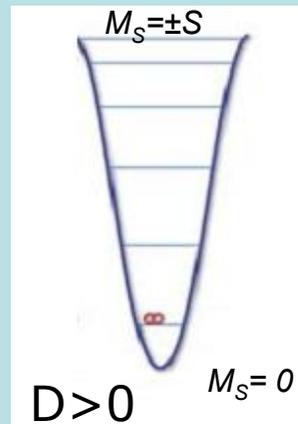
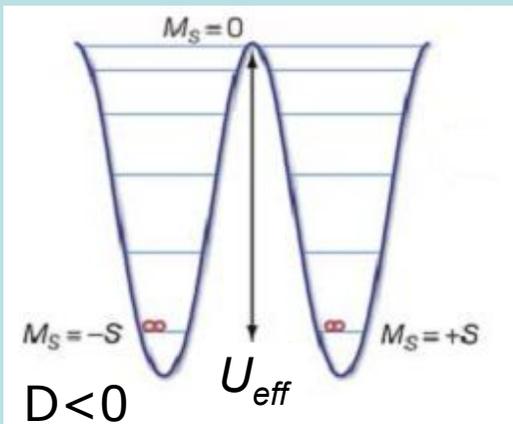


## «Эффект тяжелого атома» в высокоспиновых органических молекулах

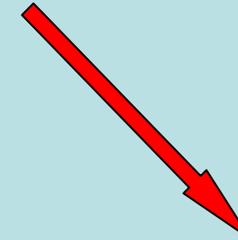
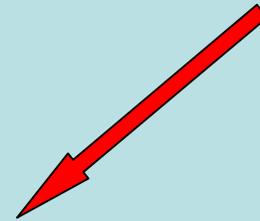
Корчагин Д.В., Мазитов А.А., Акимов А.В., Мисочко Е.Я., Чапышев С.В.  
 Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка  
 E-mail: [korden@icp.ac.ru](mailto:korden@icp.ac.ru)



$$U_{\text{eff}} = |D|S^2 \quad U_{\text{eff}} = |D|(S^2 - 1/4)$$

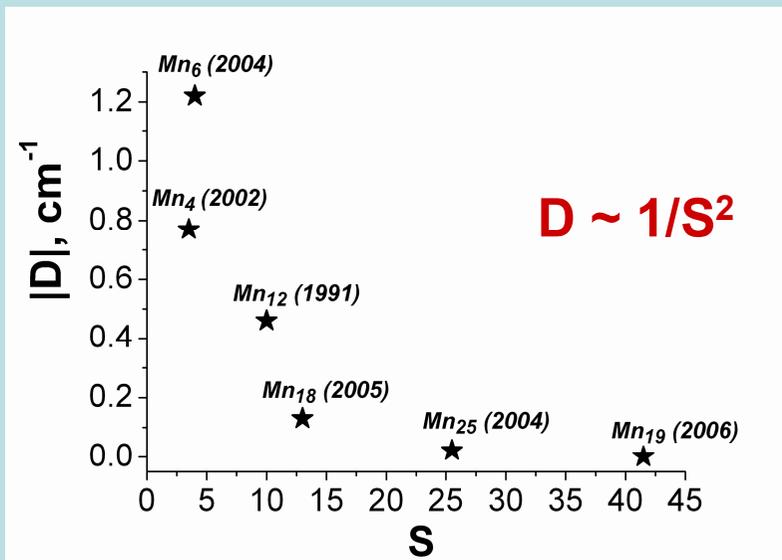
S - целый

S - полуцелый



Увеличить суммарный спин системы

Увеличить внутреннюю магнитную анизотропию

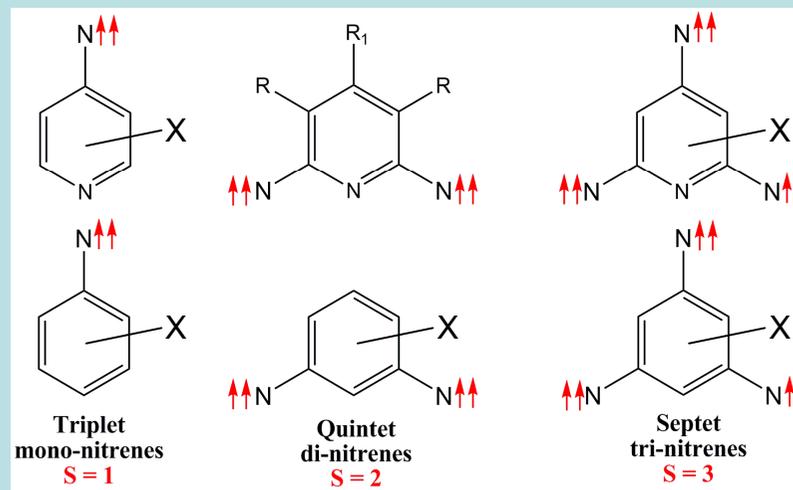


$$D_{KL}^{(SS)} = \frac{1}{2} \frac{\alpha^2}{S(2S-1)} \left\langle 0SS \left| \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{r_{ij}^2 \delta_{KL} - 3 \frac{(\mathbf{r}_{ij})_K (\mathbf{r}_{ij})_L}{r_{ij}^5} \{ 2 \hat{s}_{zi} \hat{s}_{zj} - \hat{s}_{xi} \hat{s}_{xj} - \hat{s}_{yi} \hat{s}_{yj} \} \right| 0SS \right\rangle$$

$$D_{kl}^{\text{SOC}(0)} = -\frac{1}{S^2} \sum_{b(S_b=S)} \Delta_b^{-1} \left\langle 0SS \left| \sum_i h_k^{\text{SO}}(i) s_{i,z} \right| bSS \right\rangle \times \left\langle bSS \left| \sum_i h_l^{\text{SO}}(i) s_{i,z} \right| 0SS \right\rangle$$

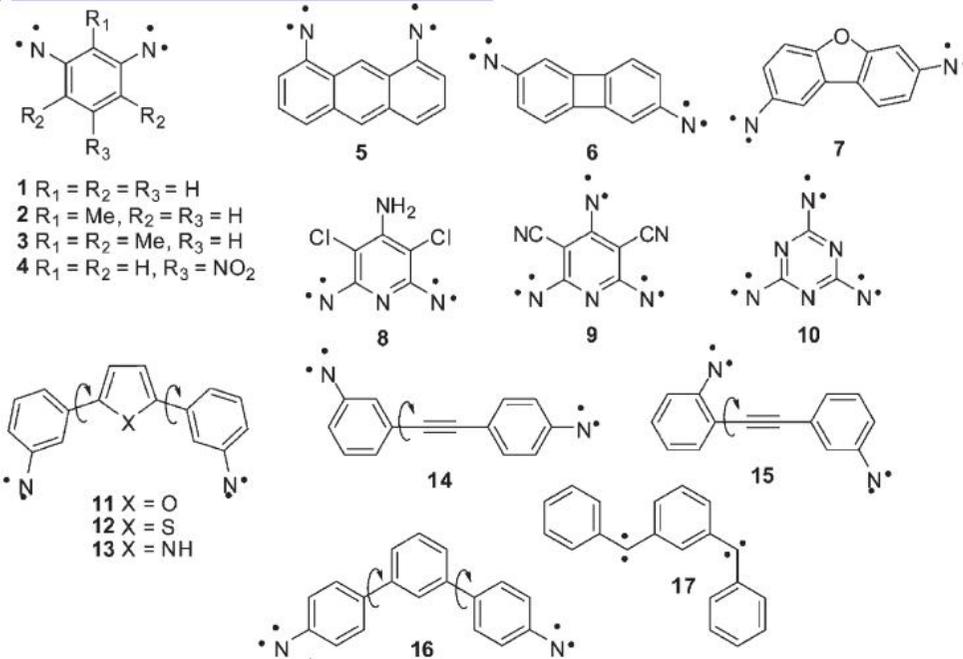
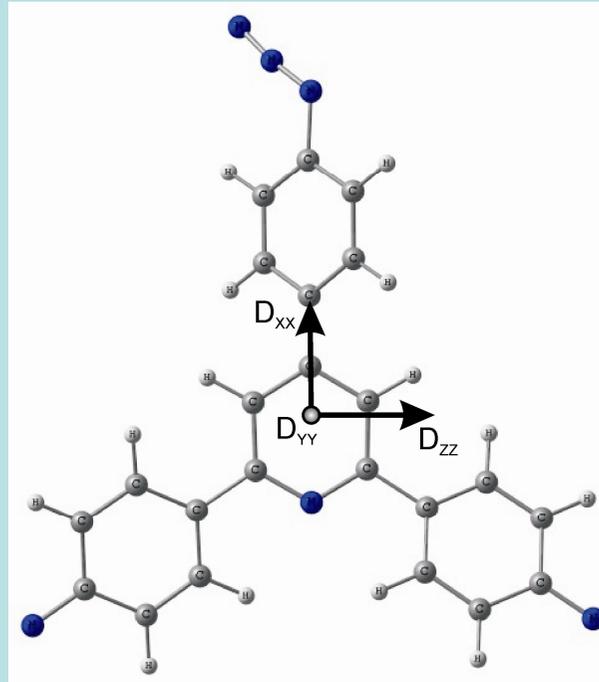
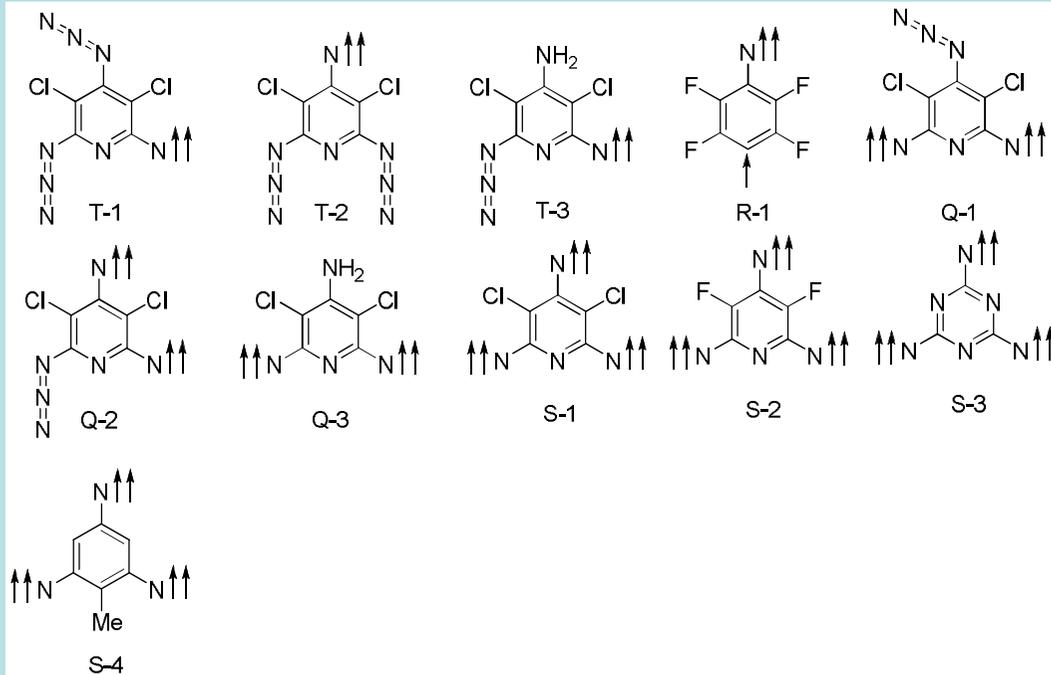
**Цель:** выявление факторов, влияющих на внутреннюю магнитную анизотропию в высокоспиновых системах

**Объекты:** модельные высокоспиновые молекулы - замещенные пиридил и фенил олигонитрены



**Методы:**

1. Низкотемпературная матричная спектроскопия ЭПР.
2. Анализ спектров ЭПР на основе точного решения эффективного магнитного спин - гамильтониана  
$$H = g\beta HS + SDS.$$
3. Квантово-химические (DFT/ высоко уровневые *ab initio*) расчеты электронной структуры и параметров магнитной анизотропии.



Мультиплетность

$D$ ,  $\text{cm}^{-1}$

Триплет

$\sim 1$

Квартет

$\sim 0.3$

Квинтет

$\sim 0.2$

Септет

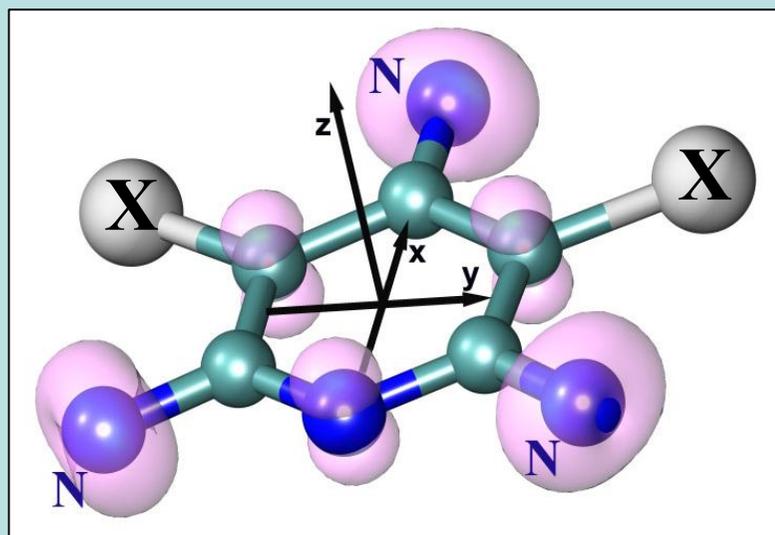
$\sim -0.1$

# Расщепление в нулевом магнитном поле в триплетных двухатомных молекулах

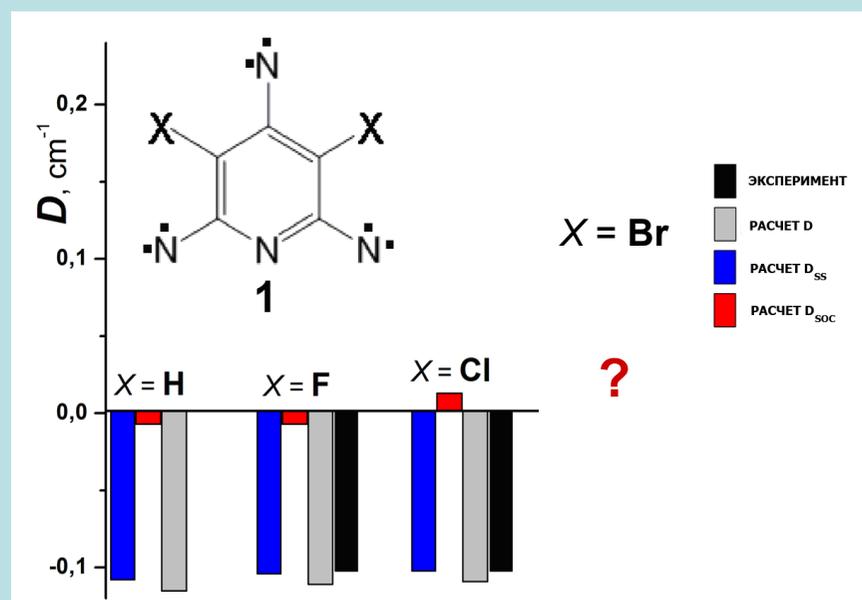
Набор I:	NH	PH	SH <sup>+</sup>	AsH
D(эксп.), см <sup>-1</sup>	1.8	4.4	11.4	148
D(расч.)	1.86	4.7	11.3	147.7
D <sub>SS</sub> (расч.)	1.70	0.4	0.7	0.3
D <sub>SOC</sub> (расч.)	0.16	4.3	10.6	147.4

Набор II:	NH	NF	NCl	NBr
D(эксп.), см <sup>-1</sup>	1.8	2.4	3.4	~17
D(расч.)	1.86	2.3	2.8	12
D <sub>SS</sub> (расч.)	1.70	1.75	1.55	1.5
D <sub>SOC</sub> (расч.)	0.16	0.55	1.25	10.5

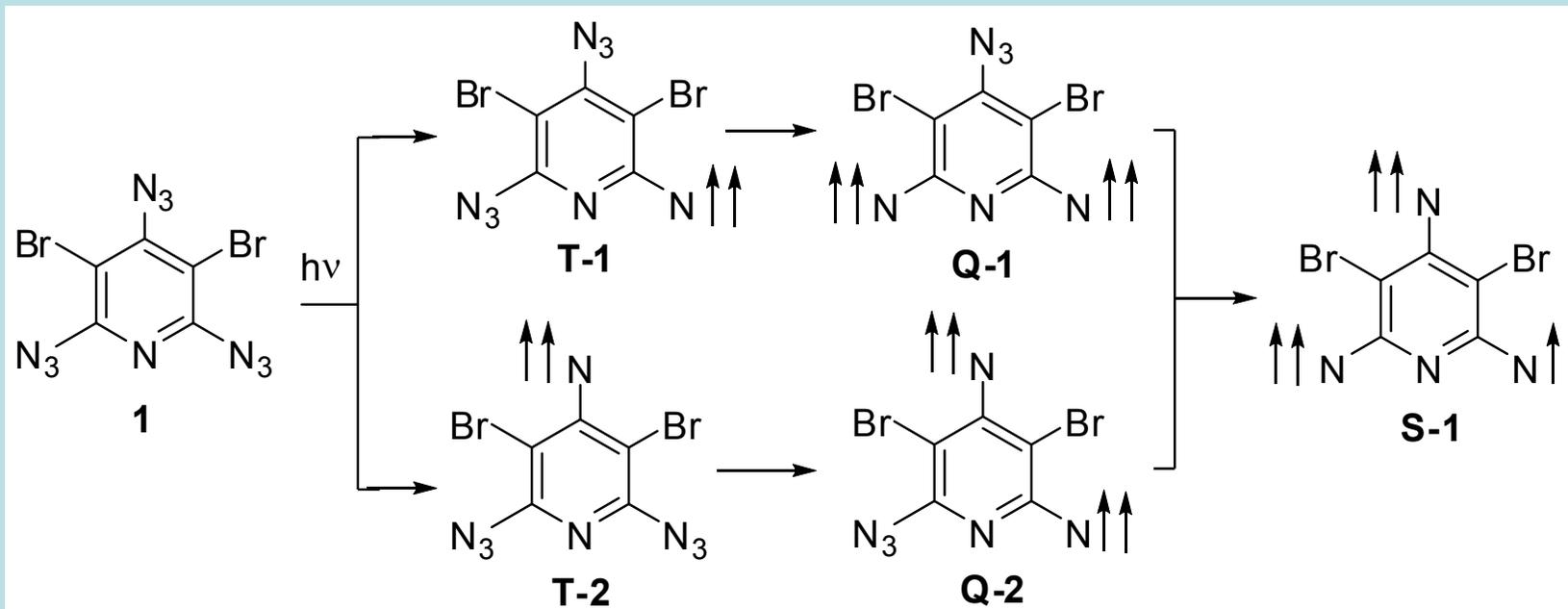
$$\hat{D}_{\text{Tot}} = \hat{D}_{\text{ss}} + \hat{D}_{\text{soc}}$$



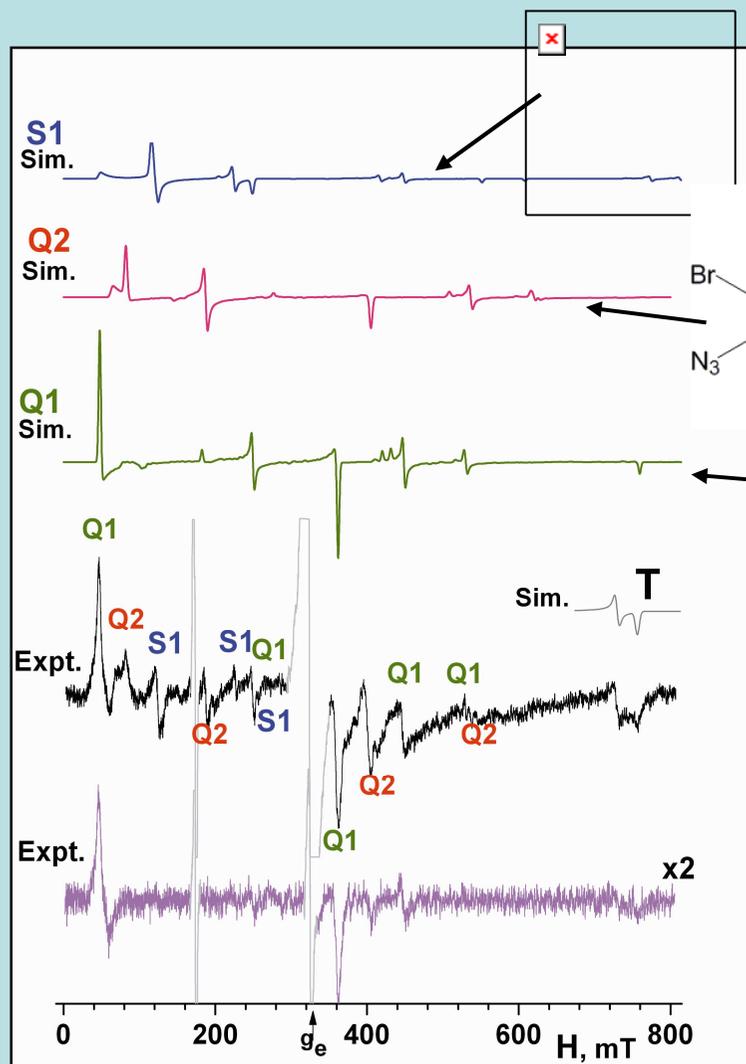
X = H, F, Cl, Br



## Схема фотолиза 2,4,6-триазидо-3,5-дигалогенированного пиридина



ЭПР спектры парамагнитных продуктов фотолиза  
2,4,6-триазидо-3,5-дигбромопиридина (1) (аргоновая матрица, T = 5 K)



$$|D_s| = 0.297 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_s = 0.017 \text{ cm}^{-1}$$

$$|D_{q2}| = 0.373 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_{q2} = 0.063 \text{ cm}^{-1}$$

$$|D_{q1}| = 0.289 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_{q1} = 0.057 \text{ cm}^{-1}$$

Типичные значения  $D$   
для  $X = \text{H}, \text{F}$  и  $\text{Cl}$ :

$$D_s \cong -0.1 \text{ cm}^{-1}$$

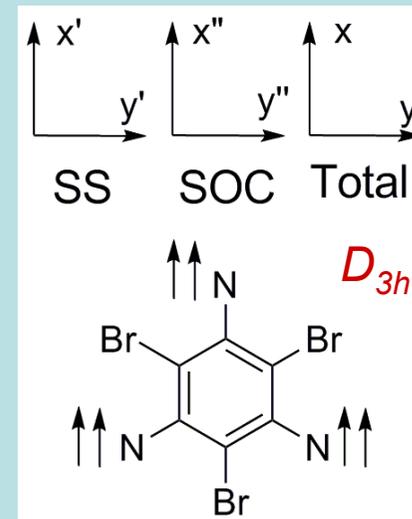
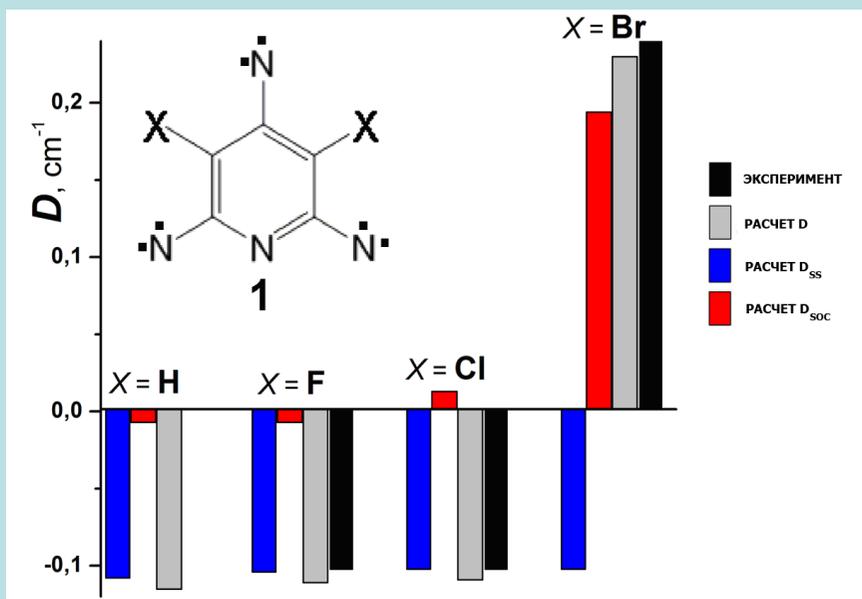
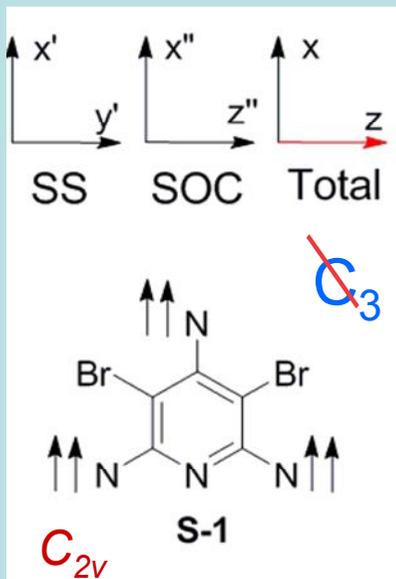
$$D_q \cong 0.2 \text{ cm}^{-1}$$

Feel the difference

после 120 мин УФ облучения триазида 1

после 20 мин УФ облучения триазида 1

E. Ya. Misochko, A. V. Akimov, A. A. Masitov, D. V. Korchagin,  
I. K. Yakushchenko, and S. V. Chapyshev //  
High-Spin Organic Molecules with Dominant Spin-Orbit Contribution  
and Unprecedentedly Large Magnetic Anisotropy,  
*J. Chem. Phys.* 137, 064308 (2012) .  
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4742342>



$$D_{\text{exp}} = ?$$

$$D_{\text{calc}} = -0.242 \text{ cm}^{-1}$$

$$D_{SS} = -0.093$$

$$D_{SOC} = -0.149$$

$$D_{\text{exp}} = +0.297 \text{ cm}^{-1}$$

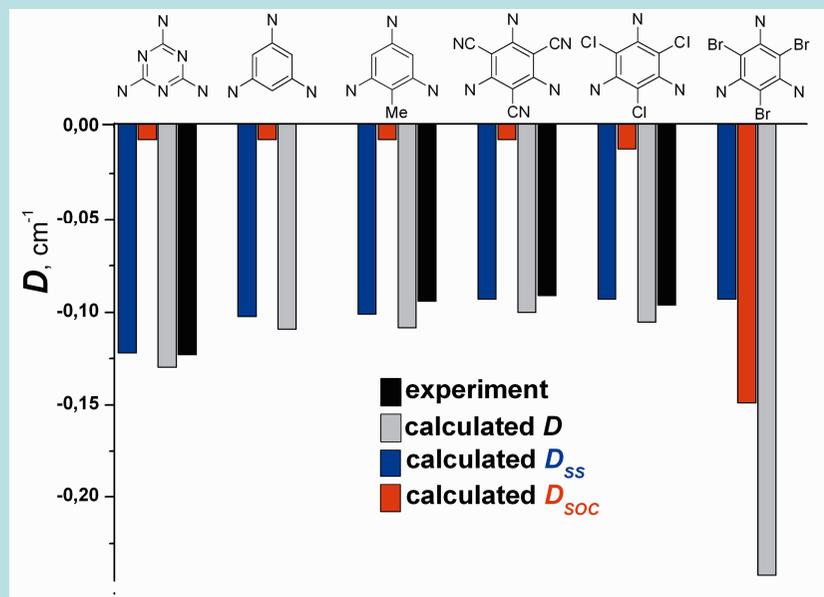
$$D_{\text{calc}} = +0.249$$

$$D_{SS} = -0.102$$

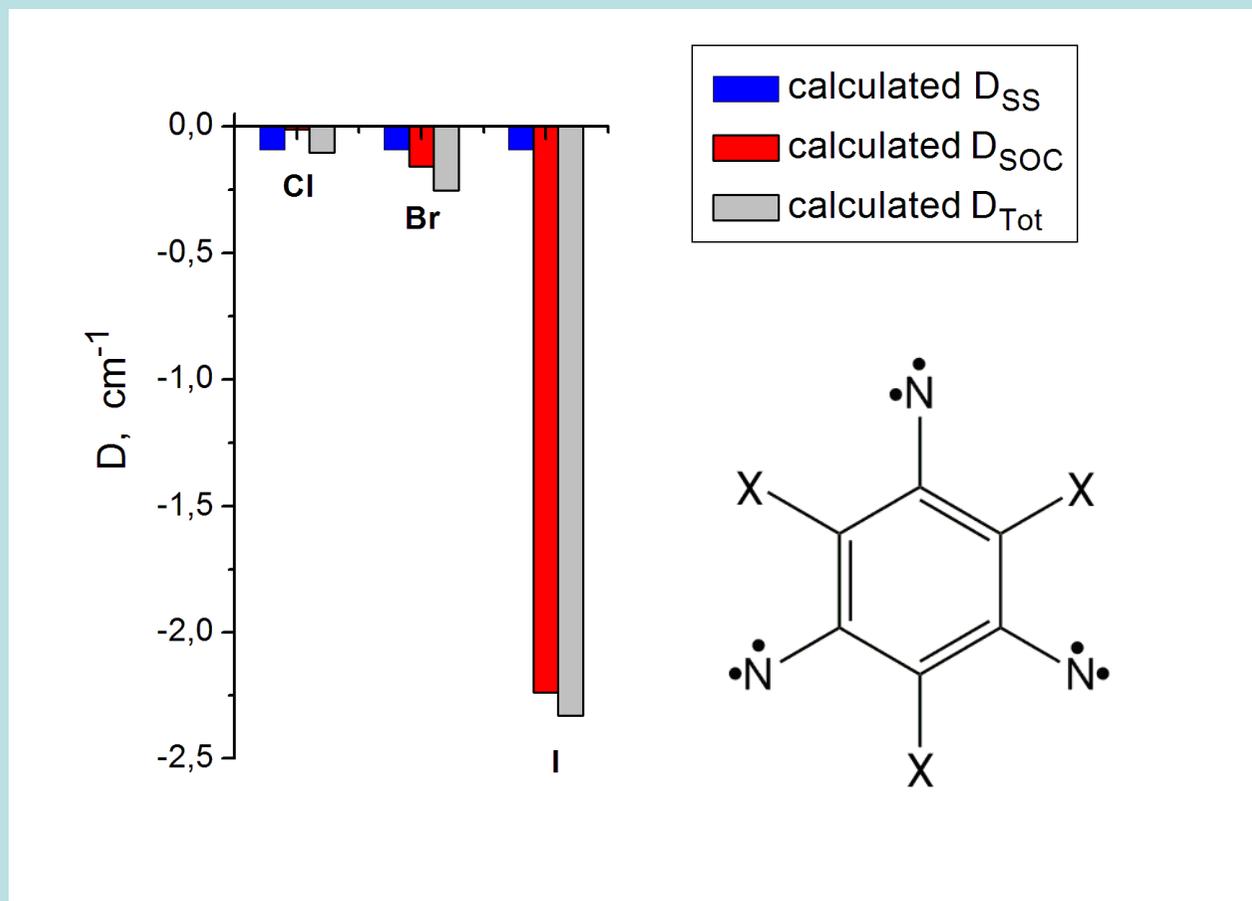
$$D_{SOC} = +0.213$$

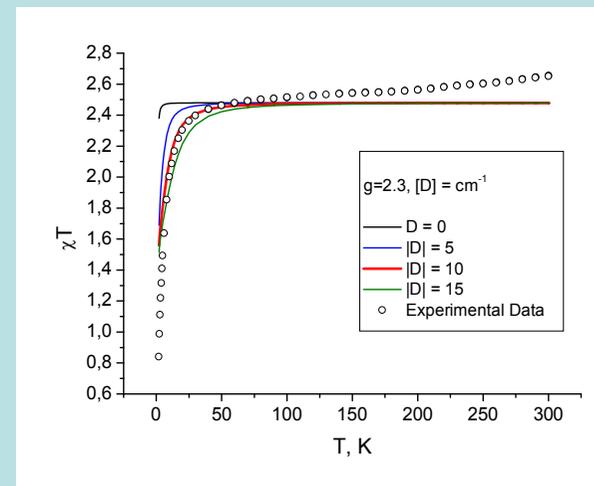
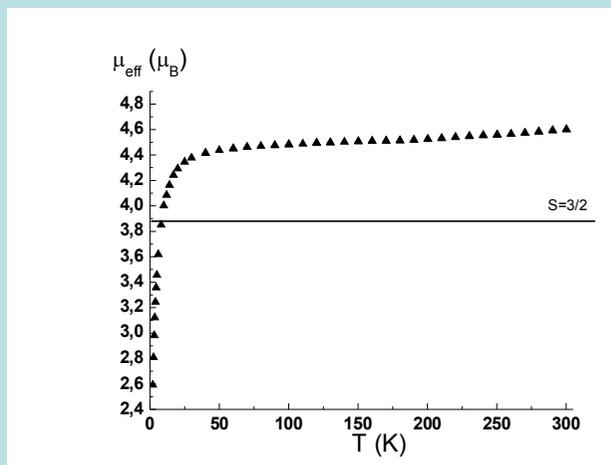
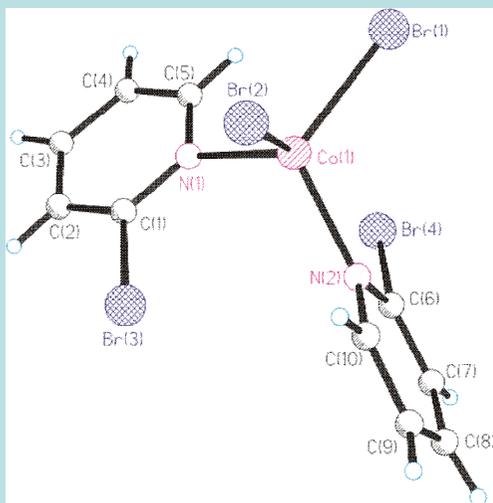
E. Ya. Misochko, A. V. Akimov, A. A. Masitov,  
D. V. Korchagin, S. M. Aldoshin, S. V. Chapyshev,  
Matrix isolation ESR spectroscopy and  
magnetic anisotropy of  $D_{3h}$  symmetric septet  
trinitrenes, *J. Chem. Phys.* 138, 204317 (2013);

<http://dx.doi.org/10.1063/1.4807608>



## Зависимость величины параметра D от заместителя-галогена





$$D_{\text{Tot}}^{\text{расч}} = -9.7 \text{ cm}^{-1}$$

$$g_{\text{iso}}^{\text{расч}} = 2.5$$

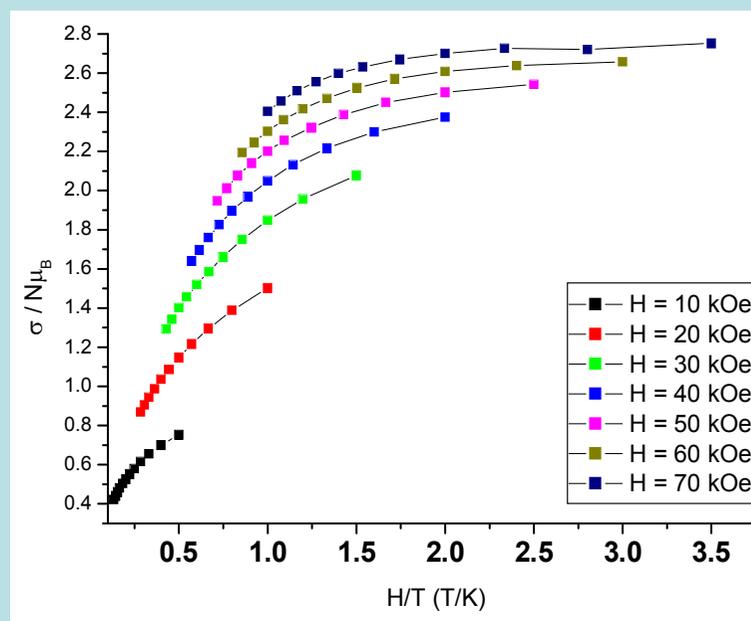
$$D_{\text{SOC}}^{\text{расч}} = -9.2 \text{ cm}^{-1}$$

$$D_{\text{SS}}^{\text{расч}} = -0.5 \text{ cm}^{-1}$$

SA-CASSCF(7,5)

10 состояний  $S=3/2$   
40 состояний  $S=1/2$

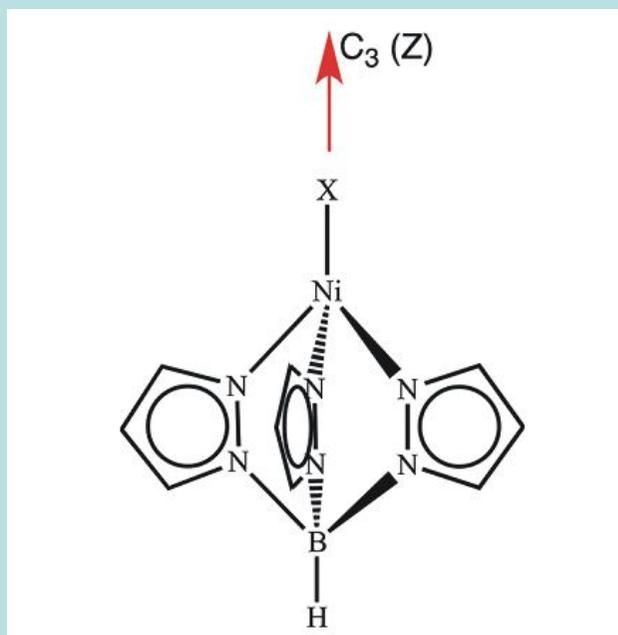
$$|D^{\text{ЭКСП}}| \sim 10 \text{ cm}^{-1} \text{ и } g_{\text{iso}}^{\text{ЭКСП}} \sim 2.3$$



# How Do Heavier Halide Ligands Affect the Signs and Magnitudes of the Zero-Field Splittings in Halogenonickel(II) Scorpionate Complexes? A Theoretical Investigation Coupled to Ligand-Field Analysis

Shengfa Ye\* and Frank Neese\*

*J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *8*, 2344–2351



X	D <sub>эксп</sub>	D <sub>расч</sub>
Cl	3.9	2.0
Br	-11.2	-9.6
I	-22.8	-21.5

## **Основные выводы:**

- 1. Обнаружено, что введение тяжелых атомов в состав высокоспиновой молекулы приводит к значительному изменению ее внутренней магнитной анизотропии, что позволило впервые получить органическую молекулу с аномально большой магнитной анизотропией*
- 2. Выявлено влияние симметрии молекулы на ориентацию тензоров  $D_{SS}$ ,  $D_{SOC}$  и, как следствие, на знак и величину параметра магнитной анизотропии  $D$*
- 3. Показано, что современный уровень квантовой химии с высокой точностью позволяет рассчитывать спин-спиновые и спин-орбитальные вклады в параметр магнитной анизотропии, что с успехом может быть использовано в дизайне мономолекулярных магнитов*