

UNIVERZITET U BEOGRADU
HEMIJSKI FAKULTET

Marko R. Perić

**TEORIJSKO PROUČAVANJE
STRUKTURNIH I ELEKTRONSKIH
UTICAJA NA MAGNETNE OSOBINE
KOMPLEKSA PRELAZNIH METALA**

Doktorska Disertacija

Beograd, 2012

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF CHEMISTRY

Marko R. Perić

**THEORETICAL INVESTIGATION OF
STRUCTURAL AND ELECTRONIC
INFLUENCES ON THE MAGNETIC
PROPERTIES OF TRANSITION METAL
COMPLEXES**

Ph.D. Thesis

Belgrade, 2012

Mentor

Docent dr Maja Gruden-Pavlović,
Univerzitet u Beogradu Hemijski fakultet

Mentor

Viši naučni saradnik dr Sonja Grubišić,
Univerzitet u Beogradu IHTM

Članovi komisije

Redovni profesor dr Katarina Anđelković,
Univerzitet u Beogradu Hemijski fakultet

Naučni saradnik dr Matija Zlatar,
Univerzitet u Beogradu IHTM

Datum odbrane _____ 2012.

Zahvalnica

Doktorska disertacija je urađena na Katedri za Opštu i neorgansku hemiju Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu. Deo istraživanja urađen je u saradnji sa istraživačkom grupom iz Kantabrije u Španiji i ovom prilikom želim da se zahvalim dr Pablo García Fernández-u za pomoć i saradnju.

Zahvaljujem se profesoru Claude Daul-u i Pawel Bednarek-u sa Univerziteta u Friburu, Švajcarska, za korišćenje kompjuterskih resursa i programa.

Iskreno se zahvaljujem profesoru Svetozaru Niketiću mom prvom mentoru, kod koga sam uradio diplomski rad.

Iskreno se zahvaljujem dr Maji Gruden-Pavlović, dr Sonji Grubišić i dr Matiji Zlatar, koji su predložili temu ove disertacije i rukovodili njenom izradom. Njihova nesebična pomoć i strpljenje bili su presudni za tok i izradu ove disertacije.

Veliku zahvalnost dugujem dr Katarini Anđelković, redovnom profesoru, na pomoći i korisnim sugestijama tokom izrade i pisanja disertacije.

Posebno se zahvaljujem mojim dragim kolegama Ljubici Anđelković i dr Aleksandru S. Nikoliću za bezrezervnu pomoć i razumevanje.

Najveću zahvalnost dugujem mojoj porodici i najdražim prijateljima, za razumevanje i podršku, koju su mi pružali proteklih godina tokom izrade ove disertacije.

TEORIJSKO PROUČAVANJE STRUKTURNIH I ELEKTRONSKIH UTICAJA NA MAGNETNE OSOBINE KOMPLEKSA PRELAZNIH METALA

REZIME

U okviru ove doktorske disertacije analizirane su magnetne osobine mononuklearnih i binuklearnih kompleksa prve serije prelaznih metala LF-DFT i DFT metodama. Poznavanje magnetnih osobina kompleksnih jedinjenja omogućuje predviđanje i dizajniranje molekula sa traženim svojstvima koja se mogu iskoristiti za skladištenje informacija na kvantnom nivou.

Molekulski magneti, tj. mononuklearni sistemi sa velikom vrednošću magnetne anizotropije nalaze se u žiži interesovanja s obzirom na njihovu potencijalnu primenu u kvantnom računarstvu. Analizom faktora koji određuju magnetna svojstva u mononuklearnim kompleksima pronašli smo već sintetisani kompleksni jon $[NiCl_3(Hdabco)_2]^+$ (dabco=1,4-diazabicyclo[2.2.2]-octane) sa veoma velikom vrednosti aksijalnog parametra cepanja, D . Osnovni uzrok ovako velikih vrednosti predstavlja interakcija između $d_{x^2-y^2}$ i d_{xy} orbitala. Efekti Jahn-Teller-ove distorzije, koji deluju nasuprot spin-orbitalnom kuplovanju, umanjeni su prisustvom voluminoznih dabco liganada, koji se nalaze u aksijalnom položaju. Usled sternog zaklanjanja aksijalnih liganada atomi hlora u ekvatorijalnoj ravni, slabo se pomeraju jedan u odnosu na drugi.

Magnetna kuplovanja između paramagnetičnih centara u binuklearnim kompleksima analizirana su BS (Broken Symmetry) DFT metodom. U svim slučajevima jačina magnetnih interakcija zavisi od elektronske strukture metala, kao i od prirode i orijentacije mostnih liganada.

Distorzije u regiji mosta dovode do znatnog slabljenja antiferomagnetičnih interakcija.

Za analizu uticaja elektronske konfiguracije na tip kuplovanja izabrani su binuklearni kompleksi prve serije prelaznih metala sa planarnim i rigidnim oksalatnim

mostovima. Najveće vrednosti konstanti kuplovanja izračunate su za komplekse nikla (II) i bakra (II), usled σ interakcija između d orbitala metala i p orbitala mostnih liganada. Nadalje, porast broja nesparenih elektrona po metalu dovodi do pojačanja antiferomagnetičnih interakcija, ali istovremeno i do pojačanja feromagnetičnih interakcija između ortogonalnih orbitala. Antagonistički efekti se međusobno poništavaju, što kao rezultat daje male vrednosti konstanti kuplovanja.

Analizom magnetnih interakcija koje se prenose posredstvom vodoničnih veza, dokazano je da jačina kuplovanja između monomernih jedinica zavisi od usmerenosti i prostornog rasporeda vodoničnih mostova. U većini ispitivanih slučajeva Jahn-Teller-ova distorzija predstavlja osnovni uzrok odsustva kuplovanja.

Ključne reči: Magnetna anizotropija, Magnetna kuplovanja, DFT, LF-DFT, Binuklearni kompleksi

Naučna oblast: Hemija

Uža naučna oblast: Neorganska hemija

UDK broj: 546.733

THEORETICAL INVESTIGATION OF STRUCTURAL AND ELECTRONIC INFLUENCES ON THE MAGNETIC PROPERTIES OF TRANSITION METAL COMPLEXES

SUMMARY

Magnetic properties of mononuclear and binuclear transition metal complexes were analyzed by the means of LF-DFT and DFT methods. The understanding of magnetic properties of metal complexes allow us to predict and design molecules with required characteristics, which can be used to store the informations on quantum level.

Molecular magnets, i.e. mononuclear systems with large magnetic anisotropy value are in the focus of interest due to their potential applications in quantum computing. Through the analysis of the factors that determine the magnetic properties of mononuclear complexes, we found complex ion $[\text{NiCl}_3(\text{Hdabco})_2]^+$ (dabco=1,4-diazabicyclo[2.2.2]-octane) with very high values of axial splitting parameter, D . The main cause for such a large value lies in interactions between d_x^2 and d_{xy} orbitals. The effects of Jahn-Teller distortion, which act opposed to spin-orbit coupling, are suppressed by the presence of voluminous dabco ligands, which are placed in axial position. Due to the steric hindrance of axial ligands, the chlorine atoms in equatorial plane can not move easily.

Magnetic couplings between paramagnetic centers in binuclear complexes were analyzed using Broken Symmetry (BS) DFT method. In all investigated cases the strength of magnetic interactions depends upon the electronic structure and the structure of bridging ligands.

The distortions in the bridge region lead to a significant weakening of antiferromagnetic interactions.

In order to analyze the influence of electronic factors on exchange couplings, binuclear complexes with planar and rigid oxalate bridges were chosen. The highest values of coupling constants were calculated for complexes of nickel (II) and copper (II) due to the σ interactions between d metal orbitals and p bridging ligand orbitals. Furthermore, the

rising number of unpaired electrons per metal center leads to the increase of antiferromagnetic and ferromagnetic interactions at the same time. The antagonistic effects cancel each other, causing very small values of coupling constants.

Magnetic interactions that are transmitted through the hydrogen bonds strongly depends on the orientation and arrangement of hydrogen bridges. In most examined cases Jahn-Teller distortion is the main cause of the absence of coupling.

Keywords: Magnetic anisotropy, Magnetic couplings, DFT, LF-DFT, Binuclear complexes

Area of science: Chemistry

Sub-area of science: Inorganic Chemistry

UDC number: 546.733

Sadržaj

1	Uvod	1
2	Teorija Funkcionala Gustine (Density Functional Theory-DFT)	2
2.1	Kohn-Sham DFT	5
2.2	LDA funkcional	7
2.3	“Generalized Gradient” Aproksimacija (GGA funkcionali)	9
2.4	Hibridni funkcionali; B3LYP funkcional	10
3	Uvod u magnetizam	12
4	Analiza spinskog hamiltonijana	15
4.1	Magnetna anizotropija mononuklearnih kompleksa prelaznih metala; D vrednost	15
4.1.1	<i>Spin dipolarni efekat.....</i>	23
4.1.2	<i>Uticaj Jahn-Teller-ovog efekta na magnetnu anizotropiju.....</i>	24
4.1.3	<i>Uticaj elektronske konfiguracije na magnetnu anizotropiju trigonalno bipiramidalnih sistema</i>	28
4.2	Izračunavanje D vrednosti u mononuklearnim kompleksima prelaznih metala LF-DFT metodom.....	30
4.3	Magnetna kuplovanja u binuklearnim kompleksima prelaznih metala	32
4.4	DFT proračuni magnetnih kuplovanja u binuklearnim kompleksima prelaznih metala.....	42
5	Magnetna anizotropija u mononuklearnim kompleksima.....	46
5.1	Računski metod	47
5.2	Rezultati i diskusija	48
5.2.1	<i>Analiza magnetne anizotropije u model sistemima</i>	48
5.2.2	<i>Analiza magnetne anizotropije za $[NiCl_3(Hdabco)_2]^+$ kompleksni jon</i>	51
5.3	Zaključak	53
6	DFT analiza magnetnih interakcija u binuklearnim kompleksima mangana ..	54
6.1	Računski metod	55
6.2	Rezultati i diskusija	56
6.3	Zaključak	60
7	DFT analiza magnetnih interakcija u binuklearnim oksalatnim kompleksima prve serije prelaznih metala.....	61

7.1	Računski metod	62
7.2	Rezultati i diskusija	63
7.2.1	<i>Određivanje linearne zavisnosti između konstante kuplovanja i $(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)^2$ i S^2 parametara</i>	71
7.3	Zaključak	72
8	Prenošenje magnetnih kuplovanja posredstvom ne-kovalentnih interakcija ...	73
8.1	Računski metod	74
8.2	Rezultati i diskusija	74
8.2.1	<i>Kuplovanja posredstvom F-H···F vodoničnih veza</i>	75
8.2.2	<i>Kuplovanja posredstvom O-H···F and O-H···O vodoničnih veza</i>	80
8.2.3	<i>Kuplovanja posredstvom Br···H-A-H···Br (A=O,N) i Br···Br veza</i>	84
8.3	Zaključak	89
9	Zaključak	90
10	Korišćeni programi	92
11	Literatura	93
12	Prilog	101

1 Uvod

Nagli razvoj računarskih tehnologija, u proteklih nekoliko godina, omogućio je rešavanje veoma složenih problema primenom kompjuterskih simulacija, ne samo u hemiji već i u drugim oblastima kao što su biologija, medicina i fizika.

Upotreba računarskih metoda u hemiji, neophodna je u cilju dobijanja jasnijeg uvida u svojstva ispitivanih sistema, kao i radi predviđanja osobina nepoznatih sistema.

Analiza porekla magnetnih interakcija u mononuklearnim i binuklearnim kompleksima d- i f-metala, postala je predmet opsežnog istraživanja u proteklih par godina, a teorijski aspekti su detaljno opisani u mnogim knjigama i radovima^{1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11}. Bez obzira na postojeći napredak eksperimentalnih tehnika u hemiji, ispitivanje magnetnih osobina kompleksa d- i f-metala, u današnje vreme je značajno olakšano primenom različitih kvantno mehaničkih metoda, a posebno KS-DFT-a (Kohn-Sham Density Functional Theory, videti odeljak 2.1), pomoću kojeg se u razumnom vremenskom roku mogu dobiti rezultati zadovoljavajuće preciznosti.

Prvi deo ove doktorske disertacije obuhvatao je ispitivanje magnetnih svojstava mononuklearnih kompleksa prelaznih metala, dok se drugi deo bazirao na magnetnim osobinama binuklearnih kompleksa, kao i međusobnim magnetnim interakcijama između mononuklearnih gradivnih jedinica, korišćenjem DFT i LF-DFT (Ligand Field-DFT) teorijskih metoda. Kako molekulski magnetizam povezuje nauku o materijalima sa biološkim procesima u kojima učestvuju metali kao aktivni centri enzima ovde su se, između ostalog, razmatrale i magnetne interakcije u metaloenzimima bakra.

Osnovni cilj ove teze, bio je da se predvide magnetna svojstva materijala potrebna za rad odgovarajućih elektronskih uređaja, kao što su prekidači i uređaji za skladištenje informacija, analizom na elektronskom, mikroskopskom nivou, kao i dizajn novih molekulskih sistema sa željenim magnetnim osobinama. Dalje, kao krajnji cilj bio je dizajn molekulskih magneta i molekulskih sistema sa kontrolisanim magnetnim osobinama, tj. sa mogućnošću “uključivanja /isključivanja” magnetnog polja po određenoj potrebi.

2 Teorija Funkcionala Gustine (Density Functional Theory-DFT)

Pored velikog broja kvantno mehaničkih metoda koji za opisivanje sistema koriste talasnu funkciju, teorija funkcionala gustine, DFT, kao jedan od najviše korišćenih metoda kvantne hemije, koristi raspodelu elektronske gustine za izračunavanje merljivih veličina. Jedna je od osnovnih prednosti DFT-a u odnosu na ostale kvanto mehaničke metode, što se rezultati dobijaju u kratkom vremenskom intervalu uz zadovoljavajuću tačnost i preciznost. Teorijski aspekti DFT-a detaljno su opisani u nekoliko knjiga i revijalnih radova, dok će ovde biti date samo neke osnovne napomene^{12,13,14,15,16,17,18,19}.

Razmatranje je neophodno započeti sa vremenski nezavisnom Schrödinger-ovom jednačinom za sistem od M elektrona, koji se kreću pod privlačnim potencijalom N jezgara (Jednačina 2.1).

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_M) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_M)$$

Jednačina 2.1

Hamiltonian za dati sistem sastoji se od tri člana: kinetičke energije, privlačnih interakcija jezgra i elektrona i međuelektronskih interakcija (Jednačine 2.2-2.5).

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{T} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \\ \hat{T} &= \sum_i^M \nabla_i^2 \\ \hat{V}_{ne} &= \sum_i^M \hat{v}_{ext_i} = \sum_i^M \sum_A^N \frac{Z_A}{\vec{r}_{iA}} \\ \hat{V}_{ee} &= \sum_{i < j}^M \frac{1}{\vec{r}_{ij}} \end{aligned}$$

Jednačine 2.2-2.5

Oznake \hat{T} , \hat{V}_{ne} i \hat{V}_{ee} predstavljaju kvantno mehaničke operatore za kinetičku energiju, potencijalnu energiju interakcija jezgra i elektrona i potencijalnu energiju međuelektronskih interakcija.

Operatori \hat{T} i \hat{V}_{ee} su univerzalni, budući da su isti za bilo koji sistem. Bilo da je ispitivani sistem atom, molekul, makromolekul ili kristal, Šredinger-ova jednačina zavisi samo od \hat{V}_{ne} . U DFT termonologiji \hat{v}_{ext} predstavlja eksterni potencijal, odnosno polje koje generišu jezgra. Oznaka Z_A , predstavlja nanelektrisanje jezgra, dok \hat{r}_{ia} i \hat{r}_{ij} označavaju rastojanje između jezgra i elektrona i međuelektronsko rastojanje.

Po prvoj Hohenberg-Kohn-ovoj teoremi^{20,21} \hat{V}_{ne} predstavlja jedinstveni funkcional elektronske gustine do aditivne konstante, odnosno elektronska gustina određuje eksterni potencijal, a samim tim jedinstveno određuje hamiltonijan, odnosno energiju ispitivanog sistema. Nadalje, Šredinger-ova jednačina se može prikazati u drugačijem obliku (Jednačina 2.6.).

$$\hat{V}_{ne} = \sum_i v_{exti} = E_k - \frac{(\hat{T} + \hat{V}_{ee})\Psi_k}{\Psi_k}$$

Jednačina 2.6

Izraz 2.6. pokazuje da bilo koje svojstveno stanje Ψ_k određuje operator potencijalne energije, do aditivne konstante tj. do odgovarajuće svojstvene vrednosti E_k . Kao posledica navedenog, elektronska gustina određuje kako talasnu funkciju osnovnog stanja, tako i talasne funkcije eksitovanih stanja.

Prva Hohenberg-Kohn-ova teorema se može sumirati na sledeći način:

$$\rho(\vec{r}) \leftrightarrow v_{ext}(\vec{r}) \leftrightarrow \Psi(\vec{r})$$

Jednačina 2.7

Talasna funkcija Ψ predstavlja funkcional eksternog potencijala i elektronske gustine. Ovakva formulacija predstavlja osnov Hohenberg-Kohn-ove teoreme, odnosno sva svojstva

sistema predstavljaju funkcional elektronske gustine osnovnog stanja. Očekivana vrednost bilo koje obzervable, O , je funkcional $\rho(r)$:

$$O = O[\rho] = \langle \Psi[\rho] | \hat{O} | \Psi[\rho] \rangle$$

Jednačina 2.8

Kinetička energija, $T[\rho]$ i energija međuelektronskih interakcija, $V_{ee}[\rho]$, takođe su funkcionali gustine. Totalna energija sistema, koja je takođe funkcional gustine, može se izraziti na sledeći način:

$$E_v[\rho] = \langle \Psi[\rho] | \hat{H} | \Psi[\rho] \rangle = \langle \Psi[\rho] | \hat{T} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} | \Psi[\rho] \rangle$$

Jednačina 2.9

Drugom Hohenberg-Kohn-ovom teoremom²⁰ uspostavlja se veza varijacionog principa i elektronske gustine:

$$E_v[\rho'] \geq E_0$$

Jednačina 2.10

, gde ρ' predstavlja neku inicijalno prepostavljenu gustinu. Energija osnovnog stanja i gustina odgovaraju minimumu nekog funkcionala, $E_v[\rho]$, pri čemu elektronska gustina mora sadržati odgovarajući broj elektrona. Ovakva formulacija sledi iz obe Hohenberg-Kohn-ove teoreme.

Kako su kinetička energija i međuelektronske interakcije opisani univerzalnim operatorom, totalna energija se može napisati u drugačijem obliku.

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] = F[\rho] + V_{ne}[\rho] = F[\rho] + \int \hat{v}_{ext} \rho(\vec{r}) d\vec{r}$$

Jednačina 2.11

Oznaka $F[\rho]$ predstavlja univerzalni funkcional nezavisan od v_{ext} . Ukoliko bi $F[\rho]$ funkcional bio poznat, primenom varijacionog principa, bilo bi moguće dobiti najtačniju moguću elektronsku gustinu.

2.1 Kohn-Sham DFT

Nepoznavanje univerzalnog funkcionala, $F[\rho]$, predstavljalo je jedan od osnovnih problema različitih DFT metoda. Većina modela, poput Thomas-Fermi-jevog²², nisu bili u stanju da reprodukuju kinetičku energiju, $T[\rho]$, koja prema Virijalnoj teoremi predstavlja polovinu totalne energije sistema. Tek 1965 godine Kohn i Sham su predložili indirektno ali veoma originalno rešenje ovog problema, kojim je omogućeno izračunavanje ovako velikog doprinosa kinetičke energije u funkcionalu $F[\rho]$ ²³. Njihova ideja pretvorila je DFT u veoma praktično sredstvo za komplikovane i veoma rigorozne proračune, tako da se u današnje vreme većina DFT pristupa u kvantnoj hemiji zasniva na Kohn-Sham-ovoj jednoelektronskoj formulaciji (KS-DFT). U okviru svog modela Kohn i Sham su uveli orbitale (spin-orbitale), na takav način da kinetička energija može biti veoma lako izračunata. Osnovu Kohn-Sham-ovog pristupa predstavlja fiktivni sistem od M elektrona koji međusobno ne interaguju, kreću se u eksternom potencijalu \hat{v}_s i imaju istu gustinu kao realni sistem. Ovakav fiktivni sistem može se opisati talasnom funkcijom, koja se prikazuje jednom determinantom. Kohn-Sham-ov Hamiltonian predstavlja sumu jednoelektronskih Hamiltonijana.

$$\begin{aligned}\rho_s(\vec{r}) &= \sum_{i=1}^N \sum_s |\phi_i(\vec{r})|^2 = \rho^{exact}(\vec{r}) \\ \Psi_s &= |\phi_1(1)\phi_2(2)..\phi_N(N)| \\ \hat{h}_s(1)\phi_i(1) &= e_i\phi_i(1) \\ \hat{H}_s &= \sum_i \hat{h}_s(i) = \sum_i \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\vec{r}_i) \right) \\ T_s[\rho] &= -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle\end{aligned}$$

Jednačine 2.12-2.15

Oznaka s u indeksu označava sistem čestica koje međusobno ne interaguju. Ako se uzme u obzir da klasične Coulomb-ove interakcije elektrona, J , čine najveći deo elektron-elektron interakcija, energija realnog sistema se može prikazati jednačinom 2.16:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{\vec{r}_1 - \vec{r}_2} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

Jednačina 2.16

Oznaka $E_{xc}[\rho]$ označava exchange-correlation (XC) funkcional. Poređenjem izraza 2.11 i 2.16 dobija se jednačina 2.17 na osnovu koje se može videti koji je zaista smisao E_{XC} iz KS teorije.

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - J[\rho])$$

Jednačina 2.17

Potrebno je napomenuti da E_{xc} energija predstavlja funkcional u kojem je sadržano sve ono što nije poznato, odnosno “mesto gde se odlaze sve ono sa čime ne znamo da rukujemo”.

Pored energije izmena i korelacije, ovaj funkcional takođe sadrži korekciju za kinetičku energiju. Uzimajući u obzir prethodne izraze, i primenom varijacione teorije Kohn-Sham-ove jednačine se mogu napisati na sledeći način:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{\vec{r} - \vec{r}'} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}) \right] \phi_i = e_i \phi_i$$

Jednačina 2.18

Oznaka v_{xc} predstavlja potencijal s obzirom na E_{XC} energiju i izražava se kao prvi izvod E_{XC} energije po elektronskoj gustini ($dE_{XC}/d\rho$). Rešavanjem ovakvih jednačina dobijaju se Kohn-Sham-ove (KS) orbitale. Za egzaktni funkcional, a samim tim i egzaktni eksterni potencijal, KS orbitale daju tačnu elektronsku gustinu i energiju osnovnog stanja.

KS-DFT pristup je u principu tačan, ali E_{xc} član ostaje eksplicitno nedefinisan. Iako je taj član u izrazu za energiju (Jednačina 2.16) relativno mali on se ne može zanemariti, pa je iz tog razloga neophodno uvesti aproksimacije o kojima će više reći biti u narednim odeljcima.

Na kraju ovog odeljka, a pre nego što se uđe u detaljniju diskusiju o različitim aspektima Kohn-Sham-ovog pristupa neophodno je sumirati osnovne korake ove procedure:

1. Na početku se definiše referentni sistem od M elektrona koje međusobno ne interaguju i čije se egzaktno osnovno stanje može predstaviti jednom Slater-ovom determinantom čija elektronska gustina ρ_s izjednačena sa gustom realnog sistema interagujućih čestica.
2. Orbitale koje formiraju Slater-ovu determinantu predstavljaju rešenja M jednoelektronskih jednačina (2.12-2.16). Ovim je omogućeno određivanje kinetičke energije neinteragujućih čestica T_s .
3. Energija sistema interagujućih elektrona rastavljena je na kinetičku energiju neinteragujućeg sistema, T_s , energiju interakcija elektrona sa jezgrima, V_{ne} , klasičnu elektrostaticku energiju odbijanja elektrona, J , i ostatak, E_{XC} , koji se satoji od kvantno mehaničkih doprinosova potencijalnoj energiji (self-interaction korekcija, izmene i korelacije) i deo prave kinetičke energije koji nije obuhvaćen sa T_s .
4. Rešavanjem Kohn-Sham-ovih jednoelektronskih jednačina (Jednačina 2.18) metodom samo-usaglašenog polja (Self Consistent Field-SCF)²⁴ dobijaju se Kohn-Sham-ove (KS) orbitale. Ovim se definiše neinteragujući sistem koji deli istu elektronsku gустину kao ispitivani realni sistem.
5. Orbitale daju elektronsku gустину, pa ubacivanjem date gустине u izraz za energiju dobija se egzaktna gустина osnovnog stanja, kao i egzaktna energija osnovnog stanja. Kako u svim realnim aplikacijama E_{XC} član nije poznat, potrebno je uvesti aproksimacije za XC potencijal, v_{XC} .

2.2 LDA funkcional

Kako je napomenuto u prethodnom odeljku, za praktičnu primenu DFT-a neophodne su aproksimacije za XC energije. Naravno, izbor funkcionala primarno zavisi od hemijske prirode sistema koji se ispituje. LDA funkcional (Local Density

Approximation)²⁵ predstavlja klasu aproksimacija za E_{xc} koja zavisi jedino od vrednosti elektronske gustine u određenoj tački prostora. LDA se zasniva na principu homogenog elektronskog gasa koji ima istu gustinu kao sistem koji se posmatra. Ovakav pristup postiže se smeštanjem M elektrona u prostor zapremine V sa pozitivno nanelektrisanim okruženjem. Za homogeni elektronski gas, E_{xc} se može izraziti jednačinom 2.19.

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) v_{xc}^{LDA}(\rho) dr$$

Jednačina 2.19

Energija E_{xc} se može razložiti na dva člana:

$$E_{xc} = E_x + E_c$$

Jednačina 2.20

Prvi član u jednačini poznat je analitički²⁶ i može se izraziti u funkciji od elektronske gustine²⁷.

$$E_x^{LDA}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho(r)^{4/3} dr$$

Jednačina 2.21

Analitički izraz za koreACIONU energiju, drugi član u izrazu 2.20, nije poznat sem za granične slučajeve beskonačno slabih i beskonačno jakih korelacija. U slučaju homogenog elektronskog gasa gustine ρ , beskonačno jake korelacije mogu se izraziti jednačinom 2.22.

$$\varepsilon_c = A \ln(r_s) + B + r_s(C \ln(r_s) + D)$$

Jednačina 2.22

KoreACIONA energija u slučaju beskonačno slabih interakcija izražava se jednačinom 2.23.

$$\varepsilon_c = \frac{1}{2} \left(\frac{g_0}{r_s} + \frac{g_1}{r_s^{3/2}} + \dots \right)$$

Jednačina 2.23

Oznaka r_s predstavlja Wigner-Seitz-ov radius, koji je sa elektronskom gustinom povezan sledećim izrazom.

$$\frac{4}{3}\pi r_s^3 = \frac{1}{\rho}$$

Jednačina 2.24

Veoma precizne Monte Carlo simulacije za energiju homogenog elektronskog gasa izvršene su za nekoliko prelaznih vrednosti gustine, čime su se dobole veoma tačne vrednosti energija korelacija. Najpopularnije lokalne aproksimacije interpoliraju ove precizne vrednosti, dobijene simulacijama. Različiti pristupi, koristeći raličite analitičke obrasce za ε_c , generisali su nekoliko lokalnih aproksimacija za korelacioni funkcional od kojih je najpoznatija VWN (Vosko-Wilk-Nusair)²⁵ aproksimacija.

Generalno govoreći LDA daje kvalitativno dobre rezultate pri optimizaciji geometrije iako su dužine veza nešto kraće u odnosu na eksperimentalne vrednosti. Takođe se dobijaju dobri rezultati za vibracione frekvence i gustine naelektrisanja. Međutim, LDA funkcional nije dobra aproksimacija za izračunavanja u sistemima sa slabim vezama ili za predviđanje termodinamičkih i magnetnih osobina. Da bi se dobili precizniji rezultati potrebno je koristiti druge tipove funkcionala.

2.3 “Generalized Gradient” Aproksimacija (GGA funkcionali)

S obzirom na činjenicu da KS elektronska gustina nije lokalizovana, čini se da čisto lokalne aproksimacije kao LDA nisu dovoljne. GGA funkcionali predstavljaju drugi tip aproksimacija, u kojima potencijali zavise, kako od vrednosti elektronske gustine u određenoj tački, tako i od vrednosti gradijenta elektronske gustine. GGA aproksimacije obično koriguju rezultate dobijene na LDA nivou, kao što su geometrije ispitivanih sistema, vibracione frekvence i gustine naelektrisanja. Druga karakteristika GGA funkcionala je da daju dobre rezultate za sisteme kod kojih postoje vodonične veze. Međutim, u nekim slučajevima izbor određenog GGA funkcionala ne dovodi do poboljšanja rezultata u

odnosu na rezultate dobijene LDA funkcionalom, pa je neophodno koristiti hibridne funkcionalne.

2.4 Hibridni funkcionali; B3LYP funkcional

Hibridni funkcionali predstavljaju klasu aproksimacija koje se dobijaju linearom kombinacijom egzaktnih interakcija izmene iz Hartree-Fock teorije i E_x i E_c iz standardnih funkcionala. Interakcije koje se uzimaju iz Hartree-Fock-a izražene su na sledeći način (Jednačina 2.25).

$$E_x^{HF} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \iint \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_j^*(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(\mathbf{r}_2) \phi_j(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

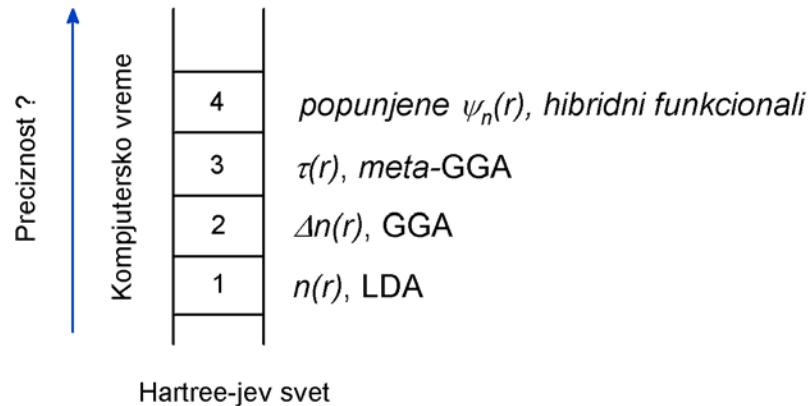
Jednačina 2.25

Za izračunavanje magnetnih osobina kompleksnih jedinjenja najviše se koristi B3LYP (Becke, 3-parametarski, Lee-Yang-Parr) hibridni funkcional (Jednačina 2.26)^{28,29}.

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{LDA} + a_0 (E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + a_x (E_x^{GGA} - E_x^{LDA}) + a_c (E_c^{GGA} - E_c^{LDA})$$

Jednačina 2.26

Energije E_x^{GGA} i E_c^{GGA} predstavljaju Becke 88 funkcional²⁸ i Lee-Yang-Parr²⁹ koreacioni funkcional, E_c^{LDA} označava Vosko-Wilk-Nusair (VWN) aproksimaciju²⁵ lokalne gustine koreacionom funkcionalu, dok parametri a_0 , a_x i a_c imaju vrednosti $a_0=0.20$, $a_x=0.72$, $a_c=0.81$. B3LYP funkcional predstavlja najbolji izbor za izračunavanje magnetnih osobina koordinacionih jedinjenja, iako u nekim slučajevima LDA i GGA funkcionali daju sasvim zadovoljavajuće rezultate. Osnovni nedostatak hibridnih funkcionala predstavlja dužina proračuna. Odnos vremena i tačnosti proračuna od velike je važnosti za rešavanje složenih problema, pa se u današnje vreme sve više radi na razvoju novih funkcionala, koji su u mogućnosti da sistematski poboljšaju performanse DFT-a (Slika 2.1)



Slika 2.1 Šematski prikaz “Jakovovih lestvi” za DFT koje pokazuju odnos brzine i tačnosti proračuna sa različitim funkcionalima

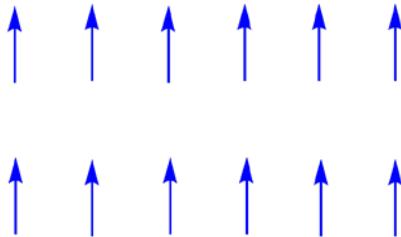
3 Uvod u magnetizam

Pod pojmom magnetizma podrazumeva se svojstvo materijala da interaguju sa spoljašnjim magnetnim poljem. Uopšteno govoreći, magnetno polje je posrednik uzajamnog delovanja magnetskih sila. Magnetska svojstva materijala zavise od njihove strukture, posebno od njihove elektronske konfiguracije, kao i od spoljašnjih faktora (pritisak, temperatura, ...).

Na osnovu pomenutog sve supstance se mogu podeliti u pet kategorija:

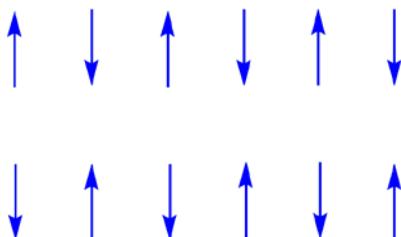
1. *Paramagneti* su supstance sa nesparenim spinovima elektrona. Atomi ovih supstanci poseduju magnetske momente kada se nalaze van spoljašnjeg magnetskog polja, ali su pomenuti momenti haotično raspoređeni pa je ukupni magnetski momenat jednak nuli. Kada se takve supstance nađu u spoljašnjem magnetskom polju, magnetski momenti atoma se orijentisu u smeru polja, zbog čega supstanca biva "privučena" od strane spoljašnjeg magnetskog polja. Po prestanku delovanja polja supstanca nije namagnetisana i magnetski momenti su ponovo haotično raspoređeni.
2. *Dijamagneti* su supstance sa potpuno popunjениm elektronskim ljuskama. Kada se supstance sa dijamagnetskim osobinama nalaze van magnetskog polja njihovi atomi ne poseduju magnetske momente. To znači da takvi materijali ne stvaraju magnetsko polje oko sebe. Kada se ovakve supstance nađu u spoljašnjem magnetskom polju, dolazi do indukovanih magnetskih momenata u atomima, ali su oni usmereni suprotno u odnosu na spoljašnje magnetsko polje, što dovodi do njegovog slabljenja. Rezultat prethodno opisanog efekta je da supstanca biva "odbijena" od strane magnetskog polja.
3. *Feromagneti* slično paramagneticima imaju nesparene elektrone. Međutim za razliku od paramagnetičara, feromagneti formiraju domene, unutar kojih su magnetski momenti paralelni (Slika 3.1). Ukupni magnetski momenti domena su haotično raspoređeni pa supstanca ne stvara magnetsko polje oko sebe. Kada se feromagnetski materijal nađe u spoljašnjem magnetskom polju, rastu domeni čiji magnetski moment ima isti smer kao i

spoljašnje polje, a oni koji ne zadovoljavaju ovaj uslov, smanjuju se (Slika 3.1). Po prestanku delovanja polja supstanca zadržava magnetne osobine, odnosno magnetni momenti ostaju usmereni. Klasični primeri feromagnetika su gvožđe, kobalt, nikl zatim legure kao što su CuMn, MnBi, MnAs, MnSb i pojedini lantanidi poput gadolinijuma i disprozijuma .



Slika 3.1 Šematski prikaz feromagnetskog poretku

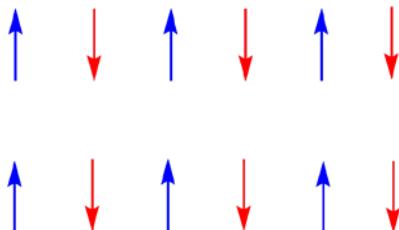
4. *Antiferomagneti* su supstance kod kojih postoji tendencija da se magnetni momenti susednih elektrona raspoređuju antiparalelno. Uslov da neka supstanca bude antiferomagnetik je da svaki atom u odnosu na susedni ima antiparalelnu orijentaciju magnetnog momenta (Slika 3.2) Antiferomagneti imaju rezultujući magnetni momenat jednak nuli, što znači da ne stvaraju magnetno polje oko sebe.



Slika 3.2 Šematski prikaz antiferomagnetskog poretku. Magnetni momenti su međusobno antiparalelno orijentisani, dajući rezultujući momenat jednak nuli

5. *Ferimagneti* su supstance koje poput feromagnetika zadržavaju magnetizaciju uzorka po prestanku delovanja spoljašnjeg polja. Ferimagnetizam se javlja kod materijala koji su sastavljeni iz različitih pod-rešetki ili jona (magnetit Fe_3O_4), kao i u molekulskim magnetima^{30,31}. Međutim slično antiferomagneticima magnetni momenti atoma različitih pod-rešetki nalaze se u antiparalelnom položaju. Pri optimalnom geometrijskom rasporedu ima više magnetnih momenata elektrona koji su usmereni u istom smeru, nego sa

antiparalelnim rasporedom (Slika 3.3). Takođe, suprotni magnetni momenti različitih podrešetki nisu jednaki, pa se magnetizacija spontano zadržava. Ferimagneti pokazuju veoma izraženu magnetnu anizotropiju.



Slika 3.3 Šematski prikaz ferimagnetnog poretku. Različite boje označavaju paralelne i antiparalelne orientacije magnetnih momenata za različite pod-rešetke

U cilju boljeg razumevanja magnetnog ponašanja određenih supstanci kao i njihove primene u tehnologiji i elektronici, ali i drugim oblastima kao što su biologija i medicina, potrebno je detaljnije objasniti pojam **molekulskog magnetizma** koji se odnosi na magnetne osobine izolovanih molekula i molekulske sistema. Takvi molekuli mogu da sadrže jedan ili više magnetnih centara. Sistemi molekula se najčešće javljaju u molekulskim kristalima sa veoma slabim interakcijama između molekulske jedinice. Takođe, mogu se naći i u sistemima izgrađenim od molekulske prekursore, na takav način da se povećavaju interakcije između gradivnih jedinica što dovodi do znatnih promena u magnetnim osobinama na makroskopskom nivou. Ispitivanje molekulske magnete daje uvid u osobine i svojstva potpuno različite u odnosu na uobičajene neorganske magnete. Molekulski magnetizam ima značajnu ulogu na polju molekularne elektronike, odnosno u primeni molekulske sistema za izradu elektronskih uređaja i kola^{32,33,34}. Pojava spinskih prelaza, karakterističnih za neke kompleksne prelazne metale, predstavlja značajan primer molekulske bistabilnosti. U sistemima sa velikim vrednostima magnetne anizotropije osnovno stanje je bi-stabilno u odnosu na paralelnu i antiparalelnu orientaciju spinskih stanja, na relativno visokim temperaturama, što ima znatnu primenu na polju skladištenja informacija i kvantnog računarstva.^{35,36,37} Detaljnim objašnjavanjem magnetnih osobina na kvantnom nivou može se steći uvid o osobinama na makroskopskom nivou. Pored toga, analiza porekla magnetne anizotropije na molekulskom nivou predstavlja put ka dizajniranju materijala sa pomenutim karakteristikama.

4 Analiza spinskog hamiltonijana

Ispitivanje magnetnih osobina na kvantnom nivou zahteva poznavanje veličina koje su satavni deo spinskog hamiltonijana.

Spinski hamiltonijan predstavlja kvantno-mehanički operator koji zavisi od spina, a ne zavisi od bilo koje prostorne koordinate ili vremena. Koncept spinskog hamiltonijana se bazira na radovima Abragam-a i Pryce-a^{38,39} i može se predstaviti jednačinom 4.1.

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \sum_{i=1}^{\hat{S}_i} \hat{S}_i D_i \hat{S}_i - J \hat{S}_A \hat{S}_B + \sum_{i=1}^{\mu_B \vec{B}^T g_i \hat{S}_i} \\ &\quad - \sum_{k=1}^{\mu_n g_{n,k} \vec{I}_k^T \hat{I}_k} + \sum_{i=1}^{\sum_{k=1}^{\hat{S}_i A_{ik} \hat{I}_k}} + \sum_{k=1}^{\hat{I}_k P_k \hat{I}_k} \\ &= \hat{H}_{ZF} + \hat{H}_{EX} + \hat{H}_{EZ} + \hat{H}_{NZ} + \hat{H}_{HF} + \hat{H}_{QP}\end{aligned}$$

Jednačina 4.1

Prvi član u jednačini označava cepanje spinskih multipleta u odsustvu spoljašnjeg magnetnog polja (“zero field splitting-zfs” u daljem tekstu) za molekule sa vrednošću spina $S>1/2$. Drugi član se odnosi na magnetne interakcije između dva ili više metalnih centara. Treći i četvrti član predstavljaju interakcije spina elektrona i spina jezgra sa spoljašnjim magnetnim poljem (Zeeman-ove interakcije), dok peti i šesti član označavaju interakcije spin aktivnog jezgra sa nesparenim elektronima i kvadrupolne interakcije jezgra. Nadalje, detaljno će biti opisana samo prva dva člana, relevantna za problematiku ovog rada.

4.1 Magnetna anizotropija mononuklearnih kompleksa prelaznih metala; D vrednost

Kao što je napomenuto *zfs* predstavlja uklanjanje degeneracije spinskih stanja u sistemima sa $S>1/2$ u odsustvu spoljašnjeg magnetnog polja (Slika 4.1). Degeneracija se uklanja kao posledica elektronske strukture i raspodele spinske gustine. Cepanje spinskih multipleta uzrokuje magnetnu anizotropiju u sistemima sa nižom-aksijalnom lokalnom

simetrijom. U sistemima sa visokom lokalnom simetrijom kao što je oktaedarska i tetraedarska *zfs* doprinosi podjednako svim nivoima, pa ne dolazi do pojave magnetne anizotropije.

Oznaka D u jednačini 4.1 predstavlja *zfs* tenzor, dok \hat{S} predstavlja operator spinskog ugaonog momenta. Energije spinskih mikrostanja usled cepanja se mogu predstaviti jednačinom 4.2.

$$E = \left[D \left(S_z^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right) + E (S_x^2 - S_y^2) \right]$$

Jednačina 4.2

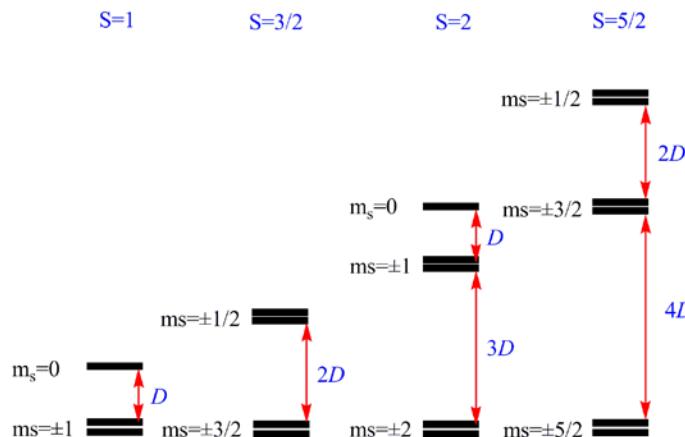
Skalarne veličine D i E označavaju aksijalni i rombični parametar cepanja, dok S predstavlja kvantni broj ukupnog spinskog ugaonog momenta, a S_x , S_y i S_z projekcije spinskog ugaonog momenta. Aksijalni i rombični parametri cepanja se mogu izraziti preko komponenata D tenzora na sledeći način (Jednačina 4.3):

$$D = D_{zz} - \frac{1}{2}(D_{xx} + D_{yy})$$

$$E = \frac{1}{2}(D_{xx} - D_{yy})$$

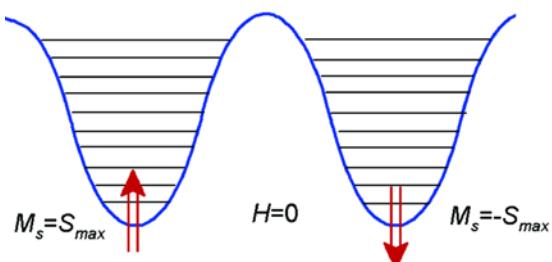
Jednačina 4.3

U slučaju kada je rombični parametar cepanja jednak nuli, a $D < 0$, energije mikrostanja mogu se predstaviti šematski na sledeći način (Slika 4.1):

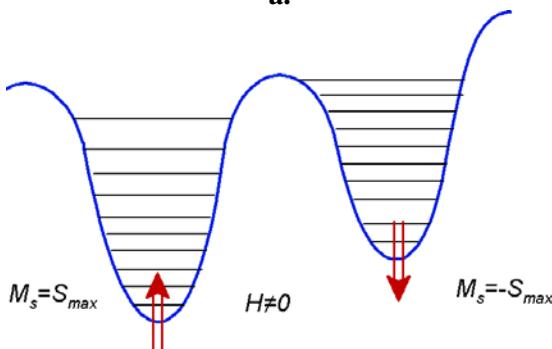


Slika 4.1 Energije mikrostanja za sisteme sa $S=1$, $S=\frac{3}{2}$, $S=2$ i $S=\frac{5}{2}$ u slučaju kada je $E=0$, a $D<0$

Kada je energetski najstabilnije stanje sa minimalnom m_s vrednosti, D parametar je veći od nule. Aksijalni parametar ujedno predstavlja meru magnetne anizotropije, odnosno što je veća apsolutna vrednost aksijalnog parametra, veća je i magnetna anizotropija sistema. Za tehnološku aplikaciju od primarnog je značaja dizajnirati i sintetisati takve molekule ili sisteme molekula kod kojih je aksijalni parametar izrazito negativan. Ukoliko je visina energetske barijere koja razdvaja stanja sa pozitivnim i negativnim vrednostima magnetnih momenata dovoljno velika, magnetizacija uzorka se može zadržati i po prestanku delovanja spoljašnjeg magnetnog polja, što se koristi za skladištenje informacija na kvantnom nivou (Slika 4.2).



a.

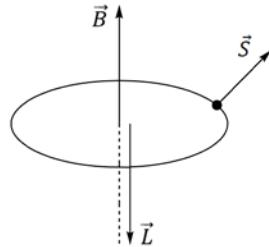


b.

Slika 4.2 Šematski prikaz magnetne anizotropije sistema. U odsustvu spoljašnjeg magnetnog polja (Slika 4.2 a.) obe orientacije spina su ekvivalentne, usled čega je populacija ravnomerna. U prisustvu spoljašnjeg magnetnog polja (Slika 4.2 b.) jedna od orientacija je favorizovana. Ukoliko je barijera mala može doći do prelaska iz jedne orientacije u drugu termalnim popunjavanjem viših stanja. Ako je barijera dovoljno visoka sistem zadržava favorizovanu orientaciju i na višim temperaturama.

Osnovni doprinos zfs -u, pored spin-dipolarnog efekta čiji je doprinos znatno manji, predstavljaju interakcije orbitalnog i spinskog ugaonog momenta. Postoje dva osnovna načina na koje se orbitalni ugaoni momenat manifestuje: ukoliko je osnovno stanje

degenerisano, ili spin-orbitalnim mešanjem određenih eksitovanih stanja u osnovno stanje. U oba slučaja elektron doprinosi orbitalnom angularnom momentu samo ukoliko se orbitala koja sadrži elektron prostom rotacijom oko neke od tri ose koordinatnog sistema prevodi u drugu, po obliku identičnu orbitalu. Ovim se implicira da degeneracija osnovnog stanja nije sama po sebi uzrok pojave orbitalnog ugaonog momenta ako oblik degenerisanih orbitala nije isti (t_{2g} orbitale kod oktaedarskih kompleksa imaju isti oblik, dok e_g orbitale nemaju isti oblik). Osnovno selekciono pravilo pri ovakvim interkonverzijama je $\Delta m_l=0,\pm 1$. Da bi se pravilno shvatila veza između orbitalnog ugaonog momenta i spinskog ugaonog momenta, potrebno je razmotriti orbitalno kretanje elektrona po kružnoj putanji u odsustvu spoljašnjeg magnetnog polja (Slika 4.3).



Slika 4.3 Interakcije spinskog magnetnog momenta sa magnetnim poljem nastalim usled orbitalnog kretanja elektrona

Usled obrtanja u smeru kazaljke na satu elektron poseduje orbitalni ugaoni momenat usmeren ka dole. Kružno kretanje elektrona dovodi do pojave magnetnog polja, usmerenog suprotno od smera orbitalnog ugaonog momenta tj. na gore. Usled pojave usmerenog magnetnog polja dolazi do orijentisanja spinskih magnetnih momenata elektrona u odnosu na polje i do uklanjanja degeneracije spinskih multipleta.

Totalni hamiltonijan ispitivanog sistema se na osnovu toga može prikazati jednačinom 4.4.

$$\hat{H} = \hat{H}_{el} + \hat{H}_{SO}$$

Jednačina 4.4

gde \hat{H}_{el} predstavlja uobičajeni elektronski hamiltonijan, dok \hat{H}_{SO} označava efektivni jednoelektronski operator spin-orbitalnog kuplovanja. Jednoelektronski operator spin-

orbitalnog kuplovanja, najpogodnije je predstaviti u funkciji rastojanja jezgra i elektrona (Jednačina 4.5):

$$\hat{H}_{SO} = \frac{1}{2} \alpha^2 \sum_{i\lambda} \frac{Z_{eff}^{(\chi)}}{r_{i\lambda}^3} \vec{l}_{i\lambda} \cdot \vec{s}_i = \sum_i \vec{\xi}(\vec{r}_i) \cdot \vec{s}_i$$

Jednačina 4.5

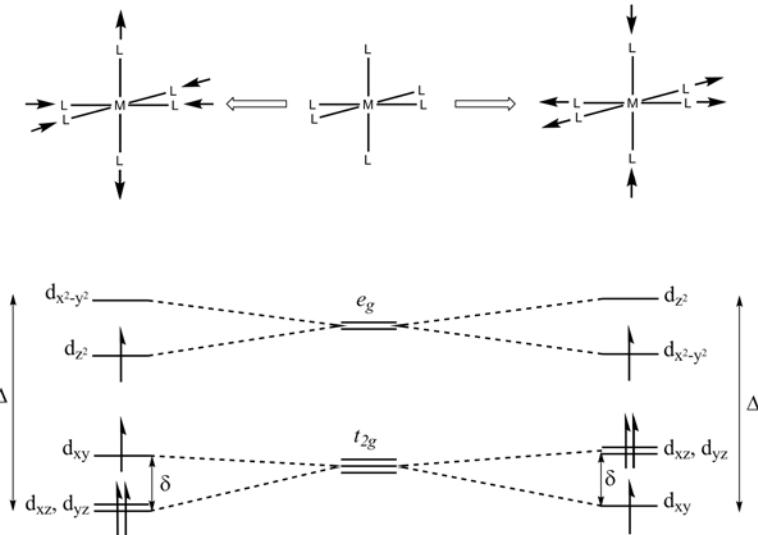
gde α označava konstantu fine strukture spektra, $Z_{eff}^{(\chi)}$ efektivno naleketrisanje jezgra, ξ spin-orbitalnu konstantu metala, a $r_{i\lambda}$ rastojanje između jezgra i elektrona. Nadalje, korišćenjem perturbacione teorije ([Prilog](#)) može se pokazati veza između energije sistema i spin-orbitalnog kuplovanja (Jednačina 4.6).

$$E = E_0 - \frac{\left| \begin{pmatrix} S & \Psi_0 | H_{SO} | S \\ S_z & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S & \Psi_e \\ S_z & \end{pmatrix} \right|^2}{\Delta}$$

Jednačina 4.6

Uopšteno govoreći numeratori je proporcionalan spin-orbitalnoj konstanti metala, a energija Δ predstavlja eneriju ekscitovanja elektrona iz stanja Ψ_0 u stanje Ψ_e . Molekulski sistemi sa velikom konstantom spin-orbitalnog kuplovanja i malom razlikom energije Δ pokazuju velike vrednosti magnetne anizotropije. U slučaju kada $\Delta \rightarrow 0$, odnosno kada su stanja Ψ_0 i Ψ_e simetrijski i energetski degenerisana izraz 4.5 prestaje da važi, ali se ne narušava kvalitativnost rezultata.

Za bolje razumevanje problema, kao najjednostavniji primer je potrebno uzeti elongovani i kompresovani oktaedar u slučaju kada je $S=2$ (Slika 4.4).



Slika 4.4 Šematski prikaz elongovanog i kompresovanog oktaedra za model sistem sa $S=2$

U slučaju elongovanog oktaedra, korišćenjem jednačine 4.6 moguće je izraziti komponente D tenzora na sledeći način:

$$\begin{aligned}
 D_{xx} &= -\frac{\zeta_{eff}^2}{16} \frac{\langle \Psi_{x^2-y^2} | l_x^M | \Psi_{yz} \rangle \langle \Psi_{yz} | l_x^M | \Psi_{x^2-y^2} \rangle}{\epsilon_{x^2-y^2} - \epsilon_{yz}} \cong -\frac{\zeta_{eff}^2}{16\Delta} \\
 D_{yy} &= -\frac{\zeta_{eff}^2}{16} \frac{\langle \Psi_{x^2-y^2} | l_y^M | \Psi_{xz} \rangle \langle \Psi_{xz} | l_y^M | \Psi_{x^2-y^2} \rangle}{\epsilon_{x^2-y^2} - \epsilon_{xz}} \cong -\frac{\zeta_{eff}^2}{16\Delta} \\
 D_{zz} &= -\frac{\zeta_{eff}^2}{16} \frac{\langle \Psi_{x^2-y^2} | l_z^M | \Psi_{xy} \rangle \langle \Psi_{xy} | l_z^M | \Psi_{x^2-y^2} \rangle}{\epsilon_{x^2-y^2} - \epsilon_{xy}} \cong -\frac{\zeta_{eff}^2}{4\Delta}
 \end{aligned}$$

Jednačine 4.7-4.9

gde l_x , l_y i l_z predstavljaju efektivni jednoelektronski operator spin-orbitalnog kuplovanja, koji se u datoj grupi simetrije transformiše kao rotacija oko ose koordinatnog sistema, a ζ_{eff} efektivno nanelektrisanje jezgra. Ako se D vrednost izrazi na osnovu jednačine 4.3 i jednačina 4.6-4.8 kao krajnji rezultat za elongovani oktaedar dobija se $D = -\frac{3\zeta_{eff}^2}{16\Delta}$. Kako D_{zz} term dominira u odnosu na D_{xx} i D_{yy} izvodi se zaključak da spin-orbitalno kuplovanje

oko z ose favorizuje stanja sa maksimalnom m_s vrednosti. U slučaju kompresovanog oktaedra izrazi za komponente D tenzora mogu se prikazati jednačinama 4.10-4.12.

$$D_{xx} = -\frac{\zeta_{eff}^2}{16} \frac{\langle \Psi_{z^2} | l_x^M | \Psi_{yz} \rangle \langle \Psi_{yz} | l_x^M | \Psi_{z^2} \rangle}{\varepsilon_{z^2} - \varepsilon_{yz}} \cong -\frac{3\zeta_{eff}^2}{16\Delta}$$

$$D_{yy} = -\frac{\zeta_{eff}^2}{16} \frac{\langle \Psi_{z^2} | l_y^M | \Psi_{xz} \rangle \langle \Psi_{xz} | l_y^M | \Psi_{z^2} \rangle}{\varepsilon_{z^2} - \varepsilon_{xz}} \cong -\frac{3\zeta_{eff}^2}{16\Delta}$$

$$D_{zz} = 0$$

Jednačine 4.10-4.12

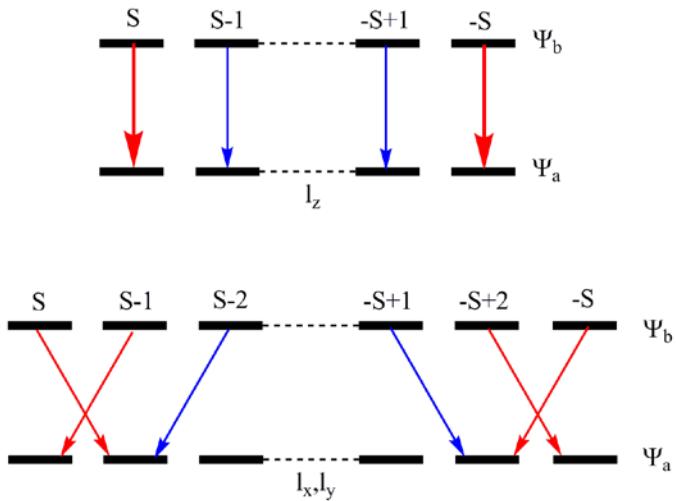
Imajući u vidu da je $D_{zz}=0$ t.j da ne postoji popunjena orbitala koja bi se rotacijom oko z ose transformisala u d_z^2 orbitalu, aksijalni parametar cepanja je pozitivan. Na osnovu analiziranih izraza osnovno selekciono pravilo za kuplovanje preko l_z operatora je $\Delta m_l=0$, dok je za kuplovanje preko l_x i l_y operatora $\Delta m_l=\pm 1$.

Ovakvo tumačenje ipak je nepotpuno ako se u obzir uzmu samo prostorne funkcije, a izostave spinske funkcije od kojih zavisi spinski hamiltonijan. Talasna funkcija elektrona koji se ekscituje, uzimajući u obzir spinske funkcije elektrona može se izraziti jednačinom 4.13.

$$\begin{aligned} \left| \begin{array}{c} S \\ S_z \end{array} \Psi_a \right\rangle &= \begin{pmatrix} S & S-1/2 & 1/2 \\ S_z & S_z-1/2 & 1/2 \end{pmatrix} D, S-1/2, S_z-1/2; a, \alpha \rangle + \\ \left| \begin{array}{c} S \\ S_z \end{array} \Psi_a \right\rangle &= \begin{pmatrix} S & S-1/2 & 1/2 \\ S_z & S_z+1/2 & -1/2 \end{pmatrix} D, S-1/2, S_z+1/2; a, \beta \rangle \end{aligned}$$

Jednačina 4.13

Simboli u zagradama predstavljaju Clebsch-Gordan-ove koeficijente, a označava prostornu funkciju elektrona, dok α i β označavaju spinske funkcije elektrona. Interakcije osnovnog i eksitovanog stanja usled spin orbitalnog kuplovanja mogu se prikazati na sledeći način (Jednačina 4.14):



Slika 4.5 Spin-orbitalno kuplovanje preko l_z operatora (gore), moguće samo između stanja sa istom m_s vrednosti i kuplovanje preko l_x i l_y operatora (dole) između stanja sa različitim m_s vrednostima

Ovakvo tumačenje je sasvim opravdano ako se uzme u obzir da se maksimalna S_z vrednost može prikazati jednom Slater-ovom determinantom.

Kada se kupaju stanja sa nižim m_s vrednostima Clebsch-Gordan-ovi koeficijenti su manji od jedan pa je i doprinos takvih interakcija znatno manji (Slika 4.5).

Na osnovu dosadašnjih teorijskih razmatranja jasno je da će kompleksi kod kojih je moguće kuplovanje stanja preko H_{SO}^z operatora pokazivati veću tendenciju ka negativnim D vrednostima. Interakcije preko H_{SO}^z operatora, imajući u vidu selekciono pravilo $\Delta m_l=0$, moguće su između d_x^2 i d_y^2 orbitala kao između d_{xz} i d_{yz} orbitala. Ukoliko je energetska razlika između pomenutih orbitala manja, utoliko je D parametar negativniji (Jednačina 3.5).

4.1.1 Spin dipolarni efekat

Kod kompleksnih jedinjenja kod kojih je efekat spin orbitalnog kuplovanja zanemarljiv i kod kojih je osnovno stanje nedegenerisano (visokospinski kompleksi d^5 konfiguracije), potrebno je uzeti u obzir uticaj dipolarnog efekta na magnetnu anizotropiju. Vrednosti magnetne anizotropije su u ovakvim slučajevima veoma male. Dipolarne interakcije potiču od uzajamnih delovanja spinskih magnetnih momenata elektrona, odnosno usled spinskog ugaonog momenta elektroni stvaraju magnetno polje sa kojim

interaguju ostali elektroni. Matematički oblik dipolarnih interakcija može se izraziti jednačinom 4.16.

$$E_{dip} = \frac{\mu_B^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}^3} \left(\vec{m}_i \cdot \vec{m}_j - 3 \frac{(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{m}_i)(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{m}_j)}{r_{ij}^2} \right)$$

Jednačina 4.16

Oznake m_i i m_j predstavljaju magnetne momente u tačkama i i j , μ_B označava Bohr-ov magneton, a r_{ij} predstavlja rastojanje između dva položaja. Kako je energetski povoljno da magnetni momenti budu paralelni, izraz se može napisati u redukovanim oblicima (Jednačina 4.17):

$$E_{dip} = \frac{\mu_B^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{m_i m_j}{r_{ij}^3} (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij})$$

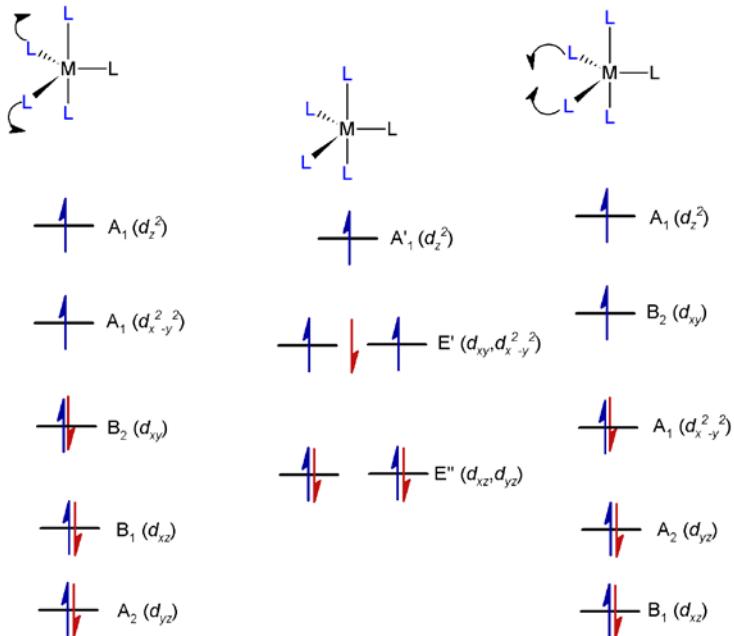
Jednačina 4.17

gde θ_{ij} predstavlja ugao između magnetizacije i rastojanja r_{ij} .

4.1.2 Uticaj Jahn-Teller-ovog efekta na magnetnu anizotropiju

Najveći doprinos spin-orbitalnog efekta prisutan je u sistemima sa degenerisanim osnovnim stanjima, usled čega nema utroška energije potrebne za eksitovanje elektrona. U slučaju kada su $d_{x^2-y^2}$ i d_{xy} orbitale degenerisane, mogu se očekivati visoke vrednosti magnetne anizotropije. Nelinearni molekuli sa prostorno degenerisanim osnovnim stanjem energetski su nestabilni i podložni geometrijskoj distorziji, usled koje se snižava simetrija i energija sistema uz otklanjanje degeneracije osnovnog stanja. Ovaj elektronski efekat, nazvan Jahn-Teller-ov (JT) efekat^{40,41,42,43,44}, deluje nasuprot spin-orbitalnom kuplovanju, usled čega se može očekivati smanjenje magnetne anizotropije sistema. Ukoliko su spin-orbitalne interakcije dovoljno jake, Jahn-Teller-ova distorzija je slabije izražena. Na osnovu pomenutih razmatranja jasno je da se radi o dva antagonistička efekta od kojih svaki može biti kontrolisan izborom metala i liganada. Kao pogodan model za objašnjenje uzajamnog

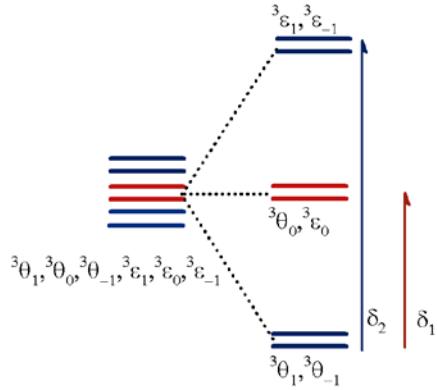
dejstva spin-orbitalnih interakcija i Jahn-Teller-ovog efekta potrebno je uzeti penta-koordinovani sistem d^8 elektronske konfiguracije, sa D_{3h} simetrijom okruženja (geometrija trigonalne bipiramide) (Slika 4.6). Najpre je potrebno razmotriti slučaj kada je distorzija molekula dominantna u odnosu na spin-orbitalne interakcije, a zatim obrnut slučaj, kada je dominantno spin-orbitalno kuplovanje.



Slika 4.6 Jahn-Teller-ova distorzija penta-koordinovanih sistema d^8 elektronske konfiguracije

Osnovno stanje sistema, 3E sadrži šest mikrostanja ${}^3\theta_{-1}$, ${}^3\theta_0$, ${}^3\theta_1$, ${}^3\varepsilon_{-1}$, ${}^3\varepsilon_0$ i ${}^3\varepsilon_1$. Distorzijom duž e vibracije ($E \otimes e$ problem) snižava se simetrija od D_{3h} do C_{2v} , a osnovni term 3E razlaže se na 3A_1 i 3B_2 (Slika 4.6). Usled Jahn-Teller distorzije javlja se energetska razlika između $d_{x^2-y^2}^2$ i d_{xy} orbitala, što umanjuje efekat spin-orbitalnih interakcija i smanjuje vrednost magnetne anizotropije.

Ukoliko bi spin-orbitalno kuplovanje delovalo nezavisno od distorzije, degeneracija šest mikrostanja (${}^3\theta_{-1}$, ${}^3\theta_0$, ${}^3\theta_1$, ${}^3\varepsilon_{-1}$, ${}^3\varepsilon_0$ i ${}^3\varepsilon_1$) bila bi uklonjena u skladu sa prethodnim teorijskim postavkama (Slika 4.7).



Slika 4.7 Uklanjanje degeneracije mikrostanja spin-orbitalnim interakcijama u penta-koordinovanim sistemima d^8 elektronske konfiguracije i D_{3h} simetrije, ne uzimajući u obzir Jahn-Teller-ov efekat

Energetski su najstabilnija stanja ${}^3\theta_{-1}$ i ${}^3\theta_1$ sa $m_s = \pm 1$ ($D < 0$). Kako je Jahn-Teller elektronski efekat i ne zavisi od spinskih funkcija, moguća je interakcija samo onih stanja sa istim m_s vrednostima, odnosno ${}^3\theta_{-1}$ stanje se može kuplovati samo sa ekscitovanim stanjem ${}^3\varepsilon_{-1}$, ${}^3\theta_1$ sa stanjem ${}^3\varepsilon_1$ dok se ${}^3\theta_0$ kupljuje sa stanjem ${}^3\varepsilon_0$. Kuplovanje osnovnog sa ekscitovanim stanjima predstavlja pseudo Jahn-Teller-ov efekat (PJT), koji je znatno slabiji u odnosu na Jahn-Teller-ov efekat prvog reda i direktno zavisi od energetske razlike kuplovnih stanja. Uzimajući u obzir JT i spin-orbitalne interakcije, hamiltonian za dati sistem može se izraziti jednačinom 4.18.

$$\hat{H} = \frac{1}{2} K (Q_\theta^2 + Q_\varepsilon^2) + \begin{pmatrix} -VQ_\theta & 0 & 0 & \xi\bar{i} + VQ_\varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & -VQ_\theta & 0 & 0 & c\xi\bar{i} + VQ_\varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & -VQ_\theta & 0 & 0 & \xi\bar{i} + VQ_\varepsilon \\ -\xi\bar{i} + VQ_\varepsilon & 0 & 0 & VQ_\theta & 0 & 0 \\ 0 & -c\xi\bar{i} + VQ_\varepsilon & 0 & 0 & VQ_\theta & 0 \\ 0 & 0 & -\xi\bar{i} + VQ_\varepsilon & 0 & 0 & VQ_\theta \end{pmatrix}$$

Jednačina 4.18

Oznaka ξ predstavlja konstantu spin-orbitalnog kuplovanja za $S_z = 1 \rightarrow S_z = 1$ i $S_z = -1 \rightarrow S_z = -1$ stanja, a $c\xi$ redukovani konstantu za stanja $S_z = 0 \rightarrow S_z = 0$, dok su V i K Konstanta JT kuplovanja i konstanta sile. Dijagonalizacijom matrice dobijaju se energije stanja (Jednačina 4.19).

$$E_{\pm 1} = \frac{1}{2} K(Q_\theta^2 + Q_\varepsilon^2) \pm \sqrt{V^2(Q_\theta^2 + Q_\varepsilon^2) + f^2}$$

$$E_0 = \frac{1}{2} K(Q_\theta^2 + Q_\varepsilon^2) \pm \sqrt{V^2(Q_\theta^2 + Q_\varepsilon^2) + (cf)^2}$$

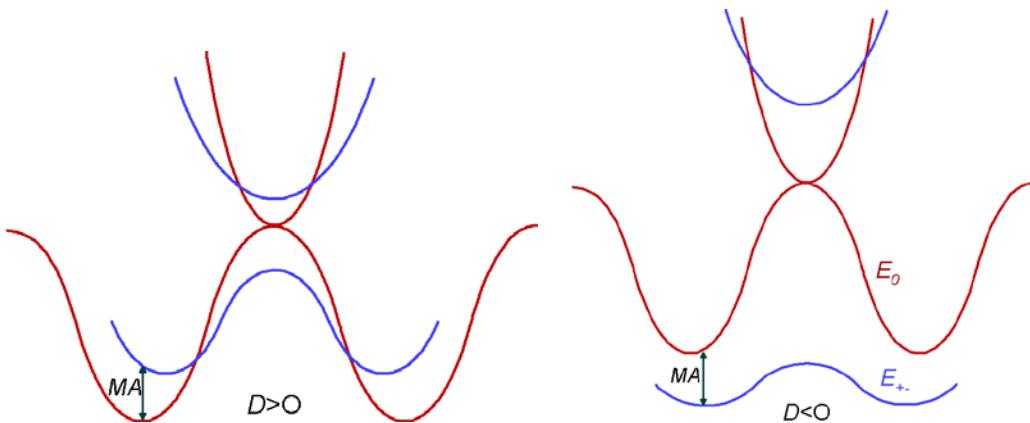
Jednačina 4.19

Energetska razlika između $E_{\pm 1}$ i E_0 nivoa daje vrednost aksijalnog parametra cepanja (Jednačina 4.20).

$$E_0 - E_{\pm 1} = \sqrt{V^2(Q_\theta^2 + Q_\varepsilon^2) + (cf)^2} - \sqrt{V^2(Q_\theta^2 + Q_\varepsilon^2) + f^2} \approx \frac{(cf)^2 - f^2}{VQ^0}$$

Jednačina 4.20

Grafički prikaz dva moguća slučaja, kada je $D>0$ (dominantan Jahn-Teller-ov efekat) i kada je $D<0$ (dominantno spin-orbitalno kuplovanje) dat je na Slici 4.8.



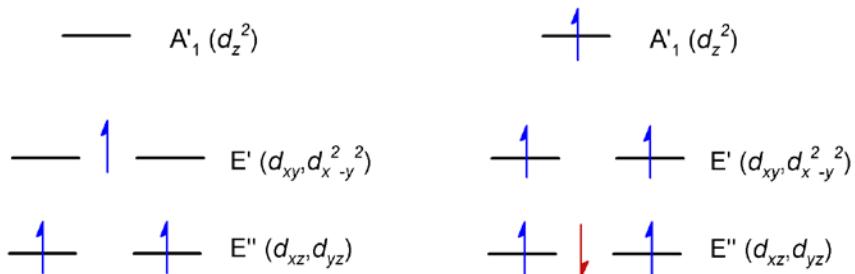
Slika 4.8 Uklanjanje degeneracije spinskih mikrostanja u slučaju kada je dominantan Jahn-Teller-ov efekat (levo) i kada je dominantno spin-orbitalno kuplovanje (desno)

U D_{3h} simetriji (maksimumi na krivama potencijalne energije) stanja sa maksimalnom S_z vrednosti ($m_s=\pm 1$) su u oba slučaja energetski stabilnija, bez obzira na intenzitet dva suprotna efekta. Ukoliko je JT efekat dominantan (Slika 4.8 levo), distorzija sistema dovodi do interkonverzije stanja, pa je u minimumu najstabilnije stanje sa minimalnom S_z vrednosti ($m_s=0$). Nasuprot tome jake spin-orbitalne interakcije (Slika 4.8 desno), dovode do veće energetske razlike između stanja sa različitim m_s vrednostima t.j do većih D

vrednosti, pa su samim tim PJT i JT slabije izraženi. Kao rezultat, interkonverzija stanja nije moguća, pa je samim tim $D<0$. Međutim treba istaći da JT efekat nije sam po sebi uzrok pozitivnih D vrednosti, kao što ni spin-orbitalno kuplovanje nije uvek uzrok negativnih D vrednosti, već zavisi od elektronske konfiguracije i tipa metala, kao i simetrije okruženja.

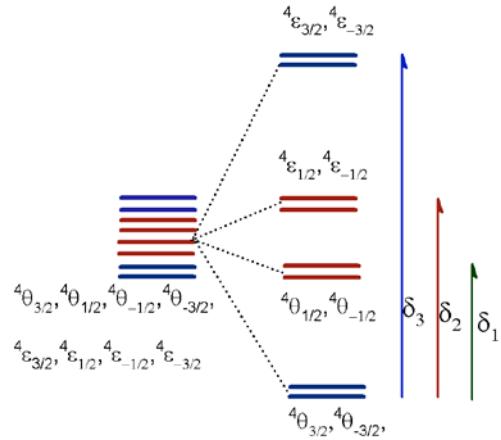
4.1.3 Uticaj elektronske konfiguracije na magnetnu anizotropiju trigonalno bipiramidalnih sistema

Kuplovanjem $d_{x^2-y^2}$ i d_{xy} orbitala, kao i d_{xz} i d_{yz} orbitala mogu se postići visoke vrednosti magnetne anizotropije. U cilju povećanja magnetne anizotropije kompleksa prelaznih metala, a na osnovu dosadašnjih razmatranja, potrebno je izabrati penta-koordinovane molekule, D_{3h} simetrije, kod kojih je osnovno stanje degenerisano (E' ili E''). Efekti Jahn-Teller-ove distorzije mogu se umanjiti adekvatnim izborom liganada. Pored modela kompleksa d^8 elektronske konfiguracije, potrebno je analizirati sisteme sa visokospinskom d^3 i d^6 elektronskom konfiguracijom (Slika 4.9).



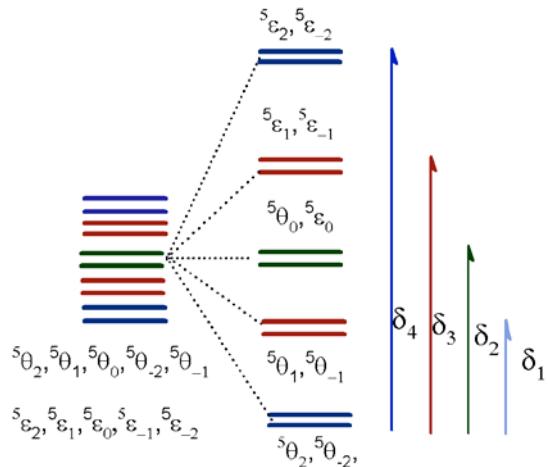
Slika 4.9 Raspored elektrona u orbitalama za d^3 i d^6 elektronsku konfiguraciju kod penta-koordinovanih sistema D_{3h} simetrije

U slučaju d^3 konfiguracije osnovno stanje je ${}^4E'$, pa je kuplovanje preko H_{SO}^z operatora moguće između $d_{x^2-y^2}$ i d_{xy} orbitala. Osnovno stanje sadrži osam mikrostanja: ${}^4\theta_{-3/2}$, ${}^4\theta_{-1/2}$, ${}^4\theta_{1/2}$, ${}^4\theta_{3/2}$, ${}^4\varepsilon_{-3/2}$, ${}^4\varepsilon_{-1/2}$, ${}^4\varepsilon_{1/2}$ i ${}^4\varepsilon_{3/2}$. Delovanjem spin-orbitalnog kuplovanja uklanja se degeneracija mikrostanja kao što je prikazano na slici 4.10.



Slika 4.10 Uklanjanje degeneracije ${}^4E'$ mikrostanja spin-orbitalnim interakcijama u pentakoordinovanim sistemima d^3 elektronske konfiguracije i D_{3h} simetrije, ne uzimajući u obzir Jahn-Teller-ov efekat

Strukture sa d^3 ($S=3/2$) i d^8 ($S=1$) elektronskom konfiguracijom predstavljaju sisteme sa jednostepenom barijerom ($3/2 \rightarrow 1/2$ i $1 \rightarrow 0$). Kod struktura sa d^6 konfiguracijom osnovno stanje je ${}^5E''$, koje sadrži deset mikrostanja: ${}^5\theta_{-2}, {}^5\theta_{-1}, {}^5\theta_0, {}^5\theta_1, {}^5\theta_2, {}^5\varepsilon_{-2}, {}^5\varepsilon_{-1}, {}^5\varepsilon_0, {}^5\varepsilon_1, {}^5\varepsilon_2$. Kuplovanje preko H_{SO}^z operatora moguće je samo između d_{xz} i d_{yz} orbitala. Uklanjanje degeneracije mikrostanja spin-orbitalnim kuplovanjem prikazano je na slici 4.11.



Slika 4.11 Uklanjanje degeneracije ${}^5E''$ mikrostanja spin-orbitalnim interakcijama u pentakoordinovanim sistemima d^6 elektronske konfiguracije i D_{3h} simetrije, ne uzimajući u obzir Jahn-Teller-ov efekat

Centralni metalni joni sa d^6 konfiguracijom predstavljaju sisteme sa dvostepenom barijerom ($2 \rightarrow 1 \rightarrow 0$).

Interkonverzija između d_{xz} i d_{yz} orbitala daje znatno manje vrednosti magnetne anizotropije u odnosu na interakcije između $d_x^2 - y^2$ i d_{xy} orbitala. Kretanje elektrona u xy ravni pri transformaciji $d_x^2 - y^2 \rightarrow d_{xy}$ dovodi do indukovana magnetnog polja usmerenog duž z ose, u odnosu na koje se orijentišu spinski magnetni momenti elektrona (Slika 4.3). Ukoliko se elektron nalazi u d_z^2 orbitali (kreće se duž z ose), kuplovanje preko H_{SO}^z operatora nije moguće u skladu sa selekcionim pravilima, pa ne dolazi do indukovana magnetnog polja. Kako je elektronska gustina u d_{xz} i d_{yz} orbitalama delimično raspoređena duž z ose, transformacija $d_{xz} \rightarrow d_{yz}$ indukuje znatno slabije polje.

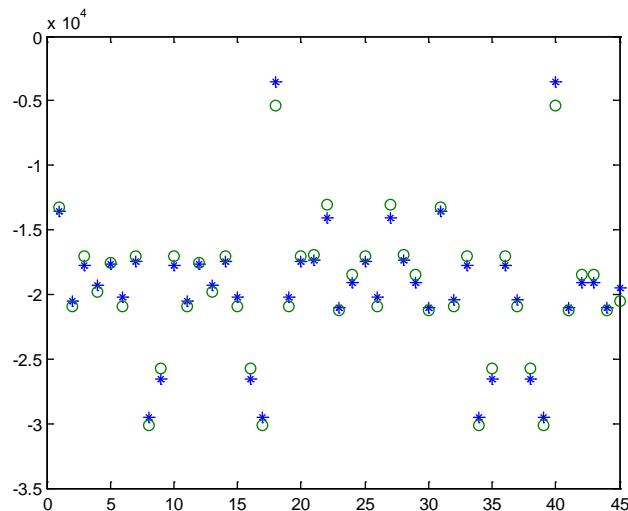
4.2 Izračunavanje D vrednosti u mononuklearnim kompleksima prelaznih metala LF-DFT metodom

Iz dosadašnjih razmatranja jasno se vidi da se prilikom izračunavanja magnetne anizotropije, moraju uzeti u obzir ekscitovana stanja, odnosno interakcije osnovnog stanja sa ekscitovanim stanjima. Za egzaktno rešenje problema potrebno je uzeti u obzir linearu kombinaciju različitih Slater-ovih determinanti. Kako je DFT jedno-determinantni pristup, tačne vrednosti D parametra ne mogu se dobiti konvencionalnim DFT metodama. Kombinacijom DFT-a i teorije ligandnog polja (Ligand Field Theory-LFT)⁴⁵, mogu se rešiti postojeći problemi i izračunati D vrednosti^{46,47,48,49,50,51,52,53,54}. Osnovni nedostatak ovakvog pristupa predstavlja izbor sistema, odnosno kompleksi sa izrazito kovalentnim karakterom metal-ligand veze ne daju dobre rezultate. Teorijske postavke teorije ligandnog polja opisane su u literaturi⁴⁵, tako da će ovde samo ukratko biti napomenut postupak za izračunavanje D vrednosti. Prvi deo procedure zasniva se na DFT proračunima i ekstrakciji neophodnih podataka. Drugi deo obuhvata izračunavanje Racah parametara, LF matrice i orbitalnog redukcionog faktora (orf) na osnovu podataka dobijenih DFT proračunima, dok se u trećem koraku na osnovu Racah parametara B i C, LF matrice, orbitalnog redukcionog faktora (orf) i konstante spin-orbitalnog kuplovanja izračunavaju energije odgovarajućih

multipleta, na osnovu kojih se može dobiti D vrednost. DFT proračuni se mogu podeliti u tri koraka. Prvi korak obuhvata geometrijsku optimizaciju ispitivanog sistema i analizu molekulskih orbitala. Drugi korak obuhvata AOC proračune (Average of configuration), na geometrijama dobijenim iz prvog koraka, gde se ukupan broj d elektrona ravnomerno raspoređuje po svim KS MO sa dominantnim karakterom d orbitala metala t.j za sistem sa d^8 konfiguracijom osam elektrona se smešta u pet orbitala tako da je svaka orbitala na metalu okupirana sa $8/5=1.6$ elektrona. Gustina dobijena u AOC proračunima najbolje je prilagođena modelu kojim se tretiraju međuelektronske odbojne interakcije u okviru teorije ligandnog polja. Energije svih Slater-ovih determinanti (SD), koje potiču od d^n konfiguracije ispitivanog sistema, računaju se u trećem koraku DFT proračuna, koristeći KS elektronsku gustinu dobijenu iz AOC proračuna.

Energije Slater-ovih determinanti se dalje parametruju u okviru LFDFT dela u cilju dobijanja LF matrice dimenzija 5×5 , $\langle d_i | \hat{A} | d_i \rangle$, i Racah parametara B i C, koji se uz orbitalni redukcioni faktor (dobijen takođe u LFDFT koraku), unose u LF program kojim se izračunavaju energije multipleta.

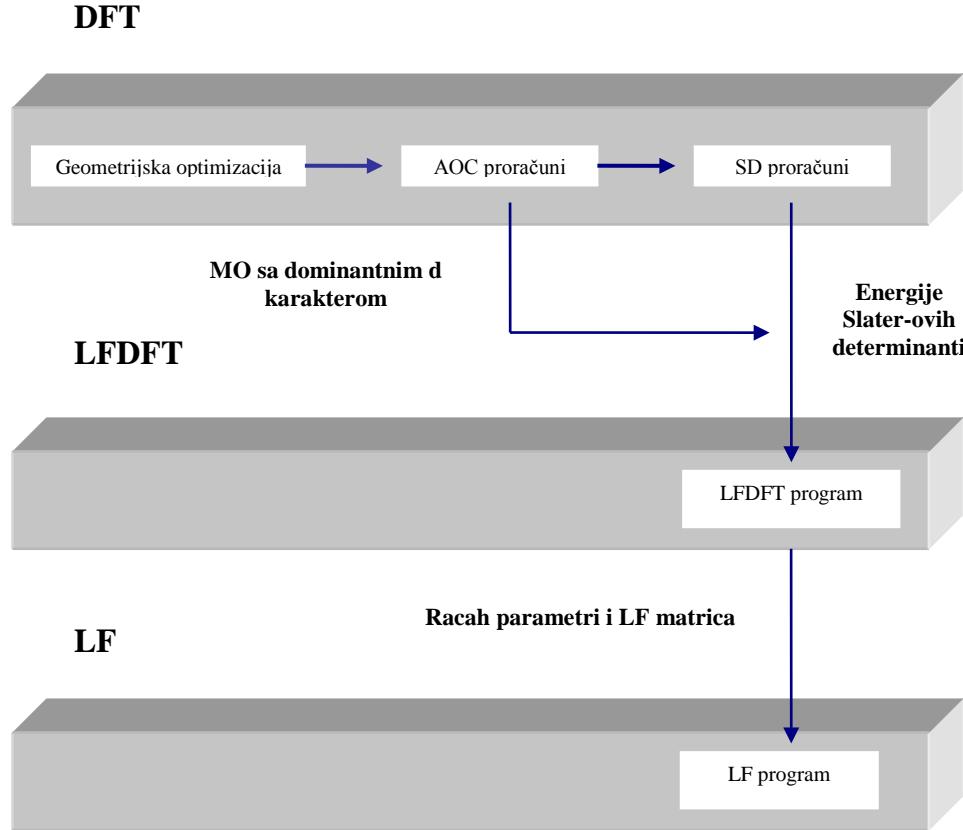
Slaganje SD energija dobijenih DFT i LFDFT proračunima dobija se takođe kao jedan od izlaznih podataka na kraju LFDFT koraka (Slika 4.12).



Slika 4.12 Poređenje između SD energija dobijenih DFT proračunima (*) i LFDFT proračunima (o). Energija od 0eV odgovara referentnoj vrednosti AOC proračuna

Aksijalni parametar cepanja, D , moguće je dobiti iz razlike energija multipleta, ako se u LF delu procedure, pored pomenutih parametara, unese konstanta spin-orbitalnog kuplovanja metala.

Navedena LF-DFT procedura se grafički može prikazati slikom 4.13.

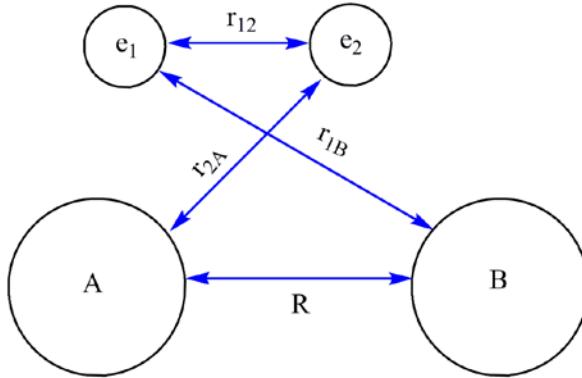


Slika 4.13 Šematski prikaz LF-DFT procedure. DFT korak podrazumeva tri stupnja na osnovu kojih se dobijaju podaci neophodni za LFDFT korak. LFDFT proračuni daju vrednosti Racah parametra i LF matricu, koji se koriste u LF programu za dobijanje D vrednosti

4.3 Magnetna kuplovanja u binuklearnim kompleksima prelaznih metala

Dosadašnja razmatranja bila su usmerena na međusobne magnetne interakcije spinskih i orbitalnih magnetnih momenata, odnosno na magnetne osobine mono-nuklearnih kompleksa prelaznih metala. Kako se u čvrstom stanju metalni centri mogu naći na udaljenosti dovoljnoj za interakciju magnetnih momenata, potrebno je proširiti teorijska razmatranja i detaljnije objasniti magnetne osobine binuklearnih kompleksa. Teorijska

razmatranja potrebno je započeti sa sistemom od dva metalna jona od kojih svaki ima d¹ elektronsku konfiguraciju (Slika 4.14).



Slika 4.14 Šematski prikaz interakcije dva metalna jona i oznake odgovarajućih termova

Ukoliko su dva katjona na udaljenosti na kojoj mogu da interaguju totalni hamiltonijan se može prikazati jednačinom 4.21.

$$\hat{H} = \hat{H}_A + \hat{H}_B + \hat{H}'$$

Jednačina 4.21

Hamiltonijani \hat{H}_A i \hat{H}_B predstavljaju jednoelektronske operatore za svaki metalni centar, a \hat{H}' označava perturbacioni operator usled interakcije dva centra (Jednačina 4.22):

$$\hat{H}' = -Z \left(\frac{1}{r_{1B}} + \frac{1}{r_{2A}} \right) + \frac{1}{r_{12}} + \frac{Z^2}{R}$$

Jednačina 4.22

Prvi član u perturbacionom operatoru predstavlja privlačne interakcije elektrona jednog atoma i jezgra drugog atoma, dok druga dva člana odgovaraju odbojnim interakcijama između dva elektrona i između dva jezgra. Oznake r_{1B} i r_{2A} predstavljaju rastojanje između jezgra i elektrona, r_{12} označava rastojanje između dva elektrona, dok R označava udaljenost između jezgara.

Kada je rastojanje između centara veliko sistem je dvostruko degenerisan. Degeneracija se uklanja perturbacijom preko operatora \hat{H}' pa se talasne funkcije mogu napisati kao simetrična i antisimetrična kombinacija (Jednačina 4.23):

$$\frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S^2)}} [\Phi_A(1)\Phi_B(2) \pm \Phi_A(2)\Phi_B(1)]$$

Jednačina 4.23

Ukoliko se prostornim funkcijama pridodaju spinske funkcije, simetrična funkcija odgovara singletnom stanju, dok antisimetrična funkcija odgovara tripletnom stanju (Jednačina 4.24).

$${}^1\Psi = \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}} [\Phi_A(1)\Phi_B(2) + \Phi_A(2)\Phi_B(1)] \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

$${}^3\Psi = \frac{1}{\sqrt{2(1-S^2)}} [\Phi_A(1)\Phi_B(2) - \Phi_A(2)\Phi_B(1)] \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} \alpha(1)\alpha(2) \\ \alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1) \\ \beta(1)\beta(2) \end{bmatrix}$$

Jednačina 4.24

Imajući u vidu jednačine 4.21 i 4.22, kao i oblik talasnih funkcija, energije singletnog i tripletnog stanja mogu se izraziti preko odgovarajućih integrala (Jednačina 4.25):

$$E({}^1\Psi) = 2E^0 + \frac{J_{AB} + K_{AB}}{1+S^2}$$

$$E({}^3\Psi) = 2E^0 + \frac{J_{AB} - K_{AB}}{1-S^2}$$

Jednačina 4.25

Oznaka $2E^0$ predstavlja jedinstvenu vrednost $H_A + H_B$, dok J_{AB} i K_{AB} označavaju Coulomb-ov integral i integral izmene (Jednačina 4.26).

$$J_{AB} = \left\langle \Phi_A(1)\Phi_B(2) \frac{1}{r_{12}} \Phi_A(1)\Phi_B(2) \right\rangle$$

$$K_{AB} = \left\langle \Phi_A(1)\Phi_B(2) \frac{1}{r_{12}} \Phi_A(2)\Phi_B(1) \right\rangle$$

Jednačina 4.26

Energetska razlika između singletnog i tripletnog stanja definiše jačinu magnetnih interakcija između metalnih centara i može se izraziti jednačinom 4.27.

$$E(^1\Psi) - E(^3\Psi) = \frac{2(K_{AB} - J_{AB}S^2)}{1 - S^4}$$

Jednačina 4.27

Energetska razlika može se prikazati posredstvom efektivnog hamiltonijana koji je deo ukupnog spinskog hamiltonijana (Jednačina 4.1-drugi član)^{55,56}. Oznake \hat{S}_A i \hat{S}_B predstavljaju efektivne operatore spinskog ugaonog momenta, a J označava konstantu kuplovanja između paramagnetičnih centara A i B. Totalni operator spinskog ugaonog momenta može se izraziti kao zbir pojedinačnih operatora (Jednačina 4.28).

$$\hat{\vec{S}} = \hat{\vec{S}}_A + \hat{\vec{S}}_B$$

Jednačina 4.28

Na osnovu izraza 4.28 efektivni hamiltonijan se može reformulisati u drugačijem obliku (Jednačina 4.29).

$$\hat{H}_{EX} = -\frac{J}{2} \left(\hat{\vec{S}}^2 - \hat{\vec{S}}_A^2 - \hat{\vec{S}}_B^2 \right)$$

Jednačina 4.29

Svojstvene vrednosti operatora se mogu izraziti u opštoj formi na sledeći način (Jednačina 4.30):

$$E(^{2S+1}\Psi) = -\frac{J}{2} [S(S+1) - S_A(S_A+1) - S_B(S_B+1)]$$

Jednačina 4.30

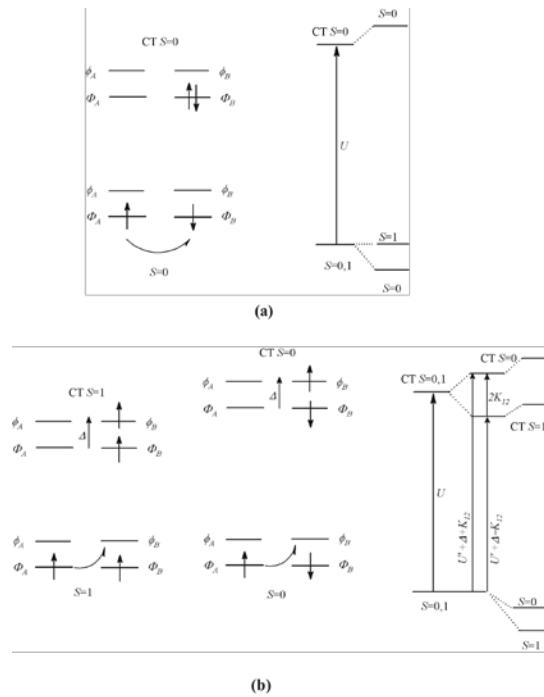
Oznake S , S_A i S_B predstavljaju kvantne brojeve povezane sa spinskim operatorima. Ukoliko se za tripletno stanje unesu vrednosti $S=1$, $S_A=1/2$ i $S_B=1/2$ kao krajnji rezultat dobija se $E(^3\Psi)=-J/4$. Zamenom vrednosti $S=0$, $S_A=1/2$ i $S_B=1/2$ u izraz 4.30 dobija se energija singletnog stanja $E(^1\Psi)=3J/4$. Energetska razlika jednaka je konstanti kuplovanja J . Ako je konstanta negativna, singletno stanje je stabilnije pa je kuplovanje antiferomagnetno. Kada je konstanta pozitivna stabilnije je tripletno stanje, sa paralelnom orijentacijom spinova, pa su kuplovanja feromagnetna. Za izradu prekidača neophodno je postići antiferomagnetno kuplovanje, jer se promenom spina na jednom metalnom centru

automatski menja spin na drugom centru. Ukupna konstanta kuplovanja se može izraziti kao suma feromagnetičnih i antiferomagnetičnih doprinosa (Jednačina 4.31).

$$J = J_F + J_{AF}$$

Jednačina 4.31

Za objašnjenje mehanizma kuplovanja najjednostavnije je zadržati se na modelu sa dva metalna centra elektronske konfiguracije d^1 (Slika 4.15)⁵⁷. Uticaji mostnih liganada će radi jednostavnosti biti zanemareni, mada će kasnije biti detaljnije opisani. Prvo je potrebno razmotriti delokalizaciju koja dovodi do stabilizacije singletnog stanja u odnosu na tripletno. Talasna funkcija neperturbovanog singletnog stanja može se prikazati kako je to naznačeno u jednačini 4.24. Usled kinetičke energije elektrona i privlačnih potencijala jezgra B, elektron iz orbitale Φ_A može se delokalizovati u orbitalu Φ_B u kojoj se nalazi nespareni elektron (Slika 4.15 (a)). Takođe je moguć i obrnut slučaj delokalizacije elektrona iz Φ_B orbitalu u Φ_A orbitalu.



Slika 4.15 Mehanizam delokalizacije elektrona sa jednog metalnog centra na drugi bez posredstva mostnih liganada. Stabilizacija singleta u odnosu na triplet (a) dešava se usled delokalizacije elektrona iz Φ_A orbitalu u Φ_B orbitalu, dok se stabilizacija tripleta (b) dešava usled delokalizacije iz Φ_A orbitalu u Φ_B orbitalu na centru B

Delokalizacija dovodi do nastajanja jonskog singletnog stanja (charge transfer singlet-CT) kod koga se oba elektrona nalaze na jednom metalnom centru. Talasne funkcije ekscitovanih jonskih singleta mogu se prikazati jednačinom 4.32.

$${}^1\Psi_g^{CT} = \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}} [\Phi_A(1)\Phi_A(2) + \Phi_B(1)\Phi_B(2)] \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

$${}^1\Psi_u^{CT} = \frac{1}{\sqrt{2(1-S^2)}} [\Phi_A(1)\Phi_A(2) - \Phi_B(1)\Phi_B(2)] \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)]$$

Jednačina 4.32

Energetska razlika između kovalentnog i jonskog singleta, U , predstavlja razliku u međuelektronskim odbijanjima kada se elektroni nalaze na istom centru i kada se nalaze na različitim centrima (Jednačine 4.33-4.35).

$$U = U_{AA} - U_{AB}$$

$$U_{AA} = \left[\Phi_A \Phi_A \frac{1}{r_{12}} \Phi_A \Phi_A \right] = U_{BB} = \left[\Phi_B \Phi_B \frac{1}{r_{12}} \Phi_B \Phi_B \right]$$

$$U_{AB} = \left[\Phi_A \Phi_A \frac{1}{r_{12}} \Phi_B \Phi_B \right]$$

Jednačine 4.33-4.35

Usled delokalizacije elektrona dolazi do mešanja ekscitovanog singleta ${}^1\Psi_g$ u osnovno stanje. Ovakvo mešanje dovodi do interakcija osnovnog singleta sa ekscitovanim singletom ${}^1\Psi_g$ pri čemu dolazi do povišenja energije jonskog singleta i sniženja energije kovalentnog singleta u odnosu na tripletno stanje. Interakcije su jače ukoliko je energetska razlika U manja. Međusobne interakcije singleta mogu se izraziti preko sledeće matrice (Jednačina 4.36):

$$\langle \Psi_B^{CT} | \hat{V}(\Phi_A \rightarrow \Phi_B) | \Psi(S=0) \rangle = \langle \Psi_A^{CT} | \hat{V}(\Phi_B \rightarrow \Phi_A) | \Psi(S=0) \rangle = \sqrt{2} t_{\Phi\Phi}$$

Jednačina 4.36

Oznaka $t_{\phi\phi}$ predstavlja integral prenosa naelektrisanja, koji je na osnovu perturbacione teorije ([Prilog](#)) direkto povezan sa energetskom razlikom između osnovnog singleta i tripleta (Jednačina 4.37).

$$[E(^3\Psi) - E(^1\Psi)] = \frac{4t_{\phi\phi}^2}{U}$$

Jednačina 4.37

Do stabilizacije tripleta u odnosu na singlet može doći usled transfera elektrona iz Φ_A orbitale u ϕ_B orbitalu na centru B (Slika 4.15 (b)). Talasne funkcije ekscitovanog singleta i tripleta mogu se prikazati jednačinom 4.38.

$$\begin{aligned} ^1\Psi_B^{CT} &= \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}} [\Phi_B(1)\phi_B(2) + \Phi_B(2)\phi_B(1)] \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \\ ^1\Psi_A^{CT} &= \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}} [\Phi_A(1)\phi_A(2) + \Phi_A(2)\phi_A(1)] \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \\ ^3\Psi_B^{CT} &= \frac{1}{\sqrt{2(1-S^2)}} [\Phi_B(1)\phi_B(2) - \Phi_B(2)\phi_B(1)] \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} \alpha(1)\alpha(2) \\ \alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1) \\ \beta(1)\beta(2) \end{bmatrix} \\ ^3\Psi_A^{CT} &= \frac{1}{\sqrt{2(1-S^2)}} [\Phi_A(1)\phi_A(2) - \Phi_A(2)\phi_A(1)] \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} \alpha(1)\alpha(2) \\ \alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1) \\ \beta(1)\beta(2) \end{bmatrix} \end{aligned}$$

Jednačina 4.38

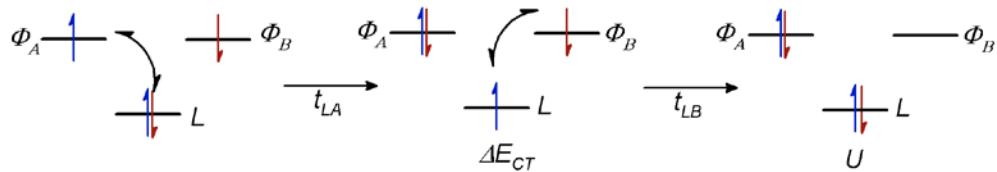
Energetska razlika između ekscitovanog i osnovnog singleta iznosi $U' + \Delta + K_{AB}$, gde U' predstavlja razliku u meduelektronskim odbijanjima kada se elektroni nalaze na istom centru ali u različitim orbitalama i kada se nalaze na različitim centrima. Oznaka Δ predstavlja razliku u energijama između Φ i ϕ orbitala, dok K_{AB} označava integral izmene. Osnovni triplet je odvojen od ekscitovanog tripleta energetskom barijerom $U' + \Delta - K_{AB}$. Kako je $^3\Psi^{CT}$ stabilniji u odnosu na $^1\Psi^{CT}$, interakcije između osnovnog i ekscitovanog tripleta znatno su izraženije u odnosu na interakcije osnovnog i ekscitovanog singleta. Kao

posledica toga dolazi do većeg sniženja energije osnovnog tripleta u odnosu na singlet. Energetska razlika se može izraziti jednačinom 4.39.

$$[E(^3\Psi) - E(^1\Psi)] = 2t_{\Phi\phi}^2 \left(\frac{1}{U' + \Delta - K_{AB}} - \frac{1}{U' + \Delta + K_{AB}} \right)$$

Jednačina 4.39

Delokalizacija elektrona takođe se može ostvariti posredstvom dijamagnetskih mostnih liganada (Slika 4.16).



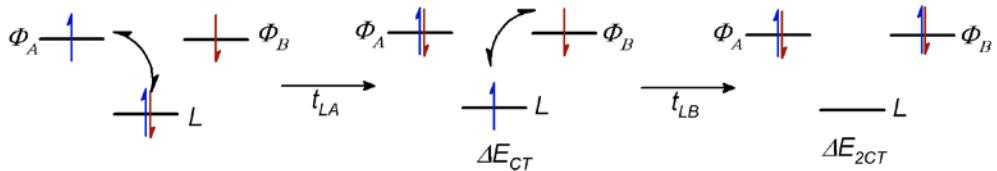
Slika 4.16 Mehanizam delokalizacije elektrona posredstvom orbitala mostnih liganada

Mehanizam delokalizacije obuhvata prenos nanelektrisanja sa liganda na jedan od metalnih centara, praćen prenosom nanelektrisanja sa drugog metala na ligand. Odgovarajući doprinos kuplovanju je antiferomagnetni i može biti dominantan ukoliko prethodno opisani mehanizmi delokalizacije nisu jako izraženi (Jednačina 4.40).

$$J \leftarrow -\frac{4t_{LA}^2 t_{LB}^2}{\Delta E_{CT}^2 U}$$

Jednačina 4.40

Delokalizacija elektrona sa liganda na metal, može biti praćena dodatnom delokalizacijom sa orbitala liganda na drugi metal, pri čemu nastaje dvostruka jonska struktura (Slika 4.17).



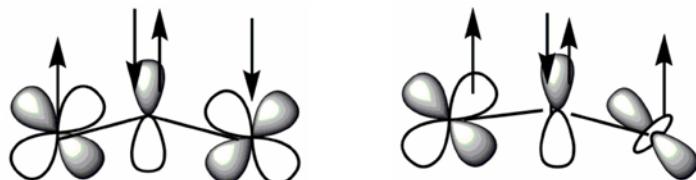
Slika 4.17 Mechanizam delokalizacije elektrona posredstvom mostnih liganada uz formiranje dvostrukih jonskih struktura

Ovakav doprinos je uvek antiferomagnetični, iako izrazito mali, pošto je energetska razlika između osnovnog i dvostruko-jonskog singleta ΔE_{2CT} znatno veća u odnosu na energiju U (Jednačina 4.41).

$$J \leftarrow -\frac{8t_{LA}^2 t_{LB}^2}{\Delta E_{CT}^2 \Delta E_{2CT}}$$

Jednačina 4.41

Dvostruki prenos naleketisanja sa liganda na metal poznat je u fizici čvrstog stanja kao Goodenough-ov mehanizam. Potrebno je napomenuti da delokalizacija preko mostnih liganada ne mora uvek dovesti do antiferomagnetičnih interakcija. Ukoliko su orbitalne metala između kojih postoji interakcije ortogonalne kuplovanje je feromagnetično (Slika 4.18).



Slika 4.18 Mechanizam antiferomagnetičnog kuplovanja delokalizacijom preko orbital liganada (levo) i mehanizam feromagnetičnog kuplovanja između ortogonalnih orbitala metala (desno)

Sa porastom broja nesparenih elektrona po metalnom centru povećava se broj kako antiferomagnetičnih interakcija, tako i broj feromagnetičnih interakcija između ortogonalnih orbitala, pa rezultujuća kuplovanja mogu biti veoma mala. Čeona preklapanja d orbitala metala sa p orbitalama liganada, odnosno σ interakcije dovode do intenzivnijih antiferomagnetičnih interakcija u odnosu na bočna π preklapanja. Imajući u vidu jednačinu 4.31 i do sada navedene mehanizme totalna konstanta kuplovanja može se reformulisati na sledeći način (Jednačina 4.42).

$$J = 2K_{AB} - \frac{4T_{AB}^2}{U}$$

Jednačina 4.42

Prvi član predstavlja feromagnetne doprinose, dok drugi član favorizuje antiferomagnetne interakcije. Pojedinačni doprinosi mogu se dobiti i u slučaju kada se u obzir uzmu molekulske orbitale nastale linearnom kombinacijom d orbitala sa dva metalna centra. Radi jednostavnosti potrebno je prepostaviti da su d orbitala metala prostorno ortogonalne (Jednačina 4.43).

$$\begin{aligned}\sigma_g &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_A + \Phi_B) \\ \sigma_u &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_A - \Phi_B)\end{aligned}$$

Jednačina 4.43

Raspoređivanjem dva elektrona u dve molekulske orbitale moguće je konstruisati četiri determinante, od kojih tri odgovaraju singletnim stanjima, $(\sigma_g)^2$, $(\sigma_u)^2$, $(\sigma_g\alpha \sigma_u\beta)$, a jedna odgovara tripletnom stanju $(\sigma_g\alpha \sigma_u\alpha)$. Energije datih determinanti mogu se izraziti na sledeći način (Jednačine 4.44-4.47).

$$\begin{aligned}E_1 &= 2\epsilon_g + J_{gg} \\ E_2 &= 2\epsilon_u + J_{uu} \\ E_3 &= \epsilon_g + \epsilon_u + J_{gu} - K_{gu} \\ E_4 &= \epsilon_g + \epsilon_u + J_{gu}\end{aligned}$$

Jednačine 4.44-4.47

Parametri K_{AB} , U i T_{AB} iz jednačine 4.42 mogu se izraziti preko energija Coulomb-ovih integrala (J_{gg} , J_{uu} i J_{gu}), integrala izmene (K_{gu}) i energija $\epsilon_{(g)}$ i $\epsilon_{(u)}$ (Jednačine 4.48-4.50).

$$K_{AB} = \frac{1}{4}(J_{gg} + J_{uu} - 2J_{gu}) = \frac{1}{4}(E_1 + E_2 - 2E_4)$$

$$U = 2K_{gu} = 2(E_4 - E_3)$$

$$T_{AB} = \frac{1}{4}(E_2 - E_1)$$

Jednačine 4.48-4.50

Kao krajnji rezultat moguće je ustanoviti linearnu zavisnost između konstante kuplovanja J i razlike u energijama $\varepsilon_{(g)}$ i $\varepsilon_{(u)}$ (Jednačina 4.51).

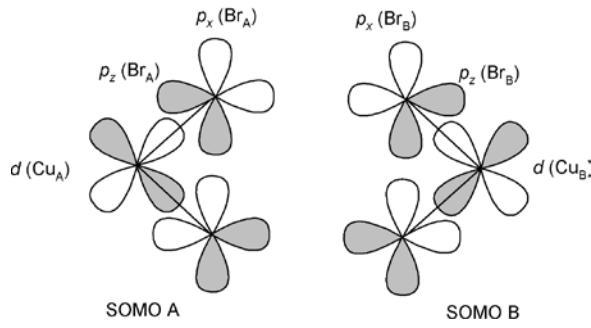
$$J = 2K_{AB} - \frac{(\varepsilon_u - \varepsilon_g)^2}{J_{AA} - J_{AB}}$$

Jednačina 4.51

Ovakva formulacija obuhvata osnovu Hoffman-ove teorije, koja će biti detaljnije objašnjena kroz praktične primere u daljem tekstu (videti odeljak 7.2.1).

4.4 DFT proračuni magnetnih kuplovanja u binuklearnim kompleksima prelaznih metala

Kao i u slučaju izračunavanja magnetne anizotropije, za izračunavanje magnetnih osobina binuklearnih kompleksa, potrebno je uključiti doprinose ekscitovanih stanja. Da bi se rešio ovakav problem potrebno je koristiti modifikovane DFT metode, budući da je standardni DFT jedno-determinantni pristup. Među najviše korišćenim metodama svakako je Noddleman-ov pristup (Broken-Symmetry-BS approach)^{58,59,60}. Ovakav pristup ima za cilj da poveže energiju BS determinante, koja ne predstavlja jedinstveno stanje spinskog ugaonog momenta (BS determinanta je jedinstveno stanje M_s vrednosti), sa energijom tačno određenog spinskog stanja. Da bi se pravilno razumeo BS pristup potrebno je prvo objasniti kako se konstruišu BS orbitale. Kao model sistem mogu poslužiti dve monomerne jedinice $[\text{CuBr}_4]^{2-}$ postavljene na udaljenost, dovoljnu za međusobne magnetne interakcije (Slika 4.19).



Slika 4.19 Šematski prikaz orbitala lokalizovanih na pojedinačnim centrima čijom kombinacijom se dobijaju molekulske orbitale dimera

Lokalizovane magnetne orbitale za svaki monomer prikazane na slici mogu se predstaviti u matematičkom obliku (Jednačina 4.52).

$$\Phi_A = ap_x(Br_A) + bp_z(Br_A) + cd(Cu_A)$$

$$\Phi_B = ap_x(Br_B) + bp_z(Br_B) + cd(Cu_B)$$

Jednačina 4.52

Ovakve magnetne orbitale su međusobno neortogonalne, a njihovom linearnom kombinacijom dobijaju se delokalizovane, međusobno ortogonalne, molekulske orbitale dimera kao simetrična i antisimetrična kombinacija (Jednačina 4.53).

$$\Psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2+2S^2}} \{a[p_x(Br_A) + p_x(Br_B)] + b[p_z(Br_A) + p_z(Br_B)] + c[d(Cu_A) + d(Cu_B)]\}$$

$$\Psi_- = \frac{1}{\sqrt{2-2S^2}} \{a[p_x(Br_A) - p_x(Br_B)] + b[p_z(Br_A) - p_z(Br_B)] + c[d(Cu_A) - d(Cu_B)]\}$$

Jednačina 4.53

Iz ovakvog seta molekulskih orbitala moguće je konstruisati par, delimično delokalizovanih, ortogonalnih magnetnih orbitala (OMO) (Jednačina 4.54).

$$\Phi_A^{MO} = \frac{1}{2} \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\sqrt{1+S^2}} \{a[p_x(Br_A) + p_x(Br_B)] + b[p_z(Br_A) + p_z(Br_B)] + c[d(Cu_A) + d(Cu_B)]\} + \\ \frac{1}{\sqrt{1-S^2}} \{a[p_x(Br_A) - p_x(Br_B)] + b[p_z(Br_A) - p_z(Br_B)] + c[d(Cu_A) - d(Cu_B)]\} \end{array} \right\}$$

$$\Phi_B^{MO} = \frac{1}{2} \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\sqrt{1+S^2}} \{a[p_x(Br_A) + p_x(Br_B)] + b[p_z(Br_A) + p_z(Br_B)] + c[d(Cu_A) + d(Cu_B)]\} - \\ \frac{1}{\sqrt{1-S^2}} \{a[p_x(Br_A) - p_x(Br_B)] + b[p_z(Br_A) - p_z(Br_B)] + c[d(Cu_A) - d(Cu_B)]\} \end{array} \right\}$$

Jednačina 4.54

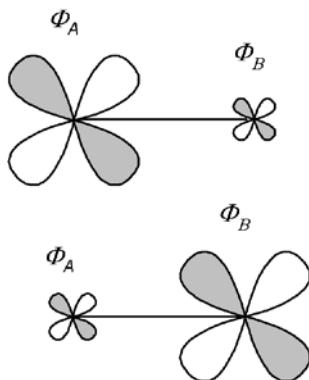
Kombinovanjem ovako dobijenih orbitala konstruišu se BS orbitale koje su parcijalno delokalizovane i neortogonalne (Jednačina 4.55).

$$\Phi_A^{BS} = x\Phi_A^{MO} + y\Phi_B^{MO}$$

$$\Phi_B^{BS} = y\Phi_A^{MO} + x\Phi_B^{MO}$$

Jednačina 4.55

Šematski prikaz BS orbitala dat je na slici 4.20.



Slika 4.20 Šematski prikaz BS orbitala

Elektroni smešteni u različitim BS orbitalama imaju različite spinove, odnosno α i β spinske gustine lokalizovane su na različitim paramagnetskim centrima, sa delimičnom delokalizacijom na drugi centar. Drugim rečima dve različite orbitale u koje se smeštaju elektroni različitih spinova, lokalizovane najvećim delom na jednom centru, sa maksimalnom lokalnom m_s vrednosti, interaguju međusobno tako da daju minimalnu rezultujuću M_{stot} vrednost. Ovakav pristup omogućava uvođenje „repova“, odnosno jonskog singleta, kao i interakciju kovalentnog i jonskog singleta što predstavlja osnov

antiferomagnetičnih doprinosa ukupnom kuplovanju. Talasna funkcija sistema može se predstaviti preko BS determinante (Jednačina 4.56).

$$\Psi_{BS} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \frac{1}{\sqrt{M}} [(x\Phi_A + y\Phi_B) \alpha a_1 \alpha a_2 \alpha \dots a_n \alpha (x\Phi_B + y\Phi_A) \beta b_1 \beta b_2 \beta \dots b_n \beta]$$

Jednačina 4.56

Kako se stanja sa maksimalnom S_Z vrednosti mogu prikazati jednom determinantom, izračunavanje energije stanja najvišeg multipliciteta ne predstavlja problem u okviru DFT-a. Kada se izračunaju energije stanja sa najvišim multiplicitetom (High Spin Energy- E_{HS}) i energije BS stanja (E_{BS}), konstanta kuplovanja može se dobiti na osnovu Yamaguchi-jevog pristupa⁶¹ (Jednačina 4.57).

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

Jednačina 4.57

Prednosti BS metode su u tome što se rezultati mogu dobiti u kratkom vremenskom roku i sa zadovoljavajućom preciznošću. Osnovni nedostatak je nemogućnost da se izračunaju doprinosi dvostrukog transfera elektrona sa liganda na metale, koji iako mali mogu igrati odlučujuću ulogu kada su ostali doprinosi zanemarljivi⁶².

5 Magnetna anizotropija u mononuklearnim kompleksima

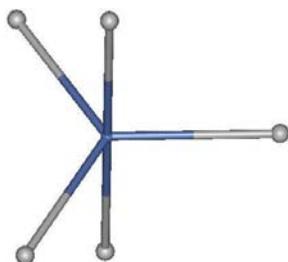
Nagli razvoj molekulskog magnetizma započeo je sa otkrićem da pojedini polinukelarni kompleksi prelaznih metala pokazuju veoma dugo vreme za relaksaciju magnetizacije. Ovakve osobine su iskorišćene za skladištenje informacija na molekulskom nivou⁶³, kao i za izradu kvantnih računara⁶⁴. Osnovni uslov koji je neophodan za postojanje dugog vremena relaksacije magnetizacije jeste postojanje energetske barijere koja razdvaja stanja sa pozitivnim i negativnim vrednostima magnetnih momenata u odnosu na izabranu osu magnetizacije. Energija barijere najlakše se može predstaviti jednačinom 5.1:

$$U_{\text{eff}} = D S_{\text{max}}^2$$

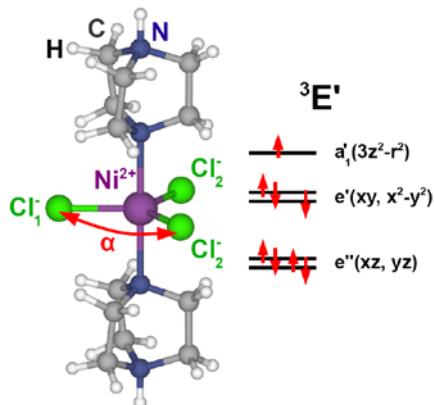
Jednačina 5.1

, gde D predstavlja aksijalni parametar cepanja, a S_{max} totalni spin molekula.

Nadalje, potrebno je dizajnirati i sintetisati molekule i sisteme molekula koji poseduju tražene osobine. Upotreboom različitih metoda kvantne hemije, moguće je predvideti i objasniti uticaje geometrije i elektronske konfiguracije na magnetnu anizotropiju sistema^{53,54}. U tom cilju vrednosti magnetne anizotropije su izračunate LF-DFT metodom za seriju model-kompleksa $[\text{CrF}_5]^{2-}$, $[\text{CrCl}_5]^{2-}$, $[\text{CrBr}_5]^{2-}$, $[\text{CrI}_5]^{2-}$, $[\text{CrCl}_2\text{F}_3]^{2-}$, $[\text{VF}_5]^{3-}$, $[\text{VCl}_5]^{3-}$, $[\text{VBr}_5]^{3-}$, $[\text{FeF}_5]^{3-}$, $[\text{FeCl}_5]^{3-}$, $[\text{FeBr}_5]^{3-}$, $[\text{NiF}_5]^{3-}$, $[\text{NiCl}_5]^{3-}$, $[\text{NiBr}_5]^{3-}$, $[\text{NiCl}_2\text{F}_3]^{2-}$, $[\text{NiBr}_2\text{F}_3]^{2-}$ i $[\text{NiI}_2\text{F}_3]^{2-}$, kao i na prethodno sintetisanom realnom jedinjenju $[\text{NiCl}_3(\text{Hdabco})_2]^+$ (dabco=1,4-diazabicyclo[2.2.2]-octane)^{65,66} i uporedene sa podacima dobijenim veoma preciznim „ab-initio“ metodama kao što su CASSCF (complete active space self consistent field) i MRCI (multi reference configuration interactions) (Slike 5.1 i 5.2).



Slika 5.1 Struktura ispitivanih *model*-kompleksa tipa MA_2E_3 ($\text{M}=\text{V(II)}, \text{Cr(III)}, \text{Fe(II)}, \text{Ni(II)}$; $\text{A}=\text{F}^-$, Cl^- , Br^- , I^- ; $\text{E}=\text{F}^-$, Cl^- , Br^- , I^-)

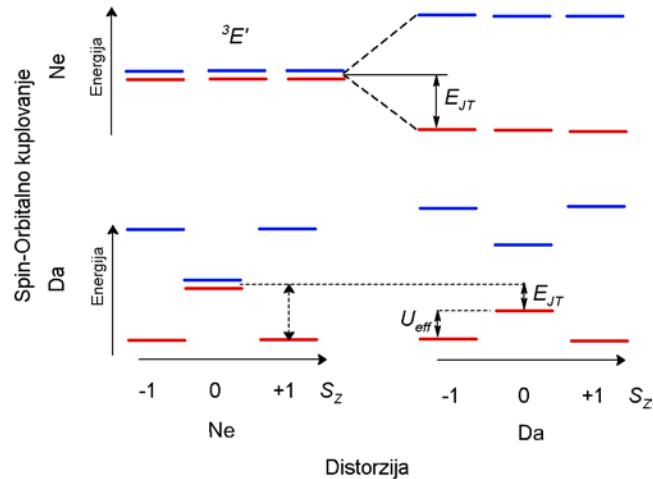


Slika 5.2 Struktura ispitivanog kompleksa $[\text{NiCl}_3(\text{Hdabco})_2]^+$ sa jasno naznačenim geometrijskim parametrima i rasporedom orbitala (dabco=1,4-diazabicyclo[2.2.2]-octane)

5.1 Računski metod

Geometrije *model*-kompleksa u D_{3h} simetriji optimizovane su LDA funkcionalom²⁵. Na optimizovanim geometrijama urađeni su AOC i SD proračuni OPBE^{67,68} funkcionalom. Geometrije $[\text{NiCl}_3(\text{Hdabco})_2]^+$ kompleksa u D_3 i C_2 simetrijama optimizovane su LDA, OPBE i B3LYP^{28,29} funkcionalima. Na pomenutim geometrijama urađeni su AOC i SD proračuni LDA, OPBE i B3LYP nivoom teorije. Za atome metala i atome nemetala korišćen je TZP (triple zeta bazis set sa polarizacionim funkcijama). U LF-DFT proračunima na *model*-sistemima korišćena je eksperimentalno dobijena konstanta spin-orbitalnog kuplovanja⁶⁹ umanjena za orbitalni redukcionи faktor ($orf < 1$). Za ispitivani realni kompleksni jon $[\text{NiCl}_3(\text{Hdabco})_2]^+$ korišćena je konstanta spin orbitalnog kuplovanja dobijena na osnovu MRCI proračuna uz $orf = 1$. Odgovarajući Racah i LF parametri dobijeni u LFDFT koraku dati su u [Prilogu](#).

Analizirani *model*-kompleksi poseduju degenerisano osnovno stanje u D_{3h} simetriji, tj. $^4E'$ u slučaju kompleksa vanadijuma(II) i hroma(III), $^5E''$ u slučaju kompleksa gvožđa(II) i $^3E'$ za komplekse nikla(II) (videti teorijski deo odeljci 4.1.2. i 4.1.3). Degenerisana osnovna stanja indukuju Jahn-Teller-ovu distorziju usled čega se otklanja degeneracija osnovnog stanja i snižava simetrija iz D_{3h} u C_{2v} , uz energetsku stabilizaciju sistema. Na slici 5.3 šematski je prikazan efekat spin-orbitalnog kuplovanja i Jahn-Teller-ove distorzije na šest degenerisanih stanja $^3E'$ multipleta.

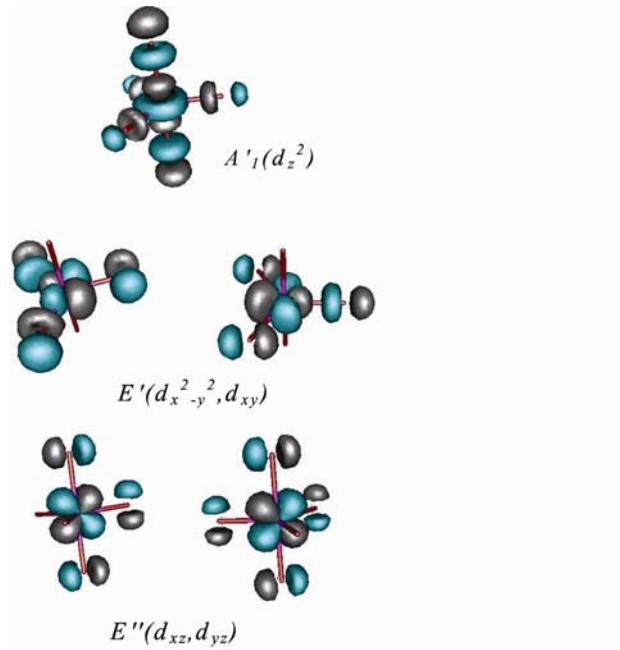


Slika 5.3 Šematski prikaz delovanja spin-orbitalnog kuplovanja i Jahn-Teller-ove distorzije na šest degenerisanih stanja $^3E'$ multipleta

Kada se analiziraju efekti spin-orbitalnog kuplovanja, nezavisno od distorzije molekula (slučaj dole-levo), može se zaključiti da je energija U_{eff} koja razdvaja najniža stanja $|S_Z|=1$ i $S_Z=0$, znatno veća nego u slučaju kada je prisutna i distorzijska molekula (slučaj dole-desno). Nadalje, spin-orbitalno kuplovanje uklanja degeneraciju nivoa sa $|S_Z|=1$. Kako je Jahn-Teller elektronski efekat i ne zavisi od spinskih funkcija, moguća je interakcija samo onih stanja sa istim m_s vrednostima. Na taj način mogu interagovati samo osnovno i ekscitovano stanje sa $m_s=1$, kao i osnovno i ekscitovano stanje sa $m_s=-1$, što predstavlja pseudo Jahn-Teller-ov efekat. Interakcije između stanja sa $m_s=0$ predstavljaju pravi Jahn-Teller-ov efekat jer se degeneracija ovih nivoa ne otklanja spin-orbitalnim kuplovanjem. Veoma važna razlika između pomenutih efekata je u tome da Jahn-Teller uvek indukuje distorziju molekula, dok pseudo Jahn-Teller dovodi do distorzije samo ukoliko je dovoljno jak. Iz tog razloga može se zaključiti da spin-orbitalno kuplovanje sprečava distorziju molekula⁴⁰.

Kako su sve energije prelaza izračunate za Jahn-Teller aktivna jedinjenja u geometriji visoke simetrije moguće je ispitati efekte spin-orbitalnog kuplovanja nezavisno od distorzije (Tabela 5.1), (Slika 5.3 dole-levo). Dakle, razlike u izračunatim prelazima potiču samo od razlike u elektronskoj konfiguraciji i u tipu metala.

Za sve pomenute komplekse u D_{3h} simetriji, poredak molekulskih orbitala sa dominantnim d karakterom je isti (Slika 5.4).



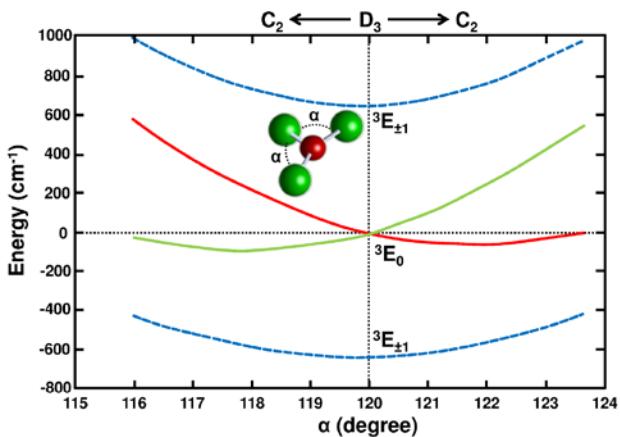
Slika 5.4 Poredak i orientacija orbitala za ispitivane model sisteme

Interakcije između $d_x^2-y^2$ i d_{xy} orbitala koje dovode do visokih vrednosti prelaza moguće su kod kompleksa vanadijuma(II), hroma(II) i nikla(II). Kod kompleksa gvožđa(II) dolazi do kuplovanja između d_{xz} i d_{yz} orbitala pa su vrednosti energija prelaza znatno manje iz razloga koji su objašnjeni u teorijskom delu (videti teorijski deo 4.1.3). Kompleksi vanadijuma(II) i hroma(III) imaju istu, d^3 elektronsku konfiguraciju, pa se primetne razlike mogu objasniti samo na osnovu jačeg spin-orbitalnog kuplovanja kod hroma(III) ($\xi\text{Cr(III)}=273 \text{ cm}^{-1}$, $\xi\text{V(II)}=167 \text{ cm}^{-1}$)⁶⁹. Najveće vrednosti energija prelaza dobijene su za model komplekse nikla(II), zbog izuzetno izraženog spin-orbitalnog kuplovanja ($\xi\text{Ni(II)}=649 \text{ cm}^{-1}$). Energija prvog prelaza u slučaju kompleksa nikla(II) odgovara D vrednosti, što je u skladu sa razmatranjima u teorijskom delu 4.1 (videti slike 4.1 i 4.7).

(B3LYP). Izračunate vrednosti energija prelaza u geometriji minimuma su velike i u saglasnosti sa MRCI proračunima. Veoma je važno napomenuti da, iako je magnetna anizotropija u minimumu izražena, iznosi samo 40% od vrednosti u geometriji visoke simetrije gde nije došlo do distorzije.

Osnovno stanje $[\text{NiCl}_3(\text{Hdabco})_2]^+$ jona (d^8 elektronska konfiguracija) je degenerisano (3E), pa je ova struktura podložna Jahn-Teller-ovoj distorziji. Usled distorzije dolazi do sniženja simetrije iz D_3 u C_2 . Aktivni vibracioni modovi su kvalitativno slični modovima za triangularne molekule kao što je CuF_3 ⁷². Međutim, distorzije ugla za takve molekule, znatno su izraženije u odnosu na distorziju ugla u $[\text{NiCl}_3(\text{Hdabco})_2]^+$ kompleksu. U geometriji visoke simetrije svaki hlorov atom, okružen je sa četiri vodonikova atoma aksijalnih liganada. Usled jakih sternih zaklanjanja distorzija ugla nije energetski povoljna. Nadalje, poznato je da spin-orbitalno kuplovanje uklanja degeneraciju nivoa sa $S_z = \pm 1$, usled čega je distorzija molekula u osnovnom stanju ${}^3E_{\pm 1}$ indukovana pseudo Jahn-Teller-ovim efektom. Kako je pseudo Jahn-Teller-ov efekat slabije izražen u odnosu na Jahn-Teller-ov efekat, mogu se očekivati mala odstupanja od geometrije visoke D_3 simetrije.

U cilju detaljnije analize MRCI proračuni su takođe odrađeni za odabrane geometrije duž puta najstrmijeg spusta, IDP-a (Intrinsic Distortion Path)⁴². (Slika 5.5). Osnovni cilj bio je da se utvrди da li minimum za osnovno stanje ${}^3E_{\pm 1}$ odgovara visokoj simetriji ili distorgovanoj C_2 geometriji, uzimajući u obzir spin-orbitalno kuplovanje nikla(II).



Slika 5.5 Površina potencijalne energije dobijena na osnovu MRCI proračuna za različite tačke duž IDP-a idući od visoke D_3 simetrije ka C_2 minimumu i prelaznom stanju

MRCI proračuni duž IDP-a su pokazali da nema odstupanja od konfiguracije visoke simetrije ($\alpha \text{Cl}_1\text{NiCl}_2=120^\circ$). Imajući u vidu da je eksperimentalna vrednost ugla od 118.9° određena u čvrstoj fazi, gde se molekuli pakuju sa okruženjem niske simetrije, oba rezultata (eksperimentalni i teorijski) u potpunoj su saglasnosti.

Na osnovu svega pomenutog može se reći da je distorzija u osnovnom stanju u potpunosti „blokirana“ spin-orbitalnim kuplovanjem.

Uzimajući u obzir gore navedeno, kao i eksperimentalne vrednosti uglova, prelaze ne treba računati u geometriji DFT minimuma, već u strukturi visoke simetrije gde oni imaju veoma visoke vrednosti.

Temperatura za prelazak barijere iznosi 925K , što je znatno više od sobne temperature i tri puta više od prethodno zabeleženih vrednosti za druge komplekse (323K)⁷³. Prisustvo tako visoke barijere može predstavljati problem za aplikaciju, odnosno promena spina može biti otežana. Rešenje ovog problema može se naći u primeni električnog polja, koje favorizuje Jahn-Teller-ovu distorziju, što za posledicu ima smanjenje barijere. Nadalje, za razliku od oktaedarskih kompleksa gde su d-d prelazi simetrijski zabranjeni, to nije slučaj sa trigonalnobipiramidalnim kompleksima. Kombinovanim dejstvom magnetnog polja i svetlosti, može doći do foto-reakcije, odnosno prelaska u ekscitovano stanje, a zatim do relaksacije do osnovnog stanja sa suprotnim spinom.

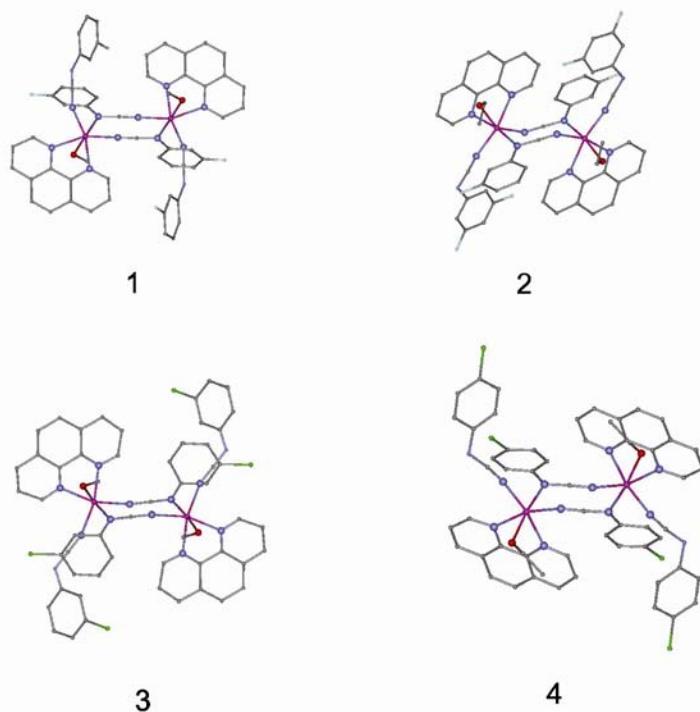
5.3 Zaključak

U okviru ovog dela prezentovana je detaljna analiza magnetnih svojstava trigonalno bipiramidalnih *model*-kompleksa i sintetisanog $[\text{NiCl}_3(\text{Hdabco})_2]^+$. Korišćenjem LF-DFT pristupa određene su energije prelaza za seriju *model*-kompleksa, kao i D vrednost u $[\text{NiCl}_3(\text{Hdabco})_2]^+$ molekulu. Uzrok velike D vrednosti u pomenutom kompleksu nikla, koja je veoma blizu konstanti spin-orbitalnog kuplovanja za nikal predstavlja degeneracija parcijalno popunjениh orbitala ($d_{x^2-y^2}$ i d_{xy}). Prisustvo voluminoznih aksijalnih liganada kao i spin-orbitalno kuplovanje umanjuju efekte Jahn-Teller-ove distorzije. U cilju daljeg istraživanja potrebno eksperimentalno potvrditi ovako visoku vrednost magnetne anizotropije na ispitivano sistemu $[\text{NiCl}_3(\text{Hdabco})_2]^+$.

6 DFT analiza magnetnih interakcija u binuklearnim kompleksima mangana

Magnetna svojstva kompleksa prelaznih metala koji sadrže više od jednog paramagnetcnog centra međusobno premošćena višatomskim ligandima razlikuju se u odnosu na mononuklearne komplekse i veoma često se ne mogu predstaviti sumom magnetnih osobina pojedinačnih jedinica. Utvrđeno je da magnetne osobine binuklearnih kompleksa zavise od: udaljenosti između metalnih centara, uglova veza između mostnih atoma, torzionih uglova između ravni u kojima se nalaze metalni centri, dužine veza i koordinacionog okruženja oko metala. Sposobnost dicijanamidnih liganada (dicyd^{2-}) da prenose magnetne interakcije, nagoveštava da i fenilcijanamidni derivati (pcyd) takođe mogu imati slična svojstva^{74,75,76}. Na osnovu Extended-Hückel MO proračuna predloženo je da $\mu_{1,3}\text{-NCN}$ pcyd ligandi mogu imati svojstva koja se nalaze na prelazu između azidnih i dicijanamidnih medijatora magnetnih interakcija⁷⁵. U svrhu daljih ispitivanja i radi potvrde Extended-Hückel MO rezultata, Escuer et al. su sintetisali binuklearne komplekse mangana (II) sa pcyd mostnim ligandima i 1,10-fenantrolinskim blokirajućim ligandima⁷⁷. Ovakvi molekuli formiraju supramolekulske jednodimenzionalne mreže kod kojih su binuklearne monomerne jedinice međusobno povezane vodoničnim vezama.

Da bi se detaljnije shvatili uticaji konformacije mostnih liganada na magnetne osobine, primjenjen je DFT-BS pristup (videti odeljak 4.4) na seriji binuklearnih kompleksa mangana sa fenilcijanamidnim ligandima: $[\{\text{Mn}(3\text{-Fpcyd})(\text{MeOH})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-3-Fpcyd})_2]$, **1** $[\{\text{Mn}(3\text{-Fpcyd})(\text{EtOH})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-3-Fpcyd})_2]$, **2** $[\{\text{Mn}(3\text{-Clpcyd})(\text{MeOH})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-3-Clpcyd})_2]$, **3** $[\{\text{Mn}(4\text{-lpcyd})(\text{EtOH})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-4-Clpcyd})_2]$ **4** (Slika 6.1)^{77,78}.



Slika 6.1 Strukture ispitivanih binuklearnih kompleksa: $\left[\{\text{Mn}(3\text{-Fpcyd})(\text{MeOH})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-3-Fpcyd})_2\right]$, 1 $\left[\{\text{Mn}(3\text{-Fpcyd})(\text{EtOH})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-3-Fpcyd})_2\right]$, 2 $\left[\{\text{Mn}(3\text{-Clpcyd})(\text{MeOH})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-3-Clpcyd})_2\right]$, 3 $\left[\{\text{Mn}(4\text{-Ipcyd})(\text{EtOH})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-4-Clpcyd})_2\right]$ 4

6.1 Računski metod

Da bi se izbegli problemi koji postoje pri optimizaciji binuklearnih kompleksa sa singletnim osnovnim stanjem (videti teorijski deo 4.4), strukture ispitivanih kompleksa **1-4** optimizovane su molekulskom mehanikom. Pri radu je korišćena 2010/PC verzija CFF (Consistent Force Field) konformacionog programa (videti spisak korišćenih programa). Konformaciona energija definisana je na sledeći način (Jednačina 6.1):

$$E_{total} = \sum_r \frac{1}{2} k_r (r - r^0)^2 + \sum_\theta \frac{1}{2} k_\theta (\theta - \theta^0)^2 + \sum_\phi \frac{1}{2} k_\phi (1 + \cos n\phi) + \\ + \sum_{ij} \left[\frac{2}{3} \varepsilon \left(\frac{r^*}{r} \right)^{12} - \varepsilon \left(\frac{r^*}{r} \right)^6 \right] + \sum_{ij} \frac{e_i e_j}{D r_{ij}}$$

Jednačina 6.1

Prvi član jednačine predstavlja sumu svih energetskih doprinosa koji potiču od deformacije dužine veza. Korišćena je harmonijska funkcija za opis energije istezanja veza (r) (sa

konstantama sile k_r i ravnotežnim dužinama veza r^0). Valencioni potencijal koji potiče od deformacije uglova (θ) (sa konstantama sile k_θ i optimalnim uglovima θ^0) takođe se opisuje harmonijskom (kvadratnom) funkcijom. Treći član predstavlja sumu svih torzionih potencijala za svaku vezu, gde je k_ϕ rotaciona barijera, a n je parametar koji definiše periodičnost $2\pi/n$, tj. broj minimuma pri zaokretu za 360° oko ose veze. Sledeći član jednačine predstavlja doprinos nevezivnih Van der Waals-ovih interakcija ukupnoj energiji molekula, koji je računat primenom Lennard-Jones-ove '12-6' funkcije. Parametar ε^* predstavlja dubinu Lennard-Jones-ove potencijalne jame, kojoj odgovara ravnotežno rastojanje r^* . Dalje, elektrostatičke interakcije modelirane su Coulomb-ovom energijom interakcija između dva centara nanelektrisanja q_i i q_j , koja se nalaze na rastojanju r_{ij} u medijumu dialektrične konstante ε . Parcijalne šarže na atomima dobijene su iz DFT proračuna.

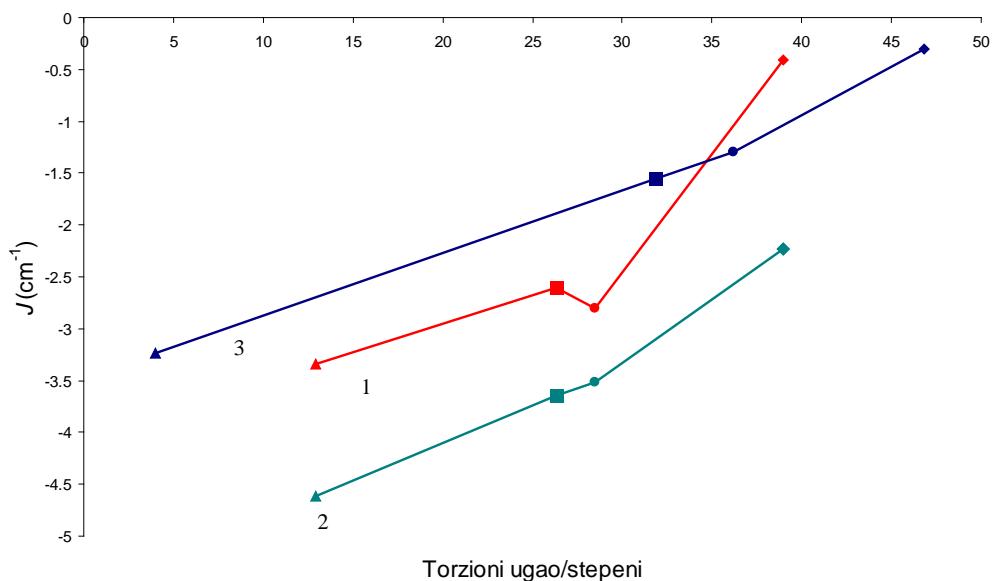
Polje sila^{79,80,81,82,83,84,85,86,87,88,89} parametrizovano je na osnovu tri različita tipa ugljenikovih atoma (sp hibridizovani C_{sp} atom cijanamidnih mostnih liganada, uglenikov atom aromatičnih prestenova C_p i sp^3 hibridizovani C_{sp^3} atom), jednog tipa kiseonikovog atoma, jednog tipa vodonikovog atoma, dva tipa azotovih atoma (sp^2 hibridizovani N atom i atom azota iz aromatičnog fenantrolinskog prstena N_{ph}) i centralnog metalnog atoma (Mn(II)). Lista parametara polja sila data je u [Prilogu](#). Optimizacija geometrije izvedena je kombinovanjem tri gradijentne minimizacione metode: metode najstrmijeg spusta (steepest-descent), Davidon-Fletcher-Powell i Newton-Raphson metoda.

Konstante kuplovanja izračunate su B3LYP^{28,29} funkcionalom na kristalnim i MM optimizovanim strukturama. Za atome metala korićen je TZVPP (triple zeta valence basis set sa polarizacionim funkcijama) bazis set, dok je za atome nemetala upotrebljen SVP (split valence basis set) bazis set^{90,91}.

6.2 Rezultati i diskusija

Minimizacija energije i optimizacija geometrije kao rezultat daju jedan stabilan konformer za svaku strukturu ispitivanih kompleksa **1-4**. Strukturni parametri za

usled čega su izražene antiferomagnetne interakcije između neortogonalnih orbitala, ali i feromagnetne interakcije između ortogonalnih orbitala. Različiti doprinosi se međusobno poništavaju, pri čemu antiferomagnetni doprinos preovlađuje, dajući kao krajnji rezultat slabo antiferomagnetno kuplovanje preko fenilcijanamidnog mosta. Udaljenost između metala je $\approx 6\text{\AA}$ što dodatno otežava delokalizaciju elektrona. Faktori koji favorizuju antiferomagnetno kuplovanje povezani su sa distorzijom $\text{Mn}-(\text{NCN})_2-\text{Mn}$ regiona, odnosno veće antiferomagnetno kuplovanje se očekuje kod sistema kod kojih je most manje distorgovan. Distorsija $\text{Mn}-(\text{NCN})_2-\text{Mn}$ dela potiče od deformacije $\text{C}-\text{N}_{\text{ph}}-\text{Mn}-\text{N}$ torzionog ugla. Kompleks **1** pokazuje najmanju distorziju centralnog prstena u odnosu na ostale komplekse, dok je kod kompleksa **2** primećeno najveće odstupanje centralnog prstena od planarnosti. Trend izračunatih vrednosti u korelaciji je sa distorzijom mosta, odnosno kompleks **2** pokazuje najslabije antiferomagnetne interakcije (Slika 6.2).

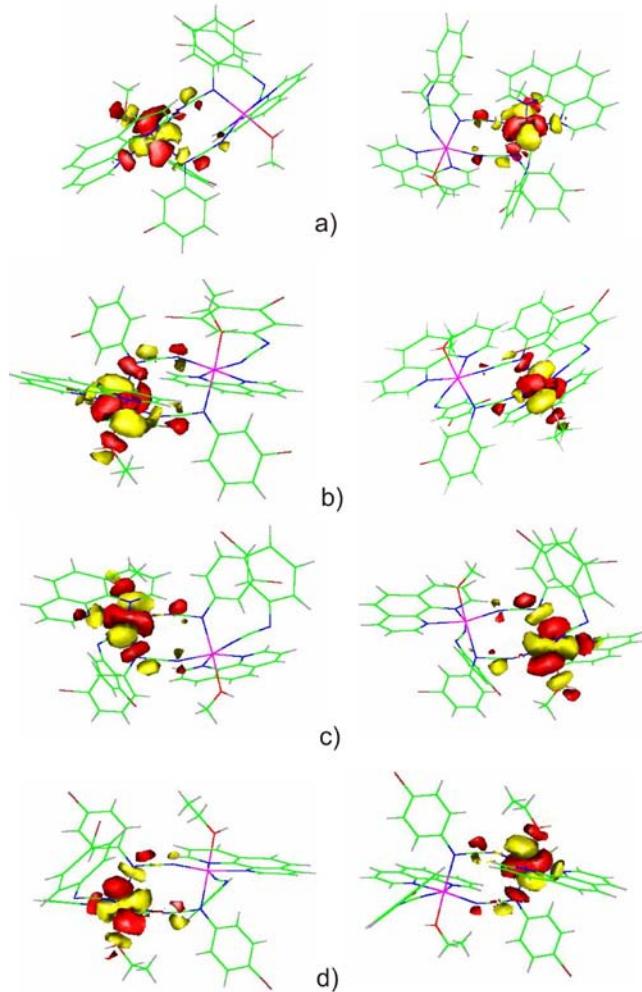


Slika 6.2 Zavisnost konstante kuplovanja od distorzije prstena: 1) eksperimentalne vrednosti 2) vrednosti izračunate na kristalnoj strukturi 3) vrednosti izračunate na MM optimizovanim geometrijama. Simbol (\blacktriangle) označava kompleks 1, simbol (\blacksquare) označava kompleks 4, simbol (\bullet) označava kompleks 3, simbol (\blacklozenge) označava kompleks 2

Eksperimentalne vrednosti pokazuju naglo povećanje antiferomagnetičnih interakcija, u slučaju kompleksa **3** što nije u korelaciji sa distorzijom $\text{C}-\text{N}_{\text{ph}}-\text{Mn}-\text{N}$ torzionog ugla. Konstante izračunate na kristalnim strukturama pokazuju bolje slaganje sa

eksperimentalnim vrednostima u slučaju kompleksa **3** i **4**, dok se za komplekse **1** i **2** bolji rezultati dobijaju na MM optimizovanim strukturama.

Da bi se pravilno objasnio uticaj distorzije prstena na jačinu magnetnih interakcija, potrebno je analizirati magnetne orbitale BS stanja ispitivanih kompleksa (Slika 6.3).



Slika 6.3 Magnetne orbitale u BS stanju za analizirane komplekse. Za svaku od četiri ispitivane strukture 1-4 prikazane su samo orbitale a)-d) kod kojih je preklapanje sa orbitalama liganada najizraženije

Orbitale ispitivanih kompleksa u BS stanju su lokalizovane na pojedinačnim centrima, bez doprinosa orbitala sa drugog centra. U izvesnoj meri elektronska gustina je delokalizovana sa metala na orbitale mostnih liganada koje su prilagođene za preklapanje. Antiferomagnetne interakcije se dakle ispoljavaju usled delokalizacije preko orbitala mostnih liganada. Preklapanje d orbitala metala sa orbitalama liganada kao i međusobno

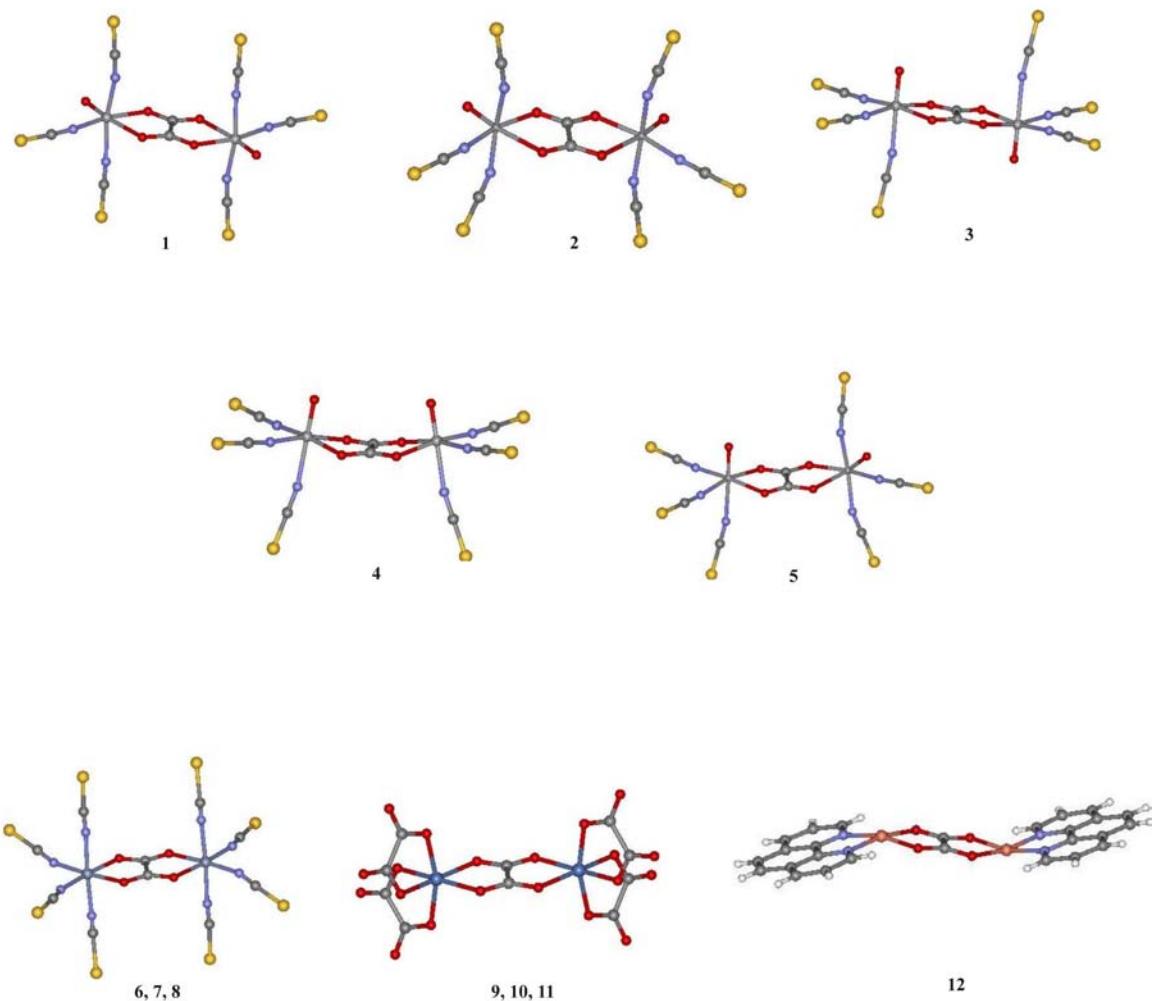
preklapanje orbitala liganada najjače je izraženo kada se orbitale nalaze u ravni prstena. Distorzija prstena dovodi do narušavanja delokalizacije, a samim tim do smanjenja jačine kuplovanja.

6.3 Zaključak

U okviru ovog dela analizirana su magnetna kuplovanja u binuklearnim kompleksima mangana(II) sa fenilcijanamidnim mostnim ligandima DFT-BS pristupom. Da bi se izbegli problemi pri optimizaciji binuklearnih kompleksa sa singletnim osnovnim stanjem, strukture analiziranih kompleksa optimizovane su metodom molekulske mehanike (MM). U svim ispitivanim kompleksima prisutno je slabo antiferomagnetsko kupovanje, što je u saglasnosti sa eksperimentalno dobijenim konstantama kupovanja. Jačina interakcija opada sa distorzijom mosta, odnosno sa povećanjem $CN_{ph}MN$ torzionog ugla. Delokalizacija elektrona na mostne atome najjača je kada se orbitale metala i liganada nalaze u istoj ravni. Distorzijom mosta dolazi do izlaženja orbitala liganada iz ravni maksimalnog preklapanja, usled čega slabe magnetne interakcije između paramagnetskih centara.

7 DFT analiza magnetnih interakcija u binuklearnim oksalatnim kompleksima prve serije prelaznih metala

Veliki broj naučnih radova u oblasti magnetizma u proteklih par godina, posvećen je analizi oksalatnih mostova kao medijatorima magnetnih kuplovanja između metala prve prelazne serije u homo i heteropolinuklearnim kompleksnim jedinjenjima^{92,93,94,95} [19-22]. Primećeno je da oksalatni anjoni mogu da formiraju homo- i heterometalne 2-D⁹⁶ i 3-D⁹⁷ mreže koje imaju primenu kao molekulski magneti i magnetni materijali. Iz tog razloga u ovom delu će detaljno biti analizirane magnetne osobine DFT-BS (videti odeljak 4.4) pristupom za seriju binuklearnih kompleksa sa oksalatnim mostovima: pet izomera $[(VO)_2(\text{ox})(\text{SCN})_6]^{4-}$, *trans-(equatorial,equatorial)* **1**, *cis-(equatorial,equatorial)* **2**, *trans-(axial,axial)* **3**, *cis-(axial,axial)* **4**, *(axial,equatorial)* **5**, kao i kompleksi $[\text{Cr}_2(\text{ox})(\text{SCN})_8]^{4-}$ **6**, $[\text{Fe}_2(\text{ox})(\text{SCN})_8]^{4-}$ **7**, $[\text{CrFe}(\text{ox})(\text{SCN})_8]^{4-}$ **8**, $[\text{Fe}_2(\text{ox})_5]^{4-}$ **9**, $[\text{Cr}_2(\text{ox})_5]^{4-}$ **10**, $[\text{Ni}_2(\text{ox})_5]^{6-}$ **11**, $[\text{Cu}_2(\text{ox})(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2]^{2+}$ **12** (Slika 7.1)⁹⁸. Različiti izomeri $[(VO)_2(\text{ox})(\text{SCN})_6]^{4-}$ ispitivani su u cilju određivanja relacije između konstante kuplovanja J i orientacije dvostrukе M=O veze^{99,100}. Takođe su ispitani uticaji različitih funkcionala na geometrije i magnetne osobine ispitivanih binuklearnih kompleksa. Pored navedenog analizirani su i uticaji elektronske konfiguracije i tipa metala na magnetna kuplovanja.



Slika 7.1 Strukture ispitivanih kompleksa $[(VO)_2(\text{ox})(\text{SCN})_6]^{4-}$, *trans-(equatorial,equatorial)* 1, *cis-(equatorial,equatorial)* 2, *trans-(axial,axial)* 3, *cis-(axial,axial)* 4, *(axial,equatorial)* 5, kao i kompleksi $[\text{Cr}_2(\text{ox})(\text{SCN})_8]^{4-}$ 6, $[\text{Fe}_2(\text{ox})(\text{SCN})_8]^{4-}$ 7, $[\text{CrFe}(\text{ox})(\text{SCN})_8]^{4-}$ 8, $[\text{Fe}_2(\text{ox})_5]^{4-}$ 9, $[\text{Cr}_2(\text{ox})_5]^{4-}$ 10, $[\text{Ni}_2(\text{ox})_5]^{6-}$ 11, $[\text{Cu}_2(\text{ox})(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2]^{2+}$ 12

7.1 Računski metod

Geometrije ispitivanih kompleksa optimizovane su LDA funkcionalom. Dobijene geometrije su dodatno optimizovane OPBE i PW91¹⁰¹ funkcionalima u cilju poređenja rezultata. Za atome metala korićen je TZVPP (triple zeta valence basis set sa polarizacionim funkcijama) bazis set, dok je za atome nemetala upotrebljen SVP (split valence basis set) bazis set. Konstante kuplovanja su izračunate na dostupnim kristalnim i

optimizovanim strukturama, B3LYP hibridnim funkcionalom. U cilju poređenja rezultata konstante su takođe izračunate LDA, OPBE, i PW91 nivoima teorije.

7.2 Rezultati i diskusija

Strukture ispitivanih kompleksa optimizovane su BS metodom u cilju dobijanja geometrija antiferomagnetcnog stanja. Sve optimizovane strukture predstavljaju minimume na površini potencijalne energije, što je potvrđeno odsustvom vibracionih modova sa negativnim konstantama sila. Strukturni parametri minimizovanih geometrija kao i dostupni kristalografski podaci predstavljeni su u tabeli 7.1.

Kod svih molekula LDA funkcional daje kraće vrednosti za dužine veza u odnosu na OPBE i PW91 funkcionale sa izuzetkom M=O veze u kompleksima vanadijuma **1**, **2**, **3**, **4**, i **5**. Bolje slaganje u M-O_{ox} i M=O dužinama veza između optimizovane i kristalne strukture kompleksa **1**, kao i u slučaju M-O_{ox} veze u kompleksu **6**, postignuto je LDA funkcionalom. U binuklearnim kompleksima **1** i **2** M-O_{ox} veza koja se nalazi u *trans* položaju u odnosu na M=O vezu, duža je u odnosu na ostale M-O_{ox} veze usled izraženog trans efekta. Posmatranjem optimizovanih struktura **3** i **4** može se ustanoviti da su M-O_{ox} veze u tim kompleksima, kraće u odnosu na *trans* M-O_{ox} veze i neznatno duže od *cis* M-O_{ox} veza u kompleksima **1**, **2**, i **5**. Duže veze u binuklearnim kompleksima **7**, **9**, i **11** mogu se očekivati usled smeštanja dodatnih elektrona u antivezivne M-L orbitale (σ^*). Najkraće veze su dobijene u slučaju strukture **12** kao posledica izražene kovalentnosti metal-ligand veze.

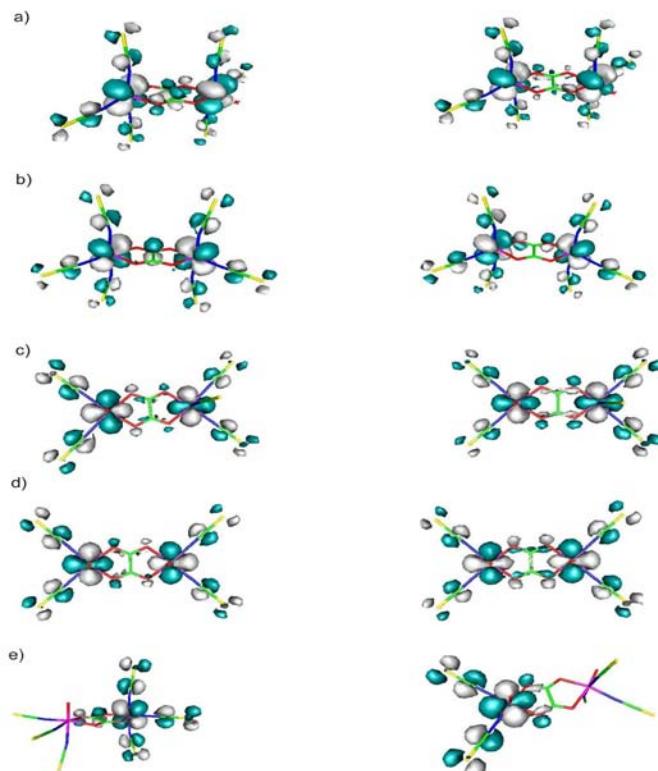
Konstante kuplovanja su izračunate sa B3LYP funkcionalom na LDA, OPBE i PW91 optimizovanim geometrijama, kao i na dostupnim kristalnim strukturama binuklearnih kompleksa **1**, **6**, i **12**^{102,103,104}. Sve izračunate konstante su u dobroj saglasnosti sa eksperimentalno dobijenim rezultatima (Tabela 7.2)^{102,103,105,106}.

Tabela 7.1 Nastavak

$[\text{Fe}_2(\text{ox})_5]^{4-}$ (9)	X-ray	2,092 ^c /1,977	/	/	80,80/168,70	/	/
	LDA	2,101 ^c /1,989	/	/	79,00/166,60	/	/
	OPBE	2,195 ^c /2,047	/	/	77,00/164,70	/	/
	PW91	2,165 ^c /2,037	/	/	78,10/165,50	/	/
$[\text{Cr}_2(\text{ox})_5]^{4-}$ (10)	LDA	2,019 ^c /1,931	/	/	81,60/172,70	/	/
	OPBE	2,124 ^c /1,990	/	/	77,43/171,23	/	/
	PW91	2,089 ^c /1,980	/	/	80,80/171,90	/	/
$[\text{Ni}_2(\text{ox})_5]^{6-}$ (11)	LDA	2,118 ^c /2,054	/	/	78,30/169,70	/	/
	OPBE	2,304 ^c /2,169	/	/	74,03/164,90	/	/
	PW91	2,218 ^c /2,135	/	/	76,30/167,40	/	/
$[\text{Cu}_2(\text{ox})(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2]^{2+}$ (12)	X-ray	1,973	/	1,985	85,20	168,00	/
	LDA	1,943	/	1,933	85,90	179,80	/
	OPBE	2,009	/	1,999	83,40	179,80	/
	PW91	1,995	/	1,989	84,50	179,80	/

^aM-O_{ox} veza usmerena trans u odnosu na M=O vezu; ^bCr-O_{ox}, Cr-N dužine veza i odgovarajući uglovi; ^cM-O_{ox} veze u oblasti mosta

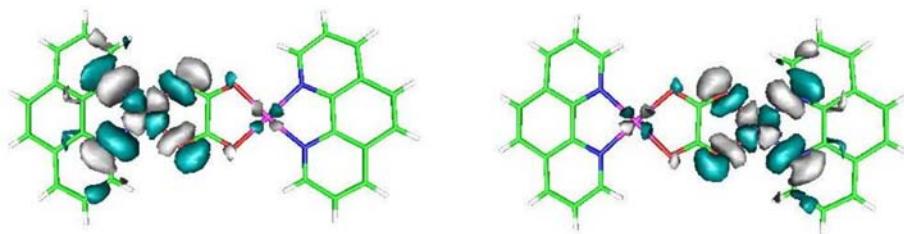
Da bi se stekao bolji uvid u mehanizam kuplovanja kod kompleksnih jedinjenja **1-5**, potrebno je detaljnije analizirati molekulske orbitale za pomenute sisteme. Šematski prikaz molekulskih orbitala u tripletnom stanju za strukture **1-5** predstavljen je na slici 7.2.



Slika 7.2 Magnetne orbitale u tripletnom stanju za različite izomere kompleksa vanadijuma

Slabljlenje antiferomagnetičnih interakcija u jedinjenjima **3** i **4** u poređenju sa izomernim strukturama **1** i **2** može se smatrati posledicom pomeranja ekvatorijalne M=O veze u aksijalni položaj. U slučaju ekvatorijalne orijentacije M=O veze u kompleksima **1** i **2** d orbitale metala su orijentisane normalno na ravan oksalatnog mosta. Ovakva orijentacija omogućava povoljna preklapanja sa p_z orbitalama mostnih atoma. Doprinos p_z orbitala sa oksalatnog ugljenikovog atoma, znatno je veći u strukturi **2** u poređenju sa ostalim kompleksima. Magnetne interakcije dva metalna centra u strukturi **2** prostiru se preko pet atoma, pa je samim tim kuplovanje znatno olakšano u odnosu na kompleks **1** kod koga je put kuplovanja duži. U slučaju aksijalnog položaja M=O veze d orbitale metala se nalaze u ravni oksalatnog mosta. Preklapanje sa orbitalama u ravni je izrazito slabo, usled čega

Ova pojava se lako može objasniti činjenicom da porast broja nesparenih elektrona pojačava kako antiferomagnetne, tako i feromagnetne interakcije. Kuplovanje neortogonalnih orbitala $d_{xz} \rightarrow d_{xz}$, $d_{yz} \rightarrow d_{yz}$, i $d_{xy} \rightarrow d_{xy}$ vodi ka antiferomagnetskim interakcijama, dok feromagnetne interakcije potiču od kuplovanja ortogonalnih orbitala $d_{xz} \rightarrow d_{yz}$, $d_{xz} \rightarrow d_{xy}$, i $d_{xy} \rightarrow d_{yz}$. Gvožđe (III) ion u kompleksima **7**, **8**, i **9** ima visoko spinsku konfiguraciju, pa se dva dodatna elektrona nalaze u d_{x2-y2} i d_{z2} orbitalama. Dodatni antiferomagnetni ($d_{x2-y2} \rightarrow d_{x2-y2}$, $d_{z2} \rightarrow d_{z2}$) i feromagnetni ($d_{x2-y2} \rightarrow d_{z2}$, $d_{x2-y2} \rightarrow d_{(xz,yz,xy)}$, $d_{z2} \rightarrow d_{(xz,yz,xy)}$) doprinosi vode do umereno negativne vrednosti konstante kuplovanja u kompleksima **7** i **9**, slično kao kod kompleksa hroma (III). Sa izuzetkom kompleksa **2**, koji još uvek nije sintetisan, najjače antiferomagnetsko kuplovanje javlja se u kompleksima **11** i **12**. U heterobinuklearnom jedinjenju **8** dodatni feromagnetni doprinos potiče od polupopunjenih d_{x2-y2} i d_{z2} orbitala gvožđa (III) i praznih d_{x2-y2} i d_{z2} orbitala hrom (III) jona. Dakle, feromagnetsko kuplovanje preko oksalatnog mosta se javlja kao dominantni efekat. Nespareni elektroni u jedinjenju **12** nalaze se u d_{x2-y2} orbitalama sa oba metalna centra, pa je jedini mogući put kuplovanja $d_{x2-y2} \rightarrow d_{x2-y2}$. Veoma jake interakcije u binuklearnim kompleksima bakra mogu se objasniti preko σ preklapanja d_{x2-y2} orbitale metala sa simetrijski adaptitanim p orbitalama mostnog liganda. Odgovarajuće magnetne orbitale BS stanja u kompleksu **12** prikazane su na slici 7.3.



Slika 7.3 Magnetne orbitale u BS stanju za kompleks **12**

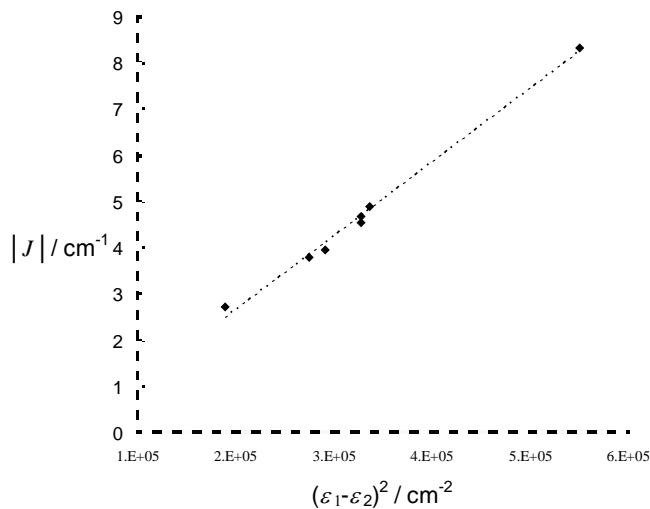
Orbitale metala usmerene su direktno ka orbitalama liganada, što doprinosi znatno jačem preklapanju.

U slučaju niklovih kompleksa, jake antiferomagnetne interakcije potiču od σ preklapanja d_{z2} i d_{x2-y2} orbitala metala sa p orbitalama liganada. Feromagnetne interakcije između d_{z2} i d_{x2-y2} orbitala dovode do redukcije antiferomagnetskih kuplovanja u poređenju sa kompleksima bakra.

7.2.1 Određivanje linearne zavisnosti između konstante kuplovanja i $(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)^2$ i S^2 parametara

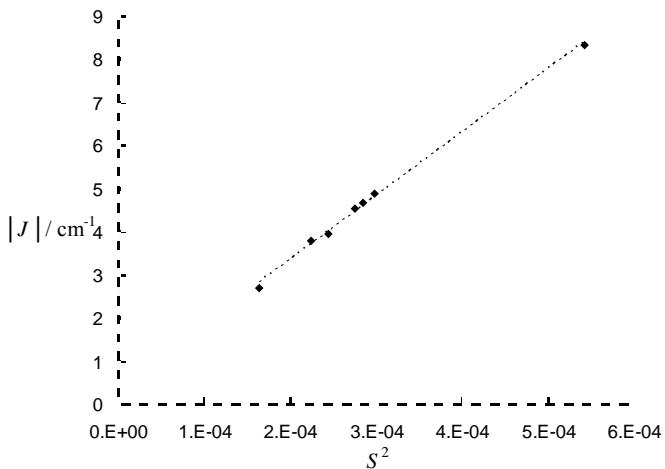
Kao dodatak jednostvanoj MO analizi i analizi spinskih gustina, magnetna kuplovanja u binuklearnim kopleksima sa jednim nesparenim elektronom po metalnom centru mogu se analizirati Hoffmann-ovim¹⁰⁸ [30] i Kahn-ovim¹¹ [31] pristupom. Primena ova dva pristupa prikazana je za kompleks **1** kao ilustrativni primer. Kao što je napomenuto u teorijskom delu ukupna konstanta kuplovanja se može predstaviti kao suma doprinosa (Jednačina 4.51).

Kod Hoffmann-ovog pristupa dvoelektronski integrali su aproksimativno konstantni za male promene u strukturnim parametrima za homobinuklearne komplekse. Na taj način moguće je ustanoviti linearnu zavisnost konstante kuplovanja i parametra $(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)^2$ iz jednačine 4.51. Vrednosti konstante kuplovanja izračunate na kristalnoj strukturi i geometrijama dobijenim sa različitim funkcionalima za binuklearni kompleks **1** prikazane su na slici 7.4.



Slika 7.4 Grafička zavisnost konstante kuplovanja od parametra $(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)^2$ izračunata za kompleks **1** na kristalnoj strukturi i geometrijama dobijenim optimizacijom sa LDA, OPBE, PW91, BP86^{109,110,111}, BLYP^{28,29}, i PWP¹⁰¹ funkcionalima

Kod Kahn-ovog modela postoji linearna zavisnost između konstante kuplovanja i kvadrata integrala preklapanja magnetnih orbitala u BS stanju (Slika 7.5).



Slika 7.5 Grafička zavisnost konstante kuplovanja od parametra S^2 izračunata za kompleks 1 na kristalnoj strukturi i geometrijama dobijenim optimizacijom sa LDA, OPBE, PW91, BP86, BLYP, i PWP funkcionalima

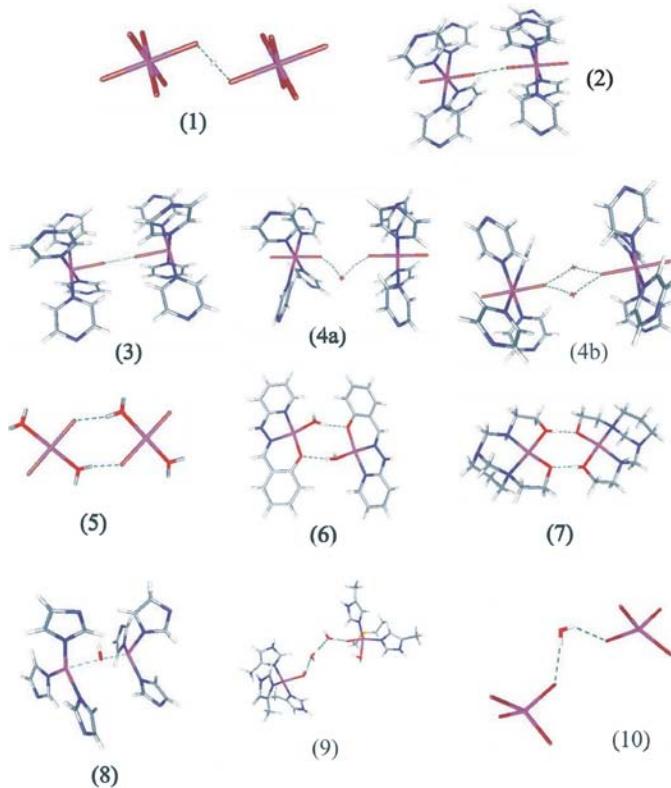
Ovakva zavisnost pokazuje da se S^2 parametar može koristiti za detaljniju analizu magnetnih interakcija u binuklearnim kompleksima.

7.3 Zaključak

Tendencija oksalatnih jona ka formiranju 2-D i 3-D mreža sa prelaznim metalima poslužila je u sintezi molekulskih magneta. U cilju dizajniranja molekula sa traženim osobinama, neophodno je prethodno ispitati uticaj različitih metala, odnosno njihove elektronske konfiguracije, na jačinu i tip kuplovanja. Korišćenjem DFT-BS pristupa za seriju binuklearnih kompleksa sa oksalatnim mostom, ustanovljeno je da povećanje broja nesparenih elektrona vodi ka pojačanju kako antiferomagnetičnih, tako i feromagnetičnih kuplovanja, pa totalne konstante kuplovanja imaju male vrednosti. Kuplovanja između različitih metala skoro uvek imaju slab feromagnetični karakter, zbog dodatnog feromagnetičnog doprinosa usled interakcija popunjene i nepotpunjene d orbitala metala. Nadalje, najjača kuplovanja registrovana su kod kompleksa kod kojih se delokalizacija elektrona ostvaruje usled σ interakcija d orbitala metala sa p orbitalama liganada.

8 Prenošenje magnetnih kuplovanja posredstvom nekovalentnih interakcija

Do sada su naša istraživanja bila fokusirana na magnetnim kuplovanjima preko mostnog ligandnog sistema. Izračunavanje magnetnih kuplovanja koja se prenose posredstvom nekovalentnih interakcija predstavlja pravi izazov u naučnom smislu i pored razvoja teorije o magnetnim osobinama binuklearnih kompleksa^{112,113,114,115,116,117}. U proteklih par godina postignut je veliki napredak u dizajniranju i sintezi koordinacionih polimera kod kojih su gradivne monomerne jedinice međusobno povezane vodoničnim vezama^{118,119,120}. Pored činjenice da se vodonične veze mogu koristiti kao strukturalni elementi, one takođe imaju ulogu kao medijatori magnetnih interakcija. Određena usmerenost vodoničnih veza kontroliše raspored susednih paramagnetskih centara, a samim tim orijentaciju njihovih magnetnih momenata. Postojanje stabilnih strukturalnih jedinica, kao što je HF_2^- pokazalo se kao neophodno u dizajniranju materijala sa primenom u elektronici^{118,119}. Pored navedenih aplikacija, prenos nanelektrisanja posredstvom vodoničnih veza ima značajnu ulogu u biološkim procesima, kao što su oksidativna fosforilacija i fotosinteza. U ovom delu teksta detaljno će biti analizirani mehanizmi kuplovanja posredstvom nekovalentnih interakcija¹²¹, na kristalnim strukturama za seriju ispitivanih kompleksa: $[\text{Mn}_2(\text{F})_{10}\text{HF}_2]^{5-}$ (1), $[\text{Ni}_2(\text{HF}_4)(\text{pyz})_8]^+$ (2a),(2b)(pyz=pyrazine), $[\text{Cu}_2(\text{HF}_2)(\text{pyz})_8]^{3-}$ (3), $[\text{Cu}_2\text{F}(\text{HF})(\text{HF}_2)(\text{pyz})_8]^{2-}$ (4a) i (4b), $[\text{Cu}_2\text{F}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (5), $[\text{Cu}_2(\text{php})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ (6), $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2]^{2+}$ (7) ($\text{HL}^1=1-(2\text{-hydroxyethylaminomethyl})-3\text{-hydroxyethyl}-1,3\text{-diazacyclohexane}$), (php=6-(pyridine-2-ylhydronomethyl)phenol), aktivni centri *Escherichia coli* (multi-copper oxidase) (8) i peptidylglycine α -hydroxylating monooxygenase (9) i $[\text{Cu}_2\text{Br}_8]^{4-}$ (10), $[\text{Fe}_2\text{Br}_8]^{2-}$ (10') (Slika 5.1)^{118,119,122,123,124,125,126,127,128,129}. Monomerne jedinice u svim ispitivanim strukturama međusobno su povezane nekovalentnim interakcijama.



Slika 5.1 $[\text{Mn}_2(\text{F})_{10}\text{HF}_2]^{5-}$ (1), $[\text{Ni}_2(\text{HF}_4)(\text{pyz})_8]^+$ (2a),(2b)(pyz=pyrazine), $[\text{Cu}_2(\text{HF}_2)(\text{pyz})_8]^{3-}$ (3), $[\text{Cu}_2\text{F}(\text{HF})(\text{HF}_2)(\text{pyz})_8]^{2-}$ (4a) i (4b), $[\text{Cu}_2\text{F}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (5), $[\text{Cu}_2(\text{php})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ (6), $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2]^{2+}$ (7) ($\text{HL}^1=1\text{-}(2\text{-hydroxyethylaminomethyl)}\text{-}3\text{-hydroxyethyl-1,3-diazacyclohexane}$), aktivni centri *Escherichia coli* (multi-copper oxidase) (8) i peptidylglycine α -hydroxylating monooxygenase (9) i $[\text{Cu}_2\text{Br}_8]^{4-}$ (10), $[\text{Fe}_2\text{Br}_8]^{2-}$ (10 $^\circ$). Isprekidane linije predstavljaju vodonične veze

8.1 Računski metod

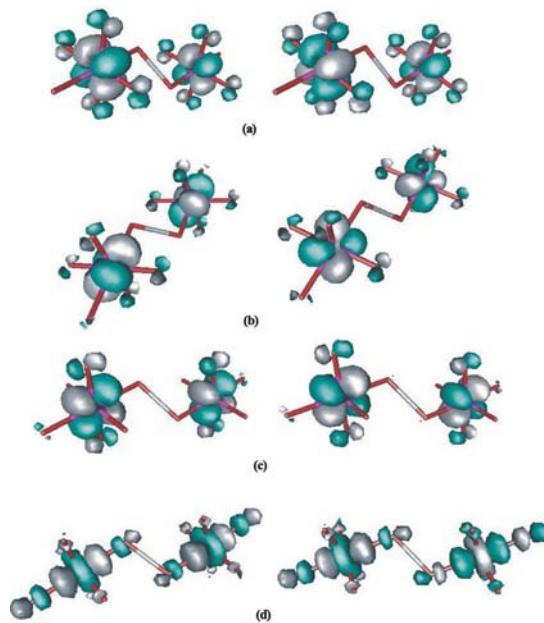
Konstante kuplovanja za seriju navedenih kompleksa izračunate su na odgovarajućim kristalnim strukturama korišćenjem B3LYP hibridnog funkcionala. U cilju poređenja konstante kuplovanja su takođe izračunate i uz LDA funkcional. Za atome prelaznih metala upotrebljen je TZV (triple-zeta valence) bazis set, dok je za atome nemetala korišćen VDZ (valence double zeta) bazis set^{90,91}.

8.2 Rezultati i diskusija

Kod analiziranih kompleksnih jona magnetne interakcije se prenose posredstvom F-H \cdots F, O-H \cdots F, O-H \cdots O, i Br \cdots H-A-H \cdots Br (A=O,N) vodoničnih veza, pa će shodno tome detaljno biti razjašnjen mehanizam kuplovanja za svaku pomenutu grupu.

struktura predstavlja globalni minimum. Kao posledica Jahn-Teller-ovog efekta Mn-F dužine veza u monomernim jedinicama, jako su elongovane u pravcu formiranja vodoničnih mostova ($\text{Mn}-\text{F}_{\text{elong}}$ 2.190 Å, $\text{Mn}-\text{F}$ 1.836 Å).

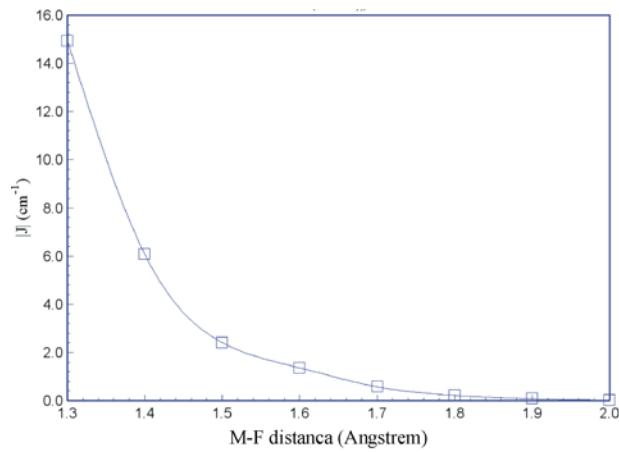
U cilju objašnjenja odsustva kuplovanja, bilo je potrebno izvršiti detaljnu analizu molekulskih orbitala ispitivanog dimera u visoko spiskom stanju (Slika 8.2).



Slika 8.2 Magnetne orbitale u visoko spiskom stanju za kompleks 1

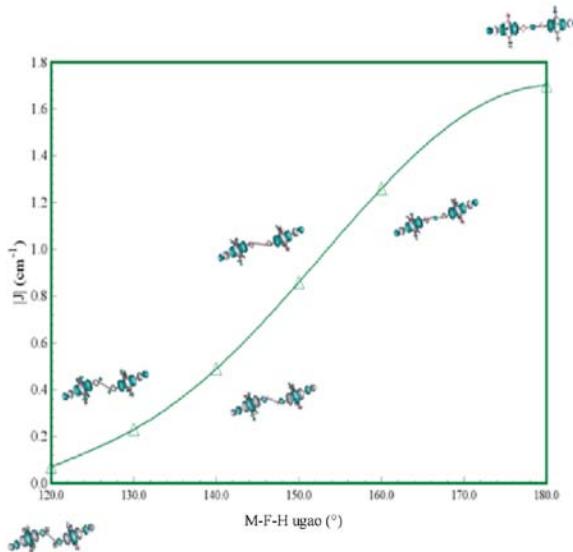
Sa povećanjem broja nesparenih elektrona po metalnom centru, istovremeno se povećava intenzitet kako feromagnetičnih, tako i antiferomagnetičnih interakcija. Međutim, delokalizacija elektrona posredstvom π interakcija metala i liganada (usled bočnog preklapanja d orbitala metala i p orbitala liganada) nije moguća jer p orbitalne mostne liganade ne učestvuju u preklapanju (Slika 8.2(a)-8.2(c)), što je zasigurno posledica elongacije. Iz tog razloga, jedini mogući put delokalizacije predstavljaju σ interakcije metala i liganada (čeono preklapanje d orbitala metala i p orbitala liganada) (Slika 8.2(d)). Kako vrednost $\text{Mn}-\text{F} \cdots \text{H}$ ugla iznosi 112° , orbitalne liganade su smeštene u približno paralelnu poziciju zbog čega dolazi do prekida povoljnih vezivnih σ interakcija između orbitala liganada, a samim tim i prekida antiferomagnetičnih interakcija. Iako su vodonikovi atomi delovi mostnih jedinica, oni ne učestvuju u preklapanju i prenošenju magnetnih

interakcija. Grafička zavisnost konstante kuplovanja od Mn-F dužine veze prikazana je na slici 8.3.



Slika 8.3 Grafička zavisnost konstante kuplovanja od dužine Mn-F veze

Kompresovanje Mn-F veze u pravcu formiranja vodoničnih mostova, dovodi do značajnog povećanja antiferomagnetičnih interakcija. Doprinosi p orbitala mostnih liganada u bočnom preklapanju postaju sve značajniji skraćivanjem Mn-F veze, usled čega je moguća delokalizacija posredstvom π interakcija metala i liganda. Na dužini veze od 1.30 Å spinska gustina je značajno delokalizovana sa metala na mostne ligande. Promena Mn-F-H ugla ne utiče na bočno preklapanje metala i mostnih liganada. Kako je frontalno preklapanje orbitala metala i mostnih liganada ključno za antiferomagnetne interakcije, povećanje Mn-F-H ugla može dovesti do značajnog pojačanja delokalizacije putem σ interakcija (Slika 8.4).

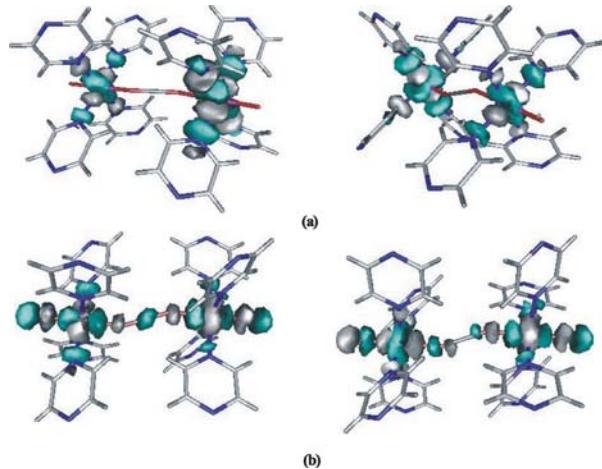


Slika 8.4 Grafička zavisnost konstante kuplovanja od vrednosti Mn-F-H ugla

Povoljne vezivne σ interakcije između p orbitala fluora drastično su redukovane za male vrednosti Mn-F···H ugla. Interakcije sa mostnim vodonikovim atomima su nevezivne, što takođe utiče na jačinu magnetnih kuplovanja. Sa povećanjem Mn-F···H ugla doprinosi p orbitala fluora se smanjuju, dok se doprinosi s orbitala povećavaju. Blizu vrednosti ugla od 180° preklapanja orbitala su u potpunosti čeona sa značajnim doprinosom s orbitale sa vodonika. Odsustvo kuplovanja je očigledno posledica kako strukturnih (vrednost Mn-F···H ugla), tako i elektronskih faktora (Jahn-Teller-ova distorzija).

Za razliku od prethodno navedene strukture kompleksa **1**, $[\text{Ni}_2(\text{HF}_4)(\text{pyz})_8]^+$ kompleksi **2a** ($\text{Ni-F}^{\cdots}\text{H} \sim 160^\circ$) i **2b** ($\text{Ni-F}^{\cdots}\text{H} = 180^\circ$) sa istom strukturom mosta, ali različitim kontra ionima pokazuju veoma slabe antiferomagnetne interakcije. U literaturi su do sada opisani DFT+U proračuni za **2a** i **2b**, koji nisu bili u saglasnosti sa eksperimentalnim i našim DFT rezultatima (Tabela 8.1)¹¹⁹. Magnetna kuplovanja putem vodoničnih mostova značajno su slabija u poređenju sa tipičnim binuklearnim kompleksima nikla (II) ($J \approx -30\text{cm}^{-1}$)¹³⁰, kod kojih se antiferomagnetne interakcije ostvaruju usled σ preklapanja d_z^2 i $d_{x^2-y^2}$ orbitala metala sa p orbitalama mostnih liganada. Pa ipak, određena orijentacija magnetnih orbitala može dovesti do redukcije ili čak odsustva kuplovanja¹³¹. U slučaju ispitivanih kompleksa samo jedna d-orbitala metala ima pravilnu orijentaciju, koja omogućava σ interakcije sa p

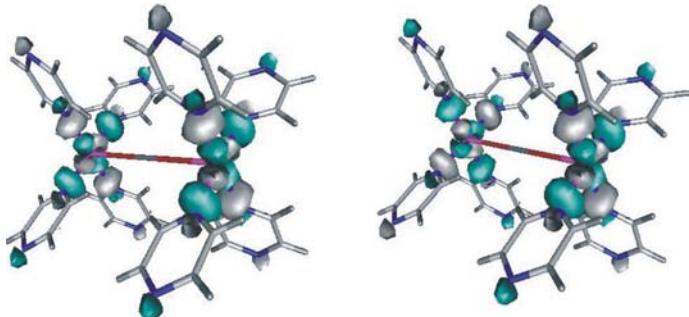
orbitalama mostnih liganada (Slika 8.5), što objašnjava slabe antiferomagnetne interakcije kod ispitivanih kompleksnih jedinjenja.



Slika 8.5 Magnetne orbitale u visoko spiskom stanju za kompleks 2

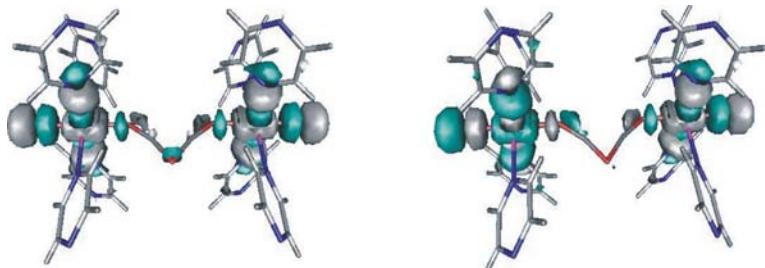
Osnovnu struktturnu razliku u kompleksima **1**, **2a** i **2b** predstavlja vrednost M-F \cdots H ugla. Za komplekse **2a** i **2b** ovaj ugao je znatno veći (160° u **2a** i 180° u **2b**). Položaj p orbitala mostnih liganada je skoro u potpunosti frontalni (Slika 8.5(b)), što je važan preduslov za prenos magnetnih kuplovanja putem σ interakcija.

U većini binuklearnih kompleksa bakra (II) prisutne su veoma jake magnetne interakcije ($J \approx -350\text{cm}^{-1}$), usled σ preklapanja d_z^2 ili $d_{x^2-y^2}$ orbitala metala sa simetrijski adaptiranim p orbitalama mostnih liganada¹³². Struktura kompleksa **3** je jako distorgovana duž Cu-F veze, zbog izraženog Jahn-Teller-ovog efekta, karakterističnog za d^9 konfiguraciju (Cu-F 2,280 Å, Cu-N 2,041 Å). Monte Carlo simulacije pokazale su veoma slabo antiferomagnetno kuplovanje¹²², kao i naši DFT proračuni sa LDA funkcionalom. Proračuni sa B3LYP nivoom teorije pokazuju primetno odsustvo kuplovanja. Kako Cu-F \cdots H ugao iznosi 180° , odsustvo kuplovanja mora biti posledica elongacije. Usled elongacije duž Cu-F veze u kompleksu **3**, d orbitale metala su rasporedene tako da nema povoljnih σ preklapanja sa p orbitalama mostnih liganada (Slika 8.6).



Slika 8.6 Magnetne orbitale u visoko spiskom stanju za kompleks 3

U slučaju struktura **4a** i **4b** most je produžen (F-H-F-H-F u poređenju sa F-H-F u kompleksima **1**, **2** i **3**). Za razliku od strukture **3** u kompleksima **4a** i **4b**, primećena je elongacija duž Cu-N veze ($\text{Cu-N}_{\text{elong}}$ 2,37 Å, Cu-N 2,04 Å, Cu-F 2,01 Å). Odgovarajuće d orbitale metala smeštene su u ravni Cu-F veza, pa su s toga moguće magnetne interakcije usled σ preklapanja (Slika 8.7).



Slika 8.7 Magnetne orbitale u visoko spiskom stanju za kompleks 4a

Doprinosi p orbitala liganada su veoma mali što dovodi do slabih antiferomagnetičnih interakcija u kompleksu **4a** i slabih feromagnetičnih interakcija u **4b**. Sa porastom dužine mosta raste i rastojanje između metalnih centara (Cu-Cu 7,79 Å, Mn-Mn 5,64 Å Ni-Ni 6,30 Å Cu-Cu 6,85 Å) što takođe dovodi do smanjenja magnetičnih interakcija.

8.2.2 Kuplovanja posredstvom $O\text{-}H\cdots F$ i $O\text{-}H\cdots O$ vodoničnih veza

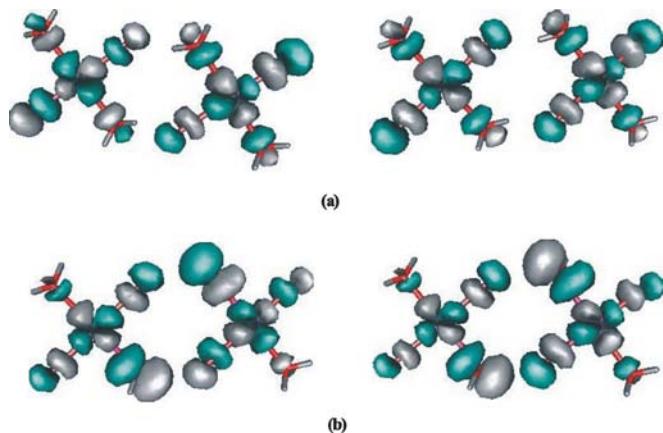
Konstante kuplovanja su izračunate na kristalnim strukturama ispitivanih kompleksa **5**, **6**, **7**, **8** i **9**¹²⁴⁻¹²⁷, bez prethodne geometrijske optimizacije. Koordinate za aktivne centre metaloenzima **8** i **9** izvučene su iz odgovarajućih kristalnih struktura dostupnih u okviru proteinske banke podataka (protein data bank PDB) pod kodovima 1VK7 and 1PHM.

Izračunate vrednosti konstanti, kao i dostupne eksperimentalne vrednosti predstavljene su u tabeli 8.2. Antiferomagnetno kuplovanje dominira skoro u svim kompleksima, izuzev u strukturama **8** i **9**, gde je prisutno feromagnetno kuplovanje. Deprotonovane forme kompleksa **5**, **6** i **7** pokazuju znatno jače antiferomagnetne interakcije u poređenju sa protonovanim formama.

Tabela 8.2 Konstante kuplovanja(cm⁻¹) izračunate LDA i B3LYP funkcionalima za komplekse 5-9

Struktura	J_{LDA}	J_{B3LYP}	J_{exp}
[Cu ₂ F ₄ (H ₂ O) ₂] (5)	-49,4	-9,4	-3,9
(5) deprotonovan	-127,4	-39,6	/
[Cu ₂ (php) ₂ (H ₂ O) ₂] ²⁺	-71,9	-12,6	-19,8
(6) deprotonovan	-304,1	-44,4	/
[Cu ₂ (L ¹) ₂] ²⁺ (7)	-28,5	-14,3	-9,4
(7) deprotonovan	-204,3	-76,8	/
(8)	517,5	108,0	/
(9)	102,2	52,8	/

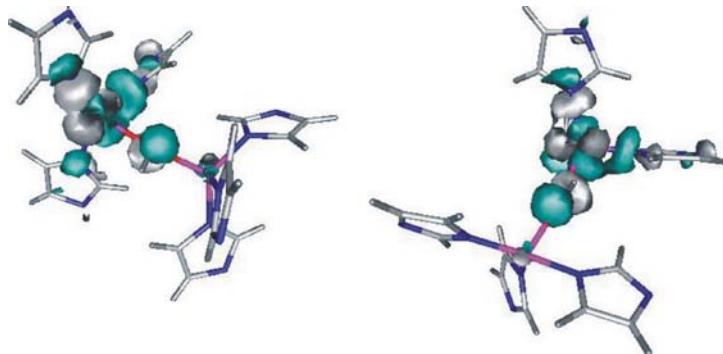
Za razliku od monomernih jedinica povezanih [HF₂]⁻ mostovima, kod struktura sa O-H^{···}F i O-H^{···}O vodoničnim mostovima primećene su znatno jače magnetne interakcije između paramagnetskih metalnih centara. Kako F-H^{···}F predstavlja najjaču vodoničnu vezu, razlog ovakvih pojava mora se potražiti u prostornom rasporedu gradivnih jedinica, a ne u jačini vodonične veze. Prostorni raspored monomernih jedinica određuje orijentaciju magnetnih orbitala, pa je bila neophodna detaljna analiza molekulskih orbitala (Slika 8.8) kao i analiza spinskih gustina (Tabela 8.3).



Slika 8.8 Magnetne orbitale u visoko spinskom stanju za kompleks 5 (a) i njegovu deprotoonovanu strukturu (b)

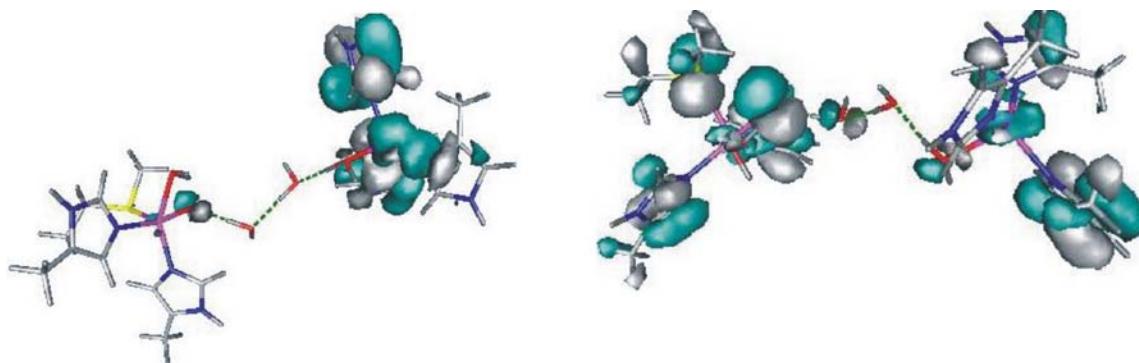
Na slici 8.8 prikazane su magnetne orbitale u tripletnom stanju za strukturu **5**, kao i za odgovarajuću deprotoonovanu formu. Magnetne orbitale predstavljaju vezivnu i antivezivnu kombinaciju orbitala koje su lokalizovane na monomerima. Odgovarajuće d orbitalne metala smeštene su u ravni sa orbitalama liganada, što dovodi do jakih antiferomagnetskih interakcija. Značajni doprinosi p orbitala liganada, ukazuju na intenzivnu delokalizaciju. Doprinosi s orbitala vodonika su zanemarljivi, zbog čega se izvodi zaključak da je uloga vodonične veze da postigne razumnu udaljenost između gradivnih jedinica, koje su neophodne za magnetne interakcije. Drugim rečima, mostni atomi se moraju naći na odgovarajućim rastojanjima, na kojima njihove nekovalentne interakcije dovode do primetnih magnetnih kuplovanja između metalnih centara monomernih jedinica. Uklanjanje protona sa mostnih kiseonikovih atoma, dovodi do veće delokalizacije, a samim tim do jačih antiferomagnetskih interakcija (Table 8.2). Doprinosi p orbitala liganada znatno su veći u poređenju sa protonovanom strukturu (Slika 8.8). Sve ove činjenice ukazuju da vodonikovi atomi ne učestvuju u magnetnim kuplovanjima. Spinske gustine u strukturama **5**, **6** i **7** najčešće delom su lokalizovane na metalima, sa izvesnom delokalizacijom na atome liganada (Tabela 8.3). Pojačana delokalizacija spinskih gustina prisutna je u deprotoonovanim strukturama uz istovremeno smanjenje spinske gustine na atomima bakra. Aktivni centri metaloenzima bakra **8** i **9** pokazuju veoma jake feromagnetne interakcije (Tabela 8.2). Međusobne orijentacije atoma bakra u analiziranim proteinima direktno

zavise od tipa i položaja amino kiselina u blizini aktivnog centra. Svaki metalni centar poseduje geometriju distorgovanog tetraedra, što može da prouzrokuje prostornu ortogonalnost između magnetnih orbitala. Neophodno je napomenuti da se magnetne interakcije u strukturi **8** ne prenose sistemom vodoničnih veza, već preko jednog molekula vode ili OH⁻ jona u zavisnosti od pH sredine. Kako su dužine Cu-O veza 2.43 Å i 2.30 Å redom, ovakva kuplovanja se ipak mogu smatrati magnetnim interakcijama na daljinu. Magnetne orbitale za strukturu **8** lokalizovane su na pojedinačnim metalnim centrima, sa značajnom delokalizacijom na kiseonikov atom, i međusobno su ortogonalne (Slika 8.9).

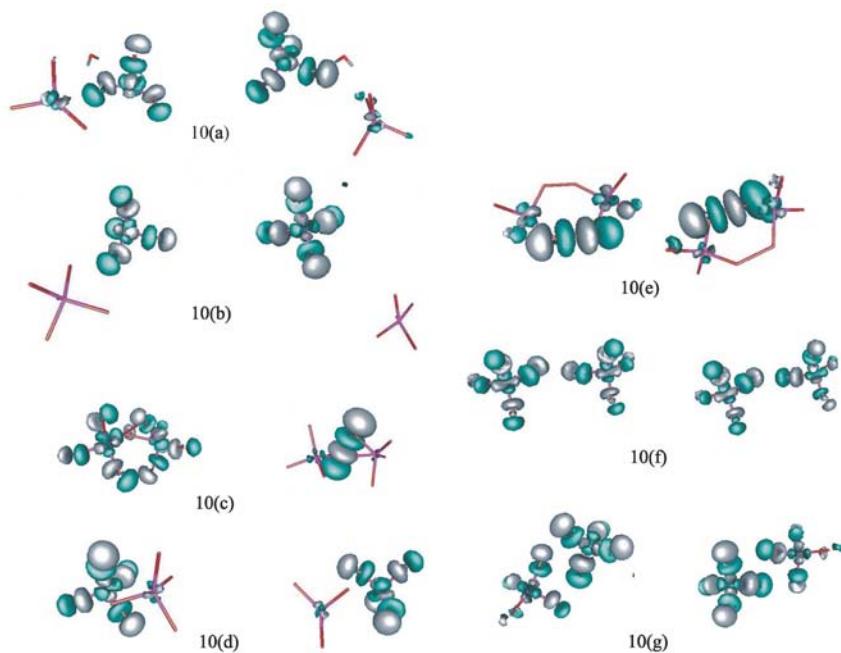


Slika 8.9 Magnetne orbitale u visoko spiskom stanju za kompleks **8**

Jako feromagnetsko kuplovanje u strukturi **9** prenosi se preko lanca izgrađenog od molekula vode, koji su umetnuti između dva atoma bakra i koji održavaju veliku Cu-Cu udaljenost (9.87 Å). Magnetne orbitale su međusobno ortogonalne čepni je jedna orbitala lokalizovana na kiseonikovom atomu, dok je druga lokalizovana na atomu bakra sa izvesnom delokalizacijom na atome liganada (Slika 8.10).



Slika 8.10 Magnetne orbitale u visoko spiskom stanju za kompleks **9**



Slika 8.11 Magnetne orbitale u tripletnom stanju za različite orijentacije strukture 10

Položaji **10a-10g** razlikuju se u $\text{Br}^{\cdots}\text{Br}$ nekovalentnom rastojanju i Cu- $\text{Br}^{\cdots}\text{Br}$ -Cu torzionim uglovima. Molekulske orbitale predstavljaju simetrične i antisimetrične kombinacije orbitala monomera. Doprinosi p orbitala broma su znatno veći u odnosu na doprinose d orbitala sa bakra, pa jačina kuplovanja direktno zavisi od $\text{Br}^{\cdots}\text{Br}$ kontakta. Orbitale sa mostnih molekula vode ne doprinose (položaj **10(a)**), pa se kuplovanje odvija preko $\text{Br}^{\cdots}\text{Br}$ interakcija. Najjače antiferomagnetsko kuplovanje prisutno je kod orijentacije **10(e)**, gde su p orbitale broma u čeonu položaju i na dovoljnoj udaljenosti. Povoljna čeona preklapanja drastično se smanjuju promenom Cu- $\text{Br}^{\cdots}\text{Br}$ -Cu torzionog ugla. Odsustvo kuplovanja ili feromagnetska kuplovanja prisutna su u slučaju kada nema značajnog kontakta između susednih bromovih atoma ili kada su p orbitali u paralelnom položaju (**10(d)**). Sa porastom $\text{Br}^{\cdots}\text{Br}$ i Cu $^{\cdots}\text{Cu}$ rastojanja jačina antiferomagnetskih interakcija opada. Na udaljenosti od 6.49 Å primetno je odsustvo bilo kakvih interakcija (**10(b)**). Grafička zavisnost konstante kuplovanja od $\text{Br}^{\cdots}\text{Br}$ rastojanja prikazana je na slici 8.12.

$d_{xz} \rightarrow d_{xy}$, $d_{xy} \rightarrow d_{yz}$, $d_{x_2-y_2} \rightarrow d_{z_2}$, $d_{x_2-y_2} \rightarrow d_{(xz,yz,xy)}$, $d_{z_2} \rightarrow d_{(xz,yz,xy)}$ interakcija. Kao posledica dva antagonistička efekta, totalno kuplovanje je veoma slabo. Grafička zavisnost konstante kuplovanja od geometrijskih parametara ne može biti ustanovljena zbog prisustva π -interakcija.

8.3 Zaključak

Na osnovu analiziranih podataka može se zaključiti, da u većini ispitivanih slučajeva vodonične veze služe kao strukturne jedinice, čija usmerenost u prostoru određuje jačinu kuplovanja između metalnih centara monomernih jedinica. Prostorni raspored vodoničnih veza određuje prostornu orijentaciju magnetnih momenata susednih magnetnih centara. Odsustvo kuplovanja uglavnom je registrovano kod struktura koje su podložne Jahn-Teller-ovoj distorziji. Kao posledica elongacije d orbitale metala se nalaze u položaju u kojem nema povoljnih preklapanja sa orbitalama liganada. Magnetne interakcije koje se prenose preko O-H \cdots F i O-H \cdots O vodoničnih veza značajno su jače u odnosu na kuplovanja preko F-H \cdots F vodoničnih veza. Ovakvi podaci nagoveštavaju da intenzitet kuplovanja ne zavisi uvek od jačine vodoničnih veza. Nadalje, jačina antiferomagnetskih kuplovanja se drastično smanjuje sa povećanjem udaljenosti između monomernih jedinica. Ova zavisnost se posebno uočava u molekulskim 2-D antiferomagnetima izgrađenim od $[\text{CuBr}_4]^{2-}$.

9 Zaključak

U okviru ove doktorske disertacije prezentovana je detaljna analiza magnetnih osobina mononuklearnih i binuklearnih kompleksa prve serije prelaznih metala primenom DFT i LF-DFT metoda. U prvom delu analizirana su magnetna svojstva u trigonalno bipiramidalnim mononuklearnim kompleksima kao i u prethodno sintetisanom $[NiCl_3(Hdabco)_2]^+$ kompleksu, dok su u drugom delu ispitivane magnetne osobine binuklearnih kompleksa, kao i magnetne interakcije između mononuklearnih gradivnih jedinica međusobno povezanih nekovalentnim interakcijama. Osnovni cilj ovog istraživanja bilo je ispitivanje različitih elektronskih i strukturalnih uticaja, na magnetne interakcije u kompleksima prve serije prelaznih metala. Analiza magnetnih svojstava ispitivanih jedinjenja može poslužiti za predviđanje i dizajniranje struktura sa osobinama neophodnim za tehnološku aplikaciju.

Magnetna anizotropija mononuklearnih sistema analizirana je LF-DFT metodom, s obzirom da standardne DFT tehnike ne daju dobre rezultate. Izrazito velike vrednosti energija prelaza dobijene su za trigonalno bipiramidalne komplekse nikla (II) usled degeneracije $d_{x^2-y^2}$ i d_{xy} orbitala, kao i izraženog spin-orbitalnog kuplovanja karakterističnog za nikal(II) ($\zeta_{Ni(II)}=649 \text{ cm}^{-1}$). Detaljnom analizom na *model*-sistemima utvrđeno je da Jahn-Teller-ova distorzija “gasi” efekte spin-orbitalnog kuplovanja usled čega se smanjuje magnetna anizotropija sistema. Da bi se smanjili efekti Jahn-Teller-ove distorzije, neophodno je bilo izabrati sistem sa nefleksibilnim helatnim ligandima u ekvatorijalnoj ravni ili voluminoznim ligandima u aksijalnoj ravni. Iz pomenutih razloga izabran je realni sistem $[NiCl_3(Hdabco)_2]^+$, sa voluminoznim aksijalnim ligandima, i na njemu su izračunate energije prelaza za visoku D_3 i snižene C_2 simetrije, LFDFT i MRCI metodama. Nadalje, ustanovljeno je da spin-orbitalno kuplovanje umanjuje efekte distorzije transformisanjem Jahn-Teller-ovog efekta u pseudo Jahn-Teller-ov efekat, usled čega nema odstupanja od geometrije visoke simetrije, pa se prelazi mogu računati u strukturi visoke simetrije gde oni imaju veoma visoke vrednosti. Problemi visokih energetskih barijera mogu se prevazići ili primenom električnog polja ili kombinovanim delovanjem svetlosti i magnetnog polja.

Povezivanje mononuklearnih gradivnih jedinica nekovalentnim interakcijama ili preko kovalentnih mostova dovodi do formiranja 2-D i 3-D mreža. Usled ovakvih povezivanja javljaju se magnetne interakcije između dva ili više magnetnih centara, pa je njihova analiza i predviđanje od velikog značaja za dizajniranje i kasniju sintezu magneta na molekulskom nivou. Na magnetna kuplovanja utiču tip metala i njegova elektronska konfiguracija, struktura mosta, dužine veza i uglovi između veza, udaljenost između paramagnetskih centara, kao i prostorni raspored orbitala, pogodan za kuplovanje. Delokalizacija elektrona sa metala na mostne ligande najizraženija je usled σ preklapanja d orbitala sa orbitalama mostnih liganada. Povećanje broja nesparenih elektrona vodi ka porastu antiferomagnetskih interakcija, pri čemu se istovremeno pojačavaju i feromagnetske interakcije kuplovanjem između ortogonalnih orbitala. Usled poništavanja antagonističkih efekata, totalne konstante kuplovanja su malih vrednosti. Dakle, najjače interakcije se mogu očekivati kod kompleksa nikla (II) i bakra (II). Odsustvo kuplovanja prisutno je usled Jahn-Teller-ove distorzije ili strukturne distorzije mosta. Raspored i pakovanje monomernih jedinica u kristalu mogu značajno uticati na intenzitet kuplovanja, dirigujući krajnji magnetni efekat sistema, kao i sam dizajn. Dakle, elektronski i strukturni faktori predstavljaju glavne činioce pri dizajniranju magneta na molekulskom nivou. Vodeći računa o strukturi tj. geometriji, kao i pri pažljivom izboru prelaznog metala, moguće je konstruisati sisteme koji zadovoljavaju potrebe savremenih tehnologija.

10 Korišćeni programi

Za optimizacije mononuklearnih model sistema i $[\text{NiCl}_3(\text{Hdabco})_2]^+$ kompleksa korišćen je ADF (Amsterdam Density Functional) softverski paket¹³³. Za izračunavanje Racah parametara korišćen je modifikovani DFT metod, označen kao LF-DFT⁴⁶. Geometrije binuklearnih kompleksa mangana sa fenilcijanamidnim ligandima optimizovane su CFF programom za molekulsku mehaniku¹³⁴. Magnetna kuplovanja u binuklearnim kompleksima prelaznih metala izračunata su BS metodom, ORCA programskim paketom¹³⁵. Molekulske orbitale analizirane su gOpenMol programom¹³⁶. Sva izračunavanja urađena su na klasteru Univerziteta u Friburu, koji je obezbedio licence za odgovarajuće programe.

11 Literatura:

- 1 P.W. Anderson, *Phys.Rev.* 1959, **115**, 2.
- 2 P. J. Hay, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, *J.Am.Chem.Soc.* 1975, **97**, 4884.
- 3 G. Rajaraman, F. Totti, A. Bencini, A. Caneschi, R. Sessoli, D. Gatteschi, *Dalton. Trans.* 2009, **45**, 3153.
- 4 A. Bencini, M. Casarin, D. Forrer, L. Franco, F. Garau, N. Masciocchi, L. Pandolfo, C. Pettinari, M. Ruzzi, A. Vittadini, *Inorg. Chem.* 2009, **48**, 4044.
- 5 A. Bencini, F. Totti, *J. Chem. Theory. Comput.* 2009, **5**, 44.
- 6 A. Bencini, F. Totti, *Int. J. Quantum Chem.* 2005, **101**, 819.
- 7 C. Duboc, D. Ganyushin, K. Sivalingam, M. N. Collomb, F. Neese, *J. Phys. Chem.* 2010, **114**, 10750.
- 8 D. A. Pantazis, V. Kremwald, M. Orio, F. Neese, *Dalton Trans.* 2010, **39**, 4959.
- 9 M. Orio, D. A. Pantazis, T. Petrenko, F. Neese, *Inorg. Chem.* 2009, **48**, 7251.
- 10 E. Ruiz, A. Rodríguez-Fortea, J. Cano, S. Alvarez, P. Alemany, *J. Comput. Chem.* 2003, **24**, 982.
- 11 O. Kahn (1993) Molecular Magnetism, VCH Publishers, New York.
- 12 R. M. Dreizler, E. K. U. Gross (1990) Density Functional Theory, An Approach to Quantum Many-Body Problem, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona.
- 13 W. Koch, M. C. Holthausen (2001) A Chemist Guide to Density Functional Theory, Willey-VCH.
- 14 T. Ziegler, *Chem. Rev.* 1991, **91**, 651.
- 15 E. J. Baerends, O. V. Gritsenko, *J. Phys. Chem.* 1997, **101**, 651.
- 16 R. Stowasser, R. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, **121**, 3414.
- 17 G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, S. J. A. van Gisbergen, C. Fonseca Guerra, E. J. Baerends, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* 2001, **22**, 931.
- 18 P. Geerlings, F. de Profit, W. Langenaeker, *Chem. Rev.* 2003, **103**, 1793.

-
- 19 R. G. Parr, W. Yang (1994) Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, University Press, Oxford.
- 20 P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 1964, **136**, 864.
- 21 M. Levy, *Phys. Rev. A*, 1982, **26**, 1200.
- 22 L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 1926, **23**, 542.
- 23 W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* 1965, **140**, 1133.
- 24 C. J. Cramer (2002) Essentials of Computational Chemistry, Theories and Models, John Wiley and Sons LTD
- 25 S. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* 1980, **58**, 1200.
- 26 J. C. Slater, *Phys. Rev.* 1951, **81**, 385.
- 27 P. A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 1930, **26**, 376.
- 28 A. D. Becke, *Phys. Rev.* 1988, **38**, 3098.
- 29 C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev.* 1988, **37**, 785.
- 30 R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature* 1993, **365**, 141.
- 31 A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A. L. Barra, L. C. Brunel, M. Guillot, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, **113**, 5873.
- 32 R. L. White, *J. Magn. Magn. Mater.* 2000, **209**, 1.
- 33 P. Gambardella, S. Rusponi, M. Veronese, S. S. Dhesi, C. Grazioli, A. Dallmeyer, I. Cabria, R. Zeller, P. H. Dederichs, K. Kern, C. Carbone, H. Brune, *Science* 2003, **300**, 1130.
- 34 C. F. Hirjibehedin, C.-Y. Lin, A. F. Otte, M. Ternes, C. P. Lutz, B. A. Jones, A. J. Heinrich, *Science* 2007, **317**, 1199.
- 35 M. N. Leuenberger, D. Loss, *Nature* 2001, **410**, 789.
- 36 S. Hill, R. S. Edwards, N. Aliaga-Alcalde, G. Christov, *Science* 2003, **302**, 1015.
- 37 F. Troiani, A. Ghirri, M. Affronte, S. Carretta, P. Santini, G. Amoretti, S. Piligkos, G. Timco, R. E. P. Winpenny, *Phys. Rev. Lett.* 2005, **94**, 207208.
- 38 M. H. L. Pryce, *Phys. Rev.* 1950, **80**, 1107.
- 39 A. Abragam, M. H. L. Pryce, *Proc. Roy. Soc.* 1951, **205**, 135.
- 40 I. B. Bersuker (2006) The Jahn-Teller Effect, Cambridge University Press, Cambridge.

-
- 41 M. Zlatar, C. W. Schlaepfer, E. P. Fowe, C. Daul, *Pure Appl. Chem.* 2009, **81**, 1397.
- 42 M. Zlatar, M. Gruden-Pavlović, C. W. Schlaepfer, C. Daul, *J. Mol. Struct. Theochem*, 2010, **954**, 86.
- 43 M. Gruden-Pavlović, M. Zlatar, C. W. Schlaepfer, C. Daul, *J. Mol. Struct. Theochem*, 2010, **954**, 80.
- 44 M. Gruden-Pavlović, P. Garcia-Fernandez, Lj. Andjelković, C. Daul, M. Zlatar, *J. Phys. Chem. A*, 2011, **115**, 10801.
- 45 H. L. Schläfer, G. Gliemann (1969) Basic Principles of Ligand Field Theory, Wiley Interscience, New York.
- 46 M. Atanasov, C. Rauzy, P. Baetting, C. Daul, *Quant. Chem.* 2005, **102**, 119.
- 47 M. Atanasov, C. Daul, C. Rauzy, *Struct. Bond.* 2004, **106**, 97.
- 48 M. Atanasov. C. A. Daul, *Chem. Phys. Lett.* 2003, **367**, 209.
- 49 F. Senn, L. Helm, A. Borel, C. Daul, *Chimie*, 2012, **15**, 250.
- 50 M. Atanasov, C. Daul, M. M. Rohmer, T. Venkatachalam, *Chem. Phys. Lett.* 2006, **427**, 449.
- 51 L. Petit, A. Borel, C. Daul, P. Maldivi, C. Adamo, *Inorg. Chem.* 2007, **45**, 7382.
- 52 M. Atanasov, P. Comba, C. Daul, *Inorg. Chem.* 2008, **47**, 2449.
- 53 A. Trueba, P. Garcia-Fernandez, F. Senn, C. Daul, J. A. Aramburu, M. T. Barriuso, M. Moreno, *Phys. Rew. B*, 2010, **81**, 075107.
- 54 P. Garcia-Fernandez, F. Senn, C. Daul, J. A. Aramburu, M. T. Barriuso, M. Moreno, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009, **11**, 7545.
- 55 W. Heisenberg, *Z. Phys.* 1928, **49**, 619.
- 56 P.A.M. Dirac (1947), The principles of quantum mechanics, Clarendon, Oxford.
- 57 A. Palli, B. Tsukerblat, S. Klokishner, K. R. Dunbar, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, *Chem. Soc. Rev.* 2011, **40**, 3130.
- 58 L. Noddeman, C.Y. Peng, D.A. Case, J.M. Mouesca, *Coord. Chem. Rev.* 1995, **144** 199.
- 59 L. Noddeman, D. A. Case, A. Aizman, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, **110** 1001.

-
- 60 L. Noddeman, J. G. Norman, J. H. Osborne, A. Aizman, D. A. Case, *J. Am. Chem. Soc.* 1985, **107**, 3418.
- 61 T. Soda, Y. Kitagawa, T. Onishi, Y. Takano, Y. Shigeta, H. Nagao, Y. Yoshika, K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* 2000, **319**, 223.
- 62 C. J. Calzado, J. Cabrero, J. P. Malrieu, R. Caballol, *J. Chem. Phys.* 2002, **116**, 2728
- 63 D. C. A. Sessoli, R. Gatteschi, M. A. Novak, *Nature*, 1993, **365**,
- 64 P. C. E. Stamp, A. Gaita-Ariño, *J. Mat. Chem.* 2009, **19**,
- 65 M. M. A. Pritchard, R. G. Ali, A. Uddin, *Acta Cryst. C*, 2006, **62**,
- 66 W. J. Rozell, J. S. Wood, *Inorg. Chem.* 1977, **16**,
- 67 N. C. Handy, A. J. Cohen, *Mol. Phys.* 2001, **99**, 403.
- 68 J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 1996, **77**, 3865
- 69 J. S. Griffith (1964) The Theory of Transition-Metal Ions, Cambridge University Press, Cambridge.
- 70 F. H. Allen, The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising, *Acta Cryst. B*, 2002, **58**, 380.
- 71 M. Gruden-Pavlović, M. Perić, M. Zlatar, P. García-Fernández, rad u pripremi.
- 72 P. Garcia-Fernandez, I. B. Bersuker, *Phys. Rev. Lett.* 2011, **108**,
- 73 B. W. S. H. L. W. Z. M. Jiang, S. D. Wang, S. Gao, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, **133**,
- 74 R. J. Crutchley, *Coord. Chem. Rew.* 2001, **125**, 219.
- 75 A. Escuer, N. Sanz, R. Vicente, F. A. Mautner, *Dalton Trans.* 2003, **11**, 2121.
- 76 A. Escuer, N. Sanz, R. Vicente, F. A. Mautner *Inorg. Chem.* 2003, **42**, 541.
- 77 A. Escuer, F. A. Mautner, N. Sanz, R. Vicente, *Polihedron* 2004, **23**, 1409.
- 78 M. Perić, S. R. Niketić, M. Zlatar, M. Gruden-Pavlović, S. Grubišić, *Monatsh. Chem.* 2011, **142**, 585.
- 79 M. Gruden-Pavlović, S. Grubišić, A. G. Coutsolelos, S. R. Niketić, *J. Mol. Struct.* 2001, **595**, 209.
- 80 S. Grubišić, M. Gruden-Pavlović, S. R. Niketić, N. Sakagami-Yoshida, S. Kaizaki, *J. Mol. Struct.* 2002, **609**, 1.

-
- 81 S. Grubišić, M. Gruden-Pavlović, S. R. Niketić, N. Sakagami-Yoshida, S. Kaizaki, *Transition Met. Chem.* 2003, **28**, 37.
- 82 S. Grubišić, M. Gruden-Pavlović, S. R. Niketić, S. Kaizaki, N. Sakagami-Yoshida, *Inorg. Chem. Commun.* 2003, **9**, 1180.
- 83 M. Gruden-Pavlović, S. Grubišić, S. R. Niketić, *J. Inorg. Biochem.* 2004, **98**, 1293.
- 84 S. Grubišić, S. R. Niketić, D. D. Radanović, U. Rychlewska, B. Warzajtis, *Polyhedron*, 2005, **24**, 1701.
- 85 S. Grubišić, M. K. Miličić, D. D. Radanović, S. R. Niketić, *J. Mol. Struct.* 2006, **794**, 125.
- 86 S. Grubišić, D. D. Radanović, U. Rychlewska, B. Warzajtis, N. S. Drašković, M. Đuran, S. R. Niketić, *Polyhedron*, 2007, **26**, 3437.
- 87 S. Grubišić, M. Gruden-Pavlović, S. R. Niketić, N. Sakagami-Yoshida, S. Kaizaki, *J. Coord. Chem.* 2007, **60**, 851.
- 88 M. Gruden-Pavlović, S. Grubišić, M. Zlatar, S. R. Niketić, *Int. J. Mol. Sci.* 2007, **8**, 810.
- 89 S. Grubišić, M. Gruden-Pavlović, D. D. Radanović, M. Perić, S. R. Niketić, *J. Mol. Struct.* 2009, **919**, 54.
- 90 A. Schaefer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* 1992, **97**, 2571.
- 91 A. Schaefer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* 1994, **100**, 5829.
- 92 O. Castillo, A. Luque, P. Romań, F. Lioret, M. Julve, *Inorg. Chem.* 2001, **40**, 5526.
- 93 X. Zhao, D. Liang, S. Liu, C. Sun, R. Cao, C. Gao, Y. Ren, Z. Su, *Inorg. Chem.* 2008 **47**, 7133.
- 94 H. Ōkawa, A. Shigematsu, M. Sadakiyo, T. Miyagawa, K. Yoneda, M. Ohba, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, **131**, 13516.
- 95 I. Muga, J. M. Gutiérrez-Zorrilla, P. Vitoria, A. Luque, M. Insausti, P. Román, F. Lloret, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2000, **30**, 2541.
- 96 S. Decurtins, H. W. Schmalle, H. R. Oswald, A. Linden, J. Ensling, P. Gutlich, A. Hauser, *Inorg. Chim. Acta* 1994, **65**, 216.
- 97 S. Decurtins, H. W. Schmalle, P. Schneuwly, H. R. Oswald, *Inorg. Chem.* 1993, **32**, 1888.

-
- 98 M. Perić, M. Zlatar, M. Gruden-Pavlović, S. Grubišić, *Monatsh. Chem.* 2012, **143**, 569.
- 99 W. Plass, *Inorg. Chem.* 1997, **36**, 10.
- 100 W. Plass, *Inorg. Chem.* 1998, **37**, 3167.
- 101 J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Sing, C. Fiolhais, *Phys. Rev.* 1992, **46**, 6671.
- 102 S. Triki, F. Bérénovský, J. S. Pala, M. T. Garland, *Inorg. Chim. Acta* 2000, **308**, 31.
- 103 S. Triki, F. Bérénovský, J. S. Pala, C. J. Gomez-García, E. Coronado, K. Costuas, J. F. Calet, *Inorg. Chem.* 2001, **40**, 5127.
- 104 X. D. Zhang, Z. Zhao, J. Y. Sun, Y. C. Ma, M. L. Zhu, *Acta Cryst.* 2005, **61**, 2643.
- 105 S. Triki, F. Bérénovský, J. S. Pala, E. Coronado C. J. Gomez-García, J. M. Clemente, A. Riou, P. Molinié, *Inorg. Chem.* 2000, **39**, 3771.
- 106 D. Armentano, G. De Munno, J. Faus, F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chem.* 2001, **40**, 655.
- 107 C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009, **11**, 10757.
- 108 P. J. Hay, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 1975, **97**, 4884.
- 109 A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 1986, **84**, 4524.
- 110 J. P. Perdew, *Phys. Rev.* 1986, **33**, 8822.
- 111 J. P. Perdew, W. Yue, *Phys. Rev. B* 1986, **33**, 8800.
- 112 O. Oms, J. B. Rota, L. Norel, C. J. Calzado, H. Rousselière, C. Train, V. Robert, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2010, **2010**, 5373.
- 113 J. B. Rota, B. Le Guennic, V. Robert, *Inorg. Chem.* 2010, **49**, 1230.
- 114 L. Norel, J. B. Rota, L. M. Chamoreau, G. Pilet, V. Robert, C. Train, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, **50**, 7128.
- 115 J. B. Rota, C. J. Calzado, C. Train, V. Robert, *J. Chem. Phys.* 2010, **132**, 154702.
- 116 J. S. Costa, N. A. G. Bandeira, B. Le Guennic, V. Robert, P. Gamez, G. Chastanet, L. O. Frade, L. Gasque, *Inorg. Chem.* 2011, **50**, 5696.
- 117 B. Le Guennic, N. Ben Amor, D. Maynau, V. Robert, *J. Chem. Theory. Comput.* 2009, **5** 1506.
- 118 U. Bentrup, K. Harms, W. Massa, J. Pebler, *Solid State Sci.* 2000, **2**, 373.

-
- 119 J. L. Manson, S. H. Lapidus, P. W. Stephens, P. K. Peterson, K. E. Carreiro, H. I. Southerland, T. Lancaster, S. J. Blundell, A. J. Steele, P. A. Goddard, F. L. Pratt, J. Singleton, Y. Kohama, R. D. McDonald, R. E. Del Sesto, N. A. Smith, J. Bendix, S. A. Zvyagin, J. Kang, C. Lee, M. H. Whangbo, V. S. Zapf, A. Plonczak, *Inorg. Chem.* 2011, **50**, 5990.
- 120 F. Awwadi, S. F. Haddad, R. D. Willett, B. Twamley, *Cryst. Growth. Des.* 2010, **10**, 158.
- 121 M. Perić, M. Zlatar, S. Grubišić, M. Gruden-Pavlović, *Polyhedron*, 2012, **42**, 89.
- 122 J. L. Manson, J. A. Schlueter, K. A. Funk, H. I. Southerland, B. Twamley, T. Lancaster, S. J. Blundell, P. J. Baker, F. L. Pratt, J. Singleton, R. D. McDonald, P. A. Goddard, P. Sengupta, C. D. Batista, L. Ding, M. H. Whangbo, I. Franke, S. Cox, C. Baines, D. Trial, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, **131**, 6733.
- 123 J. L. Manson, M. M. Conner, J. A. Schlueter, A. C. McConnell, H. I. Southerland, I. Malfant, T. Lancaster, S. J. Blundell, M. L. Brooks, F. L. Pratt, J. Singleton, R. D. McDonald, C. Lee, M. H. Whangbo, *Chem. Mater.* 2008, **20**, 7408.
- 124 J. Tang, J. S. Costa, A. Golobič, B. Kozlevčar, A. Robertazzi, A. V. Vargiu, P. Gamez, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* 2009, **48**, 5473.
- 125 S. G. Kang, K. Nam, K. S. Min, U. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.* 2011, **32**, 1037.
- 126 D. J. Cárdenas, J. M. Cuerva, M. Alías, E. Bunuel, A. G. Campana, *Chem. Eur. J.* 2011, **17**, 8318.
- 127 R. T. Butcher, M. M. Turnbull, *Inorg. Chem.* 2010, **49**, 427.
- 128 A. Shapiro, C. P. Landee, M. M. Turnbull, J. Jornet, M. Deumal, J. J. Novoa, M. A. Robb, W. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, **129**, 952.
- 129 R. D. Willett, C. Galeriu, M. M. Turnbull, B. Twamley, *Inorg. Chem.* 2004, **43**, 3804.
- 130 I. Muga, J. M. Gutiérrez-Zorrilla, P. Vitoria, P. Román, F. Lloret, *Polyhedron*, 2002, **21**, 2631.
- 131 S. X. Liu, C. Ambrus, S. Dolder, A. Neels, S. Decurtins, *Inorg. Chem.* 2006, **45**, 9622.
- 132 F. Fabrizi de Biani, E. Ruiz, J. Cano, J. J. Novoa, S. Alvarez, *Inorg. Chem.* 2000, **39**, 3221.

-
- 133 E.J. Baerends, T. Ziegler, J. Autschbach, D. Bashford, A. Bérçes, F.M. Bickelhaupt, C. Bo, P.M. Boerrigter, L. Cavallo, D.P. Chong, L. Deng, R.M. Dickson, D.E. Ellis, M. van Faassen, L. Fan, T.H. Fischer, C. Fonseca Guerra, A. Ghysels, A. Giammona, S.J.A. van Gisbergen, A.W. Götz, J.A. Groeneveld, O.V. Gritsenko, M. Grüning, S. Gusarov, F.E. Harris, P. van den Hoek, C.R. Jacob, H. Jacobsen, L. Jensen, J.W. Kaminski, G. van Kessel, F. Kootstra, A. Kovalenko, M.V. Krykunov, E. van Lenthe, D.A. McCormack, A. Michalak, M. Mitoraj, J. Neugebauer, V.P. Nicu, L. Noddeman, V.P. Osinga, S. Patchkovskii, P.H.T. Philipsen, D. Post, C.C. Pye, W. Ravenek, J.I. Rodríguez, P. Ros, P.R.T. Schipper, G. Schreckenbach, J.S. Seldenthuis, M. Seth, J.G. Snijders, M. Solà, M. Swart, D. Swerhone, G. te Velde, P. Vernooijs, L. Versluis, L. Visscher, O. Visser, F. Wang, T.A. Wesolowski, E.M. van Wezenbeek, G. Wiesener, S.K. Wolff, T.K. Woo, A.L. Yakovlev, ADF2010.01.
- 134 S. R. Niketić, Kj. Rasmussen (1977) The Consistent Force Field: A Documentation, Lecture Notes in Chemistry, Springer, Berlin, Germany.
- 135 F. Neese, Orca, an ab initio, DFT and semiempirical electronic structure package, version 2.8, revision 15. Max-Planck-Institute für Bioanorganische Chemie, Germany, Mulheim, 2009.
- 136 L. Laaksonen, gOpenMol, Center for Scientific Computing, Espoo, Finland, 2004.

12 Prilog

Prilog A

Perturbaciona teorija u kvantnoj hemiji

Prilog B

Racah parametri B i C (cm^{-1}), konstante spin-orbitalnog kuplovanja (cm^{-1}), orbitalni redukcionci faktori i LF parametri (1000cm^{-1}) dobijeni iz LFDFT-a za seriju ispitivanih model-sistema

Prilog C

Racah parametri B i C (cm^{-1}), konstante spin-orbitalnog kuplovanja (cm^{-1}), orbitalni redukcionci faktori i LF parametri (1000cm^{-1}) dobijeni iz LFDFT-a za sintetisani



Prilog D

Parametri istezanja veza za ispitivane strukture $[\{\text{Mn}(3\text{-Fpcyd})(\text{MeOH})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-}3\text{-Fpcyd})_2]$, **1** $[\{\text{Mn}(3\text{-Fpcyd})(\text{EtOH})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-}3\text{-Fpcyd})_2]$, **2** $[\{\text{Mn}(3\text{-Clpcyd})(\text{MeOH})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-}3\text{-Clpcyd})_2]$, **3** $[\{\text{Mn}(4\text{-lpcyd})(\text{EtOH})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-}4\text{-Clpcyd})_2]$ **4**

Prilog E

Parametri savijanja uglova za ispitivane strukture $[\{\text{Mn}(3\text{-Fpcyd})(\text{MeOH})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-}3\text{-Fpcyd})_2]$, **1** $[\{\text{Mn}(3\text{-Fpcyd})(\text{EtOH})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-}3\text{-Fpcyd})_2]$

3-Fpcyd)₂], **2** [{Mn(3- Clpcyd)(MeOH)(phen)}₂(μ -3-Clpcyd)₂], **3** [{Mn(4- lpcyd)(EtOH)(phen)}₂(μ -4-Clpcyd)₂] **4**

Prilog F

Parametri torzionih uglova za ispitivane strukture [{Mn(3- Fpcyd)(MeOH)(phen)}₂(μ -3-Fpcyd)₂], **1** [{Mn(3-Fpcyd)(EtOH)(phen)}₂(μ - 3-Fpcyd)₂], **2** [{Mn(3- Clpcyd)(MeOH)(phen)}₂(μ -3-Clpcyd)₂], **3** [{Mn(4- lpcyd)(EtOH)(phen)}₂(μ -4-Clpcyd)₂] **4**

Prilog G

Parametri elektrostatičkih interakcija za ispitivane strukture [{Mn(3- Fpcyd)(MeOH)(phen)}₂(μ -3-Fpcyd)₂], **1** [{Mn(3-Fpcyd)(EtOH)(phen)}₂(μ - 3-Fpcyd)₂], **2** [{Mn(3- Clpcyd)(MeOH)(phen)}₂(μ -3-Clpcyd)₂], **3** [{Mn(4- lpcyd)(EtOH)(phen)}₂(μ -4-Clpcyd)₂] **4**

Prilog H

Van der Waals parametri za ispitivane strukture [{Mn(3- Fpcyd)(MeOH)(phen)}₂(μ -3-Fpcyd)₂], **1** [{Mn(3-Fpcyd)(EtOH)(phen)}₂(μ - 3-Fpcyd)₂], **2** [{Mn(3- Clpcyd)(MeOH)(phen)}₂(μ -3-Clpcyd)₂], **3** [{Mn(4- lpcyd)(EtOH)(phen)}₂(μ -4-Clpcyd)₂] **4**

Prilog A

Perturbaciona teorija u kvantnoj hemiji

U okviru ovog dodatka predstavljene su ukratko osnove perturbacione teorije. Schrödinger-ova jednačina za neperturbovan sistem može se prikazati jednačinom D.1.

$$\hat{H}\phi_0 = E\phi_0$$

D.1

Ukoliko se u izraz unese operator za perturbaciju Schrödinger-ova jednačina se može izraziti na drugačiji način.

$$(\hat{H} + \lambda \hat{V})(\phi_0 + \lambda \phi_1 + \lambda^2 \phi_2 \dots) = (E_0 + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 \dots)(\phi_0 + \lambda \phi_1 + \lambda^2 \phi_2 \dots)$$

D. 2

Energija E_0 predstavlja energiju nultog reda, odnosno energiju sistema bez perturbacije, dok E_1 i E_2 predstavljaju korekcije prvog i drugog reda. Funkcija ϕ_0 predstavlja neperturbovanu talasnu funkciju. Da bi se dobio izraz za korekciju prvog reda, neophodno je izvući sve članove sa koeficijentom λ .

$$(\lambda \hat{H}\phi_1 + \lambda \hat{V}\phi_0) = (E_0 \lambda \phi_1 + \lambda E_1 \phi_0)$$

D.3

Ukoliko se koeficijenti svedu na jedinicu i ako se cela jednačina pomnoži sa talasnom funkcijom ϕ_0 , a zatim integrali po koordinatama prostora dobija se izraz D.4.

$$\phi_0 \hat{V} \phi_0 = E_1$$

D.4

Shodno tome moguće je dobiti korekciju energije drugog reda, ako se izvuku svi članovi sa λ^2 .

$$(\lambda^2 \hat{H}\phi_2 + \lambda^2 \hat{V}\phi_1) = (\lambda^2 E_0\phi_2 + \lambda^2 E_1\phi_1 + \lambda^2 E_2\phi_0)$$

D.5

Množenjem celog izraza sa ϕ_0 i integraljenjem, dobija se izraz za korekciju drugog reda.

$$\phi_0 \hat{V} \phi_1 = E_2$$

D.6

Ako se funkcija ϕ_1 napiše kao $c_i \Psi_i$, a zatim ceo izraz D.3 pomnoži sa Ψ_i uz integraljenje dobija se izraz D.7.

$$c_i E_i + \Psi_i \hat{V} \phi_0 = c_i E_0$$

D.7

Kombinovanjem izraza D.6 i D.7 korekcija energije drugog reda može se izraziti jednačinom D.8

$$E_2 = \frac{\langle \Psi_i \hat{V} \phi_0 \rangle \langle \phi_0 \hat{V} \Psi_i \rangle}{E_0 - E_i}$$

D.8

Prilog B Tabela P1-Racah parametri B i C (cm⁻¹), konstante spin-orbitalnog kuplovanja (cm⁻¹), orbitalni redukcionii faktori i LF parametri (1000cm⁻¹) dobijeni iz LFDFT-a za seriju ispitivanih *model*-sistema

Struktura	B	C	ξ	orf	$\langle d_{xy} \hat{A} d_{xy} \rangle$	$\langle d_{yz} \hat{A} d_{yz} \rangle$	$\langle d_{z2} \hat{A} d_{z2} \rangle$	$\langle d_{xz} \hat{A} d_{xz} \rangle$	$\frac{\langle d_{x2-} }{y_2 \hat{A} d_{x2-} }$
[CrF ₅] ²⁻	655,211	3190,558	273	0,8848	-24,4783	-28,8586	-13,5383	-28,8586	- 24,4783
[CrCl ₅] ²⁻	655,211	3190,558	273	0,8640	-24,4783	-28,8586	-13,5383	-28,8586	- 24,4783
[CrBr ₅] ²⁻	655,211	3190,558	273	0,8308	-24,4783	-28,8586	-13,5383	-28,8586	- 24,4783
[CrI ₅] ²⁻	396,083	2759,379	273	0,8426	-16,1683	-19,4556	-8,1078	-19,4556	- 16,1683
[CrCl ₂ F ₃] ²⁻	585,708	3106,750	273	0,8866	-19,1858	-27,0892	-15,5945	-27,0892	- 19,1858
[VF ₅] ³⁻	371,109	4200,687	167	0,8739	-52,8143	-55,5356	-44,4666	-55,5357	- 52,8143
[VCl ₅] ³⁻	557,210	2868,871	167	0,9742	-46,5957	-48,3161	-40,2428	-48,3161	- 46,5957
[VBr ₅] ³⁻	546,460	2803,922	167	0,9352	-43,3308	-44,8798	-37,6797	-44,8798	- 43,3308

Tabela P1 nastavak

$[\text{FeF}_5]^{3-}$	748,638	3692,281	410	0,9344	-38,8575	-36,0988	-43,6321	-36,0988	-	38,8575
$[\text{FeCl}_5]^{3-}$	614,303	3458,530	410	0,8932	-32,3054	-29,4352	-35,2852	-29,4352	-	32,3054
$[\text{FeBr}_5]^{3-}$	563,714	3402,792	410	0,8660	-30,0278	-27,2759	-32,6733	-27,2759	-	30,0278
$[\text{NiF}_5]^{3-}$	741,618	3648,723	649	0,8590	-84,9269	-82,8656	-91,3452	-82,8656	-	84,9269
$[\text{NiCl}_5]^{3-}$	461,766	3398,325	649	0,7684	-71,0772	-67,8820	-75,7370	-67,8820	-	71,0772
$[\text{NiBr}_5]^{3-}$	344,343	3384,521	649	0,7228	-66,0982	-62,7196	-70,4194	-62,7196	-	66,0982
$[\text{NiCl}_2\text{F}_3]^{2-}$	622,917	3628,674	649	0,8297	-79,5332	-74,6607	-81,2018	-74,6607	-	79,5332
$[\text{NiBr}_2\text{F}_3]^{2-}$	584,159	3717,715	649	0,8182	-76,8266	-71,0689	-75,8544	-75,8544	-	76,8266
$[\text{NiI}_2\text{F}_3]^{2-}$	580,847	3642,660	649	0,8070	-73,5335	-67,7963	-72,7198	-67,7963	-	73,5335

Prilog D Tabela P3 – Parametri istezanja veza za ispitivane strukture [$\{\text{Mn}(3\text{-Fpcyd})(\text{MeOH})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-3-Fpcyd})_2$], **1** [$\{\text{Mn}(3\text{-Fpcyd})(\text{EtOH})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-3-Fpcyd})_2$], **2** [$\{\text{Mn}(3\text{-Clpcyd})(\text{MeOH})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-3-Clpcyd})_2$], **3** [$\{\text{Mn}(4\text{-lpcyd})(\text{EtOH})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-4-Clpcyd})_2$] **4**

	k_r (kJ/mol Å ²)	r_0 (Å)		k_r (kJ/mol Å ²)	r_0 (Å)
Mn-N	1256,03	2,150	C _p -C _p	921,09	1,40
Mn-O	418,68	2,240	C _p -H	962,95	1,00
Mn-N _{ph}	628,01	2,300	C _p -Cl	628,01	1,76
O-C _{sp3}	628,01	1,390	C _p -F	628,01	1,34
O-H	628,01	0,870	N _{ph} -C _p	1046,69	1,38
C _{sp3} -C _{sp3}	2653,23	1,340	N _{ph} -C _{sp}	1046,69	1,29
C _{sp3} -H	628,01	0,960	N-C _{sp}	1046,69	1,17

Prilog E Tabela P4 – Parametri savijanja uglova za ispitivane strukture
 $\left[\text{Mn}(3\text{-Fpcyd})(\text{MeOH})(\text{phen})\right]_2(\mu\text{-3-Fpcyd})_2$, **1** $\left[\text{Mn}(3\text{-Fpcyd})(\text{EtOH})(\text{phen})\right]_2(\mu\text{-3-Fpcyd})_2$, **2** $\left[\text{Mn}(3\text{-Clpcyd})(\text{MeOH})(\text{phen})\right]_2(\mu\text{-3-Clpcyd})_2$, **3** $\left[\text{Mn}(4\text{-Ipcyd})(\text{EtOH})(\text{phen})\right]_2(\mu\text{-4-Clpcyd})_2$ **4**

	k_θ (kJ/mol rad 2)	θ (rad)		k_θ (kJ/mol rad 2)	θ (rad)
Mn-N _{ph} -C _p	125,60	2,18	C _p -C _p -N _{ph}	209,34	2,18
Mn-N-C _{sp}	1256,03	2,69	C _p -C _p -C _p	209,34	2,18
C _{sp} -N _{ph} -C _p	3349,40	2,09	H-C _p -C _p	209,34	2,18
N-Mn-N	209,34	1,58	Cl-C _p -C _p	209,34	2,18
N _{ph} -Mn-N _{ph}	20,93	2,82	F-C _p -C _p	209,34	2,18
O-Mn-N	209,34	1,49	H-O-C _{sp3}	2052,34	1,96
O-Mn-N _{ph} cis	209,34	3,01	H-C _{sp3} -O	259,24	2,18
O-Mn-N _{trans}	1046,69	3,04	H-C _{sp3} -H	192,93	1,86
N-Mn-N _{ph} cis	20,93	1,84	H-C _p -N _{ph}	293,07	2,18
N-Mn-N _{trans}	209,34	2,75	C _{sp3} -C _{sp3} -O	259,24	1,96
Mn-O-C _{sp3}	753,66	2,15	C _{sp3} -C _{sp3} -H	259,24	1,91
Mn-O-H	293,11	1,99			
N _{ph} -C _{sp} -N	2093,38	3,06			
C _p -N _{ph} -C _p	209,34	1,83			

Prilog F Tabela P5 – Parametri torzionih uglova za ispitivane strukture
 $[\{\text{Mn}(3\text{-Fpcyd})(\text{MeOH})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-3-Fpcyd})_2]$, **1** $[\{\text{Mn}(3\text{-Fpcyd})(\text{EtOH})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-3-Fpcyd})_2]$, **2** $[\{\text{Mn}(3\text{-Clpcyd})(\text{MeOH})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-3-Clpcyd})_2]$, **3** $[\{\text{Mn}(4\text{-lpcyd})(\text{EtOH})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-4-Clpcyd})_2]$ **4**

	k_{Φ} (kJ/mol)	n		k_{Φ} (kJ/mol)	n
N-Mn-N _{ph} -C _{sp}	0,004	12	C _p -C _p -C _p -C _p	29,307	-2
O-Mn-N-C _{sp}	4,187	12	H-C _p -C _p -H	523,344	-2
Mn-N-C _{sp} -N _{ph}	41,868	-2	H-C _p -C _p -X	314,006	-2
C _{sp} -N-C _p -N	0,029	-2	Mn-N _{ph} -C _p -H	4,187	-2
N _{ph} -Mn-O-C _{sp3}	0,029	3	H-C _p -C _p -C _p	14,654	-2
N _{ph} -Mn-N _{ph} -C _p	20,934	3	N _{ph} -C _p -C _p -N _{ph}	29,307	-2
O-Mn-A -C _p	29,307	3	C _p -A -C _p -H	29,307	-2
C _p -N _{ph} -C _p -C _p	29,307	-2	H-C _{sp3} -O-Mn	13,942	3
Mn-N _{ph} -C _p -C _p	523,344	-2	H-C _{sp3} -C _{sp3} -H	0,084	3
N _{ph} -C _p -C _p -C _p	29,307	-2	O-C _{sp3} -C _{sp3} -H	0,167	3
N-Mn-N-C _{sp}	4,187	3	O-Mn-N _{ph} -C _{sp}	4,187	3
N _{ph} -Mn-N-C _{sp}	0,004	3	Mn-N _{ph} -C _{sp} -N	41,868	-2

X=Cl, F

Prilog G Tabela P6– Parametri elektrostatičkih interakcija za ispitivane strukture $[\{\text{Mn}(3\text{-Fpcyd})(\text{MeOH})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-3-Fpcyd})_2]$, **1** $[\{\text{Mn}(3\text{-Fpcyd})(\text{EtOH})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-3-Fpcyd})_2]$, **2** $[\{\text{Mn}(3\text{-Clpcyd})(\text{MeOH})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-3-Clpcyd})_2]$, **3** $[\{\text{Mn}(4\text{-lpcyd})(\text{EtOH})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-4-Clpcyd})_2]$ **4**

	esu		esu
Mn	0,882	N	-0,048
Cl	-0,130	C _{sp3}	0,401
F	-0,216	C _p , C _{sp}	0,131
O	-0,310	H	-0,116

Prilog H Tabela P7 – Van der Waals parametri za ispitivane strukture [{}Mn(3-Fpcyd)(MeOH)(phen)₂(μ-3-Fpcyd)₂], **1** [{}Mn(3-Fpcyd)(EtOH)(phen)₂(μ-3-Fpcyd)₂], **2** [{}Mn(3-Clpcyd)(MeOH)(phen)₂(μ-3-Clpcyd)₂], **3** [{}Mn(4-lpcyd)(EtOH)(phen)₂(μ-4-Clpcyd)₂] **4**

	ε (kJ/mol)	r^* (Å)		ε (kJ/mol)	r^* (Å)
Mn-C _p	0,54	3,24	F-N	0,25	3,42
Mn-C _{sp} ³	0,54	3,10	Cl-H	0,46	3,53
N-C _p	0,21	3,76	F-H	0,21	3,10
N- C _{sp} ³	0,21	3,76	Mn- C _{sp}	0,59	3,24
N-Mn	0,21	3,72	Mn-O	2,26	3,94
N- C _{sp}	0,21	3,76	Mn-Mn	0,63	2,60
C _p - C _p	0,17	3,88	C _{sp} ³ - C _{sp}	0,17	3,88
C _{sp} ³ - C _{sp} ³	0,17	3,88	C _{sp} - C _{sp}	0,17	3,88
C _{sp} ³ - C _p	0,17	3,88	H- C _{sp}	0,21	3,34
H-H	0,21	3,00	Cl- C _{sp}	0,42	3,97
H- C _{sp} ³	0,21	3,34	F- C _{sp}	0,21	3,54
H- C _p	0,21	3,34	O- C _{sp}	0,21	3,64
H-Mn	0,54	2,70	C _p - C _{sp}	0,17	3,88
N-H	0,21	3,32	Cl-N	0,50	3,85
N-N	0,21	3,60	H-O	0,25	3,24
Cl-Cl	1,00	4,00	Cl-O	0,50	3,85
F-F	0,25	3,20	F-O	0,21	3,34
Cl- C _p	0,42	3,97	O- C _p	0,21	3,64
F- C _p	0,21	3,54	O-N	0,21	3,56
Cl- C _{sp} ³	0,42	3,97	O-Mn	0,59	3,08
F- C _{sp} ³	0,21	3,54	O- C _{sp} ³	1,97	3,64
Cl-Mn	0,50	3,28	O-O	0,21	3,48
F-Mn	0,38	2,90	H-H	0,21	3,00

Biografija

Marko Perić rođen je 25.09.1983. godine u Beogradu, gde je završio osnovnu i srednju školu. Diplomirao je 2007. godine na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu sa prosečnom ocenom 9.5 i ocenom 10 na diplomskom radu. Iste godine upisao je doktorske studije na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu, pri Katedri za Opštu i neorgansku hemiju. Od marta 2007. godine do januara 2011. godine bio je stipendista Ministarstva nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije. Od januara 2011. godine Marko Perić je zaposlen u Centru za hemiju, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju (IHTM), Univerzitet u Beogradu. Rezultate svojih istraživanja objavio je u 5 radova¹⁻⁵.

1. S. Grubišić, M. Gruden-Pavlović, D. Radanović, M. Perić, S. Niketić, *J. Mol. Struc.* 2009, **919**, 54-58.
2. M. Perić, M. Zlatar, S. Niketić, M. Gruden-Pavlović, S. Grubišić, *Monatsh. Chem.* 2011, **142**, 585-592.
3. M. Perić, M. Zlatar, M. Gruden-Pavlović, S. Grubišić, *Monatsh. Chem.* 2012, **143**, 569-577.
4. Lj. Andjelković, M. Perić, M. Zlatar, S. Grubišić, M. Gruden-Pavlović, *Tetrahedron Lett.* 2012, **53**, 794-799.
5. M. Perić, M. Zlatar, S. Grubišić, M. Gruden-Pavlović, *Polyhedron*, 2012, **42**, 89-94.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Марко Перић

број уписа ДХ25/2007

Изјављујем

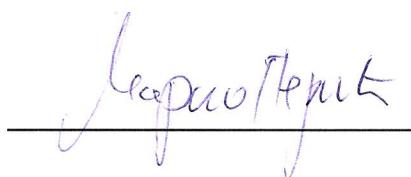
да је докторска дисертација под насловом

Теоријско проучавање структурних и електронских утицаја на магнетне особине
комплекса прелазних метала

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 13.12.2012



Прилог 2.

**Изјава о истоветности штампане и електронске
верзије докторског рада**

Име и презиме аутора Марко Перић

Број уписа ДХ25/2007

Студијски програм _____

Наслов рада Теоријско проучавање структурних и електронских утицаја на
магнетне особине комплекса прелазних метала

Ментор др Мара Груден Павловић, др Соња Грубишић

Потписани Марко Перић

изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској
верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу: **Дигиталног
репозиторијума Универзитета у Београду.**

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 13.12.2012

Марко Перић

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Теоријско проучавање структурних и електронских утицаја на магнетне особине комплекса прелазних метала

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 13.12.2012

Светозар Марковић

1. Ауторство - Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прераде. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцима, односно лиценцима отвореног кода.