

异双核 X-M 之间的磁耦合交换作用： Keggin 型杂多酸衍生物 $[M(H_2O)XW_{11}O_{39}]^{7-}$ ($X = Fe^{III}, Co^{III}$; $M = Co^{II}$) 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: $X = Fe^{III}$, $M = Co^{II}$; II: $X = Co^{III}$, $M = Co^{II}$) 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^{III} 变成 Co^{III} , M 不变, 桥氧原子 O_b 和 O_{12} (O'_{12}) 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

中图分类号 O641

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2009)08-1605-06

Keggin 阴离子及其衍生物是研究最多也是应用最为广泛的一类多金属氧酸盐, Keggin 结构阴离子能够捕获磁性中心离子而同时具有定域和离域电子, 因而在分子基材料领域具有广泛的应用前景^[1]. Baker 等^[2,3]报道了一系列同构的 Keggin 结构衍生物 $[M(H_2O)XW_{11}O_{39}]^{n-}$ ($X = Co^{II}, Fe^{III}, Co^{III}$; $M = Fe^{III}, Co^{II}$) 的磁性研究, 提出了多酸结构作为提供交换耦合作用簇的潜力; 通过在 2 ~ 300 K 区间对这些杂多配合物磁化率的拟合, 他们还研究了不同的顺磁离子对 X-M 之间的交换作用, 其中 $Co^{II}-Co^{II}$, $Co^{II}-Fe^{III}$, $Fe^{III}-Co^{II}$ 和 $Fe^{III}-Co^{III}$ 磁对的磁化率数据表明它们都显示出反铁磁交换作用, 其磁耦合常数 J 大小在 $-2 \sim -50 \text{ cm}^{-1}$ 之间. Coronado 等^[4]利用无弹力中子散射 (INS) 技术对其中 $Co^{II}-Co^{II}$ 体系进行了研究, 得到了 $Co^{II}-Co^{II}$ 之间因为交换引起基态电子能级裂分图.

这类在 Keggin 型杂多酸中引入 2 个不同的顺磁离子, 形成一类特殊拓扑结构的异双核体系, 为研究和比较 2 个顺磁性离子之间磁耦合作用提供了理想的模型, 而理论研究将有助于理解和解释该体系中观察到的磁性质, 反过来又进一步验证理论方法的适用性, 为设计基于多酸的分子磁性材料提供有用的信息. 本文以 $[M(H_2O)XW_{11}O_{39}]^{7-}$ (I: $X = Fe^{III}$, $M = Co^{II}$; II: $X = Co^{III}$, $M = Co^{II}$) 为例, 通过量子化学密度泛函结合破损态 (DFT-BS) 方法探讨了不同自旋态下的结构和能量, 从微观结构水平研究和比较了这些多酸体系中不同的顺磁离子对 X-M 之间的磁交换作用.

1 计算方法

磁耦合常数 J 的计算基于破损态理论^[5~8], 此方法曾被成功应用于一些大的过渡金属磁耦合体系的计算中^[9~13]. 在此方法中双核体系的自旋 Hamiltonian 被定义为

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

式中, J 为交换耦合常数, \hat{S}_1 和 \hat{S}_2 为磁中心 1 和 2 的自旋算符, J 值可以通过破损态和最高自旋态 (S_{\max}) 之间的能量差得到:

收稿日期: 2008-05-21.

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.

联系人简介: 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

$$-J = [E_{\text{HS}}(S_{\text{max}}) - E_{\text{BS}}] / S_{\text{max}}^2 \quad (2)$$

式中, $E_{\text{HS}}(S_{\text{max}})$ 和 E_{BS} 分别表示最高自旋态和破损态的能量, 最高自旋(HS, $S_{\text{max}} = S_1 + S_2$) 态是一个纯的自旋态, 能够由单个的行列式来描述, 因而可以通过密度泛函方法计算容易地得到. 破损态(BS) 是体系中磁中心具有不同自旋方向的混合态, 在 BS 态中, 连接 2 个磁中心的对称被打破, 因此允许自旋向上和自旋向下的电子密度定域于这个体系中相反的一侧. 对反铁磁性耦合体系, J 为负值, BS 态处理方法可以被认为是基态的合理近似.

近年来, Dai 等^[14] 将破损态理论推广到异双核体系, 在自旋中心 1 上有 S_1 个非成对自旋, 在自旋中心 2 上有 S_2 个非成对自旋, 通过检查 Heisenberg 自旋 Hamiltonian $H = -2J \hat{S}_1 \hat{S}_2$ 和 Ising 自旋 Hamiltonian $H_{\text{Ising}} = -2J \hat{S}_{1z} \hat{S}_{2z}$ 发现, 分别采用 H 和 H_{Ising} 描述最高自旋和破损自旋态结果是相同的. 基于密度泛函理论, 在不考虑磁轨道交叠的情况下推导出:

$$J = -(E_{\text{HS}} - E_{\text{BS}}) / (S_1 S_2) \quad (3)$$

例如, 对体系 I, $S_1 = 3(\text{Co}^{\text{II}})$, $S_2 = 5(\text{Fe}^{\text{III}})$, 由式(3)得到:

$$J = -(E_{\text{HS}} - E_{\text{BS}}) / 15 \quad (4)$$

通过 DFT 计算 HS 和 BS 态之间的能量差, 可以求得 J 值. 本文所有 DFT 计算均采用 ADF 2006.01 程序包^[15,16] 中自旋非限制计算方法完成. 相关泛函应用 Vosko-Willk-Nusair(VWN)^[17] 参数化的局域密度近似(LDA), 交换和相关泛函采用 Beck^[18] 梯度校正和 Perdew^[19] 非局域校正. 对价层电子采用三 ζ 加极化函数(TZP)描述, 内层(O, 1s; Fe, Co, 1s-2p; W, 1s-4d) 采取冻核近似, 相对论效应使用零阶正则(ZORA)近似^[20]. 在结构优化中考虑了溶剂化效应的影响, 采用类导体屏蔽模型(Conductor like Screening Model, COSMO)^[21-23] (水, $\epsilon = 78$).

所研究体系计算模型的对称性为 C_s , 考虑到只有 HS 态能够精确的被单决定态的 Kohn-Sham 波函数描述, 因而本文所研究体系的几何结构是在 HS 态下的优化结果. 当自旋态发生变化时, 这类体系的结构改变很小, 因此对所研究体系, 将 HS 态优化的结构用来计算在 BS 态的性质是一种合理的近似^[24].

2 结果与讨论

2.1 几何优化

$[\text{M}(\text{H}_2\text{O})\text{XW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ (I: X = Fe^{III}, M = Co^{II}; II: X = Co^{III}, M = Co^{II}) 的几何结构模型如图 1 所示. 在计算模型中, 目前, 对于对多酸母体部分结构的影响还存在争议^[25,26]. 在本文中, 为了考虑 H₂O 分子对结构的影响, 以体系 I 为例, 分别优化了包括 H₂O 和不包括 H₂O 情况下的体系结构, X...M 之间的距离分别为: 0.334 和 0.303 nm, 而相应的射线衍射表征结果约为 0.33 nm, 结果显示包括 H₂O 的体系中 X...M 距离与实验值更为接近, 而不包括 H₂O 的 X...M 距离显著缩短, 因此可以推测 M 原子有部分电子参与了与 H₂O 中 O 原子的配位作用, 从而拉长了 X...M 距离. 众所周知, 磁核结构对磁中心之间的耦合作用影响非常大, 因此对于研究这类体系的磁性, 结构水是不容忽视的, 本文所研究体系的计算模型都包括了 1 个 H₂O 分子, 在 HS 态下优化得到的相关结构参数列于表 1.

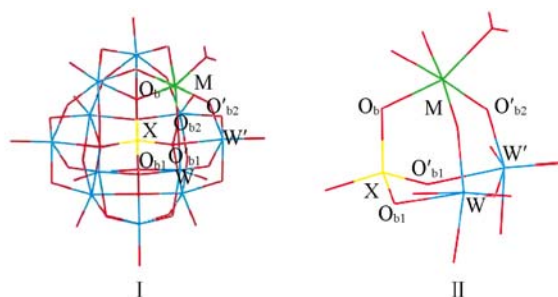
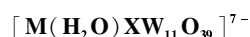


Fig. 1 Structure models of complexes



I: X = Fe^{III}, M = Co^{II}; II: X = Co^{III}, M = Co^{II}.

Table 1 Optimized structural parameters for complexes I and II (bond lengths in nm, bond angles in degree)

Complex	X...M	X—O _b	X—O _{b1}	M—O _b	M—O _{b2}	O _{b2} —W	W—O _{b1}	X—O _b —M	O _b —M—O _{b2}	O _b —X—O _{b1}
I	0.334	0.185	0.185	0.209	0.203	0.181	0.225	116.0	98.3	109.8
II	0.333	0.184	0.185	0.202	0.201	0.182	0.225	118.7	98.2	109.1

I 与 II 相比 X 由 Fe^{III} 变成 Co^{III} , M 不变, X...M 的距离相近, 分别为 0.334 和 0.333 nm, X— O_b 和 X— O_{b1} 键长没有明显变化, M— O_b 和 M— O_{b2} 键长均略有减短.

2.2 磁性质和电子结构

计算得到的 HS 和 BS 态能量和磁耦合常数 $J(\text{cm}^{-1})$ 列于表 2 中. 计算得到体系 I 和 II 的 J 值分别为 -35 和 -44 cm^{-1} , 计算结果表明所研究体系为反铁磁性, 与实验值取得了较好的一致. 体系计算得到的 J 值大小顺序为 $|J(\text{I})| < |J(\text{II})|$, 耦合作用增强.

磁耦合作用与原子自旋密度分布有着密切的关系, 后者能够对说明磁耦合机理提供一些有用的信息. 由表 3 可见, HS 态中所有的未成对电子均为 α 电子, 主要集中在 X 和 M 原子上, 在桥氧原子 (O_b) 上有明显的离域, 部分离域在与 X, M 相邻的 O_{b1} , O_{b2} , O'_{b1} 和 O'_{b2} 上, 及多酸赤道位的钨原子 W 和 W' 上. 相比于体系中其他原子, 分布在这些原子上的自旋密度明显较大, 从分子轨道理论的观点出发, 自旋离域被看作是非成对电子密度从顺磁性金属中心向其配位原子的转移, 这样, 从自旋密度的布居可以看出非成对电子密度在 X 和 M 原子之间转移的途径, 即沿着 X— O_b —M 和 X— O_{b1} —W— O_{b2} —M(X— O'_{b1} —W'— O'_{b2} —M) 的超交换途径, 而 X— O_b —M 是主要的途径. 体系 I 与 II 相比, X 由 Fe^{III} 变成 Co^{III} , 离域到桥氧原子 O_b 和 O_{b2} (O'_{b2}) 上的电子密度有明显增加, 其自旋密度增大, 结果使得体系 II 中的相应磁交换作用增强. 另外, 从 HS 到 BS 态, X 和 M 原子上的自旋密度绝对值没有明显的变化, 在 BS 态 X 和 M 之间桥连原子上的自旋密度因为不同方向自旋部分抵消而减小.

Table 3 Atomic spin densities(in e) on the selected atoms of complexes I and II at the HS and BS states

State	Complex I						State	Complex II					
	X	M	O_b	$\text{O}_{b1}(\text{O}'_{b1})$	$\text{O}_{b2}(\text{O}'_{b2})$	W(W')		X	M	O_b	$\text{O}_{b1}(\text{O}'_{b1})$	$\text{O}_{b2}(\text{O}'_{b2})$	W(W')
HS	4.074	2.662	0.264	0.166	0.046	0.009	HS	2.885	2.749	0.311	0.162	0.064	0.007
BS	4.055	-2.601	0.111	0.164	-0.040	-0.005	BS	2.880	-2.723	0.158	0.159	-0.044	-0.006

体系 I 在 HS 态时 α 轨道的能量和组成列于表 4, 部分相关轨道见图 2. 在体系 I 中, 8 个磁电子 (未成对电子) 位于高占据态的 α 单占据分子轨道 (SOMO), 图 2 显示其中 186A', 185A', 184A' 和

Table 4 Energies and compositions(%) of the HS state α -SOMOs for complex I

Orbital	E/eV	X(Fe^{III})	M(Co^{II})	O_b	O_{b1}	O_{b2}	W
186A'	-4.644	$14d_{xy}2d_{x^2-y^2}$	$13d_{xy}8d_{z^2}7d_{x^2-y^2}$	$26p_x$	$3p_x$	$5p_x$	
153A''	-4.722		$45d_{z^2}3d_{xy}$			$10p_y8p_z$	$2d_{x^2-y^2}$
185A'	-5.048	$20d_{z^2}7d_{x^2-y^2}4d_{xy}$	$6d_{x^2-y^2}2d_{xy}$	$15p_y$	$14p_y$	$5p_y$	
152A''	-5.075	$35d_{yz}$	$2d_{yz}$	$5p_z$	$30p_z$	$4p_y$	
184A'	-5.301	$16d_{xy}8d_{z^2}$	$11d_{x^2-y^2}7d_{z^2}$	$4p_y$	$6p_y5p_x$	$2p_y$	
183A'	-5.415		$44d_{z^2}14d_{x^2-y^2}4d_{xy}$			$3p_y$	
182A'	-5.672	$3d_{xy}1d_{x^2-y^2}$	$43d_{xy}15d_{x^2-y^2}$	$1p_y$		$7p_x$	
151A''	-5.909	$5d_{xz}$			$4p_x$	$3p_y2p_x$	
150A''	-5.964	$15d_{xz}$		$7p_z$	$16p_x$	$8p_z$	

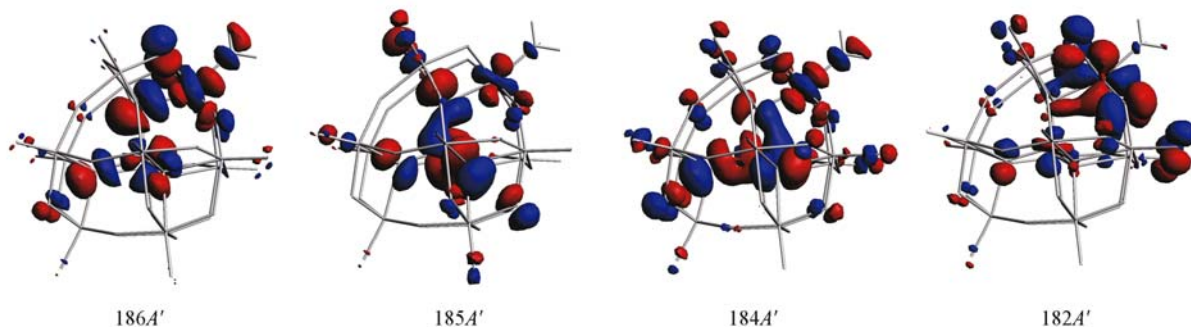


Fig. 2 Selected α -SOMOs for complex I at HS state

182A'轨道的重叠作用较明显,主要由Fe^{III}的3d_{xy}和3d_{x²-y²}轨道,O_b的2p_x和2p_y轨道,Co^{II}的3d_{xy}和3d_{x²-y²}轨道构成了最有效的X—O_b—M超交换途径.另外,从153A''和152A''轨道看出,由Fe的3d_{yz}轨道,O_{b1}的2p_z和O_{b2}的2p_z轨道,2p_y轨道,W的2d_{x²-y²}轨道及Co的3d_{yz}轨道参与构成了经由X—O_{b1}—W—O_{b2}—M的超交换途径.由于这样的超交换途径需要经过中间的3个原子的参与,有效磁轨道重叠小,对交换耦合作用贡献较小.体系I在BS态时前线轨道的能量和组成列于表5,部分相关轨道见图3.在破坏对称性条件下,自旋轨道出现混合,如图3中轨道所示,使得X—O_b—M和X—O_{b1}—W—O_{b2}—M超交换途径的轨道重叠加强,体现了X—M之间的反铁磁耦合作用.

Table 5 Energies and compositions(%) of the BS state frontier orbitals for complex I

Orbital	E/eV	X(Fe ^{III})	M(Co ^{II})	O _b	O _{b1}	O _{b2}	W
336A(α)	-4.089	2d _{xy}	30d _{z2} 27d _{x²-y²} 21d _{xy}	4p _x		10p _x	2d _{x²-y²}
335A(α)	-4.157		44d _{z2} 37d _{xy} 3d _{x²-y²}	2p _y		6p _y	2d _{x²-y²}
334A(α)	-5.081	36d _{yz}		4p _z	15p _z 2p _y		
333A(α)	-5.119	21d _{xy} 11d _{z2} 4d _{x²-y²}	1d _{xy} 1d _{z2}	4p _x	4p _y 3p _x		
332A(α)	-5.150	16d _{z2} 14d _{xy} 5d _{x²-y²}	4d _{xy}	10p _y 9p _x	6p _y		
334A(β)	-4.679		36d _{yz} 3d _{xz}			5p _y 4p _z	
333A(β)	-4.979	4d _{x²-y²} 1d _{xy}	25d _{x²-y²} 17d _{z2} 8d _{xy}	11p _x 6p _y		3p _y 2p _z	
332A(β)	-5.346		45d _{x²-y²} 18d _{z2} 1d _{xy}			1p _y 3p _z	

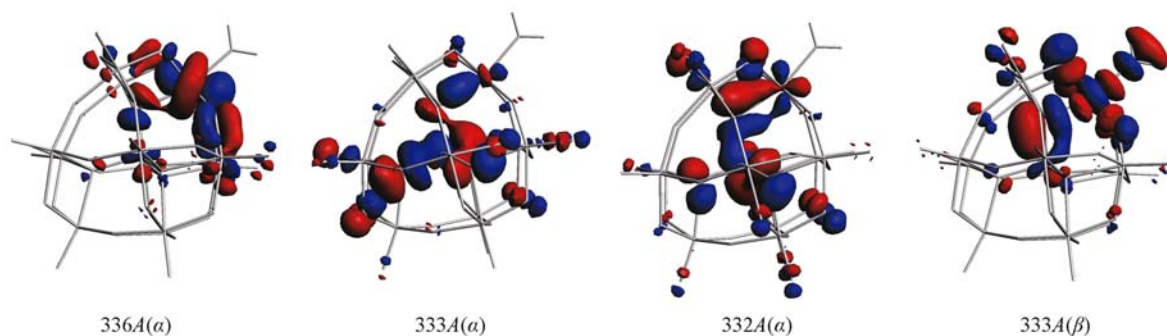


Fig. 3 Selected frontier orbitals for complex I at BS state

体系II在HS态时前线SOMO轨道的能量和组成列于表6,部分相关轨道见图4.在体系II中,7个磁电子(未成对电子)位于高占据态的α单占据分子轨道(SOMO),图4显示其中186A',185A',

Table 6 Energies and compositions(%) of the HS state α-SOMOs for complex II

Orbital	E/eV	X(Fe ^{III})	M(Co ^{II})	O _b	O _{b1}	O _{b2}	W
186A'	-4.770	16d _{xy} 2d _{x²-y²}	11d _{xy} 7d _{x²-y²} 26d _{z2}	26p _x 2p _y	3p _x	6p _x 2p _y	
185A'	-4.962	28d _{z2} 9d _{x²-y²} 1d _{xy}	1d _{x²-y²} 1d _{xy}	10p _y	17p _y	7p _y	
153A''	-4.964	3d _{yz}	38d _{yz} 3d _{xz} 1d _{yz}	1p _z	2p _z	10p _y 9p _z	2d _{x²-y²}
152A''	-5.184	33d _{yz}	4d _{yz}	5p _z	29p _z	4p _z	
184A'	-5.438	17d _{xy} 3d _{z2}	12d _{x²-y²} 7d _{z2}	10p _y	3p _y 7p _x	13p _x	
151A''	-5.465	49d _{xz}		8p _z	16p _x	10p _z	
183A'	-5.776		29d _{z2} 15d _{xy}			6p _y	

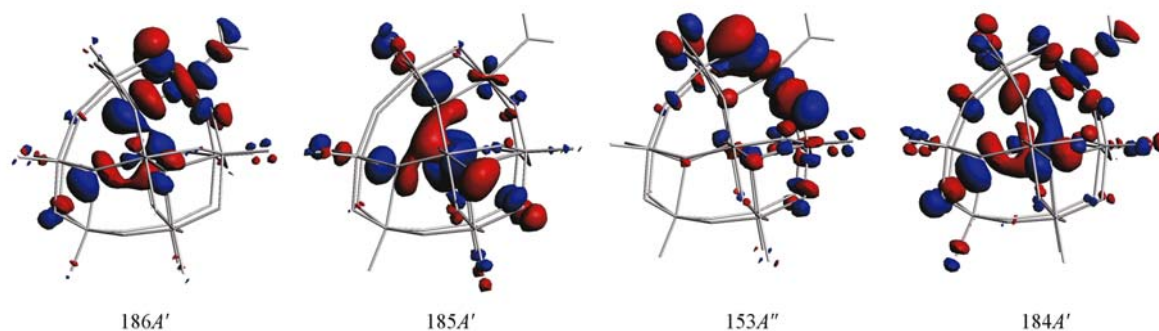


Fig. 4 Selected α-SOMOs for complex II at HS state

184A'轨道的重叠作用较明显, 主要由 Co^{III} 的 $3d_{xy}$ 和 $3d_{x^2-y^2}$ 轨道, O_b 的 $2p_x$ 和 $2p_y$ 轨道, Co^{II} 的 $3d_{xy}$ 和 $3d_{x^2-y^2}$ 轨道构成了最有效的 X— O_b —M 超交换途径. 另外, 从 153A' 和 152A'' 轨道看出, 由 Fe 的 $3d_{yz}$ 轨道, O_{b1} 的 $2p_z$ 和 O_{b2} 的 $2p_z$ 轨道, $2p_y$ 轨道, W 的 $2d_{x^2-y^2}$ 轨道及 Co 的 $3d_{yz}$ 轨道参与构成了经由 X— O_{b1} —W— O_{b2} —M 的超交换途径, 这些磁轨道与 I 中的相似. 体系 II 在 BS 态时前线 SOMO 轨道的能量和组成列于表 7, 部分相关轨道见图 5, 因为 BS 态的前线轨道体现了反铁磁耦合作用, 对比体系 I 和 II 中的相关 BS 态轨道, 可以看到, 333A(β) 轨道中, 体系 II 中 X(Co^{III}) 的 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{xy} 轨道贡献均大于 I 中的 X(Fe^{III}), O_b 上的 p_x 和 p_y 轨道贡献也略有增加; II 中的 332A 轨道和 I 中的 333A 轨道主要对应于 X—M 的 d_{xy} - d_{xy} 轨道作用, 其中 Co^{II} 和 Co^{II} 的 d_{xy} 轨道贡献也大于相应的 Fe^{III} 和 Co^{II} 的 d_{xy} 轨道贡献, 这些轨道重叠程度增大结果使 X-M 之间的反铁磁耦合作用加强.

Table 7 Energies and compositions(%) of the BS state frontier orbitals for complex II

Orbital	E/eV	X(Fe^{III})	M(Co^{II})	O_b	O_{b1}	O_{b2}	W
336A(α)	-4.256		$62d_{z^2} 14d_{x^2-y^2} 1d_{xy}$	$4p_x$		$6p_x$	$2d_{x^2-y^2}$
335A(α)	-4.356	$2d_{xy}$	$53d_{xy} 18d_{x^2-y^2} 11d_{z^2}$	$3p_y 1p_x$		$6p_x$	
334A(α)	-5.114	$27d_{z^2} 10d_{x^2-y^2} 1d_{xy}$	$2d_{x^2-y^2} 1d_{xy}$	$5p_y$	$8p_y 2p_z$		
333A(α)	-5.306	$33d_{yz}$		$3p_z$	$16p_z$		
332A(α)	-5.383	$31d_{xy}$	$6d_{xy}$	$10p_x 4p_y$	$5p_x$	$1p_x$	
331A(α)	-5.520	$47d_{xz}$	$8p_z$	$8p_x$			
334A(β)	-4.687		$47d_{yz} 3d_{xz}$			$4p_y 5p_z$	
333A(β)	-5.135	$11d_{x^2-y^2} 3d_{z^2} 2d_{xy}$	$21d_{x^2-y^2} 17d_{z^2} 6d_{xy}$	$12p_x 6p_y$		$3p_y$	
332A(β)	-5.409		$42d_{z^2} 17d_{x^2-y^2} 3d_{xy}$			$8p_z 4p_y$	

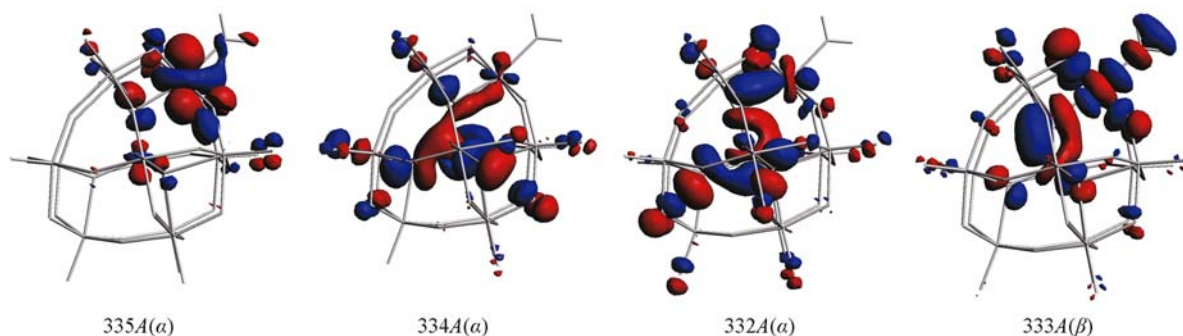


Fig. 5 Selected frontier orbitals for complex II at BS state

3 结 论

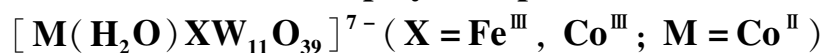
综上所述, 可以得到以下的结论: (1) 采用 DFT-BS 方法计算得到的 Keggin 型杂多酸衍生物 $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})\text{XW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ (I: X = Fe^{III} , M = Co^{II} ; II: X = Co^{III} , M = Co^{II}) 的磁耦合常数(J)与实验值具有一致性, 说明本文采用的计算方法是合理的; (2) 计算得到体系的耦合常数 J 均为负值, 分别为: -35 cm^{-1} (I), -44 cm^{-1} (II), 结果表明所研究体系为反铁磁性, J 值大小顺序为: $|J(\text{I})| < |J(\text{II})|$, 当中心杂原子由 Fe^{III} 变成 Co^{III} , 耦合作用增强; (3) 所研究体系可能的磁交换途径有沿着 X— O_b —M 和 X— O_{b1} —W— O_{b2} —M(X— O'_{b1} —W'— O'_{b2} —M) 的方式, 而 X— O_b —M 是更主要的途径. 体系 I 与 II 相比, X 由 Fe^{III} 变成 Co^{III} , M 不变, 桥氧原子 O_b 和 O_{b2} (O'_{b2}) 上的自旋密度增大, 结果使得体系 II 中的耦合作用增强; (4) 进一步从相关 BS 态磁轨道比较得出, II 中轨道重叠程度大于体系 I 的, 使 X-M 之间的反铁磁耦合作用加强.

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
- [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. , B rces 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. , Schüttemann 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

Density Functional Studies of Magnetic Exchange of Biheteroatom 11-Heteropoly Complexes:



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: $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})\text{XW}_{11}\text{O}_{39}]^{n-}$ (I : $\text{X} = \text{Fe}^{\text{III}}$, $\text{M} = \text{Co}^{\text{II}}$; II : $\text{X} = \text{Co}^{\text{III}}$, $\text{M} = \text{Co}^{\text{II}}$) were investigated *via* density functional theory combined with broken-symmetry approach (DFT-BS) method. The calculated J values are -35 cm^{-1} (I) and -44 cm^{-1} (II), respectively, which show that antiferromagnetic exchange interactions exist in these complexes. The order of the absolute value of J is: $|J(\text{I})| < |J(\text{II})|$, indicating the increase of coupling interaction from system I to II. With the change of the heteroatom X *via* Fe^{III} (I) \rightarrow Co^{III} (II), the spin densities on bridge oxygen atoms O_b and O_{12} (O'_{12}) 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

(Ed. : Y, I)