

异自旋中心三自由基分子的磁性设计

傅 强^{*,} 仇永清 崔 岚 陈丽莉 马继承

(东北师范大学化学学院 功能材料化学研究所 长春 130024)

摘要 采用量子化学 DFT UB3LYP 方法,在 6-31G(d) 基组水平上讨论了以 1,3,5-苯为铁磁耦合单元的异自旋中心三自由基体系.结果表明:对于异自旋三自由基体系,形成异自旋后对称性降低使部分占据的近简并轨道能级劈裂值增大,反铁磁耦合作用普遍增强.由两个同自旋和一个异自旋中心构成的三自由基若保持较好的对称性(C_{2v})可望表现铁磁耦合.在通常情况下这类分子服从已有规律: E_{POMO} 小, $E_{\text{D-Q}}$ 大,表现为稳定的四重态基态,且其稳定性与苯环 2,4,6 碳位置及自由基原子上的自旋密度相关.

关键词 DFT UB3LYP 方法,铁磁耦合,异自旋,近简并轨道

Design of Tri-radical Ferromagnets with Heterospin Centers

FU, Qiang^{*} QIU, Yong-Qing CUI, Lan CHEN, Li-Li MA, Ji-Cheng

(Institute of Functional Material Chemistry, Faculty of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024)

Abstract A series of tri-radicals with heterospin center of 1,3,5-trisubstituted benzene as ferromagnetic coupling unit has been studied by using quantum chemical DFT UB3LYP method. The result shows that part occupied near-degenerate orbitals split value and diaferromagnetic coupling increases when symmetry of hetero tri-radicals decreases. Ferromagnetic coupling can be obtained when the tri-radicals of two isospin and one heterospin center maintain the symmetry of C_{2v} . Commonly, these molecules follow the rules that small E_{POMO} and large $E_{\text{D-Q}}$ values lead to a stable quartet ground state and the stability correlates to the 2,4,6 carbon position on benzene ring and the spin density of the radical atom.

Key words DFT UB3LYP method, ferromagnetic coupling, heterospin, near-degenerate orbital

有机铁磁性材料的理论和实验研究一直都是应用科学的诸多领域中的前沿之一^[1~8].有机铁磁体的性能不仅与骨架原子的结构有关,而且由电子间自旋相互作用的特点与规律所决定,因此其分子设计中所涉及的理论问题很复杂,通常有机铁磁体包括纯有机分子磁性化合物和无机与有机混合磁性材料,其磁性机理不同于纯无机的铁磁基本理论. Fukutome^[9]等人提出高自旋分子由两个部分组成:(1)提供未成对电子的自旋耦合单元(SC)或自旋中心;(2)将自旋中心按铁磁耦合方式连接起来的铁磁耦合单元(FC).间苯和 1,3,5-苯通常是稳定的

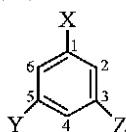
FC,人们所研究的高自旋分子中绝大多数都具有相同的自旋中心,带有异自旋中心的高自旋分子的铁磁耦合机制却很少有人研究.以间苯为 FC 的双自由基异自旋中心有机分子已被合成出来^[10~12].目前还没有以 1,3,5-苯为 FC 异自旋中心三自由基的高自旋分子的实验合成及理论研究报道.本文采用 Gaussian 98 程序包中的 DFT UB3LYP 方法计算以 1,3,5-苯为 FC 异自旋中心三自由基的铁磁耦合规律,并与同自旋三自由基进行比较,以探讨形成异自旋三自由基体系的可能性.

* E-mail: ifmc@nenu.edu.cn

1 计算模型与方法

选取同自旋三自由基 1,3,5-三甲基自由基苯 1A(TMB)为母体,其衍生物的 ESR 谱已证明基态为四重态^[13],将 1A 中的 $\cdot\text{CH}_2$ 用不同数目和种类 SC 取代,形成异自旋三自由基体系(如图 1).分子骨架取平面结构,用 UB3LYP/6-31G(d) 进行分子几何优化并计算体系能量和自旋平方期望值,利用下式得到有效交换积分 J_{ab} ^[14],以考察异自旋三自由基体系的磁性耦合性质,全部计算在 Origin 200 服务器上完成.

$$J_{ab} = \frac{E(L) - E(H)}{S^2(H) - S^2(L)}$$



- 1A $X=Y=Z=\cdot\text{CH}_2$; 1B $X=Y=Z=\cdot\text{O}$;
 2A $X=\cdot\text{CH}_2$, $Y=Z=\cdot\text{O}$; 2B $X=\cdot\text{O}$, $Y=Z=\cdot\text{CH}_2$;
 2C $X=Y=\cdot\text{NH}$, $Z=\cdot\text{CH}_2$; 2D $X=Y=\cdot\text{HNO}$, $Z=\cdot\text{CH}_2$;
 2E $X=\cdot\text{O}$, $Y=Z=\cdot\text{NH}$; 2F $X=\cdot\text{O}$, $Y=Z=\cdot\text{HNO}$;
 3A $X=\cdot\text{NH}$, $Y=Z=\cdot\text{CH}_2$; 3B $X=\cdot\text{NH}$, $Y=Z=\cdot\text{HNO}$;
 3C $X=\cdot\text{NH}$, $Y=Z=\cdot\text{O}$; 3D $X=\cdot\text{O}$, $Y=\cdot\text{NH}$, $Z=\cdot\text{CH}_2$;
 3E $X=\cdot\text{O}$, $Y=\cdot\text{HNO}$, $Z=\cdot\text{CH}_2$;
 3F $X=\cdot\text{O}$, $Y=\cdot\text{HNO}$, $Z=\cdot\text{NH}$;
 3G $X=\cdot\text{NH}$, $Y=\cdot\text{HNO}$, $Z=\cdot\text{CH}_2$

图 1 异自旋三自由基体系

Figure 1 Tri-radicals system with heterospin center of 1,3,5-trisubstituted benzene

2 结果与讨论

具有共轭骨架的分子体系高自旋基态稳定性的必要条件是:(1)部分占据的简并或近简并分子轨道(POMOs);(2)在近简并的 POMOs 上电子有强烈的库仑作用,以防止自旋成对而满足 Hund 规则,而高对称性是获得部分占据简并轨道的方法之一. TMB 的高自旋基态在一定程度上得益于它 D_{3h} 对称性,而它的二重态可看成是 Jahn Teller 效应引起构型畸变的结果.几何优化表明四重态时三个连接亚甲基和苯环的 C—C 键长相同(0.14052 nm),二重态时这三个 C—C 键变为一个长键(0.14107 nm)和两个短键(0.13777 nm),具有 C_{2v} 对称性.同时考察了带 3 个氧自由基的体系 1B,得到了与 TMB 相同的结果.

图 2 给出 TMB 分子处于 D_{3h} 对称性时的分子轨道能级.三个近简并的自旋轨道(a_2 , e_x , e_y)各有一个电子,呈四重态;分子处于 C_{2v} 对称时,两个

自旋轨道(b_1 , a_2)各有一个电子,一个自旋轨道(b_1)占有一个电子,呈二重态.

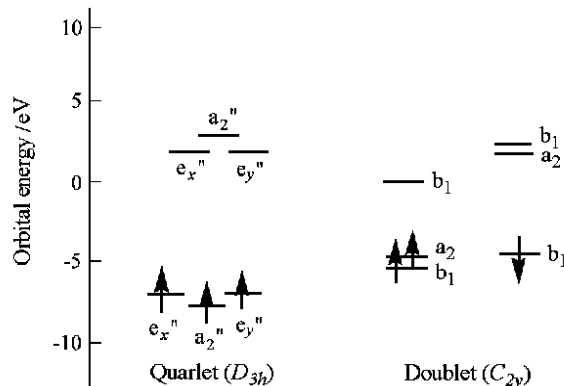


图 2 TMB 分子轨道能级

Figure 2 MO Energy level of TMB

由于所设计的异自旋三自由基体系均用 1,3,5-苯作为 FC,故自旋稳定性的变化与 FC 无关.分子设计主要应考虑两个因素:(1)引入的杂自旋中心(SC)种类和数目要有利于铁磁耦合;(2)尽量保持较高的对称性以利于获得部分占据的近简并轨道.而杂自旋中心的引入势必要降低分子的对称性,使简并消除,因此,杂自旋中心的选择显得更为重要.

2.1 两个同自旋和一个异自旋中心三自由基体系的 C_{2v} 对称性

TMB 上的 1 个、2 个、3 个亚甲基被异自旋中心置换,可形成具有 C_{2v} 对称性的体系(图 1 中 2A ~ 2F).计算结果如表 1 所示,其中 E_{POMO} 为基态 POMOs 的能级劈裂值,它是近简并部分占据轨道之间的最大能隙,其定义可在 $\cdot\text{O}$ 单取代的 TMB (即 2B) 分子四重态和二重态轨道能级图中(图 3)获得.其它如 2A, 2C, 2D, 2E 和 2F 因和 2B 有相同的对称性而有类似的轨道能级图.获得 POMOs 是体系高自旋基态稳定的必要条件, E_{POMO} 即是衡量 POMOs 简并程度的一个参量,从图 3 中可直观地看出,若 POMOs 的 E_{POMO} 过大,超过某一临界值,则可能导致反铁磁耦合使低自旋态稳定.但简并的轨道不是稳定高自旋基态的充分条件,因为简并而无相互作用的自旋轨道并不一定显示高自旋基态.未成对电子间要通过直接相互作用或自旋极化才能得到稳定的自旋平行排列.自旋耦合有两个主要竞争因素:简并能级劈裂使电子配对的反铁磁耦合和有效自旋轨道直接作用的铁磁耦合.是否有高自旋基态除了考察能级简并程度 E_{POMO} 外,还应该综合考虑高低自旋态能差($E_{\text{D-Q}}$)和有效交换积分(J_{ab}),表 1 中 1A 有相对大的 $E_{\text{D-Q}}$ (0.0280 a. u.) 以及相对小的

表 1 C_{2v} 对称性三自由基计算结果

Table 1 Calculated results for tri-radical with C_{2v} symmertry

System	1A	2A	2B	2C	2D	2E	2F
$E_Q/\text{a. u.}$	- 348. 2552	- 420. 0760	- 384. 1684	- 380. 3321	- 530. 7222	- 416. 2074	- 566. 6339
$E_D/\text{a. u.}$	- 348. 2272	- 420. 0634	- 384. 1437	- 380. 3146	- 530. 7119	- 416. 2171	- 566. 6202
$E_{D-Q}/\text{a. u.}$	0. 0280	0. 0126	0. 0247	0. 0175	0. 0103	- 0. 0097	0. 0137
$E_{\text{POMO}}/\text{a. u.}$	0. 0061	0. 0398	0. 0404	0. 0308	0. 0097	0. 0512	0. 0370
J_{ab}/cm^{-1}	2983. 61	1284. 78	1792. 69	1869. 82	1094. 72	- 988. 45	1507. 26

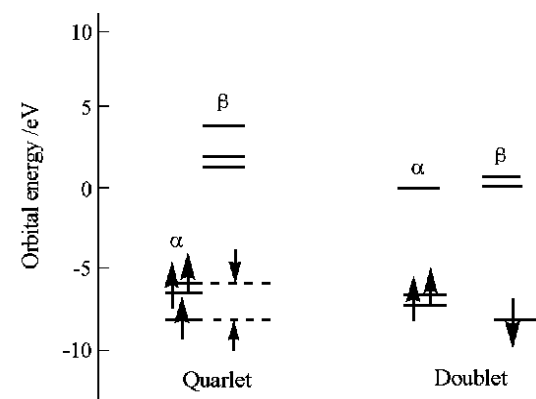


图 3 体系2B 的分子轨道能级
Figure 3 MO Energy level of 2B

E_{POMO} (0. 0061 a. u.),因而具有稳定的高自旋基态 ($J_{ab} = 2983. 61 \text{ cm}^{-1}$). 而 2A, 2B, 2C 和 2F 则因 E_{POMO} 相对大而不具有不稳定的四重基态. 2D 的 E_{D-Q} 和 E_{POMO} 都相对较小, 同样显示自由基间较弱的铁磁耦合, 2E 则由于 E_{D-Q} 为负值及更大的 E_{POMO} 使 $J_{ab} < 0$, 自由基间表现为反铁磁耦合, 因此用 E_{POMO} 来判断自旋基态稳定性不能简单使用.

自旋密度分布也是判断基态自旋稳定性的重要依据. 符合自旋极化规律的正负自旋交替分布的基态是稳定的. 1A, 2A ~ 2F 四重基态自旋分布列于表 2, 当把 NO 作为一个准原子时, 所有分子高自旋基态都满足自旋正负分布. 2D 和 2F 分别是两个 HNO · 取代了 TMB 的两个 ·CH₂ 和两个 ·NHO 与一个 ·O 取代 TMB 的三个 ·CH₂ 的产物, 都含有两个氮氧自由基, 氮氧官能团上的 N 和 O 有相同的自旋, 可作为一个独立的 SC (或准原子), 其自旋作用的结果使 ·CH₂ 自旋中心和苯环上 C(2), C(4), C(6) 位置的自旋比母体 TMB 的减小, 故表现出弱的铁磁耦合, 形成的是不稳定的高自旋基态. 两个 ·NH 与一个 ·O 取代 TMB 的亚甲基后 (2E), ·NH 和 ·O 可以通过它们部分离域的孤对电子参加共轭, 尤以 ·NH 的共轭效应更强, 致使 ·NH 和苯环 C(2), C(4), C(6) 位上的自旋密度减小, 分子呈现比 2D 和 2F 更弱的铁磁耦

合, 前面计算的 J_{ab} 已经为负值, 因此已表现为反铁磁耦合. ·O 的一取代、二取代和 ·NH 的二取代物 (2A, 2B, 2C) 虽然也存在氧和氮的自旋离域效应, 但只有本身自旋密度有所减小, 而 FC 上 C(2), C(4), C(6) 及亚甲基自旋中心的自旋密度增大而使其高自旋基态的稳定性不比母体高.

2.2 两个同自旋和一个异自旋中心三自由基体系的 C_s 对称性

带有两个同自旋和一个异自旋中心的三自由基 3A ~ 3C 原则上无 C_{2v} 对称性, 其平面结构决定了对称性为 C_s , 计算结果见表 3. 分子对称性的进一步降低会使其高自旋基态愈不稳定. 图 4 给出 3A 分子二、四重态基态时的轨道能级分布, 其它具有 C_s 对称性的体系有相近的分布情况. 含有两个 ·O 和一个 ·HN 的 3C 与 3A, 3B 比较, E_{D-Q} 较小而 E_{POMO} 较大, 自由基间表现为弱的反铁磁耦合. 体系 3A 和 3B 有近 C_{2v} 的对称性, 虽然 E_{D-Q} 和 E_{POMO} 与 C_{2v} 对称性的体系有所差别, 但总的结果使 J_{ab} 差别不大, 高自旋基态的稳定性基本相当.

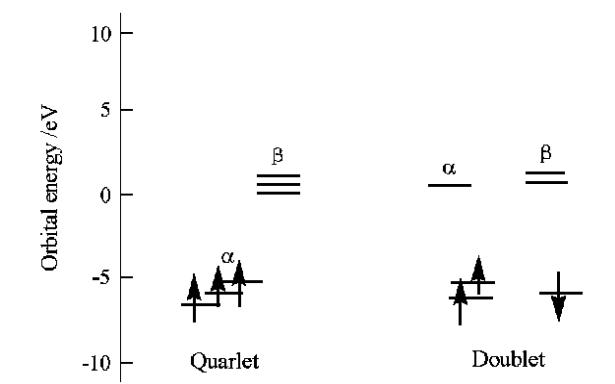


图 4 体系3A 的分子轨道能级
Figure 4 MO Energy level of system 3A

表 4 是 3A ~ 3D 的四重态自旋分布情况. 含有两个氧自由基的体系, 氧原子处的自旋分布不均匀, 这表明两个以上氧自由基使自旋极化的离域增大, 促使了整个分子骨架上自旋和电子的不均匀分布, 以

表 2 C_{2v}对称性三自由基四重态自旋密度分布

Table 2 Spin populations of quartet of tri ⁺ radicals with C _{2v} symmertry							
Atom	1A	2A	2B	2C	2D	2E	2F
1	- 0.3057	- 0.3058	- 0.1876	- 0.2829	- 0.2301	- 0.2338	- 0.1585
2	0.6171	0.6795	0.6674	0.6674	0.4604	0.5298	0.5113
3	- 0.3057	- 0.2082	- 0.3127	- 0.3142	- 0.2626	- 0.2418	- 0.2428
4	0.6171	0.7568	0.6609	0.6775	0.4604	0.6301	0.5708
5	- 0.3057	- 0.2082	- 0.3127	- 0.2829	- 0.2301	- 0.2418	- 0.2428
6	0.6171	0.6795	0.6674	0.6674	0.4718	0.5298	0.5113
X	0.7941	0.8139	0.4633(O)	0.6542(N)	0.3313(N)	0.8481(O)	0.4369
					0.5299(O)		
Y	0.7941	0.4836(O)	0.8003	0.6542(N)	0.3313(N)	0.6492(N)	0.3213(N)
					0.5299(O)		0.5390(O)
Z	0.7941	0.4836(O)	0.8003	0.7966	0.7838	0.6492(N)	0.3213(N)
							0.5390(O)

表 3 3A~3D 的计算结果

Table 3 Calculated results of 3A~3D				
System	3A	3B	3C	3D
E _Q / a. u.	- 364.2951	- 546.7580	- 436.0820	- 400.2051
E _D / a. u.	- 364.2749	- 546.7466	- 436.0939	- 400.1927
E _{D-Q} / a. u.	0.0202	0.0114	- 0.0119	0.0124
E _{POMO} / a. u.	0.0274	0.0236	0.0380	0.0475
J _{ab} / cm ⁻¹	2137.63	1207.21	- 1207.70	1222.07

表 4 3A~3D 的自旋密度分布

Table 4 Spin populations of 3A~3D				
Atom	3A	3B	3C	3D
1	- 0.2726	- 0.2478	- 0.2592	- 0.1976
2	0.6461	0.5076	0.6200	0.6655
3	- 0.3105	- 0.2415	- 0.2161	- 0.3125
4	0.6364	0.4789	0.4816	0.6726
5	- 0.3124	- 0.2425	- 0.1472	- 0.2877
6	0.6467	0.5020	0.7142	0.7127
X	0.6450(N)	0.6502(N)	0.6396(N)	0.4703(O)
Y	0.7933	0.3284(N)	0.8068(O)	0.6669(N)
		0.5324(O)		
Z	0.7950	0.3314(N)	0.4628(O)	0.8060
		0.5288(O)		

致于苯环 2,4,6 位置上自旋密度差别较大,不利于铁磁耦合;带有两个 -CH₂ 和两个 HNO 的体系自由基的自旋极化离域相对较小,苯环 2,4,6 位置上的自旋密度接近,其总体效应对铁磁耦合强度的减弱影响不大,以致于有效交换积分 J_{ab}与部分具有 C_{2v} 对称性的体系相近.

2.3 三个完全不同的 SC 构成的三自由基体系

由于 SC 的完全不同,分子几何对称性进一步降

低,全部为 C_s 对称性.其分子轨道能级图与 3A 类似,部分占据轨道的简并性普遍降低, E_{POMO}增大,由于低对称性和取代基各异,自旋密度分布规则不明显.但从含氧自由基的三异自旋中心分子的氧自由基位置自旋密度和 J_{ab}的计算结果来看,氧 SC 之一的自旋密度较大时,则分子表现为很弱的铁磁耦合.这与文献[15]中计算间苯双氧自由基所得的结果一致,以此可证明对其它自由基的计算结果应该是可信的(表 3,表 4 给出了对体系 3D 的处理结果).

所选四个完全异自旋三自由基的高自旋态稳定次序为 3D>3F>3G>3E.虽然 J_{ab}值都低于 TMB,但与具有 C_{2v}, C_s 对称性的两个同自旋和一个异自旋的部分体系基本相当,有观测到四重态基态的可能性.

3 结论

异自旋三自由基以 1,3,5-三甲苯(TMB)为母体,考虑 O, NH, HNO 对亚甲基的各种置换.形成异自旋后对称性降低使 E_{POMO}增大,反铁磁耦合作用增强,这就需要自旋极化作用要更强,以使高低自旋态的能差扩大,来抵消 POMOs 劈裂的影响.自旋中心之间的组合亦是获取自旋稳定的异自旋三自由基体系的重要因素.计算和讨论有如下结论:由两个同自旋和一个杂自旋中心构成的三自由基因其保持较好的对称性(C_{2v})可望表现铁磁耦合.在通常情况下这类分子服从已有规律: E_{POMO}小, E_{D-Q}大,表现为稳定的四重态基态,且其稳定性与苯环 2,4,6 碳位置及自由基原子上的自旋密度相关.但对 E_{POMO}和 E_{D-Q}都较大的体系是例外.在所有含氧

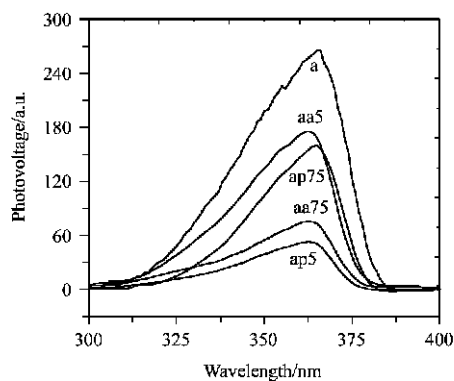
SC 的三自由基体系中,若有一个氧 SC 上的自旋较大,则分子为不稳定高自旋基态. 计算结果还表明了异自旋三自由基实现的可能性:以两个 $\cdot\text{CH}_2$ 和一个 $\cdot\text{O}$,两个 $\cdot\text{CH}_2$ 和一个 $\cdot\text{NH}$,两个 $\cdot\text{NH}$ 和一个 $\cdot\text{CH}_2$ 以及由 $\cdot\text{O}$, $\cdot\text{HNO}$ 和 $\cdot\text{NH}$ 构成的以 1,3,5 苯为 FC 的异自旋三自由基有与 TMB 近似的高自旋基态稳定性,是很有希望的具有三个异自旋中心的四重基态分子.

References

- 1 Miller, J. S.; Epstem, A. J.; Reiff, W. M. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 201.
- 2 Torrance, J. B.; Oostra, S.; Zazzal, A.; *Synth. Met.* **1987**, 19, 709.
- 3 Tyutyulkov, N. N.; Ivanov, C. I.; Schopov, I.; Polansky, O. E.; Olbrich, G. *Int. J. Quantum. Chem.* **1988**, 34, 361.
- 4 Qiu, Y.-Q.; Zhao, C.-D. *Acta Chim. Sinica* **1997**, 55, 129 (in Chinese).
(仇永清, 赵成大, 化学学报, **1997**, 55, 129.)
- 5 Lu, H.-Z.; Fu, Q.; Qiu, Y.-Q.; Zhao, C.-D. *Chem. J. Chin. Univ.* **1997**, 18, 757 (in Chinese).
(路慧哲, 傅强, 仇永清, 赵成大, 高等学校化学学报, **1997**, 18, 757.)
- 6 Lu, H.-Z.; Qiu, Y.-Q.; Zhao, C.-D.; Fu, Q. *Acta Chim. Sinica* **1997**, 55, 655 (in Chinese).
(路慧哲, 仇永清, 赵成大, 化学学报, **1997**, 55, 655.)
- 7 Qiu, Y.-Q.; Gao, H.-Z.; Su, Z.-M.; Yang, C.-N.; Wang, R.-S. *Acta Chim. Sinica* **2000**, 58, 594 (in Chinese).
(仇永清, 高洪泽, 苏忠民, 杨春娜, 王荣顺, 化学学报, **2000**, 58, 594.)
- 8 Zhao, H.-M.; Fu, Q.; Qiu, Y.-Q.; Chen, L.-L. *Acta Chim. Sinica* **2001**, 59, 1853 (in Chinese).
(赵红梅, 傅强, 仇永清, 陈丽莉, 化学学报, **2001**, 59, 1853.)
- 9 Fukutome, F.; Jakahashi, A.; Ozaki, M. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, 133, 34.
- 10 Haider, K. W.; Migirdicyan, E.; Platz, M. S. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1989**, 176, 85.
- 11 Tukada, H.; Mitui, K.; Iwamura, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1159.
- 12 Mastuda, K.; Iwamura, H. *Chem. Commun.* **1996**, 1131.
- 13 Brickmann, J.; Kothe, G. *J. Chem. Phys.* **1973**, 59, 2807.
- 14 Li, J.-B.; Zhang, Q.-E. *Sci. China, Ser. B* **1992**, 2, 122 (in Chinese).
(李加波, 张乾二, 中国科学(B 辑), **1992**, 2, 122.)
- 15 Li, J.-B.; Tang, A.-Q. *Chem. Lett.* **1990**, 170, 359.

(A0112251 SHEN, H.; HUANG, W. Q.)

Surface Photovoltage Spectrum and Photocatalytic Performance of ZnO Nanoparticles

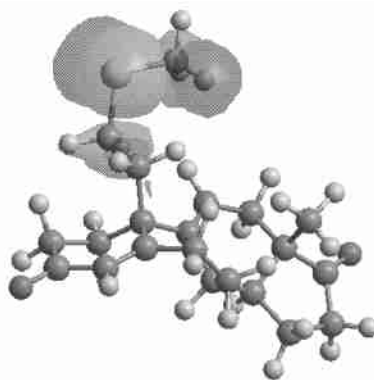


ZnO nanoparticles with different size and Pd/ ZnO or Ag/ ZnO composite nanoparticles with the noble metal content of $w = 0.5\%$ and 0.75% were prepared. The as-prepared samples were also characterized by the techniques such as XRD, TEM, XPS, SPS and EFISPS, and their photocatalytic activity was evaluated by the photocatalytic degradation of gas phase *n*-heptane.

JING, Li-Qiang; SUN, Xiao-Jun; CAI, Wei-Min; XU, Zi-Li; DU, Yao-Guo; FU, Hong-Gang

Acta Chimica Sinica **2002**, 60(10), 1778

QSAR of 19-Substituted Androstenedione Analogs as Aromatase Inhibitors

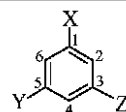


The HOMO electron density of compound **1** shows that this compound is an excellent electron donor, and the main electron donating site of the compound is the sulfur atom located at 21-position.

XU, Liao-Sa; HE, Yan-Ping; LI, Zhen-Hua; WANG, Wen-Ning; FAN, Kang-Nian; CHEN, Fei-Er

Acta Chimica Sinica **2002**, 60(10), 1784

Design of Tri-radical Ferromagnets with Heterospin Centers

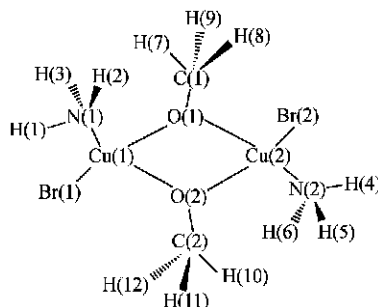


A series of tri-radicals with heterospin center of 1,3,5-trisubstituted benzene as ferromagnetic coupling unit has been studied. It is shown that perturbed near-degenerate orbitals split value and diaferromagnetic coupling increases when symmetry of hetero tri-radicals decreases. Ferromagnetic coupling can be obtained when the tri-radicals of two isospin and one heterospin center maintain the symmetry of C_{2v} .

FU, Qiang; QIU, Yong-Qing; CUI, Lan; CHEN, Li-Li; MA, Ji-Cheng

Acta Chimica Sinica **2002**, 60(10), 1789

Effect of Electronegativity of Atoms in Terminal Ligands on Magnetic Coupling Interactions



The influence of electronegativity of atoms in terminal ligands on magnetic coupling interactions has been analyzed with perturbation theory, and examined by the results obtained through the calculations performed on some binuclear Cu(II) molecules.

HU, Hai-Quan; CHEN, Zhi-Da; LIU, Cheng-Bu

Acta Chimica Sinica **2002**, 60(10), 1794