

Тема работы:

Исследование магнитных свойств комплексов диспрозия и иттербия с органическими лигандами методами релятивистской квантовой химии

Состав коллектива исполнителей:

- Мальцева Светлана Владимировна, кафедра химической и биологической физики, Новосибирский государственный университет, 4 курс
- Горбунов Дмитрий Евгеньевич, кафедра химической и биологической физики, старший преподаватель, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник Института Химической Кинетики и Горения лаборатории Квантовой Химии и Компьютерного Моделирования
- Дмитриев Алексей Анатольевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Института Химической Кинетики и Горения лаборатории Квантовой Химии и Компьютерного Моделирования
- Грицан Нина Павловна, проф., доктор химических наук, профессор кафедры химической и биологической физики, заведующий лаборатории Квантовой Химии и Компьютерного Моделирования Института Химической Кинетики и Горения

Финансовая поддержка:

Работа выполнена на базе кафедры химической и биологической физики ФФ НГУ и Института химической кинетики и горения СО РАН при поддержке Российского научного фонда (грант 24-73-00182)

Научное содержание работы:

Постановка задачи:

Исследование электронной структуры, магнитных свойств и механизмов релаксации намагниченности двух комплексов лантаноидов — комплекса иттербия с анион-радикальным лигандом и комплекса диспрозия с диамагнитными лигандами — с использованием современных релятивистских многоконфигурационных методов квантовой химии. Целью являлось объяснение экспериментальных магнитных характеристик, определение природы магнитных состояний исследуемых комплексов, а также оценка применимости различных квантовохимических подходов для описания подобных систем.

Современное состояние проблемы (на момент начала работы):

Комплексы лантаноидов являются перспективными объектами для создания одномолекулярных магнитов благодаря сильному спин-орбитальному

взаимодействию и высокой магнитной анизотропии. Несмотря на значительный прогресс в синтезе новых соединений, корректное теоретическое описание их магнитных свойств остается сложной задачей вследствие необходимости одновременного учета статической и динамической электронной корреляции, а также релятивистских эффектов. Для ряда комплексов, в частности иттербоценовых соединений с радикальными лигандами, существующие квантовохимические модели не позволяли воспроизвести экспериментальные температурные зависимости магнитной восприимчивости и объяснить природу обменного взаимодействия. Для новых комплексов диспрозия требовалось установить механизмы релаксации намагниченности и причины наблюдаемых магнитных характеристик.

Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы.

Работа выполнена с использованием пакетов квантовохимических программ ORCA 6.0.1 и OpenMolcas. Для комплекса иттербия были проведены расчеты методом SA-CASSCF(14,8) с последующим учетом динамической электронной корреляции методами NEVPT2 и QD-NEVPT2. Спин-орбитальное взаимодействие учитывалось методом SOC-QDPT. Исследовано влияние различных скалярных релятивистских гамильтонианов (DKH2, ZORA, X2C) и базисных наборов на результаты расчета.

Для комплекса диспрозия использовались расчеты SA-CASSCF(9,7)/CASPT2 с последующим учетом спин-орбитального взаимодействия методом SO-RASSI. Были рассчитаны энергии магнитных подуровней, параметры g-тензоров, состав волновых функций, температурные зависимости магнитной восприимчивости, а также характеристики релаксации намагниченности с использованием подхода Аравены для оценки квантового туннелирования и эффективного барьера релаксации. Полученные результаты сравнивались с экспериментальными данными магнитометрии.

Полученные результаты.

Для комплекса иттербия установлено, что учет только статической электронной корреляции не позволяет воспроизвести экспериментальную температурную зависимость магнитной восприимчивости. Показано, что включение динамической корреляции методом NEVPT2 существенно изменяет спектр низколежащих состояний и улучшает описание магнитных свойств, однако полностью устранить расхождения с экспериментом не удается, что свидетельствует о необходимости дальнейшего совершенствования методов расчета обменного взаимодействия в металл-радикальных комплексах.

Для комплекса диспрозия рассчитаны энергии восьми нижних дублетов Крамерса, параметры магнитной анизотропии, вероятности туннелирования

и эффективный барьер релаксации намагниченности. Полученные результаты находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными и позволили объяснить наблюдаемые магнитные свойства и определить основные каналы релаксации намагниченности в исследуемом одномолекулярном магните.

Эффект от использования кластера в достижении целей работы:

Вычислительный комплекс ИВЦ НГУ позволил в разумные сроки провести полномасштабные CASSCF расчёты энергетического спектра и магнитных свойств комплексов. Без доступа к кластеру такие расчеты с большим активным пространством были бы затруднительны в рамках студенческой работы. Полученные данные позволили сделать выводы о применимости методов для комплексов лантанидов с радикалами, а также позволили корректно интерпретировать экспериментальные данные и сделать выводы о магнитных свойствах комплекса диспрозия.

Аннотация

В данной работе теоретически исследованы электронная структура и магнитные свойства комплекса иттербия с органическим тиадидимидным анион-радикалом и комплекса диспрозия с диамагнитным лигандом с использованием многоконфигурационных методов квантовой химии. Актуальность темы обусловлена уникальными магнитными и электронными свойствами лантанидных комплексов, которые находят применение в области молекулярного магнетизма, спинтроники и материаловедения. На начальном этапе был применен SA-CASSCF метод для получения структуры энергетических уровней, затем, с помощью NEVPT2 была учтена динамическая корреляция, а для учета релятивистских эффектов, в том числе спин-орбитального взаимодействия, для комплекса иттербия были взяты различные гамильтонианы – ZORA, DKH, X2C, для комплекса диспрозия использовался скалярный релятивистский гамильтониан DKH2. Для комплекса иттербия все расчеты приводили к одинаковой заселенности активной лигандной МО, равной с хорошей точностью единице, то есть лиганд действительно находился в анион-радикальной форме. В итоге для комплекса иттербия были получены зависимости магнитной восприимчивости от температуры, для различных методов. Расчетные зависимости сравнивались с экспериментальной кривой, в случае SA-CASSCF метода наблюдалось слабое сходство, учет динамической корреляции (NEVPT2) оказывал значительное положительное влияние, выбор гамильтониана также оказывает влияние, но оно невелико, как и увеличение базиса на иттербии, по результатам проведенных расчетов согласия с экспериментальными данными достичь не удалось. Для комплекса диспрозия из расчетов был получен барьер релаксации намагниченности и время квантового туннелирования. Также, была проведена аппроксимация

экспериментальных данных, из которой было получено время квантового туннелирования и эффективный энергетический барьер, последний совпадает с энергией четвертого Крамерсова дублета, что согласуется с его расчетными свойствами.