

## Struktura i magnetyzm wybranych politlenków wanadu o mieszanych stanach walencyjnych

Piotr Kozłowski<sup>(\*)</sup>,<sup>1</sup> K. Yu. Monakhov<sup>2</sup>, O. Linnenberg<sup>2</sup>, J. van Leusen<sup>2</sup>,  
C. Besson<sup>2</sup>, T. Secker<sup>2</sup>, U. Englert<sup>2</sup>, P. Kögerler<sup>2</sup>, X. López<sup>3</sup>, J. M. Poblet<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Wydział Fizyki, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

<sup>2</sup> Institut für Anorganische Chemie, RWTH Aachen University, Aachen, Germany

<sup>3</sup> Departament de Química Física i Inorgànica, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona, Spain

Politlenki wanadu zawierające jony wanadu w różnych stopniach utleniania stanowią grupę magnetyków molekularnych o ciekawych własnościach magnetycznych, ale są zwykle trudne w modelowaniu. W niniejszym wykładzie zostaną przedstawione dwa przykłady takich magnetyków:  $[\text{VO}_2\text{F}_2@\text{HV}_{22}\text{O}_{54}]^{6-}$  zawierający niezlokalizowane elektrony oraz  $(\text{NEt}_4)_5[\text{V}_{16}\text{O}_{38}(\text{Br})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  o skomplikowanej strukturze krystalicznej.

$[\text{VO}_2\text{F}_2@\text{HV}_{22}\text{O}_{54}]^{6-}$  według obliczeń chemicznych zawiera 6 magnetycznych elektronów niezlokalizowane i dwa zlokalizowane. Uproszczone modelowanie zaniebujące energią kinetyczną było w stanie wyjaśnić w sposób jakościowo poprawny magnetyzm tej molekuly [1]. Jednak dopiero zastosowanie półklasycznego modelu t-J (energia kinetyczna traktowana klasycznie) inspirowanego wynikami obliczeń DFT pozwoliło na dokładne modelowanie własności magnetycznych. Okazało się, że jest ono możliwe tylko wtedy, gdy liczba elektronów niezlokalizowanych jest nieparzysta i wynosi 5 lub 7. Ostatecznie najlepsze wyniki zostały otrzymane gdy uwzględniono mieszanę 3 molekuł o różnej protonacji:  $[\text{VO}_2\text{F}_2@\text{HV}_{22}\text{O}_{54}]^{6-}$ ,  $[\text{VO}_2\text{F}_2@\text{H}_2\text{V}_{22}\text{O}_{54}]^{6-}$ ,  $[\text{VO}_2\text{F}_2@\text{V}_{22}\text{O}_{54}]^{6-}$ .

$(\text{NEt}_4)_5[\text{V}_{16}\text{O}_{38}(\text{Br})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  krystalizuje jako skomplikowany kryształ bliźniaczy, co w sposób istotny utrudnia poprawne określenie jego struktury oraz konfiguracji elektronów walencyjnych. Konfiguracja elektronów walencyjnych determinuje stosunek magnetycznych jonów wanadu  $\text{V}^{4+}$  do jonów niemagnetycznych  $\text{V}^{5+}$ , który ma istotny wpływ na magnetyzm tego związku. Dokładne symulacje własności magnetycznych w różnych scenariuszach strukturalnych pozwoliły nie tylko wyjaśnić magnetyzm tej molekuly, ale także rzucić nowe światło na jej strukturę. Wykazano, że średni stosunek magnetycznych jonów wanadu  $\text{V}^{4+}$  do jonów niemagnetycznych  $\text{V}^{5+}$ , który według obliczeń chemicznych powinien wynosić 8:8 jest w rzeczywistości wynikiem koegzystencji w jednym kryształce 4 różnych molekuł o stosunku  $\text{V}^{4+}:\text{V}^{5+}$  równym 8:8, 8:8, 7:9, 9:7.

(\*) kozl@amu.edu.pl

1. K. Yu. Monakhov, O. Linnenberg, P. Kozłowski, J. van Leusen, C. Besson, T. Secker, A. Ellern, X. López, J. M. Poblet, P. Kögerler, Chemistry – A European Journal **21**, 2387 (2015)