

Тема работы: Квантовохимические расчёты электронной структуры и моделирование магнитных свойств ряда комплексов переходных и редкоземельных металлов с органическими лигандами

Состав коллектива:

Кадиленко Евгений Михайлович, ассистент кафедры ФЕН НГУ, научный сотрудник лаборатории квантовой химии и компьютерного моделирования ИХКГ СО РАН.

Грицан Нина Павловна, д.х.н., проф., в.н.с. лаборатории структуры и молекулярных свойств функциональных систем ФФ НГУ, зав. лабораторией квантовой химии и компьютерного моделирования ИХКГ СО РАН.

Грант: РФФ 22-13-00077 «Высокоуровневые квантовые расчеты и компьютерное моделирование магнитных и спектральных свойств и термической стабильности функциональных материалов», руководитель – Грицан Н. П.

Научное содержание работы:

Постановка задачи.

Квантовохимические расчеты электронной структуры комплексов f-элементов позволяют на молекулярном уровне объяснить природу экспериментальных температурных зависимостей магнитной восприимчивости новых материалов. Эти результаты дают возможность установить связь между макроскопическими свойствами вещества и его химической структурой, а также определить направления для экспериментальной модификации соединений. Теоретические исследования, проводимые в нашей лаборатории, осуществляются в тесном взаимодействии с экспериментаторами из различных химических институтов РАН и СО РАН. Эти исследования поддержаны грантами РФФИ, РФФ и СО РАН. Студенты и аспиранты, принимавшие участие в исследованиях, уже успешно защитили несколько дипломных работ, магистерских и кандидатских диссертаций.

Современное состояние проблемы.

Комплексы диспрозия являются одними из наиболее перспективных строительных блоков для ряда современных магнитоактивных материалов, включая мономолекулярные магниты. Так, в 2018 году именно на основе комплекса диспрозия был синтезирован первый мономолекулярный магнит с температурой блокирования намагниченности выше 77 К. Важно отметить, что путь к синтезу данного соединения был предложен со стороны квантовой химии, исходя из анализа свойств предшествовавших соединений диспрозия. С целью дальнейшего исследования магнитных свойств комплексов f-металлов, нашими коллегами из ИНХ СО РАН был синтезирован новый биядерный

комплекс $[(DyCr^*_{2})_2C_8N_2H_{10}]$. Целью нашего исследования является установление электронной структуры и моделирование магнитных свойств данного комплекса для уточнения стратегии последующего дизайна новых магнитоактивных соединений.

Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы.

Для корректного вычисления электронной структуры и магнитных свойств комплексов диспрозия необходимы как учёт сильной статической корреляции данных комплексов, так и релятивистских эффектов, в том числе, спин-орбитального взаимодействия. В связи с этим, в данном исследовании мы использовали квантовохимический пакет OpenMOLCAS, в котором реализованы методы расчёта электронной структуры CASSCF/SO-RASSI и CASSCF/CASPT2/SO-RASSI и методы моделирования магнитных свойств SINGLE_ANISO и POLY_ANISO.

В силу высокой вычислительной сложности вышеупомянутых методов, на первом этапе исследования нами был проведён поиск подходов, которые позволили бы упростить вычисление электронной структуры без значительной потери точности.

Во-первых, мы рассмотрели ряд модельных геометрий, потенциально способных корректно воспроизвести электронную структуру исследуемого комплекса. Две из них – это геометрии, полученные заменой одного из диспрозиев на его ближайший диамагнитный аналог – лютеций (далее «Биядерный комплекс-1» и «Биядерный комплекс-2»). Ещё три соответствуют «разрезанному» комплексу, они различаются наличием и отсутствием водорода у метиленовой группы (а значит, и суммарным зарядом модели), а также отсутствием и наличием метильных групп у сэндвичевого лиганда (соответствует замене Cr^* на Cr), далее «Моноядерный нейтральный комплекс», «Урезанный моноядерный отрицательный комплекс» и «Урезанный моноядерный нейтральный комплекс».

Для этих модельных геометрий были проведены RASSCF/SO-RASSI/SINGLE_ANISO расчёты. Активное пространство включало в себя девять электронов на семи f-орбиталях диспрозия, число корней было равно (21, 224, 490), то есть максимально возможному. Ниже приведена таблица уровней энергий нижнего по энергии мультиплета.

см ¹	1	2	3	4	5	6	7	8
Бияд. 1	0.0	67,3	127,9	200,4	272,52	340,0	404,9	627,5
Бияд. 2	0.0	68,5	132,6	206,1	284,65	355,7	432,0	660,2
Монояд, нейт.	0.0	63,3	127,3	198,8	274,32	342,2	415,4	643,0
Урез. монояд, нейт.	0.0	78,7	142,6	190,1	265,4	326,5	385,4	571,0
Урез. монояд, отр.	0.0	145,1	208,2	262,5	330,4	404,79	476,4	614,7

Видно, что значения энергий моноядерного нейтрального комплекса слабо отличаются от энергий биядерных комплексов, последние с неплохой точностью совпадают друг с другом. При замене $\text{Sr}^* \Rightarrow \text{Sr}$ происходит заметное, но всё ещё не слишком критичное изменение энергий. В свою очередь, если не заменять некоординирующую метиленовую группу на метильную, происходит почти двукратное изменение в энергии для первого возбуждённого состояния. Это позволяет нам предположить, что «нейтральные» модели лучше отражают действительность.

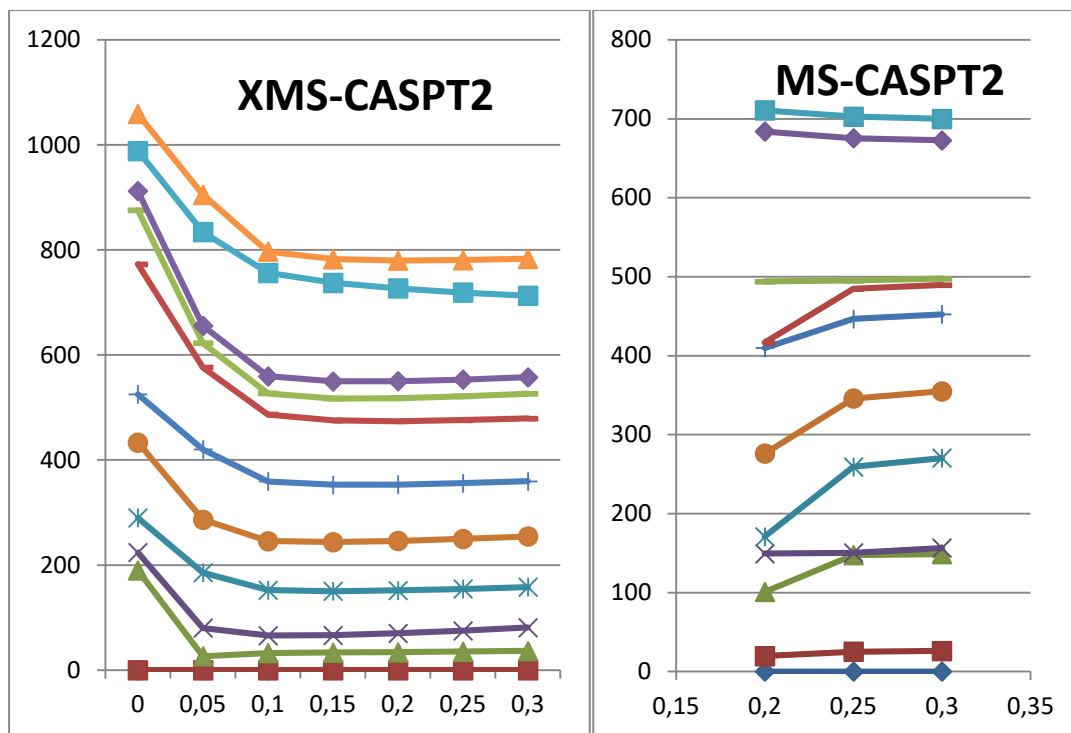
Во-вторых, мы сравнили влияние количества корней метода CASSCF на уровни энергий нижнего по энергии мультиплета для модели «урезанного моноядерного нейтрального комплекса» в методе CASSCF/SO-RASSI. (21, 224, 490) соответствует максимально возможному, (21, 128, 130) – количество корней, встречающееся в литературе.

cm^{-1}	1	2	3	4	5	6	7	8
(21, 224, 490)	0.000	78,6	142,6	190,1	265,4	326,5	385,4	571,0
(21, 128, 130)	0.000	79,0	143,2	190,9	266,4	327,8	387,1	573,3

Можно видеть, что уровни энергий нижнего мультиплета практически не изменились. Это позволит в дальнейшем брать меньшее количество, что существенно упростит учёт динамической корреляции методом CASPT2.

В-третьих, для корректности расчёта необходим учёт динамической корреляции, который обычно проводится методом CASPT2. Однако, в рамках этого метода существуют различные подходы для расчета энергий множества состояний, наиболее известными являются MS-CASPT2 и XMS-CASPT2. MS-CASPT2 является исторически первым и, как утверждается, демонстрирует хорошие результаты в условиях отсутствия квазивырожденных состояний, но его эффективность снижается при наличии таковых. Напротив, более современный XMS-CASPT2 хорошо учитывает квазивырождение, но уступает MS-CASPT2 в случаях, когда квазивырождение отсутствует. Все методы CASPT2 также сильно зависят от так называемых intruder states, возникающих при малых значениях знаменателя. Для решения этой проблемы используется добавление постоянной величины в знаменатель с последующим обратным проектированием.

Для установления наиболее корректного метода, нами были рассмотрены подходы MS и XMS при различных значениях сдвига уровней для метода CASSCF/CASPT2, применительно ко всем возникающим 21 секстетам. На приведенных ниже графиках отображены относительные энергии в обратных сантиметрах первых 11 состояний, соответствующих терму ${}^6\text{H}$ до учета спин-орбитального взаимодействия.



MS-CASPT2 начинает давать разумные результаты при значениях шифта от 0.2 Eh и достигает стабильных значений, вероятно, при 0.25 Eh. В то же время, XMS-CASPT2 выходит на «полку» уже при 0.15 Eh. Таким образом, для учета динамической корреляции в дальнейших расчетах планируется использовать более адекватный задаче XMS-CASPT2 со значением сдвига уровней в диапазоне 0.10-0.15 Eh.

Полученные результаты.

Для недавно синтезированного дидерного комплекса диспрозия была предложена оптимальная методика расчётов, состоящая из

- выбора модельной геометрии, наиболее адекватно отражающей свойства экспериментального комплекса,
- установления достаточного количества корней в методе CASSCF,
- сравнения различных методов теории возмущений многих состояний и установления достаточной величины сдвига уровней в методе CASPT2.

На следующей этапе работы данная методика будет применена для расчёта магнитных свойств исследуемого комплекса.

Эффект от использования кластера в достижении целей работы.

При помощи кластера НГУ было проведено большинство необходимых расчётов, в особенности расчётов, требующих большой оперативной памяти.