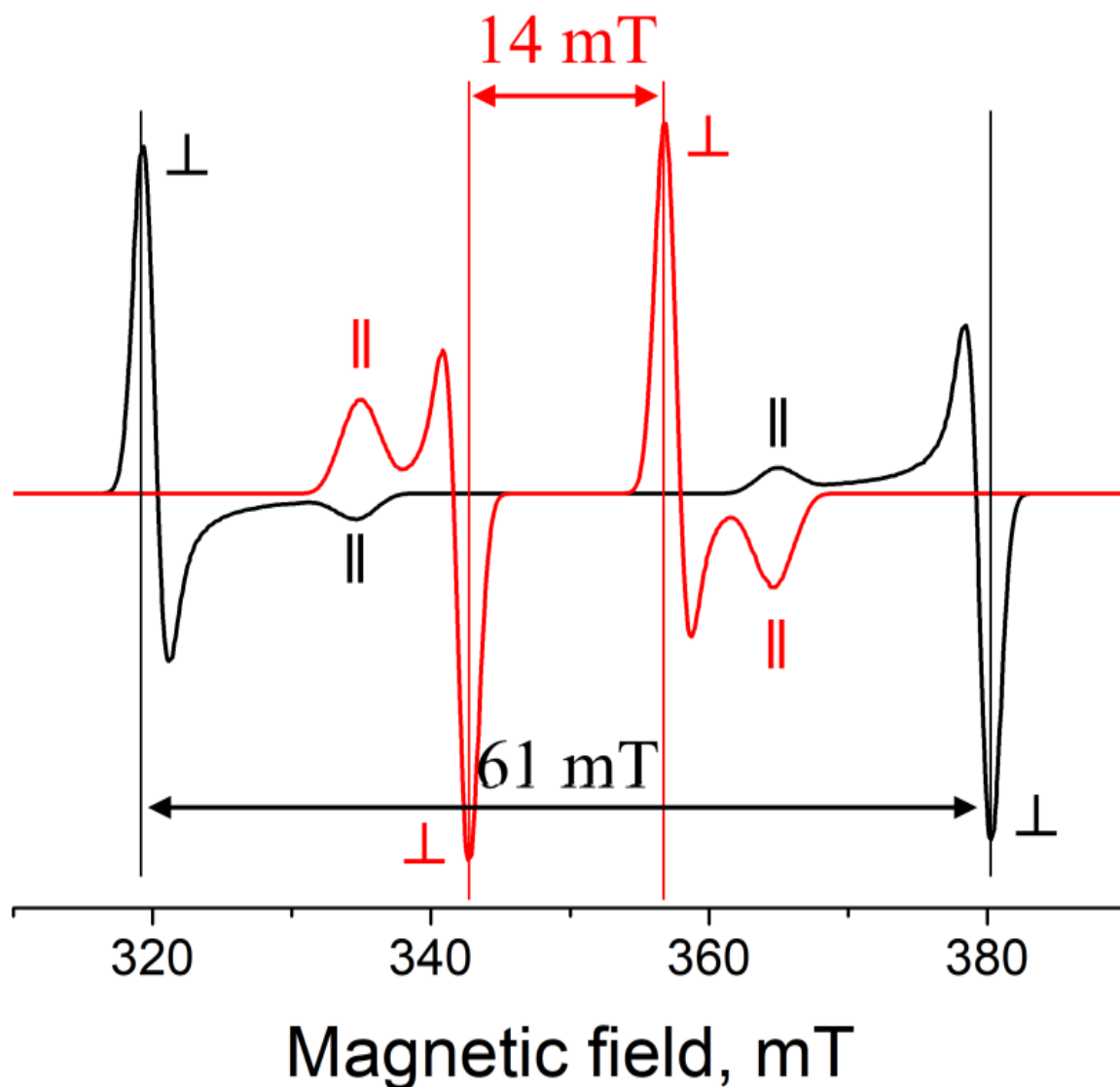


Рисунок П1. Симуляции твердотельных ЭПР-спектров, построенные при помощи программы Wolfram Mathematica. Использовано гауссово уширение с $\Delta\omega = 1\text{ mT}$. Знаки $\perp$ и $\parallel$ соответствуют вкладам в спектры от перпендикулярных и параллельных компонент СТВ-тензора, соответственно. Использован изотропный g -фактор, равный 1,9948. В красном спектре были использованы значения $(A_{\perp}, A_{\parallel}) = (15, -30)\text{ mT}$, в чёрном спектре – $(A_{\perp}, A_{\parallel}) = (60, -30)\text{ mT}$. Можно заметить, что в обоих случаях расстояние между минимумом и максимумом спектра с хорошей точностью совпадает со значением $A_{\perp}$.