

论文

异双核X-M之间的磁耦合交换作用: Keggin型杂多酸衍生物 $[M(H_2O)XW_{11}O_{39}]^{7-}$  (X=Fe<sup>III</sup>, Co<sup>III</sup>; M=Co<sup>II</sup>)的密度泛函研究

方亮, 关威, 颜力楷, 苏忠民

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DFT-BS方法研究异双核的Keggin型杂多酸衍生物 $[M(H_2O)XW_{11}O_{39}]^{7-}$  (I: X=Fe<sup>III</sup>, M=Co<sup>II</sup>; II: X=Co<sup>III</sup>, M=Co<sup>II</sup>)的磁耦合作用, 计算得到耦合常数(*J*)为负值, 表明所研究体系具有反铁磁性; *J*值大小顺序为 $|J(I)| < |J(II)|$ , 说明磁耦合作用增强; 体系I与II相比, X由Fe<sup>III</sup>变成Co<sup>III</sup>, M不变, 桥氧原子O<sub>b</sub>和O<sub>b2</sub>(O'<sub>b2</sub>)上的自旋密度增大, 进一步从相关BS态的磁轨道比较得出, 体系II中轨道重叠程度大于体系I, 结果使X-M之间的反铁磁耦合作用加强.

关键词: Keggin型杂多酸衍生物; 磁交换作用; 磁耦合交换常数; 破损态方法; 密度泛函理论

Density Functional Studies of Magnetic Exchange of Biheteroatom 11-Heteropoly Complexes:  $[M(H_2O)XW_{11}O_{39}]^{7-}$  (X=Fe<sup>III</sup>, Co<sup>III</sup>; M=Co<sup>II</sup>)

FANG Liang, GUAN Wei, YAN Li-Kai, SU Zhong-Min\*

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

Abstract:

The magnetic exchange interactions for the biheteroatom 11-heteropoly complexes:  $[M(H_2O)XW_{11}O_{39}]^{7-}$  (I: X=Fe<sup>III</sup>, M=Co<sup>II</sup>; II: X=Co<sup>III</sup>, M=Co<sup>II</sup>) were investigated via density functional theory combined with broken-symmetry approach(DFT-BS) method. The calculated *J* values are -35 cm<sup>-1</sup> (I) and -44 cm<sup>-1</sup> (II), respectively, which show that antiferromagnetic exchange interactions exist in these complexes. The order of the absolute value of *J* is:  $|J(I)| < |J(II)|$ , indicating the increase of coupling interaction from system I to II. With the change of the heteroatom X via Fe<sup>III</sup>(I)→Co<sup>III</sup>(II), the spin densities on bridge oxygen atoms O<sub>b</sub> and O<sub>b2</sub>(O'<sub>b2</sub>) increase. Furthermore, from the comparison of BS magnetic orbitals in system I and II we find the overlap of relative orbitals in system II enlarges. Consequently, a stronger antiferromagnetic coupling arises in system II than in I.

Keywords: Keggin-type heteropolyoxometalate derivative; Magnetic exchange interaction; Magnetic coupling constant; Broken-symmetry approach; Density functional theory

收稿日期 2008-05-21 修回日期 网络版发布日期

DOI:

基金项目:

国家自然科学基金(批准号: 20703008)和“长江学者和创新团队”发展计划(批准号: IRT0714)资助.

通讯作者: 苏忠民, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事量子化学研究. E-mail: zmsu@nenu.edu.cn

作者简介:

参考文献:

- [1]Casafi-Pastort N., Baker L. C. W.. J. Am. Chem. Soc.[J], 1992, 114(26): 10384—10394
- [2]Baker L. C. W., Baker V. E. S., Wasfi S. H., *et al.* J. Am. Chem. Soc.[J], 1972, 94(15): 5499—5501
- [3]Baker L. C. W., Baker V. E. S., Wasfi S. H., *et al.* J. Chem. Phys.[J], 1972, 56(10): 4917—4923
- [4]Andres H., Aebersold M., Gudel H. U., *et al.* Chem. Phys. Lett.[J], 1998, 289(3/4): 224—230
- [5]Noodleman L., Norman J. G.. J. Chem. Phys.[J], 1979, 70(11): 4903—4906
- [6]Noodleman L.. J. Chem. Phys.[J], 1981, 74(10): 5737—5743

扩展功能

本文信息

Supporting info

PDF(503KB)

[HTML全文]

[\({article.html| WenJianDaXiao} KB\)](#)

参考文献[PDF]

参考文献

服务与反馈

把本文推荐给朋友

加入我的书架

加入引用管理器

引用本文

Email Alert

文章反馈

浏览反馈信息

本文关键词相关文章

Keggin型杂多酸衍生物; 磁交换作用; 磁耦合交换常数; 破损态方法; 密度泛函理论

本文作者相关文章

PubMed

- [7]Noodleman L., Case D.. Adv. Inorg. Chem.[J], 1992, 38: 423—470
- [8]Noodleman L., Davidson E. R.. Chem. Phys.[J], 1986, 109(1): 131—143
- [9]Mouesca J. M., Chen J. L., Noodleman L., *et al.*. J. Am. Chem. Soc.[J], 1994, 116(26): 11898—11914
- [10]Ruiz E., Cano J., Alvarez S., *et al.*. J. Comp. Chem.[J], 1999, 20(13): 1391—1400
- [11]McGrady J. E., Stranger R., Lovell T.. J. Phys. Chem. A[J], 1997, 101(35): 6265—6272
- [12]McGrady J. E., Stranger R., Lovell T.. Inorg. Chem.[J], 1998, 37(15): 3802—3808
- [13]Bencini A., Gatteschi D.. J. Am. Chem. Soc.[J], 1986, 108(19): 5763—5771
- [14]Dai D., Whangbo M. H.. J. Chem. Phys.[J], 2003, 118(1): 29—39
- [15]Guerra C. F., Snijders J. G., te Velde G., *et al.*. Theor. Chem. Acc.[J], 1998, 99(6): 391—403
- [16]Baerends E. J., Autschbach J., Brces A., *et al.*. ADF 2006.01[CP], Amsterdam: SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, 2006
- [17]Vosko S. H., Wilk L., Nusair M. C.. Can. J. Phys.[J], 1980, 58(8): 1200—1211
- [18]Becke A. D.. J. Chem. Phys.[J], 1986, 84(8): 4524—4529
- [19]Perdew J. P.. Phys. Rev. B[J], 1986, 33(12): 8822—8824
- [20]van Lenthe E., Baerends E. J., Snijders J. G.. J. Chem. Phys.[J], 1993, 99(6): 4597—4610
- [21]Klamt A., Schümann G.. J. Chem. Soc.: Perkin. Trans. II [J], 1993: 799—805
- [22]Klamt A.. J. Phys. Chem.[J], 1995, 99(21): 2224—2235
- [23]Klamt A., Jones V.. J. Chem. Phys.[J], 1996, 105(22): 9972—9981
- [24]McGrady J. E.. Angew. Chem. Int. Ed.[J], 2000, 39(17): 3077—3079
- [25]Wang Y., Zheng G., Hill C. L., *et al.*. J. Phys. Chem. B[J], 2006, 110(11): 5230—5237
- [26]Zueva E. M., Chermette H., Borshch S. A.. Inorg. Chem.[J], 2004, 43(9): 2834—2844

本刊中的类似文章

## 文章评论

序号	时间	反馈人	邮箱	标题	内容
1	2009-11-24	mbtshoes	mbtshoes@mbt.com	mbtshoes	well done!mbt shoes Snow ugg card boots  The entire Sco