

УДК: 544.1

## К ПОЛУЭМПИРИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ ОБМЕННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСАХ, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ С ОТКРЫТЫМИ *d*-ОБОЛОЧКАМИ

© 2025 г. А. Л. Чугреев

*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,*

*e-mail: tchougreeff@phyche.ac.ru*

Поступила в редакцию 19.05.2024 г.

После доработки 10.06.2024 г.

Принята к публикации 13.06.2024 г.

Основанный на теории эффективного гамильтониана кристаллического поля программный пакет MagAixTic, предназначенный для оценки параметров эффективного обменного взаимодействия между магнитными моментами локализованными в *d*-оболочках, дополнен расчетом малых ферромагнитных вкладов в эффективный обмен. Модифицированный пакет протестирован на примере трехъядерных основных ацетатов железа(III) и хрома(III) состава  $\mu^3\text{-OM}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6$ , а также их смешанных аналогов. Показано, что при помощи разработанного программного обеспечения удается воспроизвести как порядки величины эффективных обменных параметров, так и тенденции их изменения при переходе от одного элемента к другому. Таким образом, доказана возможность применения предложенного метода оценки обменных параметров в диапазоне значений десятков  $\text{см}^{-1}$ .

*Ключевые слова:* обменные параметры, полуэмпирический расчет, металлорганические каркасы – МОК, основные ацетаты.

**DOI:** 10.31857/S0044453725020131, **EDN:** DDIGQT

### ВВЕДЕНИЕ

#### *Целевые объекты*

Металлорганические каркасы (МОК – Metalorganic frameworks – MOFs) представляют собой гибридные (органическо-неорганические) материалы, применяющиеся как сорбенты и молекулярные фильтры (ситы) [1–7]. Свойствами этих материалов можно гибко управлять за счет химической модификации органической части каркасов – молекул-линкеров. Использование в качестве неорганических компонент ионов переходных элементов открывает дополнительные возможности создания МОК, применимых в качестве катализаторов [2] и сенсоров [8], – все за счет использования специфических свойств многоэлектронных состояний их *d*-оболочек. В основе сенсорных приложений МОК лежит комбинация их способности адсорбировать малые молекулы со способностью открытых *d*-оболочек изменять свое основное состояние, а значит, магнитный момент и/или оптический спектр (окраску) при малом изменении геометрии окружения. При проникновении малых молекул в полости/поры МОК происходит либо их координация к ионам переходных

элементов (в случае полярных молекул, например, воды) либо искажение структуры (в случае неполярных адсорбатов, например, метана при больших заполнениях). И то и другое изменяет локальное окружение ионов, что транслируется в изменение эффективного кристаллического поля, расщепляющего электронные состояния открытых *d*-оболочек, и в итоге приводит к изменению спина основного состояния, т.е. магнитного момента и/или спектров поглощения, что и позволяет рассматривать такие МОК, как потенциальную основу для сенсоров на соответствующие малые молекулы.

Более тонких (магнитных) эффектов можно ожидать для МОК, в которых ионы переходных элементов присутствуют в виде кластеров, содержащих несколько таких ионов, т.е. представляющих собой фрагменты полиядерных координационных соединений [9]. В МОК такой структуры проникновение малых молекул в поры и вызванное им изменение геометрии кластеров может приводить к изменению параметров эффективного обменного взаимодействия между моментами ионов переходных элементов, составляющих кластеры, что в свою очередь может приводить к изменению полного спина всего кластера (а не составляющих его ионов), что также

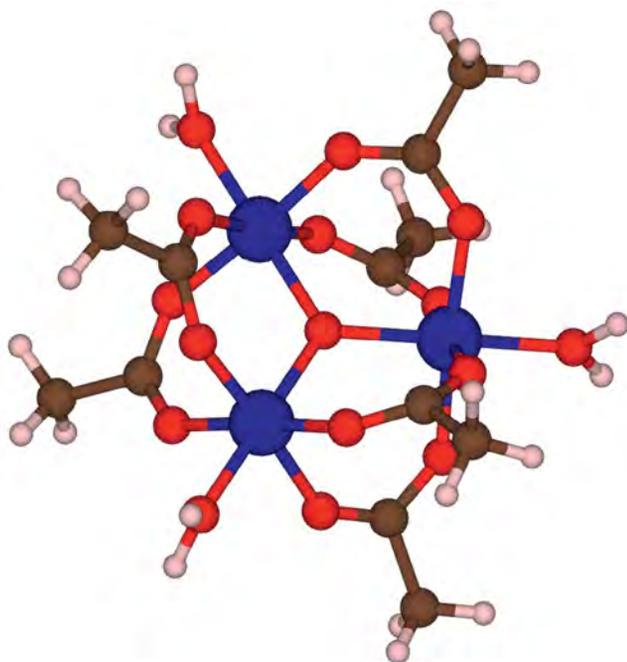


Рис. 1. Структура иона  $[\mu^3\text{-OM}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ . Рисунок подготовлен при помощи программы VESTA 3 [13].

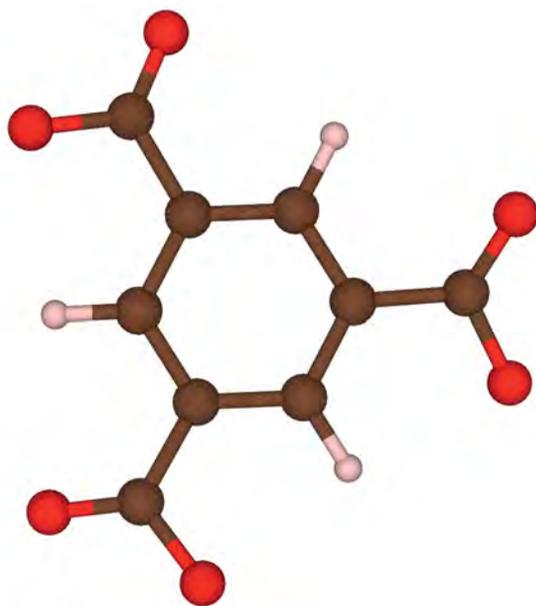


Рис. 2. Структура трианиона 1,3,5-бензолтрикарбоната – BTC – линкера в МОК класса MIL-100. Рисунок подготовлен при помощи программы VESTA 3 [13].

приведет [10, 11] к появлению магнитного отклика на адсорбированные молекулы, потенциально позволяющего использовать МОК с кластерами переходных элементов в качестве рабочих сред сенсоров.

Среди перспективных кандидатов на эту роль рассматриваются МОК класса MIL-100, характеризующиеся развитой поверхностью ( $2800 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и двумя типами мезопористых полостей с диаметрами  $25 \text{ \AA}$  и  $29 \text{ \AA}$  [12]. Кристаллы MIL-100 относятся к пространственной группе  $Fd\bar{3}m$  (№ 227). Их элементарные ячейки содержат более 12000 атомов. Ионы трехвалентных металлов  $M^{III}$  объединены в карбоксилатные тримеры (структура аналогична, представленной на рис. 1).

Узлы  $\mu^3\text{-OM}_3$  в МОК класса MIL-100 соединяются в каркас трианионами 1,3,5-бензолтрикарбоната – BTC (рис. 2) в отличие от представленных на рис. 1 модельных соединений, где структура тримерного узла удерживается шестью мостиковыми ацетат-анионами.

Рентгеноабсорбционные (XANES) спектры ионов Fe в FeBTC указывают на состояние окисления “3+” [14]. Таким образом для обеспечения электронейтральности в полостях  $M^{III}$ BTC должны присутствовать какие-то (неорганические) анионы. Экспериментально известны материалы класса MIL-100 с катионами  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , если ограничиться наиболее проблемными для моделирования материалами, содержащими ионы переходных элементов в высокоспиновом состоянии. Легко понять, что моделирование такого рода объектов наиболее распространенными методами, основанными на теории функционала плотности [15] (см. ниже) в рамках периодической модели, столкнется с трудностями не только из-за огромного числа атомных орбиталей в элементарной ячейке, но и в силу влияния уже упомянутых особенностей локальной структуры на электронную структуру, которая будет рассмотрена ниже.

#### Методы моделирования электронной структуры МОК

Успешное развитие исследований в области МОК невозможно без моделирования их строения и связей между ним и свойствами, определяемыми в конечном итоге электронной структурой. Потребители результатов моделирования – разработчики МОК с требуемыми характеристиками – стремятся ограничить поле поиска, выделив из всего их многообразия (совокупность баз данных CoREMOF [16], hMOF [17], Tobacco [18, 19] и кембриджского банка структурных данных числит суммарно более 160 тысяч (!) структур МОК, включая гипотетические, что для задач поиска есть положительный момент) наиболее перспективные. Отбор из столь огромного числа структур осуществляется при помощи массивного компьютерного скрининга (см. например [20]). При этом в зависимости от целевой функциональности применяемые для моделирования МОК расчетные методы могут сильно варьировать. Так поиск молекулярных сит или сорбентов как правило

ведется на основе чисто геометрических соображений, основанных на представлениях о статических порах и полостях, имеющихся в этих материалах. Такой подход реализован, например, в интернет сервисе MOFomics [21]. Для получения более тонких характеристик МОК (и проведения скрининга по этим свойствам) – таких как селективность, проницаемость, константы Генри – необходимо учитывать деформируемость структур МОК, как это было предложено в [22] и успешно реализовано в [23] на примере скрининга МОК с целью поиска материалов эффективных в качестве сит, выделяющих метан из биогаза. Уже для решения этой задачи методы молекулярной механики (ММ – силовых полей) [24–26], как инструмента оценки энергии системы оказалось необходимо дополнить процедурами подстройки эффективных зарядов атомов в рамках процедур “выравнивания” [27], призванных компенсировать отсутствие в ММ описания (пере)распределения электронной плотности. Однако, для скрининга МОК на сенсорную активность требуется надежное описание таких существенно квантовых объектов, как открытые *d*-оболочки, чего невозможно достичь при помощи одних только силовых полей; также и подстройки эффективных зарядов недостаточно, когда речь идет о моделировании магнитных или оптических свойств, зависящих от состояний *d*-оболочек или их взаимодействий.

Производители программного обеспечения в качестве “method of choice” для квантовохимического описания соединений переходных элементов рекламируют программные пакеты, основанные на теории функционала плотности (DFT). То, что МОК являются кристаллами и то, что их структуры хорошо известны, казалось бы должно открывать широкие возможности для компьютерного моделирования такими программными средствами, основанными на DFT, как VASP [28], *AB INIT* [29], QuantumEspresso [30], WIEN2k [31], CP2K [32]. Однако, как показывает практика, такой подход оказывается неприемлемым. Действительно, в работе [33] через пакет CP2K [32], в приближении DFT+D3, было пропущено более 2500 структур, для которых удалось добиться сходимости в чуть больше чем третьей части случаев. Этот результат демонстрирует малую пригодность методов, основанных на DFT, для уверенного скрининга на сенсорные свойства, которые напрямую зависят от поведения *d*-оболочек.

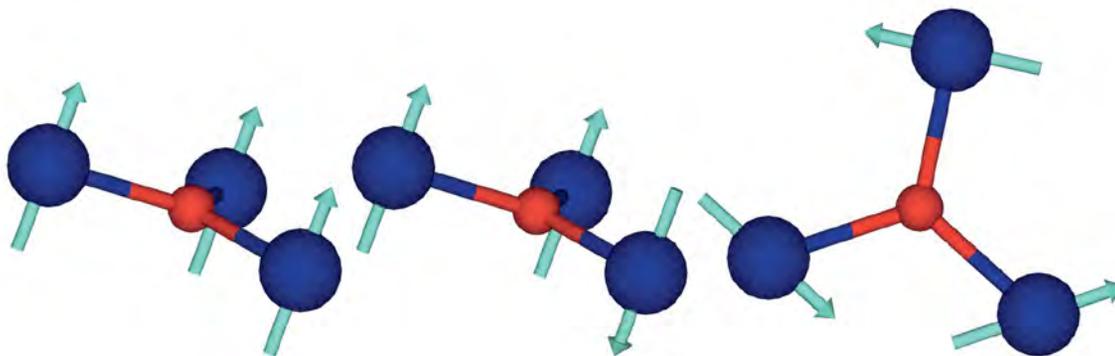
Также и в контексте расчетов обменных взаимодействий в полядных комплексах методы, основанные на DFT [34–36], приобрели достаточную популярность. Однако, их успешное применение критически зависит от возможности получить приближенные решения Хартри–Фока с нарушенной (спиновой) симметрией. Такая задача тривиально решается в случае биядерных комплексов, но становится весьма проблематичной для систем, содержащих в своей структуре нечетно-членные циклы

антиферромагнитно взаимодействующих электронных спинов, в которых спины не могут выстроиться в единую структуру, описываемую моделью Изинга (рис. 3 в середине), что является предпосылкой применения любой технологии расчета обменных взаимодействий, основанной на DFT [34, 36].

В литературе представлены довольно многочисленные случаи, когда при применении стандартных методов не удается справиться с описанием спина основного состояния даже модельных тримеров. Так, в работе [37] модельным гексабензоатом  $\mu^3$ -OCr<sub>3</sub> и  $\mu^3$ -OFe<sub>3</sub> приписаны значения спиновой мультиплетности 10 и 16, соответственно, что отвечает максимально возможному по правилам сложения спина значению мультиплетности, которое может быть получено для трех эффективных моментов 3/2 и 5/2. Такой спин основного состояния отвечает ферромагнитному знаку обменного взаимодействия эффективных моментов (результат такого взаимодействия для спинов, организованных в правильный треугольник, представлены на рис. 3 слева), что противоречит экспериментальным данным по магнитной восприимчивости таких соединений, которые однозначно указывают на антиферромагнитное взаимодействие моментов [38]. В случае классических спинов наименьшей энергией при антиферромагнитном знаке обмена обладает конфигурация при которой моменты лежат в одной плоскости под углом 120°, как показано на рис. 3 справа, однако, в существующих программных пакетах возможность построить волновую функцию электронов отвечающую такому расположению спинов встречается крайне редко (в твердотельном контексте – для моделей с периодическими граничными условиями – см., например, [39–41])<sup>1</sup>. Неудивительно, поэтому, что в более рутинных работах приводятся малообъяснимые значения полного спина (например, не отвечающие четности числа неспаренных электронов, как в [43]), либо эта проблема попросту игнорируется (как в [44]).

Перечисленные затруднения, с которыми сталкиваются методы, основанные на DFT, заставили нас обратиться к старой идее П. У. Андерсона (P. W. Anderson) [45], состоящей в том, чтобы оценивать параметры обменного взаимодействия, не используя заранее *неизвестные* состояния полядных комплексов (или кристаллов) с нарушенной симметрией, а решать задачу об определении обменных параметров, как *прямую*. Согласно Андерсону на первом этапе необходимо получить

<sup>1</sup> В молекулярном контексте волновые функции с неколлинеарными спинами электронов реализованы, например, в пакете QChem [42]. Но и в этом случае подход к определению параметров обменного взаимодействия отвечает *обратной* задаче: они извлекаются из предварительно полученного магнитного решения электронной задачи. Наш подход состоит в том, чтобы определить обменные параметры в ходе решения *прямой* задачи – см. ниже.



**Рис. 3.** Взаимная ориентация магнитных моментов, локализованных в  $d$ -оболочках ионов переходных металлов в потенциально фрустрированной геометрии. Рисунок подготовлен при помощи программы VESTA 3 [13].

одно-электронные состояния магнитных ионов (в нашем случае это состояния  $d$ -оболочек ионов переходных элементов), погруженных в диамагнитное окружение (органические лиганды — линкеры в случае МОК) в рамках подходящего варианта теории кристаллического поля [9]. На втором же этапе предполагалось получить оценки взаимодействий между электронами, заселяющими орбитали, полученные на первом этапе.

Первый этап был нами реализован и привел к развитию теории эффективного гамильтониана кристаллического поля (ЭГКП) [46–48] и соответствующего программного обеспечения (пакет ENCF), ориентированного изначально на молекулярные комплексы переходных элементов. Недавно он был распространен [49, 50] на протяженные системы (кристаллы) с периодическими граничными условиями. Для описания обменных взаимодействий в полядерных (молекулярных) комплексах нами был разработан программный пакет MagAixTic [47, 48, 51], успешно протестированный на примере биядерных комплексов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  с мостиковым атомом кислорода  $\mu^2\text{-O}$ , обеспечивающим доминирующий путь обмена между магнитными моментами, в  $d$ -оболочках ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ .

В настоящей работе мы, имея в виду ведущуюся нами разработку метода моделирования электронной структуры МОК [49, 50], который обеспечивал бы численную эффективность, позволяющую использовать его для скрининга на сенсорные свойства, предприняли предварительные шаги необходимые для учета в рамках разрабатываемого метода (эффективных) обменных взаимодействий между (много)электронными магнитными моментами, локализованными в  $d$ -оболочках, и протестировали пакет MagAixTic на примере трехядерных основных ацетатов трехвалентных переходных элементов (рис. 1), содержащих ключевой элемент структуры — ионы переходных элементов, организованные в равносторонний треугольник, представляющий проблему для моделирования

стандартными методами, и являющихся минимальными моделями МОК типа MIL-100 (МШВТС).

### Краткий очерк теории

Общая теория эффективного обмена изложена в [45, 52, 53], а детали реализации, как первого этапа рецепта Андерсона — метода ЭГКП, так и основанной на нем оценки обменных взаимодействий, подробно описаны в наших работах [46–48, 51, 54]. Поэтому здесь мы ограничимся только краткой схемой проводимого расчета. Естественным формальным выражением этого подхода является применение на 2-м этапе теории возмущений к результатам 1-го этапа. Технически мы используем левдиновское партиционирование [55], которое состоит в проецировании электронного гамильтониана на модельное подпространство электронных конфигураций  $\text{Im}P$ . При партиционировании исходный гамильтониан  $H$ , действующий в полном пространстве конфигураций, заменяется эффективным  $H^{\text{eff}}(E)$ , действующим в модельном пространстве  $\text{Im}P$ , но, имеющим те же собственные значения, что и исходный:

$$H^{\text{eff}}(E) = PHP + PHQR(E)QHP, \quad (1)$$

$$R(E) \equiv (EQ - QHQ)^{-1}$$

( $P$  оператор проецирования на модельное пространство, а  $Q = 1 - P$  дополнительный к  $P$  проектор;  $R(E)$  — резольвента).

Применение теории возмущений предполагает разбиение электронного гамильтониана системы на затравочную часть и возмущение. В теории ЭГКП полный гамильтониан имеет вид

$$H = H_0 + H_r + H_x, \quad (2)$$

где  $H_r$  — резонансный оператор, отвечающий за перенос электронов между  $d$ -орбиталями и остальными орбиталями, которые мы обозначим как  $l$ - (лигандные или линкерные) орбитали, а  $H_x$  — оператор

спин-зависимой части электростатического взаимодействия между электронами на  $d$ - и  $l$ -орбиталях. Таким образом, затравочной частью  $H_0$  полного электронного гамильтониана  $H$  являются те слагаемые, которые:

1) не изменяют общего числа электронов на всех  $d$ -АО ионов переходных элементов (и, соответственно, на остальных АО, рассматриваемых как лигандные/линкерные –  $l$ -АО);

2) не изменяют числа электронов в каждой из  $d$ -оболочек ионов переходных элементов;

3) не изменяют полного (равного нулю) электронного спина электронов в лигандах ( $l$ -системе), описываемых однодетерминантной функцией с замкнутой оболочкой (исключены слагаемые, примешивающие возбуждения  $l$ -системы к основному состоянию).

Легко понять, что, раз затравочный гамильтониан не содержит слагаемых отвечающих переносам электронов между подсистемами, то и волновые функции нулевого приближения оказываются функциями, отвечающими определенным числам электронов в  $d$ - и  $l$ -системах:

$$n_l = N - n_d, \quad (3)$$

и имеющими вид антисимметризованного произведения ( $\wedge$ ) функций (электронов) подсистем ( $N$  – полное число электронов в системе):

$$\Psi = \Phi_d \wedge \Phi_l. \quad (4)$$

Основная идея теории ЭГКП и основанного на ней метода оценки эффективных обменных параметров [46–48, 51, 54] состоит в том, чтобы получать оценки энергии различных состояний комплекса переходного элемента по теории возмущений относительно  $H_0$ , считая, что все физически осмысленные состояния лежат в модельном подпространстве функций вида (4). Положим теперь, что оператор  $P$  проецирует на подпространство функций вида (4): фиксирует число электронов в ( $d$ - и  $l$ -) подсистемах. Тогда действия проекционных операторов на слагаемые гамильтониана принимают вид:

$$\begin{aligned} PHP &= PH_0P + PH_xP, \\ PHQ &= PH_rQ; QHP = QH_rP, \\ QHQ &= QH_0Q + QH_rQ + QH_xQ. \end{aligned} \quad (5)$$

Точная резольвента  $R(E)$ , входящая в (1), записывается в виде ряда по возмущающим операторам, первые члены которого имеют вид:

$$\begin{aligned} R(E) &= (EQ - QH_0Q - QH_rQ - QH_xQ)^{-1} \\ &\approx R_0(E) + R_0(E)(QH_rQ + QH_xQ)R_0(E) + \\ &R_0(E)Q(H_r + H_x)QR_0(E)Q(H_r + H_x)QR_0(E), \end{aligned} \quad (6)$$

где  $R_0(E)$  есть резольвента затравочного гамильтониана  $\equiv (EQ - QH_0Q)^{-1}$ .

Подставляя (6) в (1), получаем с точностью до четвертого порядка по  $H_r$  и второго по  $H_x$ :

$$\begin{aligned} H^{\text{eff}}(E) &= PH_0P + PH_rQR_0QH_rP + PH_xP + \\ &+ PH_rQR_0QH_rQR_0QH_rQR_0QH_rP + \\ &+ PH_rQR_0QH_xQR_0QH_rP + \\ &+ PH_rQR_0QH_xQR_0QH_xQR_0QH_rP. \end{aligned} \quad (7)$$

Слагаемые в (7) имеют прозрачный смысл. Первые два отвечают теории ЭГКП для каждой из  $d$ -оболочек поляядерного комплекса или кластера по отдельности. Поправка к затравочному гамильтониану (второе слагаемое) отвечает примешиванию к состояниям модельного пространства состояний типа LMCT и MLCT<sup>2</sup> из дополнительного пространства. Вторая строка содержит слагаемые четвертого порядка по  $H_r$ , т.е. по перескокам между  $d$ - и  $l$ -АО. Они отвечают примешиванию состояний с переносом электрона из одной  $d$ -оболочки в другую через посредство какой-либо  $l$ -МО. Такие состояния образуют подпространство MMCT (Metal-Metal Charge Transfer) внутри модельного пространства  $\text{Im}P$ . Энергии состояний в MMCT зависят от соотношений спинов переносимых и присутствующих в  $d$ -оболочках электронов. Учет этой зависимости дает основной вклад – антиферромагнитный кинетический обмен – в эффективные взаимодействия между электронными моментами [45, 52, 53]. Его расчет был реализован в первой версии пакета MagAixTic [47, 48, 51]. Также эта строка содержит вклады, которые примешивают к состояниям модельного пространства конфигурации типа (LM)<sup>2</sup>CT или (ML)<sup>2</sup>CT, в которых  $l$ -система дважды положительно или отрицательно ионизирована. В [56] было показано, что состояния из этих подпространств существенны для описания эффективного обменного взаимодействия, так как их энергии зависят как от спинов электронов в  $d$ -оболочках, так и от спинов дважды ионизированных состояний  $l$ -системы и могут давать вклады как анти-, так и ферромагнитного знака<sup>3</sup>.

В силу требования однодетерминантности функции основного состояния  $l$ -системы слагаемое

<sup>2</sup> Ligand to Metal and Metal to Ligand Charge Transfer.

<sup>3</sup> В литературе используются разные соглашения при записи спинового гамильтониана (с “минусом” и без) и, соответственно, разные знаки эффективного обменного параметра приводят к тому, что спины в основном состоянии выстраиваются параллельно (ферро-) или антипараллельно (антиферромагнитно). Нам представляется, что явное указание на то, какой относительной ориентации спинов способствует тот или иной вклад, устраняет неопределенность.

первого порядка по  $H_x$  в первой строке (7) не дает вклада в окончательный результат. Напротив, третья строка, содержащая вклад второго порядка по  $H_r$  (перескокам между  $d$ - и  $l$ -АО) и первого по  $H_x$  (внутриатомным обменным интегралам между  $3d$ - и  $4sp$ -оболочками иона переходного элемента), порождает ферромагнитный вклад за счет взаимодействия неспаренного электрона в однократно ионизированной  $l$ -системе в каждом из состояний подпространств MLCT/LMCT с неспаренными электронами в  $d$ -оболочках. Наконец, четвертая строка содержит вклад второго порядка по  $H_x$ . Он соответствует взаимодействию моментов  $d$ -оболочек со спиновой плотностью в  $l$ -системе, индуцированной этими моментами. Этот механизм известен в физике твердого тела, как механизм RKKY (Ruderman–Kittel–Kasuya–Yosida) [57–60], отвечающий за эффективный обмен между моментами, помещенными в металлическую матрицу.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как было сказано выше, в исходной версии пакета MagAixTic был реализован расчет только кинетического обмена – части слагаемых четвертого порядка по  $H_r$  в (7). Это дало возможность воспроизводить величины эффективных обменных параметров в биядерных оксокомплексах  $[\mu^2\text{-O}(\text{MPL}_3)_2]$ , где они имели порядок от сотен до тысячи  $\text{см}^{-1}$ . Для моделирования этого класса экспериментов сравнительно малые вклады, зависящие от  $H_x$ , были не важны. В настоящей работе, где на основании экспериментальных данных [38] следовало ожидать значений обменных параметров порядка десятков  $\text{см}^{-1}$ , пакет MagAixTic был дополнен расчетом вкладов более высоких порядков по  $H_x$  важных тем, что они приводят к появлению вкладов ферромагнитного знака в эффективный обмен.

Мы протестировали обновленную версию пакета MagAixTic, проведя последовательно расчеты функции основного состояния  $l$ -системы, эффективного кристаллического поля, действующего на  $d$ -оболочки и, наконец, констант эффективных обменных взаимодействий в модельных соединениях  $[\mu^3\text{-OM}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ , а также в смешанных основных ацетатах  $[\mu^3\text{-OM}_{3-n}M_n(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ ,  $M, M' = \text{Cr, Mn, Fe}$ ,  $n=1, 2$ . Результаты приведены в табл. 1.

Расчеты  $l$ -системы в контексте получения оценок параметров обменных взаимодействий производились в соответствии с рецептами работы [51] (для получения эффективных зарядов и МО  $l$ -системы используется полуэмпирический метод INDO [62] с параметрами уточненными в [63]). Видно, что эффективные заряды мостиковых атомов кислорода  $Q(\mu^3\text{-O})$  и ионов металлов  $Q(M)$  находятся согласии с трендами электроположительности элементов: большие по абсолютной

величине заряды получаются для более электроположительного атома Cr. Характерной является значительная величина энергетической щели между  $l$ -НСМО и  $l$ -ВЗМО (см. ниже).

Работа [38] предоставляет результаты систематического исследования оптических и магнитных свойств основных ацетатов. Оптические спектры поглощения/диффузного рассеяния были проинтерпретированы в терминах величин характерных для теории кристаллического поля, что позволило провести детальное сравнение с результатами наших расчетов. Оказалось, что при использовании параметров [48, 51] получаются несколько завышенные (примерно на 10%) по сравнению с экспериментальными значения усредненного параметра расщепления одноэлектронных состояний  $d$ -оболочек  $10Dq$ . Поскольку, как известно из теории ЭГКП, это значение определяется квадратом оператора перескока  $H_r$ , четвертая степень которого дает основной вклад в антиферромагнитный обмен между моментами в  $d$ -оболочках (см. выше), то, как и следовало ожидать, вклад кинетического обмена (строка af в табл. 1) оказывается завышенным. Для улучшения точности (что на самом деле необходимо, так как мы, очевидно, работаем на границе применимости метода) была использована полуэмпирическая схема, а именно, множитель  $\beta^{ML}$ , масштабирующий матричные элементы оператора перескока  $H_r$  в рамках теории ЭГКП [46] модифицировался так, чтобы воспроизвести определенные в эксперименте значения  $10Dq$  (ср.  $10Dq^{\text{exp}}$  и  $10Dq^{\text{calc}}$  в табл. 1). Полученные значения вклада кинетического обмена в эффективные обменные параметры приведены в строке af табл. 1. Добавляя реализованные в данной работе вклады, зависящие от расщепления между синглетами и триплетными  $l$ -подсистемы в состояниях подпространств (LM)<sup>2</sup>СТ или (ML)<sup>2</sup>СТ (вторая строка (7) и строка ll табл. 1) и от спин-зависимой части  $H_x$  кулоновского взаимодействия (третья строка (7) и строка dl табл. 1), получаем вполне реалистичные оценки эффективных параметров обменного взаимодействия между локальными спинами, согласующиеся с экспериментом в области значений нескольких десятков  $\text{см}^{-1}$ . Примечательно, что учет вклада механизма RKKY (четвертая строка (7) не приводит к заметным изменениям результата (суммарная поправка порядка  $10^{-3} \text{ см}^{-1}$ ), чего, в принципе, можно было ожидать, с учетом величины энергетической щели между  $l$ -НСМО и  $l$ -ВЗМО, которая эффективно препятствует любой поляризации  $l$ -системы<sup>4</sup>.

В заключение заметим, что общий качественный результат данной работы – существенно

<sup>4</sup> В твердотельном контексте механизм RKKY проявляет себя как эффективный обмен между магнитными ионами, опосредованный электронами проводимости – т.е. с нулевой щелью между занятыми и свободными МО.

**Таблица 1.** Результаты расчетов основных ацетатов  $[\mu^3\text{-OM}_{3-n}\text{M}_n(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$   $M, M' = \text{Cr, Mn, Fe, } n=1, 2$

		Cr <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> Mn <sup>II</sup>	Fe <sub>2</sub> Cr	Cr <sub>2</sub> Fe
$Q(\mu^3\text{-O})$		-1.21	-1.13	-1.09	-1.17	-1.17
$Q(M)$		1.86	1.70	0.971	1.85 <sup>2</sup>	1.82 <sup>2</sup>
				1.68 <sup>3</sup>	1.73 <sup>3</sup>	1.69 <sup>3</sup>
$\epsilon(l\text{-НСМО}) - \epsilon(l\text{-ВЗМО})$ (эВ)		13.08	14.64	12.51	13.70	12.94
$10Dq^{\text{exp}}(\text{см}^{-1})$		17 100	13 600			
$*10Dq^{\text{calc}}(\text{см}^{-1})$		17 700	13 800	20000 <sup>1</sup>		
				14000 <sup>3</sup>		
$J_{MM}^{\text{exp}}, (\text{см}^{-1})$		11[?]	29[?]	21 <sup>4</sup> , 64 <sup>5</sup>		
$*J_{MM}^{\text{calc}}, (\text{см}^{-1})$	af*	17	37	41 <sup>4</sup> , 52 <sup>5</sup>	16 <sup>6</sup> , 52 <sup>5</sup>	23 <sup>6</sup> , 20 <sup>7</sup>
	II <sup>‡</sup>	-2	-3	-7 <sup>4</sup> , -5 <sup>5</sup>	-2 <sup>6</sup> , -3 <sup>5</sup>	-2.5 <sup>6</sup> , -1.5 <sup>7</sup>
	dI <sup>†</sup>	-1	-1	-2 <sup>4</sup> , -2 <sup>5</sup>	-0.7 <sup>6</sup> , -1 <sup>5</sup>	-1 <sup>6</sup> , -1 <sup>7</sup>
	tot <sup>a</sup>	14	33	31 <sup>4</sup> , 45 <sup>5</sup>	13 <sup>6</sup> 49 <sup>5</sup>	20 <sup>6</sup> , 18 <sup>7</sup>

<sup>1</sup> $M=\text{Mn}$ . <sup>2</sup> $M=\text{Cr}$ . <sup>3</sup> $M=\text{Fe}$ . <sup>4</sup> $MM'=\text{FeMn}$ . <sup>5</sup> $MM'=\text{FeFe}$ . <sup>6</sup> $MM'=\text{FeCr}$ . <sup>7</sup> $MM'=\text{CrCr}$ . \*Кинетический антиферромагнитный обмен – вторая строка формулы (7). ‡Вклад примешивания состояний в подпространствах (LM)<sup>2</sup>СТ и (ML)<sup>2</sup>СТ – вторая строка формулы (7) (подробнее см. текст). †Спин-зависимая часть кулоновского взаимодействия неспаренного электрона в  $l$ -системе в состояниях подпространств LMCT/MLCT с локальными моментами в  $d$ -оболочках – 3-я строка формулы (7). <sup>a</sup> Сумма вкладов (7) для сравнения с экспериментом.

меньшие величины эффективного обмена в трехъядерных кластерах  $\mu^3\text{-OM}_3$  по сравнению с биядерными  $\mu^2\text{-OM}_2$  [48, 51] находится в согласии с общими представлениями о путях эффективного кинетического обмена, т.е. о доступности промежуточных состояний  $l$ -системы, которые могут быть использованы для переноса электронов между  $d$ -оболочками разных ионов переходных элементов и, как следствие, к примешиванию состояний подпространства MMCT к состояниям модельного пространства [52]. Действительно, в биядерных комплексах  $\mu^2\text{-OM}_2$  с линейной геометрией ( $\angle\text{MOM} = 180^\circ$ ) кинетический обмен происходит через две  $\pi$ -орбитали мостикового атома кислорода. При этом любые химические модификации мостикового атома O, выводящие одну из них из эффективного перекрытия с  $d$ -орбиталями (например, протонирование) снижает оценку величин эффективных обменных параметров с сотен до десятков  $\text{см}^{-1}$ . Аналогичную величину эффективного обмена в трехъядерных кластерах  $\mu^3\text{-OM}_3$  можно интерпретировать, как участие в эффективном обмене только одной  $\pi$ -орбитали мостикового атома кислорода – направленной нормально к плоскости  $\text{OM}_3$ .

### ВЫВОДЫ

Основанный на теории эффективного гамма-кванта кристаллического поля [46–48]

программный пакет MagAixTic [47, 48, 51, 54], предназначенный для оценки параметров эффективного обменного взаимодействия между магнитными моментами локализованными в  $d$ -оболочках, дополнен расчетом малых ферромагнитных вкладов в эффективный обмен. Модифицированный пакет протестирован на примере трехъядерных основных ацетатов железа(III) и хрома(III), а также их смешанных аналогов (содержащих ионы разных элементов). Показано, что при достаточно простых предположениях, заложенных в теорию и разработанный программный код, удается воспроизвести как порядки величины эффективных обменных параметров, так и тенденции их изменения при переходе от одного металла к другому. Полученные результаты указывают на перспективность использования предложенного метода оценки обменных параметров в контексте моделирования металлоорганических каркасов, содержащих аналогичные структурные элементы – кластеры  $\mu^3\text{-OM}_3(\text{RCOO})_6$ .

Автор благодарит рецензента за доброжелательное отношение и сделанные замечания, способствовавшие улучшению текста, а также И. В. Попова (Ноттингем) и Д. Д. Раенко (Москва) за помощь с поиском литературы. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-23-00161).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Li J.R., Kuppler R.J., Zhou H.C.* // Chem. Soc. Rev. 2009. V. 38. P. 1477.
2. *Liu J., Chen L., Cui H. et al.* // Ibid. 2014. V. 43. P. 6011.
3. *Zhou H.-C.J., Kitagawa S.* // Ibid. 2014. V. 43. P. 5415.
4. *Fischer R., Kaskel S., Kitagawa S.* // Microporous and Mesoporous Materials. 2015. V. 216. P. 1.
5. *Li H., Wang K., Sun Y. et al.* // Materials Today. 2018. V. 21. P. 108.
6. *Jiao L., Wang Y., Jiang H.L., Xu Q.* // Adv. Mater. 2018. V. 30.
7. *Safaei M., Foroughi M.M., Ebrahimpour N. et al.* // TrAC – Trends in Anal. Chem. 2019. V. 118. P. 401.
8. *Coronado E., Espallargas G.M.* // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 1525.
9. *Берсукер И.Б.* Электронное строение и свойства координационных соединений: Введение в теорию. 3-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия, Лен. отд., 1986.
10. *Navarro J.A.R., Barea E., Rodríguez-Diéguez A. et al.* // J. of the Amer. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 3978.
11. *Mínguez Espallargas G. and Coronado E.* // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. P. 533.
12. *Horcajada P., Surblé S., Serre C. et al.* // Chem. Commun. 2007. P. 2820–2822.
13. *Momma K., Izumi F.* // J. of App. Crystallogr. 2011. V. 44. P. 1272.
14. *Sciortino L., Alessi A., Messina F. et al.* // The J. of Phys. Chem. C. 2015. V. 119. P. 7826–7830.
15. *Koch W., Holthausen M.* A Chemist's Guide to Density Functional Theory, v. 2. Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
16. *Chung Y., Camp J., Haranczyk M. et al.* // Chem. of Mater. 2014. V. 26. P. 6185.
17. *Chung Y.G., Gómez-Gualdrón D.A., Li P. et al.* // Sci. Adv. 2016. V. 2.
18. *Gómez-Gualdrón D., Colón Y., Zhang X. et al.* // En. Envir. Sci. 2016. V. 9. P. 3279.
19. *Colón Y., Gómez-Gualdrón D., Snurr R.* // Growth Des. 2017. V. 17. P. 5801.
20. *Colón Y., Snurr R.* // Chem. Soc. Rev. 2014. P. 5735.
21. *First E.L., Floudas C.A.* // Microporous and Mesoporous Materials. 2013. V. 165. P. 32.
22. *Gounaris C., Wei J., Floudas C. et al.* // AIChE J. 2009. V. 56. P. 611.
23. *Glover J., Besley E.* // Faraday Discussions. 2021. V. 231. P. 235.
24. *Burkert U., Allinger N.L.* Molecular mechanics. Washington: ACS, 1982.
25. *Leach A.* Molecular Modelling: Principles and Applications, 2. Prentice Hall, Harlow, 2001.
26. *Frenkel D.* Understanding molecular simulation: from algorithms to applications, 2007.
27. *Rappé A., Goddard III W.* // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 3358.
28. *Kresse G., Furthmüller J.* // Comput. Mater. Sci. 1996. V. 6. P. 15.
29. *Gonze X.* // Comput. Phys. Commun. 2009. V. 180. P. 2582.
30. *Giannozzi P., Baroni S., Bonini N. et al.* // J. of Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21. P. 395502.
31. *Schwarz K., Blaha P.* // Comput. Mater. Sci. 2003. V. 28. P. 259.
32. *Hutter J., Iannuzzi M., Schiffmann F., Vandevondelle J.* // WIREs Comput. Mol. Sci. 2014. V. 4. P. 15.
33. *Nazarian D., Camp J.S., Chung Y.G. et al.* // Chem. of Mater. 2016. V. 29. P. 2521.
34. *Ruiz E., Cano J., Alvarez S., Alemany P.* // J. of Comput. Chem. 1999. V. 20. P. 1391.
35. *Ruiz E., Llunell M., Alemany P.* // J. Sol. State. Chem. 2003. V. 176. P. 400.
36. *Ruiz E.* In: Principles and Applications of Density Functional Theory in Inorganic Chemistry II / Ed. by N. Kaltsoyannis, J. McGrady. Springer-Verlag, 2004. V. 113 of Structure and Bonding, p. 71–102.
37. *Mavrandonakis A., Vogiatzis K.D., Boese A.D. et al.* // Inorg. Chem. 2015. V. 54. P. 8251.
38. *Blake A.B., Yavari A., Hatfield W.E., Sethulekshmi C.N.* // J. of the Chem. Soc. Dalton Transactions. 1985. P. 2509.
39. *Plekhanov E., Tchougréeff A., and Dronskowski R.* // Comp. Phys. Comm. 2019. P. 107079.
40. *Plekhanov E., Tchougréeff A.* // Comp. Mat. Sci. 2021. V. 188. P. 110140.
41. *Tchougréeff A., Plekhanov E., Dronskowski R.* // J. Comp. Chem. 2021. V. 42. P. 1498.
42. *Epifanovsky E., Gilbert A.T.B., Feng X., Lee J., Mao Y., Mardirossian N., Pokhilko P., White A.F., Coons M.P., Dempwolff A.L. et al.* // The J. of Chem. Phys. 2021. V. 155.
43. *Lee H., Lee H., Ahn S., Kim J.* // ACS Omega. 2022. V. 7. P. 21145.
44. *Zhang M., Wang W., Chen Y.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. P. 2211.
45. *Anderson P.* // Sol. St. Phys. 1963. V. 14. P. 99.
46. *Soudackov A.V., Tchougréeff A.L., Misurkin I.A.* // Theor. Chim. Acta. 1992. V. 83. P. 389.
47. *Tchougréeff A.L., Soudackov A.V., van Leusen J. et al.* // Int. J. of Quant. Chem. 2016. V. 116. P. 282.
48. *Tchougréeff A.L., Soudackov A.V.* // Russ. J. of Phys. Chem. A. 2014. V. 88. P. 1904.
49. *Popov I., Plekhanov E., Tchougréeff A., Besley E.* // Mol. Phys. 2023. V. 121. e2106905.
50. *Popov I., Raenko D., Tchougréeff A., Besley E.* // J. of Phys. Chem. C. 2023. V. 127. P. 21749.

51. *Tchougreff A.L., Dronskowski R.* // J. of Phys. Chem. A. 2013. V. 117. P. 7980.
52. *Goodenough J.* Magnetism and the Chemical Bond. Interscience-Wiley, New York, 1963.
53. *Вонсовский С.В.* Магнетизм. М.: Наука, 1984.
54. *Tchougréeff A.* Effective Hamiltonian Crystal Field for Magnetic Interactions in Polynuclear Transition Metal Complexes. Sequential Derivation and Exemplary Numerical Estimates. 2013.  
URL <https://arxiv.org/abs/1301.1036>
55. *Löwdin P.-O.* // J. of Math. Phys. 1962. V. 3. P. 969.
56. *Weihe H., Güdel H.U., Toftlund H.* // Inorg. Chem. 2000. V. 39. P. 1351.
57. *Ruderman M.A., Kittel C.* // Phys. Rev. 1954. V. 96. P. 99.
58. *Kasuya T.* // Progress of Theor. Phys. 1956. V. 16. P. 45.
59. *Yosida K.* // Phys. Rev. 1957. V. 106. P. 893.
60. *Van Vleck J.H.* // Rev. of Mod. Phys. 1962. V. 34. P. 681.
61. *Long G.J., Robinson W.T., Tappmeyer W.P., Bridges D.L.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1973. P. 573–579.
62. *Pople J.A., Beveridge D.L.* Approximate Molecular Orbital Theory. McGraw-Hill Book, New York, 1970.
63. *Sinitsky A.V., Darhovskii M.B., Tchougreff A.L., Misurkin I.A.* // Int. J. of Quant. Chem. 2002. V. 88. P. 370.

## TOWARDS A SEMI-EMPIRICAL ANALYSIS OF EXCHANGE INTERACTIONS IN METALORGANIC FRAMEWORKS WITH OPEN *d*-SHELL IONS

A. L. Tchougréeff

*A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences,  
Moscow, 119071 Russia*

*e-mail: [tchougreff@phyche.ac.ru](mailto:tchougreff@phyche.ac.ru)*

**Abstract.** The MagAixTic program package based on the theory of effective Hamiltonian for crystal field and designed to estimate parameters of effective exchange between magnetic moments localized in the *d*-shells is augmented by the smaller ferromagnetic contributions to those parameters. The updated package is tested on the example of the three-nuclear basic acetates of iron(III) and chromium(III) of the composition  $\mu^3\text{-OM}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6$ , as well as of their mixed analogs. It is shown that the developed/upgraded package is capable to reproduce both the orders of magnitude of the exchange parameters in the range of dozens  $\text{cm}^{-1}$  and their trends upon transition from one metal to another.

**Keywords:** exchange parameters, semiempirical calculation, metalorganic frameworks – MOF, basic acetates