

## 密度泛函理论在分子磁学中的应用 2. 混合桥联三核镍配合物自旋交换作用

胡宗超<sup>a, b</sup> 卫海燕<sup>a</sup> 王 凡<sup>a</sup> 赵琦华<sup>a, c</sup> 陈志达<sup>\*, a, \*</sup>

(<sup>a</sup> 北京大学化学与分子工程学院 稀土材料化学及应用国家重点实验室 北京 100871)

(<sup>b</sup> 贵州大学化学系 贵阳 550025)

(<sup>c</sup> 云南大学化学系 昆明 650091)

**摘要** 用密度泛函理论结合对称性破损方法(DFTBS)研究了混合桥联三核镍配合物的磁交换耦合作用. 这类化合物是由三唑和异硫氰酸根桥联形成的混合桥配合物. 计算表明, 在标题化合物中, 三唑桥传递反铁磁耦合作用, 而异硫氰酸根桥传递铁磁耦合作用; 并且, 随着异硫氰酸根取代三唑桥的数目增加, 配合物的铁磁作用增强, 在一定意义上说明了混合桥磁耦合作用的加合性. Mulliken 自旋布居分析表明, 无论是三唑桥还是异硫氰酸根桥, 它们的磁交换作用机理都是磁中心的自旋离域. 分子磁轨道分析显示, 对于三唑桥, 在局域磁轨道之间存在着强的轨道作用, 导致了反铁磁耦合; 对于异硫氰酸根桥, 局域磁轨道之间弱的相互作用, 表现了铁磁耦合作用. 对标题化合物的研究说明了 DFTBS 方法可用于三核体系磁交换作用的研究.

**关键词** 密度泛函理论, 对称性破损方法, 分子磁性, 自旋超交换, 三核 Ni(II)

## Application of Density Functional Theory to Molecular Magnetism

### 2. Magnetic Coupling Interaction in Mixed Bridged Trinuclear Nickel Complexes

HU, Zhong-Cao<sup>a, b</sup> WEI, Hai-Yan<sup>a</sup> WANG, Fan<sup>a</sup> ZHAO, Qi-Hua<sup>a, c</sup> CHEN, Zhi-Da<sup>\*, a, \*</sup>

(<sup>a</sup> Department of Chemistry, State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Applications, Peking University, Beijing 100871)

(<sup>b</sup> Department of Chemistry, Guizhou University, Guiyang 550025)

(<sup>c</sup> Department of Chemistry, Yunnan University, Kunming 650091)

**Abstract** Calculations on the magnetic coupling interaction in the mixed bridged trinuclear nickel complexes with triazole and isothiocyanate bridge ligands have been carried out by using the density functional theory combined with the broken symmetry approach (DFTBS). It is found that in the title complexes the coupling interaction of the triazole bridge is antiferromagnetic while the isothiocyanate bridge transfers a ferromagnetic coupling. As increasing the number of isothiocyanate bridge the ferromagnetic characteristic is enhanced. The Mulliken population analyses show that in the title complexes there is a spin delocalization mechanism of magnetic coupling through the bridges. From molecular magnetic orbitals, it is shown that there is a stronger orbital interaction among the local magnetic orbitals through the triazole bridge, while isothiocyanate bridge gives rise to a weaker orbital interaction among the local magnetic orbitals. It is important to note that the DFTBS suitable to the transition metal binuclear complexes can be also applied to magnetic exchange interaction for the transition metal trinuclear complexes.

**Key words** density functional theory, broken symmetry approach, molecular magnetism, superexchange interaction, trinuclear nickel complex

在分子磁学的理论研究中, 目前研究得最多的是桥联 双核过渡金属配合物体系<sup>[1~5]</sup>, 很少涉及桥联三核和多核的

\* E-mail: zdcchen@pku.edu.cn

Received April 16, 2004; revised and accepted June 25, 2004.

国家自然科学基金(Nos. 20273005, 20318001)、教育部博士点基金(No. 20030001066)资助项目.

过渡金属配合物<sup>[6~8]</sup>. 在桥联多核过渡金属配合物中, 自旋中心之间的磁交换作用比较复杂. 因此, 这类配合物磁性的理论研究成了目前分子磁学理论研究的一个前沿课题. 本文以桥联三核镍配合物为研究内容. 分子磁学实验表明, 在桥联体系中, 三唑 (triazole) 桥传递的是反铁磁相互作用<sup>[6~10]</sup>. 另一方面, 在一般情况下,  $\mu-1, 1-N_3^-$  叠氮桥 (azido) 传递的却是铁磁相互作用<sup>[11,12]</sup>. 已合成的异硫氰酸根 (isothiocyanato) 桥联配合物大多是  $\mu-1, 3-NCS^-$  桥<sup>[13,14]</sup>. 以  $\mu-1, 1-NCS^-$  桥联的配合物还不多<sup>[15~17]</sup>, 对其在磁交换中所起的作用研究得很少. 由于异硫氰酸根与  $N_3^-$  属于等价电子体系, 它们具有相似的价电子结构. 那么, 异硫氰酸根以  $\mu-1, 1-NCS^-$  形式桥联顺磁性离子时是否也传递铁磁相互作用? 这是本文要研究的另一个问题. 此外, 在磁性分子的设计合成中, 多桥配体的桥联方式被广泛采用. 在多桥连接的过渡金属配合物中, 不同桥对磁交换作用的贡献一直是一个令人感兴趣的问题. 为此, 我们合成了 Ni (II) 的混合桥联三核配合物  $[Ni_3(NCS)_6(admtrz)_6]$  ( $admtrz = 4\text{-amino-}3, 5\text{-dimethyl-}1, 2, 4\text{-triazole}$ )<sup>[16]</sup> (如图 1 所示). 在这一配合物中, Ni (II) 与 Ni (II) 之间由两个三唑桥和一个异硫氰酸根  $NCS^-$  桥所连接, 其中  $NCS^-$  是以 N 原子配位, 即  $\mu-1, 1-NCS^-$ . 分子磁性测定表明该配合物为铁磁性的. 值得提及的是, 与之结构相似的  $[Ni_3(NCS)_6(guanazole)_6]$  ( $guanazole = 3, 5\text{-dianino-}1, 2, 4\text{-triazole}$ )<sup>[6]</sup>, Ni (II) 与 Ni (II) 之间由三个三唑桥连接, 这里的 6 个  $NCS^-$  均为非桥的端基配体. 有意思的是, 磁性实验表明, 后一配合物的磁耦合为反铁磁性的. 在我们进行合成实验的同时, 本文应用密度泛函理论结合对称性破损方法研究这类混合桥联三核过渡金属化合物中, 不同桥的铁磁交换作用与反铁磁交换作用的竞争现象.

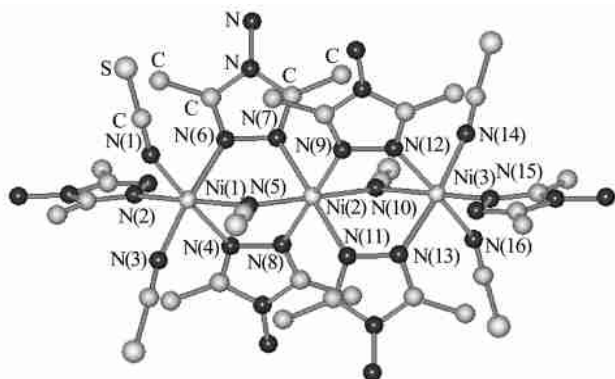


图 1  $[Ni_3(NCS)_6(admtrz)_6]$  ( $admtrz = 4\text{-amino-}3, 5\text{-dimethyl-}1, 2, 4\text{-triazole}$ ) 的结构示意图 (H 原子未标示)

Figure 1 Schematic structure of  $[Ni_3(NCS)_6(admtrz)_6]$  ( $admtrz = 4\text{-amino-}3, 5\text{-dimethyl-}1, 2, 4\text{-triazole}$ ) (H atom unshown)

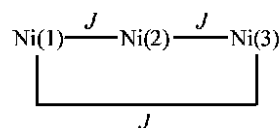
## 1 计算方法

### 1.1 磁交换耦合常数的计算

已有的量子化学计算结果表明, 在处理较大体系时, 密

度泛函理论 (DFT) 是一种比较有效的方法. 同时, 这一理论计算方法结合 Noodleman<sup>[18~21]</sup> 等提出的对称性破损方法 (DFT-BS), 在计算配合物分子的磁交换耦合常数方面, 也获得了与实验变温磁化率数据拟合得到的耦合常数值比较一致的结果<sup>[18~28]</sup>. 因此, 本工作在前文<sup>[28]</sup>基础上, 采用 DFT-BS 方法对三核镍配合物体系进行计算.

在目前 DFT 单行列式波函数的计算中, 桥联双核过渡金属配合物分子的磁交换耦合常数  $J$ , 可以通过计算高自旋态 (HS) 与对称性破损态 (BS) 之间的能量差来估算. 对于本文所研究的三核镍配合物是直线型构型, 三个磁中心间存在两个磁耦合常数  $J$  和  $J'$ :



为了利用 DFT-BS 方法计算这两个磁耦合常数, 基于各向同性的海森堡自旋哈密顿算符

$$\hat{H} = -2J(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_3) - 2J' \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_3 \quad (1)$$

同时, 我们构造如下三种自旋状态, 高自旋态 HS:  $|M_{S1}, M_{S2}, M_{S3}\rangle = |1, 1, 1\rangle$  (其中  $M_{Si}$  表示自旋中心  $S_i$  在  $Z$  方向的分量) 和两个对称性破损态, BS1:  $|1, -1, 1\rangle$ , BS2:  $|1, 1, -1\rangle$  (或  $|-1, 1, 1\rangle$ ), 得到:

$$E_{HS} - E_{BS1} = -8J \quad (2)$$

$$E_{HS} + E_{BS1} - 2E_{BS2} = -8J' \quad (3)$$

因此, 可以由 DFT 单行列式计算, 估算出磁耦合常数  $J$  和  $J'$  的数值.

全部计算应用 ADF (2003.02 版本) 程序进行<sup>[29]</sup>, 局域密度近似 (LDA) 采用 Vosko, Wilk 和 Nusair (VWN) 的泛函形式<sup>[30]</sup>, 交换能的非局域校正采用 Becke 提出的方案<sup>[31]</sup>, 相关能的非局域校正采用 Perdew 提出的形式<sup>[32]</sup>. 收敛判据以密度矩阵和 Fock 矩阵的对易量来衡量, 当对易量的最大矩阵元小于  $10^{-6}$ , 范数小于  $10^{-5}$  时, 自洽迭代收敛. 数值积分选用 Velde 等提出的多面体方法<sup>[33]</sup>, 积分精度参数取 6.0. 基组为 ADF 软件包中的 TZP 基, 即对所有原子使用 3- 基并加一个  $p$  极化函数. 采用 Pauli 准相对论校正<sup>[34]</sup> 并对内层电子采用冻芯近似, Ni 和 S 冻到 2p 轨道, C, N 和 O 冻到 1s 轨道.

### 1.2 原子间重叠自旋布居数的计算

在分子轨道理论中, 两原子间作用的强度可以近似地用 Mulliken 重叠布居  $M_{AB}$  的大小来衡量:

$$M_{AB} = \sum_{\mu} P_{\mu} S_{\mu} \quad (4)$$

其中  $P_{\mu}$ ,  $S_{\mu}$  分别代表密度矩阵和重叠矩阵. 用 DFT 方法进行非限制性计算时, Mulliken 重叠自旋布居  $M_{AB}^S$  的定义为:

$$M_{AB}^S = \sum_{\mu} P_{\mu}^S S_{\mu} \quad (5)$$

其中,  $P_{\mu}^S = P_{\mu} - P_{\mu}^{\downarrow}$ ,  $\uparrow, \downarrow$  表示电子的自旋状态.  $M_{AB}^S$  的物理意义是, 其值越大, 则原子间自旋布居越大, 磁交换作用也就越强<sup>[26]</sup>.

1.3 计算模型

由于所计算的配合物分子较大, 为了减少计算量, 将三唑配体 3, 4, 5 位上的取代基用 H 原子替换, 从而得到  $[\text{Ni}_3(\text{NCS})_6(\text{guanazole})_6]$  (guanazole = 3, 5-diamino-1, 2, 4-triazole)<sup>[6]</sup> 的模型化合物 1;  $[\text{Ni}_3(\text{NCS})_6(\text{admtz})_6]$  (admtz = 4-amino-3, 5-dimethyl-1, 2, 4-triazole)<sup>[16]</sup> 的模型化合物 2;  $[\text{Ni}_3(\text{NCS})_6(\text{detrH})_6]$  (detrH = 3, 5-diethyl-1, 2, 4-triazole)<sup>[17]</sup> 的模

型化合物 3; 而模型化合物 4 和 5 分别根据 3 和 2 构建的, 其中, 模型化合物 4 含两个  $\mu_{\text{N}}-1, 1-\text{NCS}^-$  桥; 模型化合物 5 的三个桥联配体都是  $\mu_{\text{N}}-1, 1-\text{NCS}^-$  桥. 计算用的模型化合物结构如图 2 所示. 为了能够直接与实验值相比较, 计算耦合常数时所用模型化合物除了三唑配体 3, 4, 5 位上的取代基换成 H 原子外, 分子骨架结构均采用晶体结构而非几何优化构型. 原因是几何优化的分子核心部分构型与实验上晶体结构的微小差异, 都将导致计算所得耦合常数与实验值有比较大的偏离, 也使得两者的比较失去意义<sup>[35, 36]</sup>. 这些化合物的主要键长和键角列于表 1 中.

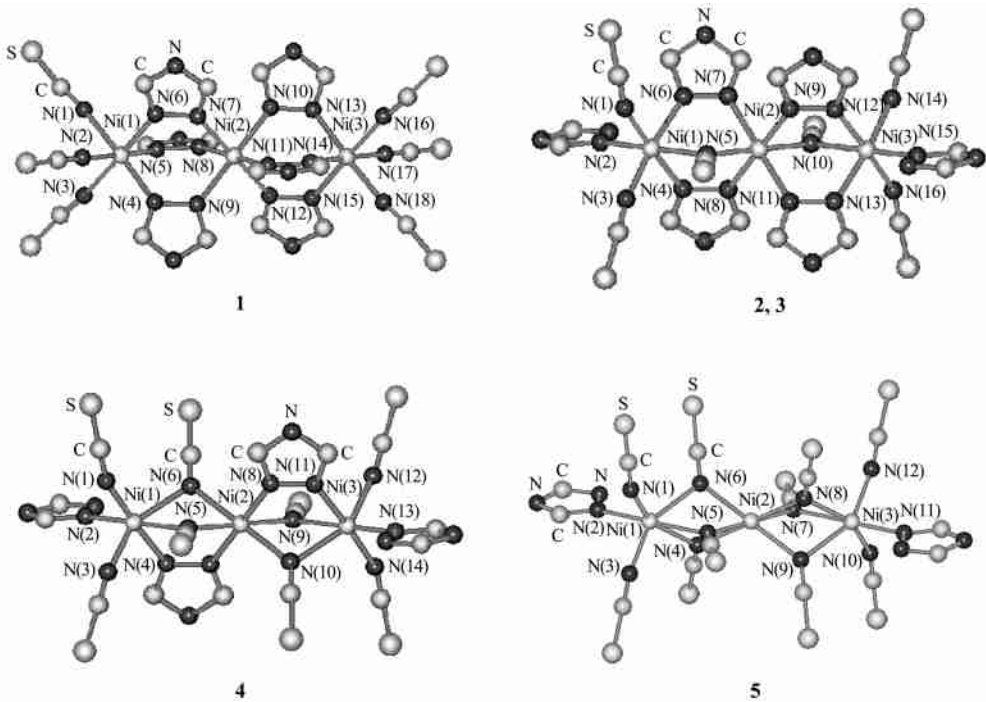


图 2 模型化合物 1, 2, 3, 4, 5 的结构示意图 (H 原子未标示)  
Figure 2 Schematic structures of model complexes 1, 2, 3, 4 and 5 (H atoms unshown)

表 1 三核镍配合物的主要结构参数和计算的耦合常数  
Table 1 Selected structure data and calculated magnetic coupling constants for the title complexes

Compound	1	2	3	4	5
Bridge	3 ( $\mu$ -triaz)	2 ( $\mu$ -triaz) ( $\mu_{\text{N}}-\text{NCS}$ )	2 ( $\mu$ -triaz) ( $\mu_{\text{N}}-\text{NCS}$ )	( $\mu$ -triaz) 2 ( $\mu_{\text{N}}-\text{NCS}$ )	3 ( $\mu_{\text{N}}-\text{NCS}$ )
$R_{\text{Ni-Ni}}$ / nm	0. 3830	0. 3415	0. 3394	0. 3394	0. 3415
$\text{NiNNi}$ / (°)	—	103. 684	105. 583	105. 583	103. 685
$E_{\text{HS}}$ / eV	- 448. 54827636	- 449. 87174920	- 449. 99506258	- 388. 77069984	- 317. 30890496
$E_{\text{BSI}}$ / eV	- 448. 55501167	- 449. 85174026	- 449. 97575096	- 388. 71486831	- 317. 23011484
$E_{\text{BS2}}$ / eV	- 448. 55156830	- 449. 86196180	- 449. 98568435	- 388. 74259338	- 317. 26636628
$J/\text{cm}^{-1}$	- 6. 79	+ 20. 17	+ 19. 47	+ 56. 29	+ 79. 44
$J/\text{cm}^{-1}$	+ 0. 15	- 0. 44	- 0. 56	+ 0. 38	+ 6. 34
$J_{\text{exp.}}/\text{cm}^{-1}$	- 5. 16	+ 10. 45	+ 9. 6	—	—

## 2 结果与讨论

### 2.1 磁耦合常数 $J$

模型化合物的磁耦合常数  $J$  的理论计算结果列于表 1 中. 由表 1 可见, 计算值  $J \gg J$ , 说明 Ni(1)-Ni(3) 之间的磁耦合作用很弱. 相对于近邻 Ni(1)-Ni(2) 和 Ni(2)-Ni(3) 之间的磁耦合, Ni(1)-Ni(3) 之间的磁耦合作用可以忽略不计. 这一结果从理论计算上验证了实验拟合时只考虑相邻两个镍原子的耦合, 而忽略两端镍原子之间耦合的近似处理的合理性, 也说明在本工作所研究的直线型三核镍配合物体系中, 并不存在着几何上明显的自旋阻挫现象. 显然, 这与  $[\text{Ni}_3(\text{acac})_6]$  ( $\text{acac} = \text{acetylacetonato}$ ) 的磁学性质不同. 在  $[\text{Ni}_3(\text{acac})_6]$  中, 相邻两个镍原子之间为铁磁作用 ( $J = +26 \text{ cm}^{-1}$ ), 两端镍原子之间则为反铁磁作用 ( $J = -7 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[37]</sup>, 存在着较为明显的几何上自旋阻挫现象.

由表 1 所列结果, 化合物 1, 2 和 3 计算的  $J$  值分别为  $-6.79$ ,  $+20.17$ ,  $+19.47 \text{ cm}^{-1}$ ; 实验值分别为  $-5.16$ ,  $+10.45$ ,  $+9.60 \text{ cm}^{-1}$ . 可见, 理论计算与实验观察一致地表明, 化合物 1 的 Ni-Ni 是反铁磁耦合, 而化合物 2, 3 的 Ni-Ni 是铁磁耦合. 表 1 同时表明, 计算的化合物 4 和 5 的 Ni-Ni 之间磁交换作用都是铁磁性的, 其作用强度顺序是  $5 > 4 > 3$  (和 2). 定性上, 理论计算与实验相符合. 同时, 可以看到, 两者在数值上有一定偏差. 但是, 如果我们考虑到磁耦合常数是一个绝对值很小的量, 对不同体系之间的能量差的计算精度要求很高, 就目前的量子化学计算水平来说, 这种偏差在定性研究分子磁性结构与结构关系中还是可以接受的. 还应该指出, 对于铁磁体系, 一般说来, 通过拟合磁化率数据得到的磁耦合常数往往有比较大的不确定性. 最近, 关于叠氮酸根 ( $\mu-1, 1-\text{N}_3$ ) 桥联双核镍 (II) 的 DFT-B3 计算<sup>[11]</sup> 也表明了铁磁耦合常数计算值比实验值大一倍的情况. 考虑到这些因素, 可以认为, 将计算双核体系磁耦合常数的 DFT-B3 方法推广到三核配合物体系, 这一方法还是可用的. 重要的是, 这一点为进一步研究三核和多核配合物的磁性提供了一种实际可操作的方法.

### 2.2 混合桥的超交换竞争与加合性

在化合物 1 中, 磁中心完全由三个三唑桥配体连接. 计算的  $J = -6.79 \text{ cm}^{-1}$  表明, 三唑桥传递的是反铁磁性耦合作用; 而在模型化合物 5 中, 磁中心之间的桥配体全部是  $\text{NCS}^-$ , 计算的  $J$  值为  $+79.44 \text{ cm}^{-1}$ , 表明  $\mu-1, 1-\text{NCS}^-$  传递的是铁磁性耦合作用. 在三唑桥被一个  $\text{NCS}^-$  取代后的模型化合物 2, 3 中, 它们的计算  $J$  值分别为  $+20.17$  和  $+19.47 \text{ cm}^{-1}$ ; 三唑桥被二个  $\text{NCS}^-$  取代后的模型化合物 4, 计算  $J = +56.29 \text{ cm}^{-1}$ , 表明三唑桥传递的反铁磁性耦合作用与  $\text{NCS}^-$  传递的铁磁性耦合作用同时并存, 并且是相互竞争的. 对于模型化合物 2, 3 和 4, 竞争的总效果是  $\mu-1, 1-\text{NCS}^-$  的铁磁耦合强过于三唑桥的反铁磁耦合. 这种竞争作用说明了当化合物由 1 到 2, 3 和 4 时, 分子的磁耦合作用由反铁磁性转变到铁磁性的实验现象. 同时, 我们还可以看到, 随着

$\text{NCS}^-$  桥取代三唑桥数目的增加, 体系的铁磁耦合作用表现了增强的趋势. 图 3 是模型化合物 1, 2, 4 和 5 的计算  $J$  值随  $\text{NCS}^-$  桥数目  $n$  的变化. 由图 3 可见, 随着  $n$  的增加,  $J$  值呈线性增加的规律:

$$J = 29.48n - 6.94 \quad (6)$$

相关系数为 0.997.  $J - n$  之间的这一线性关系说明, 混合桥在磁耦合的超交换作用中具有一种加合性. 设定, 三唑(triazole) 桥的交换常数为  $J_1$ ,  $\text{NCS}^-$  桥的交换常数为  $J_2$ , 则有

$$J = (3 - n)J_1 + nJ_2 \quad (7)$$

由(6)和(7)式, 可得  $J_1 = -2.31 \text{ cm}^{-1}$ ;  $J_2 = +27.17 \text{ cm}^{-1}$ . 计算  $J$  值表明, 在所研究的三核镍体系中, 三唑(triazole) 桥传递的是弱反铁磁耦合, 而异硫氰酸根 ( $\mu-1, 1-\text{NCS}^-$ ) 传递的是比较强的铁磁性耦合作用.

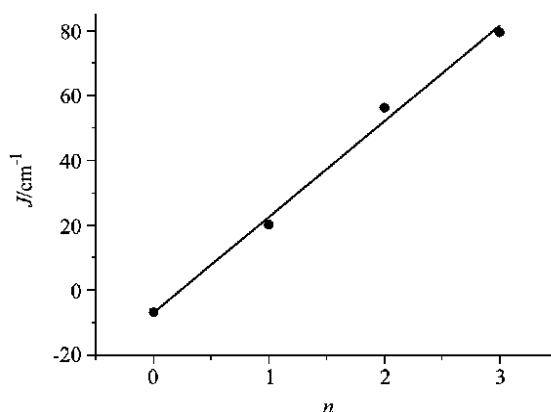


图 3 磁耦合常数  $J$  与  $\text{NCS}^-$  桥配体数  $n$  的关系

Figure 3 Magnetic coupling constants  $J$  versus numbers  $n$  of bridge ligand  $\text{NCS}^-$

先前的报告表明, 在以叠氮酸根离子作为桥联配体的 Ni(II) 配合物中, 存在一个很有意思的现象: 一般说来,  $\mu-1, 1-\text{N}_3$  桥传递铁磁相互作用<sup>[42]</sup>, 而  $\mu-1, 3-\text{N}_3$  桥传递反铁磁耦合作用<sup>[43]</sup>. 等价电子的异硫氰酸根  $\text{NCS}^-$  与叠氮酸根离子很相似. 在表 2 中给出了由  $\mu-1, 1-\text{N}_3$  桥联的双核镍配合物磁耦合常数的实验值. 由表 2 可见,  $\mu-1, 1-\text{N}_3$  桥传递铁磁相互作用也具有类似的加合性. 这一点对于分子基磁性材料的设计合成是很有启发性的.

### 2.3 超交换机理

应用密度泛函理论研究分子磁超交换作用的另一个重要结果是对超交换机理和交换路径的分析. 在研究过渡金属顺磁性配合物的磁中心之间通过桥的超交换作用时, 发现存在着两种机理: 一是自旋极化作用机理, 二是自旋离域机理. 当配位原子的自旋密度符号与磁中心的符号相反时, 即为自旋极化作用机理; 而当两者符号相同时, 为自旋离域机理. 图 4 是计算的自旋密度图, 包括高自旋态 (HS) 和对称性破损态 (BS). 由图 4 可见, 在所研究的三核镍体系中, 与磁中心镍原

表 2 叠氮酸根桥联双核镍(II)的结构参数及磁耦合常数实验值

Table 2 Structure data and experimental value of magnetic coupling constant for endon azido-bridged binuclear Ni(II) complexes					
	Bridge	$R_{\text{Ni-Ni}}/\text{nm}$	$\text{NiNNi}^a/(\circ)$	$J_{\text{exp.}}/\text{cm}^{-1}$	Ref.
$[\text{Ni}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{terpy})_2(\text{N}_3)_2]^b$	$2(\mu\text{-1},1\text{-N}_3)$	3.276	101.3	+40.2	[38]
$[\text{Ni}_2(\text{en})_4(\mu\text{-N}_3)_2](\text{ClO}_4)_2$	$2(\mu\text{-1},1\text{-N}_3)$	3.369	104.3	+43.4	[39]
$[\text{Ni}_2(\mu\text{-N}_3)_2(232\text{-N}_4)_2](\text{ClO}_4)_2$	$2(\mu\text{-1},1\text{-N}_3)$	3.423	104.9	+33.8	[40]
$[\text{Ni}_2(\mu\text{-1},1\text{-N}_3)_3\text{L}_2]\text{ClO}_4^c$	$3(\mu\text{-1},1\text{-N}_3)$	2.896	85.9 <sup>a</sup>	+61.4	[41]

<sup>a</sup> Average value for three bonding angles. <sup>b</sup> terpy = terpyridyl, 232-N<sub>4</sub> = N, N-bis(2-aminoethyl)-1,3-propanediamine. <sup>c</sup> L = 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane.

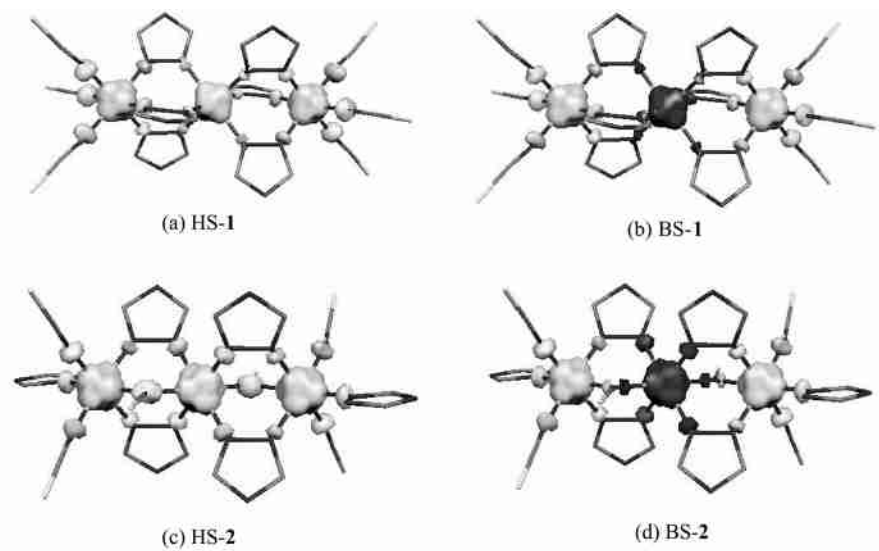


图 4 模型化合物 1 (a,b)和 2 (c,d)的自旋密度图(灰色表示 -自旋,黑色表示 +自旋)  
Figure 4 Spin density map of complexes 1 and 2 (gray indicates -spin and block +spin)

子直接配位的氮原子的自旋密度符号与镍相同,表明磁中心的自旋电子离域到直接配位的配体原子上,此即自旋离域机理.

表 3 列出在模型化合物 1 中,中心 Ni(2) 原子与周围配位 N 原子之间的 Mulliken 自旋布居,重叠布居  $M_{AB}$  与重叠自旋布居  $M_{AB}^S$ . 由表 3 数据可见,自旋电子主要局域在镍原子上,其中 Ni(2) 自旋布居为 1.241, Ni(1) 和 Ni(3) 自旋布居都是 1.510,只有少部分自旋电子被离域到相邻原子上.同时,可以看到,在 Ni(1)-Ni(2) 和 Ni(3)-Ni(2) 原子之间的重叠布居  $M_{AB}$  很小( - 0.018),说明 Ni-Ni 之间没有明显的化学键形成.除了直接配位的配体原子上有很少部分自旋电子分布外,其他远离磁中心的原子,其自旋电子布居很少(表中未列),说明磁交换作用主要是通过桥的超交换实现的,不是磁中心之间的直接作用.值得指出的是,在 Ni(2) 与直接配位的氮原子之间的重叠自旋布局  $M_{AB}^S$  是负值,表明在高自旋态下, Ni(2) 和直接配位的氮原子上虽然自旋电子都是 -自旋,但是,在它们电子云重叠区的自旋电子却是 +自旋.对于 Ni(1) 和 Ni(3),情况相类似,篇幅限制,文中未列出.

表 3 模型化合物 1 在高自旋态下 Ni(2) 与配位原子的 Mulliken 自旋布居、重叠布居及重叠自旋布居<sup>a</sup>

Table 3 Mulliken spin population, overlap population and overlap spin population for model complex 1 in high spin state<sup>a</sup>

Atom B	Spin population	$M_{AB}$	$M_{AB}$	$M_{AB}$	$M_{AB}^S$
N(7)	0.042	0.104	0.158	0.262	- 0.054
N(8)	0.042	0.104	0.158	0.262	- 0.054
N(9)	0.042	0.104	0.158	0.262	- 0.054
N(10)	0.042	0.104	0.158	0.262	- 0.054
N(11)	0.042	0.104	0.158	0.262	- 0.054
N(12)	0.042	0.104	0.158	0.262	- 0.054
Ni(1)	1.510	- 0.008	- 0.010	- 0.018	0.002
Ni(3)	1.510	- 0.008	- 0.010	- 0.018	0.002

<sup>a</sup> Mulliken spin population on Ni(2) (atom A) is 1.241.

表 4 列出的是模型化合物 2 中 Ni(2) 原子与周围配位 N 原子的 Mulliken 自旋布居,重叠布居  $M_{AB}$  与重叠自旋布居  $M_{AB}^S$ . 由表 4 可见,模型化合物 1 和 2 的自旋分布彼此很相类似,

表4 模型化合物 2 在高自旋态下 Ni(2) 与配位原子的 Mulliken 自旋布居、重叠布居及重叠自旋布居<sup>a</sup>

Table 4 Mulliken spin population, overlap population and overlap spin population for model complexe 2 in high spin state<sup>a</sup>

Atom B	Spin population	$M_{AB}$	$M_{AB}$	$M_{AB}$	$M_{AB}^S$
N(5)	0.106	0.144	0.202	0.346	-0.058
N(7)	0.064	0.104	0.174	0.278	-0.070
N(8)	0.065	0.110	0.178	0.288	-0.068
N(9)	0.065	0.110	0.178	0.288	-0.068
N(10)	0.106	0.144	0.202	0.346	-0.058
N(11)	0.064	0.104	0.174	0.278	-0.070
Ni(1)	1.485	-0.030	-0.024	-0.054	-0.006
Ni(3)	1.485	-0.030	-0.024	-0.054	-0.006

<sup>a</sup> Mulliken spin population on Ni(2) (atom A) is 1.444; N(5) and N(10) are the atoms on NCS<sup>-</sup> bridge.

它们都表明了自旋离域的超交换机理. 值得提及的是, 在模型化合物 2 中, Ni(2) 原子上的自旋布居(1.444)比 1 的 Ni(2) (1.241) 大; 在 2 中, NCS<sup>-</sup> 桥上 N 原子的自旋布居(0.106)都比 1 和 2 中三唑桥上 N 原子的自旋布居(0.042)和(0.064, 0.065)大.

有意思的是, 对于  $\mu$ -1,1- $N_3^-$  桥联双核过渡金属配合物的超交换机理是自旋极化还是自旋离域, 这一点曾经有过争论<sup>[44]</sup>. 后来, Kahn 等<sup>[45]</sup>用极化中子衍射实验测量了化合物  $[Cu_2(\text{rBupy})_4(N_3)_2](ClO_4)_2$  的自旋密度图, 表明了自旋离域的超交换机理, 并且, DFT 理论计算的自旋密度分布定性上与实验结果相一致. 由此说明, DFT 理论计算的自旋密度分布对于了解磁超交换机理是有一定的参考价值, 而极化中子衍射实验目前还是很不容易做到的.

## 2.4 磁轨道分析

分析对称性破损态中与金属  $d$  轨道相关联的前线轨道, 可以了解自旋电子在磁中心所占据的原子轨道以及周围配体的轨道, 也称为局域磁轨道. 图 5 是模型化合物 1 的对称性破损态 BS1 的前线轨道. 在这里, 磁中心 Ni(2) 的自旋为, 它的未配对电子定域在 Ni(2) 原子的  $d_z^2$  和  $d_{x^2-y^2}$  轨道上, 表明在  $d^8$  电子构型的六配位 Ni(II) 上, 未配对电子占据的是  $e_g$  对称性的局域磁轨道. Ni(1) 和 Ni(3) 的局域磁轨道的情况与 Ni(2) 相似(图中未画出).

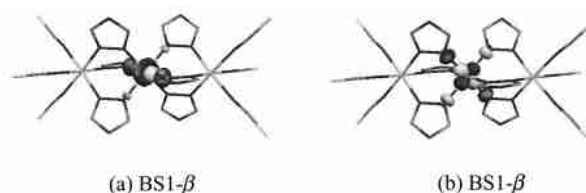


图5 模型化合物 1 在破损态 BS1 态下 Ni(2) 的定域磁轨道示意图

Figure 5 Local magnetic orbital on Ni(2) for model compound 1 in symmetry broken state BS1

磁中心 Ni 的局域磁轨道通过桥配体轨道, 在不同的局域磁轨道之间形成了单占据的分子轨道, 称为分子磁轨道. 分析分子磁轨道可以帮助理解自旋超交换的通道. 图 6 是模型化合物 1 和 2 自旋超交换主要路径的分子轨道示意图. 可以看到, 模型化合物 1 的磁中心 Ni 原子, 通过三唑桥上的 N 原子, 存在着 Ni(2) —N—N—Ni(1) [或 Ni(3)] 之间比较强的轨道相互作用[见图 6(a), (b)]. 根据 Hay, Thibault 和 Hoffmann<sup>[46]</sup>的轨道分析,

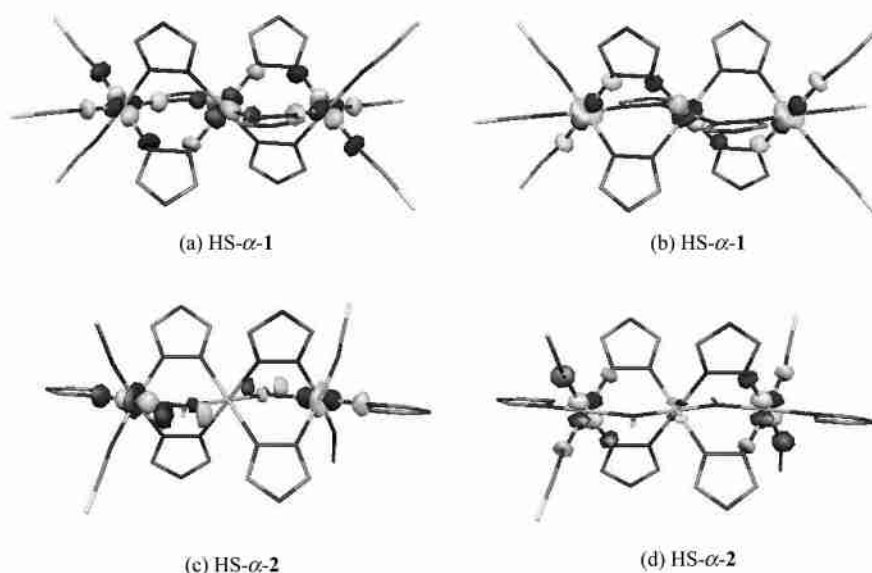


图6 模型化合物 1 (a, b) 和 2 (c, d) 在高自旋态时主要分子磁轨道示意图

Figure 6 Selected molecular magnetic orbitals for model complexes 1 (a, b) and 2 (c, d) in high spin state

$$E_S - E_T = J = 2 K_{ab} - \frac{1 - 2}{J_{aa} - J_{ab}} \quad (8)$$

其中,  $K_{ab}$ ,  $J_{aa}$ ,  $J_{ab}$  分别表示双电子交换积分和库仑积分,  $\psi_1$  和  $\psi_2$  表示两个定域磁轨道相互作用形成分子磁轨道的能级分裂. 可见, 分子的磁交换常数  $J$  的大小和符号由铁磁部分  $2 K_{ab}$  和反铁磁部分  $(\psi_1 - \psi_2) / (J_{aa} - J_{ab})$  决定. 对于结构相似的系列化合物, 一般认为  $K_{ab}$ ,  $J_{aa}$ ,  $J_{ab}$  不随结构的变化而发生大的变化, 可以近似地把它们看作为常数. 因此, 分子的磁交换性质主要决定于两个定域磁轨道相互作用的能级分裂  $(\psi_1 - \psi_2)$ . 相互作用越强, 能级分裂  $(\psi_1 - \psi_2)$  就越大, 反铁磁性也就越明显. 在这里, 三唑桥使化合物 1 中的 Ni—Ni 之间有强的轨道作用, 较大的  $(\psi_1 - \psi_2)$  使分子的反铁磁性成分增大. 另一方面, 从图 6(c) 和 (d) 可见, 在化合物 2 中,  $\text{NCS}^-$  桥取代了三唑桥, 使 Ni—Ni 之间的轨道作用减弱, 导致于分子铁磁性的增强. 在化合物 2 的情况下, 分子中反铁磁耦合作用小于铁磁耦合作用, 使分子总体上表现为铁磁耦合特征<sup>[44]</sup>.

### 3 结论

通过对三核镍配合物的磁交换研究表明, DFT-BS 方法可以适当地从双核体系推广到三核体系, 是一种研究多核体系磁交换作用的可用方法, 为研究多核过渡金属配合物的磁交换提供了一种可以实际操作的方法. 研究表明, 在所研究的含有三唑和异硫氰酸根混合桥的三核镍配合物中, 三唑桥传递反铁磁耦合作用, 而异硫氰酸根桥传递铁磁耦合作用, 这两种作用相互竞争, 并且, 随着异硫氰酸根桥取代三唑桥数目的增加, 配合物的铁磁作用增强, 表现了一种加合性. 从 Mulliken 自旋布居分析表明, 无论是三唑桥还是异硫氰酸根桥, 其磁交换作用机理都是自旋离域机理. 分子磁轨道的分析表明, 磁中心 Ni 原子的  $d_{x^2}$  和  $d_{x^2-y^2}$  轨道与桥配体轨道参与了分子的超交换作用. 对于三唑桥, 在 Ni—N—N—Ni 之间存在着较强的轨道作用, 导致了反铁磁耦合; 对于异硫氰酸根桥, Ni—N( $\text{NCS}^-$ )—Ni 缺乏强的轨道作用, 所以表现了铁磁耦合作用.

### References

- Ruiz, E.; Cano, J.; Alvarez, S.; Alemany, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11122.
- Duggan, D. M.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 2929.
- Monfort, M.; Ribas, J.; Solans, X. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4271.
- Ribas, J.; Escuer, A.; Monfort, M.; Vicente, R.; Cortes, R.; Lezama, L.; Rojo, T. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 193 ~ 195, 1027.
- Iwamura, H.; Inoue, K.; Hayamizu, T. *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 233.
- Antolini, L.; Fabretti, A. C.; Gatteschi, D.; Gisti, A.; Sessoli, R. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 143.
- Garcia, Y.; van Koningsbruggen, P. J.; Bravic, G.; Guionneau, P.; Chasseau, D.; Cascarano, G. L.; Moscovici, J.; Lambert, K.; Michalowicz, A.; Kahn, O. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 6357.
- Thomann, M.; Kahn, O.; Guilhem, J.; Varreta, F. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 6029.
- Keij, F. S.; de Graaff, R. A. G.; Haasnoot, J. G.; Reedijk, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2093.
- Van Koningsbruggen, P. J.; Guth, M. W.; Ksenofontov, V.; Walcher, D.; Schollmeyer, D.; Levchenko, G.; Gutlich, P. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 273, 54.
- Ribas, J.; Monfort, J. M.; Diaz, C.; Bastos, C.; Solans, X. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 484.
- Chaudhuri, P.; Weyhermüller, T.; Bill, E.; Wieghardt, K. *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 252, 195.
- (a) Shvelashvili, A. E.; Porai-Koshits, M. A.; Antsyshkina, A. S. *J. Struct. Chem. USSR* **1969**, 10, 552.  
(b) Ginsberg, A. P.; Martin, R. L.; Brookes, R. W.; Sherwood, R. C. *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 2884.
- (a) Vicente, R.; Escuer, A.; Ribas, J.; Solans, X. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 259.  
(b) Monfort, M.; Bastos, C.; Diaz, C.; Ribas, J.; Solans, X. *Inorg. Chim. Acta* **1994**, 218, 185.  
(c) Escuer, A.; Kumar, S. B.; Mautner, F.; Vicente, R. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 269, 313.
- Adam, K. R.; Leong, A. L.; Lindoy, L. F.; McCool, B. J.; Ekstrom, A.; Liepa, I.; Harding, P. A.; Henrick, K.; McPartlin, M.; Tasker, P. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 2537.
- Zhao, Q.-H.; Li, H.-F.; Chen, Z.-D.; Fang, R. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 336, 142.
- van Albada, G. A.; de Graaff, R. A. G.; Haasnoot, J. G.; Reedijk, J. *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 1404.
- Noodleman, L. *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, 5737.
- Noodleman, L.; Baerends, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 2316.
- Noodleman, L.; Case, D. A. *Adv. Inorg. Chem.* **1992**, 38, 423.
- Li, J.; Noodleman, L.; Case, D. A. In *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy*, Vol. 1, Eds.: Solomon, E. I.; Lever, A. B. P., Wiley, New York, **1999**, p. 661.
- Ruiz, E.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Cano, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1297.
- Ruiz, E.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Cano, J. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3683.
- Yan, F.; Chen, Z.-D. *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 6295.
- Adamo, C.; Barone, V.; Bencini, A.; Totti, F.; Ciofini, I. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 1996.

- 26 Chen, Z.-D.; Xu, Z.-T.; Zhang, L.; Yan, F.; Lin, Z.-Y. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 9710.
- 27 Zhang, L.; Chen, Z.-D. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *345*, 353.
- 28 Ren, J.; Chen, Z.-D. *Acta Chim. Sinica* **2003**, *61*, 1537 (in Chinese).  
(任杰, 陈志达, 化学学报, **2003**, *61*, 1537.)
- 29 *Amsterdam Density Functional (ADF)*, version 2003.02, Scientific Computing and Modelling, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, **2003**.
- 30 Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
- 31 Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- 32 Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1988**, *33*, 8800.
- 33 (a) Boerrigter, P. M.; Velde, G. T.; Baerends, E. J. *Int. J. Quantum Chem.* **1988**, *33*, 87.  
(b) Velde, G. T.; Baerends, E. J. *J. Comput. Phys.* **1992**, *99*, 84.
- 34 (a) Snijders, J. G.; Baerends, E. J. *Mol. Phys.* **1978**, *36*, 1789.  
(b) Snijders, J. G.; Baerends, E. J.; Ros, P. *Mol. Phys.* **1979**, *38*, 1909.  
(c) Ziegler, T.; Snijders, J. G.; Baerends, E. J. *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 1271.
- 35 Ruiz, E.; Cano, J.; Alvarez, S.; Alemany, P. *J. Comput. Chem.* **1999**, *20*, 1391.
- 36 Ren, Q.-H.; Chen, Z.-D.; Ren, J.; Wei, H.-Y.; Feng, W.-T.; Zhang, L. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 6161.
- 37 Ginsberg, A. P.; Martin, R. L.; Sherwood, R. C. *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 932.
- 38 Arriortua, M. I.; Cortes, A. R.; Lezama, L.; Rojo, T.; Solans, X.; Font-Bardia, M. *Inorg. Chem. Acta* **1990**, *174*, 263.
- 39 Ribas, J.; Monfort, J. M.; Diaz, C.; Bastos, C.; Solans, X. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 484.
- 40 Vicente, R.; Escuer, A.; Ribas, J.; Sallah el Fallah, M.; Solans, X.; Font-Bardia, M. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1920.
- 41 Chaudhuri, P.; Weyhermüller, T.; Bill, E.; Wieghardt, K. *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *252*, 195.
- 42 Ribas, J.; Monfort, M.; Diaz, C.; Bastos, C.; Solans, X. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 484.
- 43 Ribas, J.; Monfort, M.; Diaz, C.; Bastos, C.; Mer, C.; Solans, X. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4986.
- 44 Ribas, J.; Escuer, A.; Monfort, M.; Vicente, R.; Cortes, R.; Lezama, L.; Rojo, T.; Còrber, M. S. In *Magnetism: Molecules to Materials II*, Eds: Miller, J. S.; Drillon, M., Wiley VCH, New York, **2001**, p. 307.
- 45 Aebelsold, M. A.; Gillon, B.; Plantevin, O.; Pardi, L.; Kahn, O.; Bergerat, P.; Seggern, I. V.; Tuzek, F.; Öhrström, L.; Grand, A.; Lelièvre-Berna, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5238.
- 46 Hay, P. J.; Thibault, J. C.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4884.

(A0404163 ZHAO, X. J.; DONG, H. Z.)