

MC 3.1.8 Theoretische Chemie/ Quantenchemie Computerübungen im Wintersemester 2019/2020

Übung 7: Magnetische Eigenschaften von Metallkomplexen

Übungstag: 13. November 2019

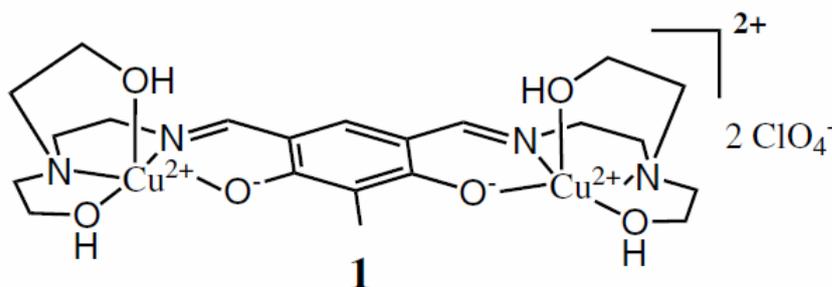
Versuchziele

- *Broken Symmetry* Ansatz
- Spindichte und Spinpolarisation
- Ferromagnetismus

Hintergrundinformation

Für das Verständnis und gezielte Design von molekularen Magneten oder Metalloproteinen ist es wichtig, die magnetischen Eigenschaften von Molekülen genau zu beschreiben. Die magnetischen Eigenschaften von Materie treten aufgrund des Elektronenspins auf, dem Elektron ist ein magnetisches Dipolmoment zugeordnet. Systeme mit abgeschlossenen Schalen haben ein Gesamtdipolmoment von Null, nur Systeme mit offenen Schalen können ein resultierendes magnetisches Moment haben. Werden offenschalige Systeme in ein externes magnetisches Feld gebracht, wird ein Magnetfeld induziert. Diese Systeme sind paramagnetisch. Ferromagnetische Materialien hingegen zeigen eine eigene permanente Magnetisierung.

Der Ursprung des **Ferromagnetismus** ist nicht die sehr schwache (aber langreichweitige) magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung, sondern **Austauschwechselwirkung**: nach dem Pauliprinzip kommen sich Elektronen mit gleichem Spin (in überlappenden AOs) weniger nah als solche mit antiparallelem Spin, haben daher eine reduzierte elektrostatische Abstoßung und sind energetisch günstiger. Der Energieunterschied ist die *Austauschenergie*. Ferromagnetismus tritt in Festkörpern unterhalb der sog. *Curietemperatur* auf; oberhalb dominiert der entropische Beitrag der Temperatur und zerstört die Tendenz der Elektronenspins, sich parallel auszurichten: der Festkörper wird paramagnetisch (Phasenübergang 2. Ordnung).



Zur Darstellung magnetischer (metallorganischer) Moleküle wird oft auf den Spinpolarisationsmechanismus zurückgegriffen, der zu ferromagnetischen Wechselwirkungen führt. Komplexe von

Übergangsmetallen zeigen oft aufgrund des Zusammenspiels von Spinpolarisation und Superaustausch keine strikt ferromagnetischen, sondern auch Regionen mit antiferromagnetischen Wechselwirkungen auf.

In diesem Versuch sollen magnetischen Eigenschaften eines Metallkomplexes mit Hilfe von DFT innerhalb des “broken symmetry” Ansatzes untersucht werden. Die Auswertung folgt in Anlehnung an den Ansatz von Prof. Plass (FSU Jena, IAAC).

Durchführung

Berechnungsniveau: DFT: BP86, B3LYP, def2-TZVP, Turbomole

Lesen Sie die Geometrie des Komplexes aus einer kristallographischen Datenbank ein. Zur Berechnung werden die single point Energien zweier Spinmultiplizitäten des Komplexes berechnet. Für die zweikernigen Metallkomplexe mit $S = 1/2$ sind dies der Singulett und ein Triplettzustand.

Berechnen Sie die Kopplungskonstante $J = \Delta E = {}^1E - {}^3E$, wobei ${}^1E, {}^3E$ die jeweilige Singulett- bzw. Triplettenergie ist.

Die magnetischen Eigenschaften werden über den phänomenologischen Heisenberg-Hamiltonoperator

$$\hat{H} = -J\hat{S}_1\hat{S}_2 \quad (1)$$

analysiert. Nach dieser Definition bedeuten positive Werte der Kopplungskonstante J ferromagnetische Kopplung und parallele Anordnung der Spins im Grundzustand; negative Werte von J indizieren antiferromagnetische Wechselwirkung.

Es wird diskutiert, dass DFT inhärent nicht gut zur Beschreibung des Singulettzustands mit einer Determinante geeignet ist; Noodleman [2] beschreibt daher die Energie der Singulett-determinante in der Basis einer Determinante mit “gebrochener Spin- und Raumsymmetrie”, die dadurch erhalten wird, dass Spin-up und Spin-down Elektronen an die gekoppelten Metallzentren lokalisiert werden. Verwenden Sie hierzu die in TURBOMOLE eingebaute “Spin-Flip” Routine. Damit:

$$\hat{H} = -J\hat{S}_{BS}\hat{S}_T \quad (2)$$

Die Verwendung des B3LYP Hybridfunktional sollte aufgrund dessen Inklusion der exakten Hartree-Fock-Austauschanteile zu verbesserten Energien führen.

- Stellen Sie die jeweiligen magnetischen Orbitale graphisch dar.
- Welchen Wert für die Kopplungskonstante erhalten Sie? Ist der untersuchte Komplex ferromagnetisch?
- Welche Werte erhalten Sie für die gyromagnetische Konstante g ?
- Führen Sie eine Wellenfunktions-Stabilitätsanalyse durch. Was beobachten Sie?

Bei der Auswertung könnten Ihnen Ref. [1] weiterhelfen.

Literatur

- [1] D. Plaul, D. Geibig, H. Görls, W. Plass *Polyhedron* **2009**, 28, 1982.
[2] L. Noodleman, *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, 5737.
-