

МЕТОДЫ КВАНТОВОЙ ХИМИИ В ПРИМЕНЕНИИ К ИССЛЕДОВАНИЮ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Алексей Анатольевич Дмитриев
Институт Химической Кинетики и Горения

Содержание

1. Методы квантовой химии

- Уравнение Шредингера
- Приближение Борна-Оппенгеймера
- Вариационный метод Ритца
- Одноэлектронное приближение
- Решение уравнений Хартри-Фока
- Метод Хартри-Фока-Рутана
- Пост-Хартри-Фоковские методы
- Теория функционала плотности
- Теоремы Хоэнберга-Кона
- Уравнения Кона-Шема

2. Молекулярные магнитные системы

- Молекулярный магнетизм на микроуровне. Спин-гамильтониан
- Методы расчета параметров спин-гамильтонана
- Общая методика анализа магнитных свойств
- Гетероспиновая ион-радикальная соль $[\text{MoMes}_2]^+[\text{S}_2\text{N}_4\text{C}_2]^-$

Что позволяет получить квантовая химия?

- ▶ Предсказание величин, которые не могут быть измерены в эксперименте (например, короткоживущие интермедиаты, которые не поддаются экспериментальному исследованию)
- ▶ Интерпретация результатов экспериментов (например сложные ЯМР, ЭПР спектры, зависимости магнитной восприимчивости от температуры и т.п.)
- ▶ Предсказание результатов будущих экспериментов (дизайн материалов - как нужно изменить структуру молекулы чтобы оптимизировать заданное свойство)
- ▶ Любые другие задачи, где взаимодействие теории и эксперимента увеличивают эффективность исследований и дают глубокое понимание исследуемых процессов

Уравнения квантовой механики



Эрвин Шредингер

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right\} \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r})$$

**Волновая механика
(1926)**



Вернер Гейзинберг

$$\{ \mathbf{T} + \mathbf{V} \} \mathbf{C} = E \mathbf{C}$$

**Матричная механика
(1926)**



Поль А.М. Дирак

$$\begin{pmatrix} V(\mathbf{r}) & c\vec{\sigma}\mathbf{p} \\ c\vec{\sigma}\mathbf{p} & V(\mathbf{r}) - 2c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_L(\mathbf{r}) \\ \psi_L(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \psi_L(\mathbf{r}) \\ \psi_L(\mathbf{r}) \end{pmatrix}$$

**Релятивистская
квантовая механика
(1928)**

Уравнение Шредингера

- ▶ **Уравнение Шредингера** для многочастичной волновой функции $\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M, t) = \Psi(\mathbf{x}, \mathbf{R}, t)$ имеет вид:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{x}, \mathbf{R}, t) = \hat{H}(\mathbf{x}, \mathbf{R}, t) \Psi(\mathbf{x}, \mathbf{R}, t)$$

- ▶ Если гамильтониан не зависит от времени (что будет предполагаться в дальнейшем), мы получим **стационарное уравнение Шредингера**

$$\hat{H}(\mathbf{x}, \mathbf{R}) \Psi(\mathbf{x}, \mathbf{R}) = E \Psi(\mathbf{x}, \mathbf{R}), \text{ где } E \text{ — полная энергия}$$

- ▶ **Полный гамильтониан**

$$\hat{H}(\mathbf{x}, \mathbf{R}) = T_e + T_N + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN}$$

Приближение Борна-Оппенгеймера

- ▶ **Приближение Борна-Оппенгеймера** позволяет не учитывать кинетическую энергию ядер

$$\hat{H}(\mathbf{x}, \mathbf{R}) \rightarrow \hat{H}_{BO}(\mathbf{x}, \mathbf{R}) = T_e + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN} \leftarrow \begin{array}{l} \text{Константа для} \\ \text{заданного } \mathbf{R} \end{array}$$

- ▶ **Обоснование:** ядра гораздо тяжелее и медленнее электронов, следовательно электроны всегда успевают подстраиваться под конфигурацию ядер
- ▶ **Следствие 1:** Появляется концепция химической структуры и поверхности потенциальной энергии (энергия как функция ядерных координат)
- ▶ **Следствие 2:** Уравнение Шредингера разделяется на два: первое для электронов при заданной конфигурации ядер, второе для ядер на заданной поверхности потенциальной энергии

$$\begin{aligned} \hat{H}_{BO} \Psi(\mathbf{x}|\mathbf{R}) &= E(\mathbf{R}) \Psi(\mathbf{x}|\mathbf{R}) \\ \{T_N + E(\mathbf{R})\} \Theta(\mathbf{R}) &= \mathfrak{E} \Theta(\mathbf{R}) \end{aligned}$$

Полная волновая функция – это произведение электронной волновой функции и ядерной волновой функции

Многоэлектронная волновая функция

► Интерпретация Борна:

$$|\Psi(\mathbf{x} | \mathbf{R})|^2 = \Psi^*(\mathbf{r}_1 \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N \sigma_N | \mathbf{R}) \Psi(\mathbf{r}_1 \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N \sigma_N | \mathbf{R})$$

- Для заданной конфигурации ядер $\mathbf{R}$ квадрат волновой функции дает условную вероятность найти электрон 1 в положении $\mathbf{r}_1$ со спином σ_1 , электрон 2 в положении $\mathbf{r}_2$ со спином σ_2 , ...

► Принцип Паули:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N | \mathbf{R}) = -\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N | \mathbf{R})$$

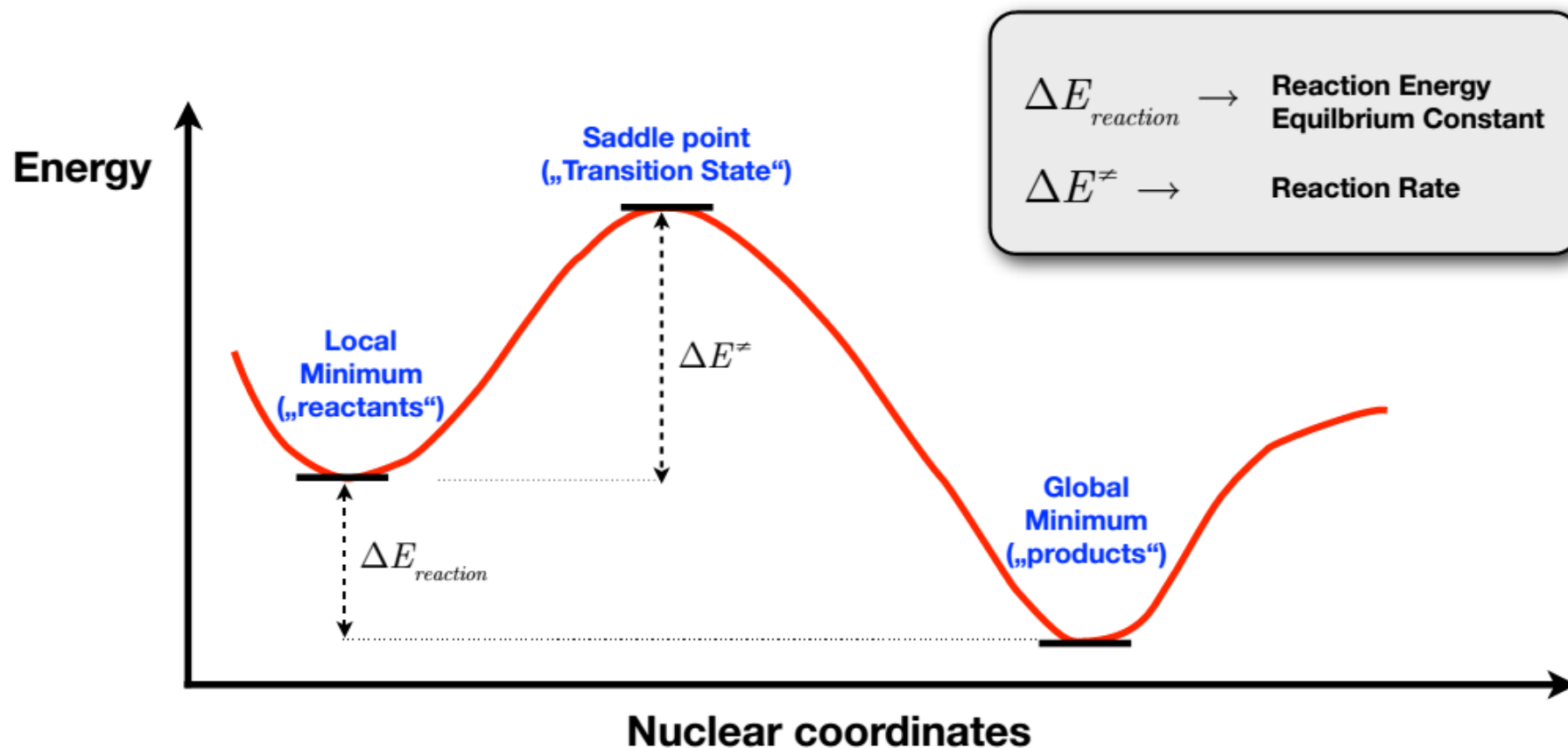
- Антисимметрия относительно перестановки двух любых электронов (электроны – фермионы)

Полная энергия

- ▶ Что такое полная энергия $E(\mathbf{R})$?
 - ▶ Энергия необходимая для разделения молекулы на невзаимодействующие электроны и ядра
- ▶ Зачем нам ее знать?
 - ▶ В химии и спектроскопии мы измеряем **разницу энергий**
- ▶ Типичные величины
 - ▶ Типичные значения для комплексов металла 10 000-100 000 эВ
- ▶ Какая точность нам нужна?
 - ▶ Нам нужно рассчитывать разницу энергий с точностью ~ 1 ккал/моль, то есть 0.05 эВ, другими словами с точностью лучше чем 10^{-6}

Химия и поверхность потенциальной энергии

- Химические реакции как правило происходят на поверхности потенциальной энергии основного состояния (иногда первых возбужденных). Поэтому определяющим является зависимость энергии от расположения ядерных координат.



Недостатки приближения Борна-Оппенгеймера

- ▶ Не учитываются:
 - ▶ Взаимодействие ядер и электронов с **внешним электрическим и магнитным полем**
 - ▶ Малые слагаемые, связанные со **спинами ядер и электронов**
 - ▶ Размер ядер (**ядро – точечный заряд**)
 - ▶ Взаимодействия **ядерного и электронного движения** (эффект Яна-Тэллера)
 - ▶ **Релятивистские эффекты** (важны для тяжелых атомов)
- ▶ Уравнение Шредингера с гамильтонианом БО не может быть решено даже для системы с двумя электронами. Нужны дальнейшие приближения

Вариационный метод Ритца

- ▶ Для заданной пробной волновой функции зависящей от некоторого параметра $\mathbf{p} : \Psi_{trial}(\mathbf{x}|\mathbf{R}, \mathbf{p})$

Функционал Ритца:

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi_{trial} | H | \Psi_{trial} \rangle}{\langle \Psi_{trial} | \Psi_{trial} \rangle}.$$

Для точной волновой функции $E[\Psi]$ - это точная энергия, а для любой другой волновой функции

$$E[\Psi] \geq E_{exact}$$

- ▶ Следовательно, мы можем искать минимум $E[\Psi]$ по параметру $\mathbf{p}$, для того чтобы получить наилучшее приближение в данном анзаце
- ▶ Условие стационарной точки:

$$\frac{\partial E[\Psi]}{\partial p_I} = 0 \text{ для всех } I$$

Одноэлектронное приближение

- ▶ Полную электронную волновую функцию можно представить в виде произведения одноэлектронных волновых функций.
- ▶ Однако полная волновая функция должна удовлетворять принципу Паули (быть антисимметричной относительно перестановки двух электронов).

- ▶ Детерминант Слэйтера:

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{x}_1) & \psi_1(\mathbf{x}_2) & \cdots & \psi_1(\mathbf{x}_N) \\ \psi_2(\mathbf{x}_1) & \psi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \psi_2(\mathbf{x}_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_N(\mathbf{x}_1) & \psi_N(\mathbf{x}_2) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \equiv | \psi_1 \psi_2 \dots \psi_N |$$

- ▶ Одноэлектронные волновые функции называют молекулярными орбиталями. Именно орбитали варьируют для получения наилучшего приближения истинной волновой функции

Выражение для функционала энергии

$$E = \sum_{i=1}^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (I_{ij} - K_{ij})$$

$$h_i = \left\langle \psi_i \left| \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{\sum_{\alpha} Z_{i\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} \right| \psi_i \right\rangle$$

$$I_{ij} = \iint \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_i(1) \psi_j(2) d\xi_1 d\xi_2$$

$$K_{ij} = \iint \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_i(2) \psi_j(1) d\xi_1 d\xi_2$$

Кулоновский интеграл

- Электростатическое взаимодействие между «размазанными» зарядовыми распределениями $|\psi_i|^2$ и $|\psi_j|^2$
- «классическое» взаимодействие
- Всегда положительное

Обменный интеграл

- Электростатическое взаимодействие “интерферирующей плотности” $\psi_i \psi_j$
- Квантовомеханическое взаимодействие
- Возникает из-за принципа Паули
- Всегда положительное
- Не является обменным взаимодействием

Каноническое уравнение Хартри-Фока

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_{j=1}^N (\hat{I}_j - \hat{K}_j)$$

Оператор Фока

$$\hat{I}_j \psi_i = \int \psi_j^*(2) \psi_i^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_i(1) d\xi_2$$

Кулоновский оператор

$$\hat{K}_j \psi_i = \int \psi_j^*(2) \psi_i^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_j(1) d\xi_2$$

Обменный оператор

$$\hat{F} \psi_i = \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ij} \psi_j \quad \phi_i = \sum_{j=1}^N u_{ij} \psi_j$$

$$\hat{F} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i$$

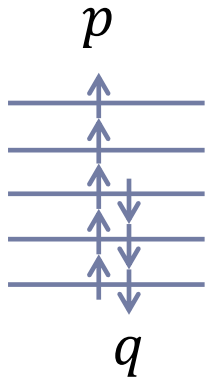
Каноническое уравнение
Хартри-Фока

ϕ_i канонические орбитали ХФ

ε_i орбитальные энергии

$$E \neq \sum_{i=1}^N \varepsilon_i$$

Ограниченный (RHF) и неограниченный (UHF) методы Хартри-Фока



$$\psi_i(\xi_i) = \begin{cases} \phi_i^\alpha(\vec{r}_i)\alpha \\ \phi_i^\beta(\vec{r}_i)\beta \end{cases}$$

p электронов α
 q электронов β

$$\hat{F}^\alpha = \hat{h} + \sum_{j=1}^p (\hat{I}_j^\alpha - \hat{K}_j^\alpha) + \sum_{j=1}^q I_j^\beta$$

$$\hat{F}^\beta = \hat{h} + \sum_{j=1}^q (\hat{I}_j^\beta - \hat{K}_j^\beta) + \sum_{j=1}^p I_j^\alpha$$

$$\hat{F}^\alpha \phi_i^\alpha = \varepsilon_i^\alpha \phi_i^\alpha$$

$$E = \sum_{i=1}^p h_i^\alpha + \sum_{i=1}^q h_i^\beta + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^p (I_{ij}^{\alpha\alpha} - K_{ij}^{\alpha\alpha}) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^q \sum_{j=1}^q (I_{ij}^{\beta\beta} - K_{ij}^{\beta\beta}) + \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^q I_{ij}^{\alpha\beta}$$

Метод Хартри-Фока-Рутаана

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_{p=1}^m c_{ip} \chi_p(\vec{r})$$

Ограниченный метод:

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_{j=1}^n (2\hat{I}_j - \hat{K}_j)$$

$$E = \sum_{p,q} H_{pq} P_{pq} + \frac{1}{2} \sum_{p,q,r,s} P_{pq} L_{pq,rs} P_{rs}$$

$$H_{pq} = \langle \chi_p | \hat{h} | \chi_q \rangle$$

$$P_{pq} = 2 \sum_{i=1}^n c_{ip} c_{iq}$$

$$L_{pq,rs} = \langle \chi_p \chi_q \parallel \chi_r \chi_s \rangle - \frac{1}{2} \langle \chi_p \chi_s \parallel \chi_r \chi_q \rangle$$

Метод Хартри-Фока-Рутаана

Ограниченный метод:

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_{j=1}^n (2\hat{I}_j - \hat{K}_j) \longrightarrow F_{pq} = H_{pq} + L_{pq,rs}P_{rs}$$

$$\sum_q^n F_{pq} C_{iq} = \varepsilon_i \sum_{q=1}^n S_{pq} C_{iq} \quad S_{pq} = \langle \chi_p | \chi_q \rangle \quad \begin{array}{l} \text{интеграл} \\ \text{перекрывания} \end{array}$$

$$\bar{\bar{F}}\bar{C}_i = \varepsilon_i \bar{\bar{S}}\bar{C}_i \longrightarrow \det|\bar{\bar{F}} - \varepsilon_i \bar{\bar{S}}| = 0 \longrightarrow \bar{\bar{F}} = \bar{\bar{F}}(C_i)$$

Самосогласованное поле (SCF)

Метод Хартри-Фока-Рутаана

Неограниченный метод:

$$\Phi_i^{(\alpha/\beta)} = \sum_{p=1}^m c_{ip}^{(\alpha/\beta)} \chi_p(\vec{r})$$

$$\left(\hat{h} + \sum_{j=1}^{n_\alpha} (\hat{I}_j^\alpha - \hat{K}_j^\alpha) + \sum_{j=1}^{n_\beta} I_j^\beta \right) \Phi_i^\alpha = \varepsilon_i^\alpha \Phi_i^\alpha$$

$$\left(\hat{h} + \sum_{j=1}^{n_\beta} (\hat{I}_j^\beta - \hat{K}_j^\beta) + \sum_{j=1}^{n_\alpha} I_j^\alpha \right) \Phi_i^\beta = \varepsilon_i^\beta \Phi_i^\beta$$

$$P_{rs}^\alpha = \sum_{j=1}^{n_\alpha} c_{jr}^\alpha c_{js}^\alpha, \quad P_{rs}^\beta = \sum_{j=1}^{n_\beta} c_{jr}^\beta c_{js}^\beta, \quad P_{rs} = P_{rs}^\alpha + P_{rs}^\beta$$

$$\bar{\bar{F}}^\alpha \bar{\bar{C}}_i^\alpha = \varepsilon_i^\alpha \bar{\bar{S}} \bar{\bar{C}}_i^\alpha \longrightarrow \det |\bar{\bar{F}}^\alpha - \varepsilon_i^\alpha \bar{\bar{S}}| = 0 \longrightarrow \bar{\bar{F}}^\alpha = \bar{\bar{F}}^\alpha(C_i^\alpha)$$

Самосогласованное поле (SCF)

Базисные функции

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_{p=1}^m c_{ip} \chi_p(\vec{r})$$

$$\chi_{nlm} = A r^{n-1} e^{-\rho_A r_A} J_{lm}(\theta, \phi) \quad \text{STO (Slater-type orbitals)}$$

$$\chi_i = \sum_i d_i g_i(\vec{r}), g_i = A x^l y^m z^n e^{-\zeta_i r^2} \quad \text{GTO (Gaussian-type orbitals)}$$

<https://bse.pnl.gov/bse/portal>

Недостатки метода Хартри-Фока

- ▶ Рассмотрим расчет методом Хартри-Фока (ХФ) атома неона (10 электронов)

Exact HF Energy	: -128.547 Eh
Exact Experimental Energy	: -129.056 Eh

- ▶ За экспериментальное значение взята сумма десяти потенциалов ионизации

- ▶ **Плюсы:** ХФ дает 99.8% полной энергии

- ▶ **Минусы:**

1 Eh = 27.21 eV
1 eV = 23.06 kcal/mol
= 8065 cm ⁻¹

- ▶ Небольшая ошибка ХФ на самом деле имеет значение 319 ккал/моль. В химии нужна точность до 1 ккал/моль.
- ▶ **Нам нужны лишь относительные значения энергий**

Пост-Хартри-Фоковские методы

$$|\Psi\rangle = |\Psi_0\rangle + \sum_{ia} c_{ia}^i |\Psi_i^a\rangle + \frac{1}{4} \sum_{ijab} c_{ab}^{ij} |\Psi_{ij}^{ab}\rangle + \frac{1}{36} \sum_{ijkabc} c_{abc}^{ijk} |\Psi_{ijk}^{abc}\rangle + \dots$$

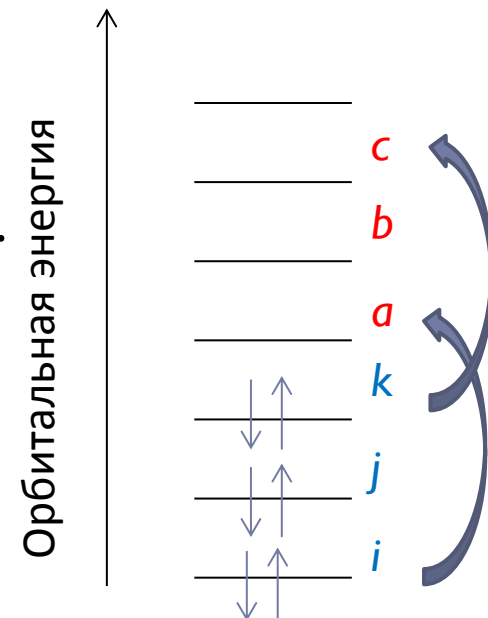
2 типа корреляций: статическая и динамическая

Динамическая корреляция:

- (1) Метод конфигурационного взаимодействия CI (configuration interaction)
- (2) MP (теория возмущений Меллера – Плессета)
- (3) Метод связанных кластеров CC (Coupled Cluster)

Статическая корреляция:

CASSCF (complete active space SCF)



Теория функционала плотности (DFT)

$$\rho(\vec{r}_1) = N \int \psi^*(\xi_1, \dots, \xi_N) \psi(\xi_1, \dots, \xi_N) d\xi_2 \dots d\xi_N d\sigma_1$$

Электронная плотность

$$\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = N(N-1) \int \psi^*(\xi_1, \dots, \xi_N) \psi(\xi_1, \dots, \xi_N) d\xi_3 \dots d\xi_N d\sigma_1 d\sigma_2$$

Парная функция плотности

$$P_1(\vec{r}_1, \vec{r}'_1) = N \int \psi^*(\vec{r}_1, \sigma_1, \xi_2, \dots, \xi_N) \psi(\vec{r}'_1, \sigma_1, \xi_2, \dots, \xi_N) d\xi_2 \dots d\xi_N d\sigma_1$$

Матрица плотности 1-го порядка

$$E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \int \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) P_1(\vec{r}_1, \vec{r}'_1) d\vec{r}_1 + \int v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \\ + \frac{1}{2} \int \frac{e^2 \rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \text{ где } v(\vec{r}) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_{\alpha}|}$$

Теоремы Хоэнберга-Кона

- ▶ Точная волновая функция и энергия N -электронов может быть представлена как **функционал** электронной плотности

$$\rho(r) \rightarrow N, V_{eN} \rightarrow H_{BO} \rightarrow E, \Psi$$


- ▶ Если бы мы знали истинный функционал энергии, то напрямую бы определили истинную энергию из электронной плотности, но мы его не знаем
- 1. Первая теорема Хоэнберга-Кона говорит, что существует универсальный функционал $E[\rho]$
- 2. Вторая теорема Хоэнберга-Кона – вариационный принцип: для любой пробной ρ' $E[\rho'] \geq E[\rho]$

Теория функционала плотности (DFT)

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{eN}[\rho] + V_{NN} + J[\rho] + E'_{xc}[\rho]$$

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad - \text{Кулоновская энергия}$$

$$E'_{xc}[\rho] = K[\rho] + C[\rho] \quad - \text{Обменная и корреляционная энергии (неизвестны)}$$

$$V_{eN}[\rho] = - \sum_A Z_A \int \frac{\rho(\vec{r})}{r_{iA}} d\vec{r} \quad - \text{Электрон-ядерное притяжение}$$

Приближения Кона-Шема

Кон и Шем рассмотрели гипотетическую систему **невзаимодействующих электронов**, которая имеет ту же плотность, что и реальная система

Волновая функция такой системы описывается одним детерминантом Слэйтера

$$\rho_{KS}(\vec{r}) = \sum_i \int |\psi_i(\mathbf{x})|^2 ds \equiv \rho_{exact}(\vec{r})$$

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{eN}[\rho] + V_{NN} + J[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

$$E_{xc}[\rho] = E'_{xc}[\rho] + T[\rho] - T_s[\rho]$$

$$v_s(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}[\rho] \quad v_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\vec{r})}$$

$$\hat{h}_s \phi_i = \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(\vec{r}) \right\} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad \text{- уравнения Кона-Шема}$$

Виды функционалов

BP86 – Becke '88 обменная часть и Perdew '86
корреляционная часть

BLYP – Becke '88 обменная часть и Lee-Yang-Parr
корреляционная часть

B1LYP – 25% ХФ обменная часть

B3LYP – 20% ХФ обменная часть

B2PLYP – смесь MP2 и DFT

Содержание

1. Методы квантовой химии

- Уравнение Шредингера
- Приближение Борна-Оппенгеймера
- Вариационный метод Ритца
- Одноэлектронное приближение
- Решение уравнений Хартри-Фока
- Метод Хартри-Фока-Рутана
- Пост-Хартри-Фоковские методы
- Теория функционала плотности
- Теоремы Хоэнберга-Кона
- Уравнения Кона-Шема

2. Молекулярные магнитные системы

- Молекулярный магнетизм на микроуровне. Спин-гамильтониан
- Методы расчета параметров спин-гамильтонана
- Общая методика анализа магнитных свойств
- Гетероспиновая ион-радикальная соль $[\text{MoMes}_2]^+[\text{S}_2\text{N}_4\text{C}_2]^-$

Молекулярный магнетизм

- ▶ Ферромагнитные материалы на основе органических радикалов
 - ▶ Y.V. Korshak, T.V. Medvedeva, A.A. Ovchinnikov, V. N. Spector, “Organic polymer ferromagnet,” *Nature*, 1987
- ▶ Гетероспиновые ион-радикальные соли
 - ▶ Соли $[M(C_5Me_5)_2]^+[TCNE]^{\cdot-}$
 - ▶ V(TCNE): J.M. Manriquez et al., “A room-temperature molecular/organic-based magnet”. *Science*. 1991
- ▶ Анизотропные одномолекулярные магнетики
 - ▶ Mn_{12} : R. Sessoli et al. “Magnetic bistability in a metal-ion cluster”. *Nature*, 1993
- ▶ Термо- и фотопереключаемые магнетики
 - ▶ O. Sato, “Photoinduced magnetization of a cobalt-iron cyanide.” *Science*, 1996

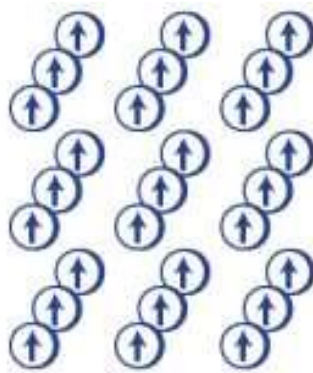
Молекулярный магнетизм на микроуровне

$B = \mu H$, B – магнитная индукция, H – напряженность магнитного поля

Все вещества делятся на **диамагнетики** ($\mu < 1$), **парамагнетики (1)** ($\mu > 1$, $|J| \ll kT$) и **ферромагнетики (2)** (μ может значительно превышать 1 и зависит от величины внешнего магнитного поля, $J > 0$, $|J| \gg kT$), **антиферромагнетики (3)** ($S_1 = S_2, J < 0$, $|J| \gg kT$), **ферримагнетики (4)** ($S_1 \neq S_2, J < 0$, $|J| \gg kT$)



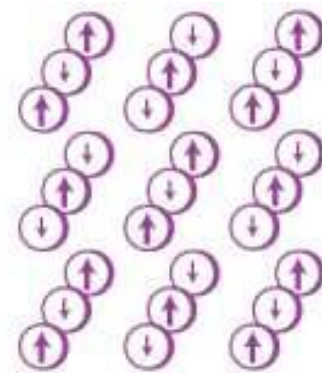
(1)



(2)



(3)



(4)

Молекулярный магнетизм на микроуровне

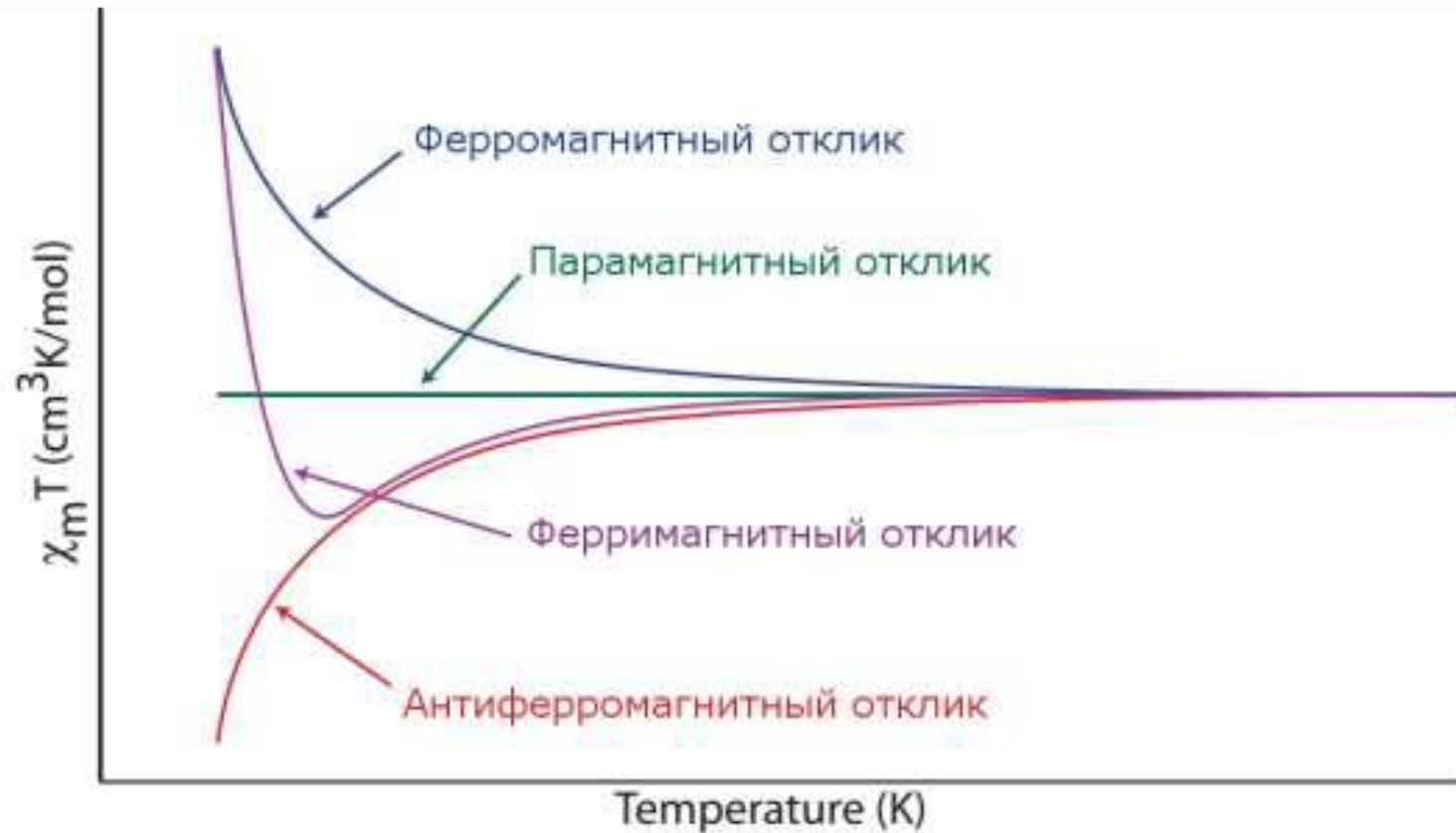
Закон Кюри:

$M = CH/T$, где M – получаемая намагниченность материала, H – приложенное магнитное поле, C – постоянная Кюри

$\chi = \frac{\partial M}{\partial H}$, χ – магнитная восприимчивость

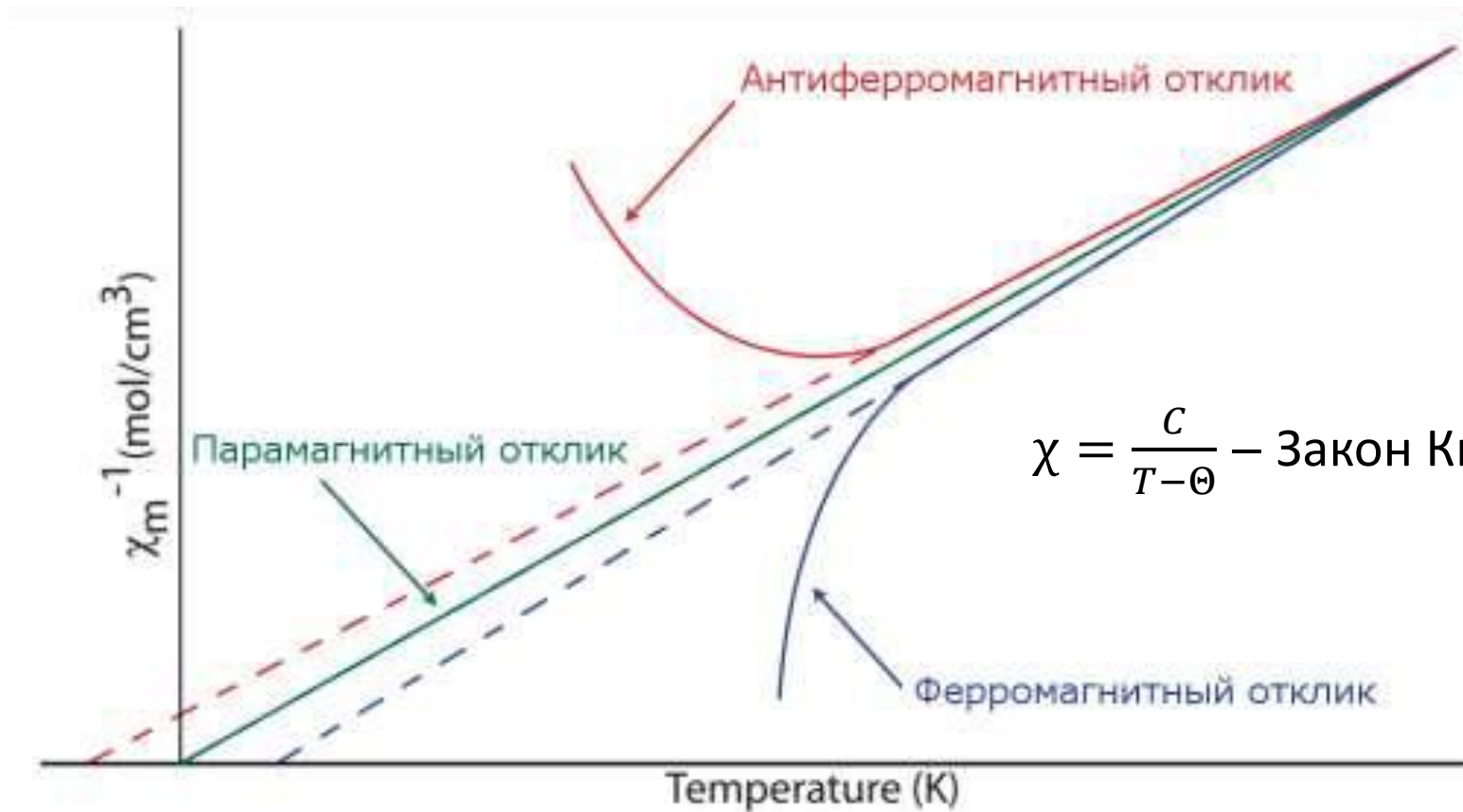
$\chi = C/T$ – в идеальном парамагнетике

Молекулярный магнетизм на микроуровне



Температурная зависимость молярной магнитной восприимчивости, умноженной на температуру, для идеальных магнетиков

Молекулярный магнетизм на микроуровне



Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости идеальных магнетиков

Формула Ван-Флека

$$\mu_n = -\frac{\partial E_n}{\partial H} - \text{намагниченность для } n\text{-го уровня энергии}$$

$$M = \frac{N \sum_n \left(-\frac{\partial E_n}{\partial H}\right) \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right)}{\sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right)} - \text{макроскопическая молярная намагниченность}$$

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)}H + E_n^{(2)}H^2 + \dots$$

$$\mu_n = -E_n^{(1)} - 2E_n^{(2)}H - \dots$$

$$M = \frac{N \sum_n \left(-E_n^{(1)} - 2E_n^{(2)}H\right) \left(1 - \frac{E_n^{(1)}H}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E_n^{(0)}}{kT}\right)}{\sum_n \left(1 - \frac{E_n^{(1)}H}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E_n^{(0)}}{kT}\right)}$$

Формула Ван-Флека

$$M = \frac{NH \sum_n \left(\frac{E_n^{(1)2}}{kT} - 2E_n^{(2)} \right) \exp\left(-\frac{E_n^{(0)}}{kT}\right)}{\sum_n \exp\left(-\frac{E_n^{(0)}}{kT}\right)}$$



$$\chi = \frac{N \sum_n \left(\frac{E_n^{(1)2}}{kT} - 2E_n^{(2)} \right) \exp\left(-\frac{E_n^{(0)}}{kT}\right)}{\sum_n \exp\left(-\frac{E_n^{(0)}}{kT}\right)}$$

Феноменологический спин-гамильтониан

$$\hat{H} = \hat{H}_{ZE} + \hat{H}_{ex} + \hat{H}_{ZFS}$$

$$\hat{H}_{ZE} = \sum_i g\beta \vec{S}_i \vec{B} \qquad \hat{H}_{ex} = -2 \sum_{i>j} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j$$

$$\hat{H}_{ZFS} = \sum_i D_i \left(S_{zi}^2 - \frac{1}{3} S_i(S_i + 1) + \frac{E_i}{D_i} (S_{xi}^2 - S_{yi}^2) \right)$$

Методы расчета параметров спин-гамильтонана

▶ Параметр обменного взаимодействия (J)

Для двух парамагнитных частиц со спином S_1 и $S_2 \leq S_1$

$$S = S_1 + S_2, S_1 + S_2 - 1, \dots, S_1 - S_2$$

▶ строго:
$$J = -\frac{1}{2S} [E(S) - E(S - 1)]$$
 CASSCF, MRCI

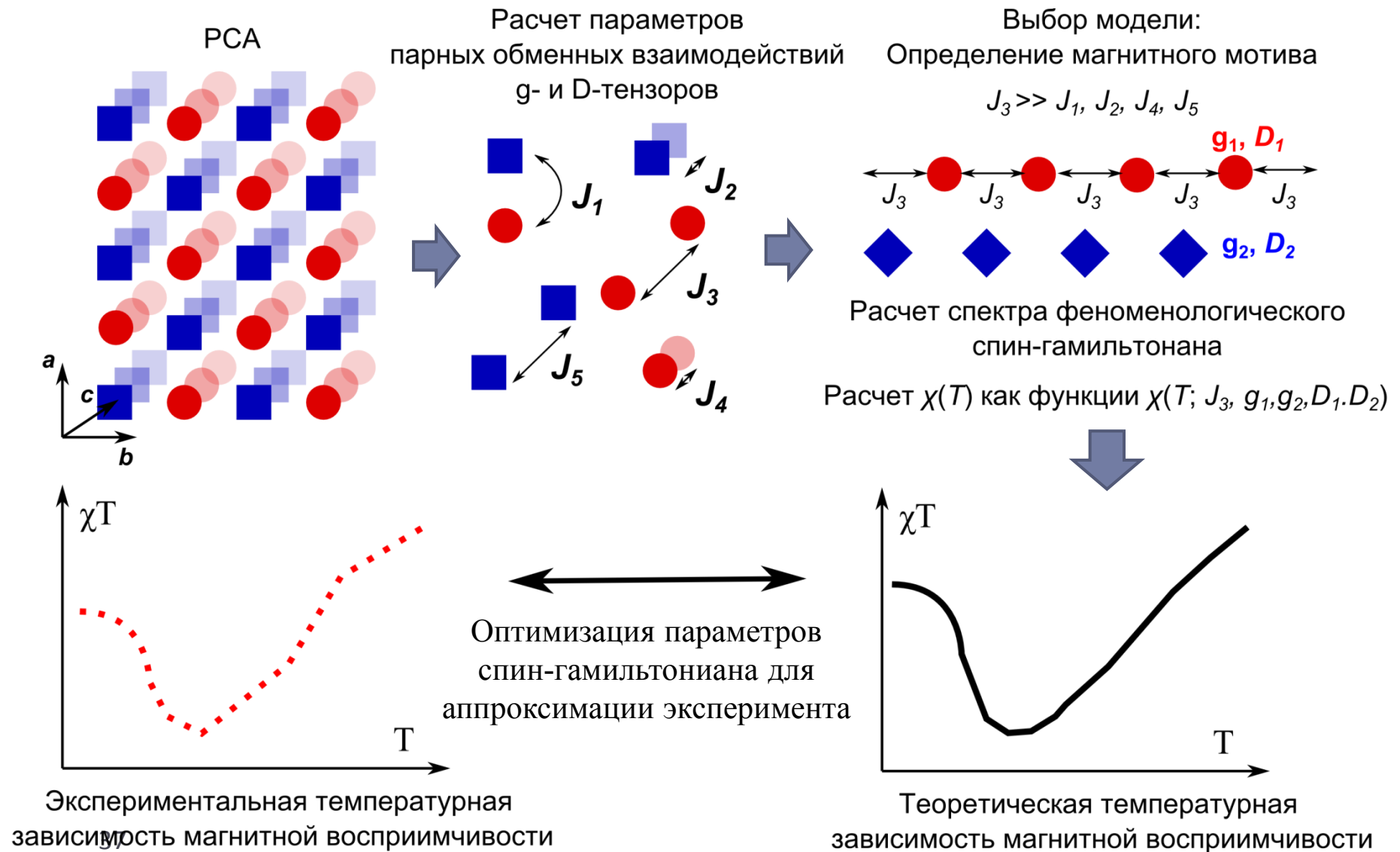
▶ упрощенно:
$$J = -\frac{E_{HS} - E_{BS}}{\langle S^2 \rangle_{HS} - \langle S^2 \rangle_{BS}}$$
 BS DFT, HF

▶ g-тензор и D-тензор (расщепление в нулевом поле)

▶ Учет спин-спинового и спин-орбитального взаимодействия CI или PT

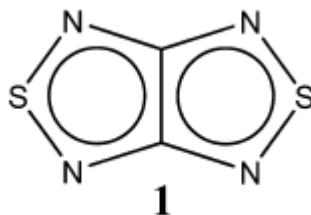
▶ Скалярные релятивистские поправки DKH, ZORA

Общая методика анализа магнитных свойств

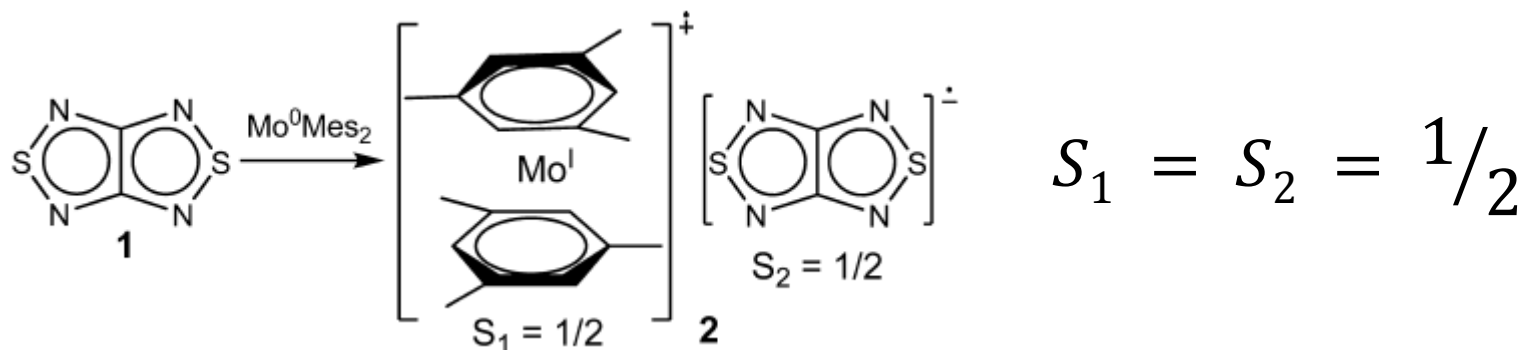


Гетероспиновая ион-радикальная соль сера-азотных гетероциклических анион-радикалов с комплексами молибдена

1,2,5-тиадиазоло-3,4-с-1,2,5-тиадиазол (1)

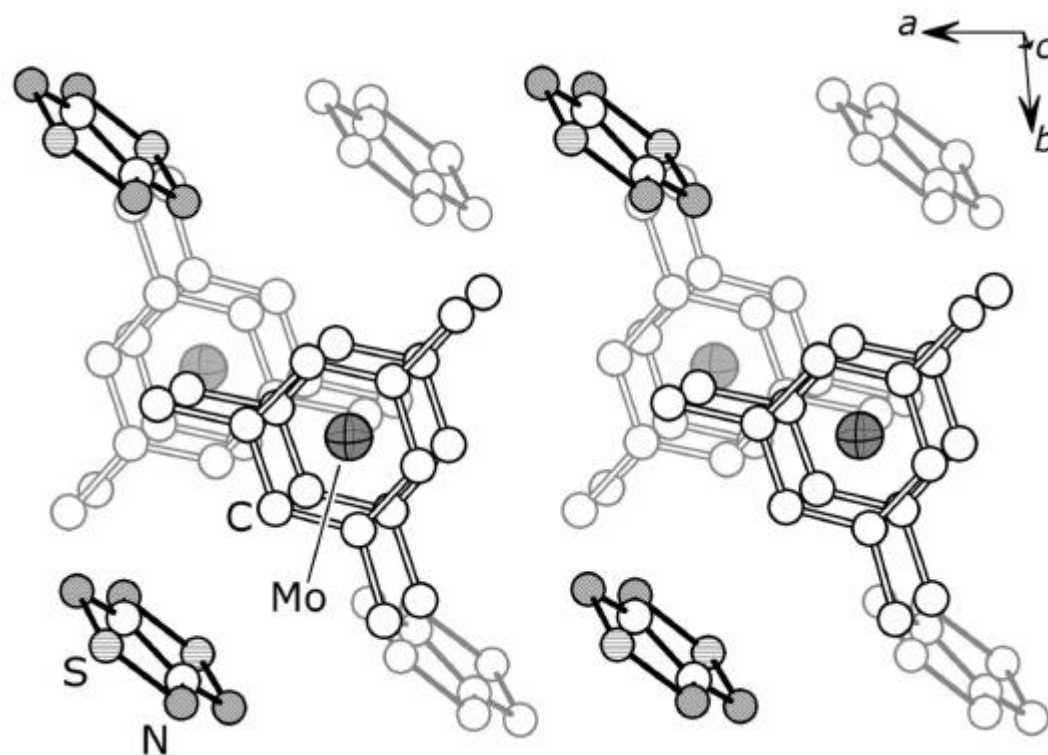


Синтез соли $[\text{MoMes}_2]^+[\text{1}]^-$



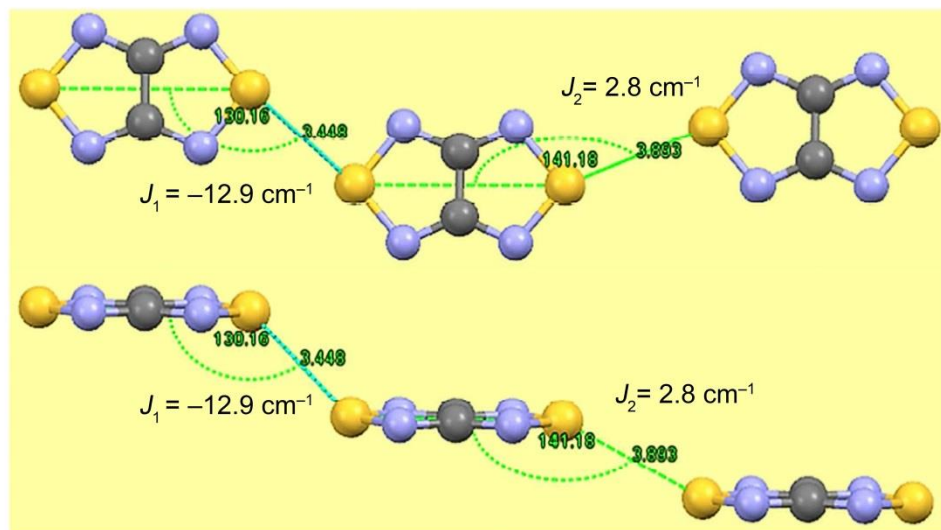
Гетероспиновая ион-радикальная соль сера-азотных гетероциклических анион-радикалов с комплексами молибдена

Кристаллическая структура соли



Магнитные мотивы соли $[\text{MoMes}_2]^+[\text{1}]^-$

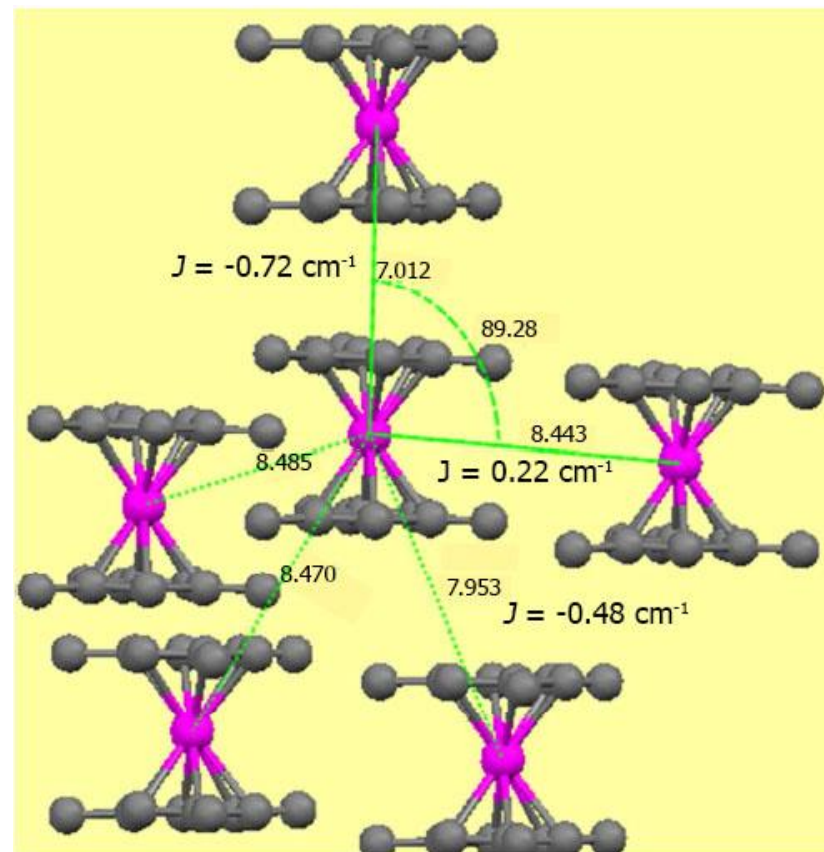
UB3LYP / def2-TZVP



S...S

AF и FM взаимодействия

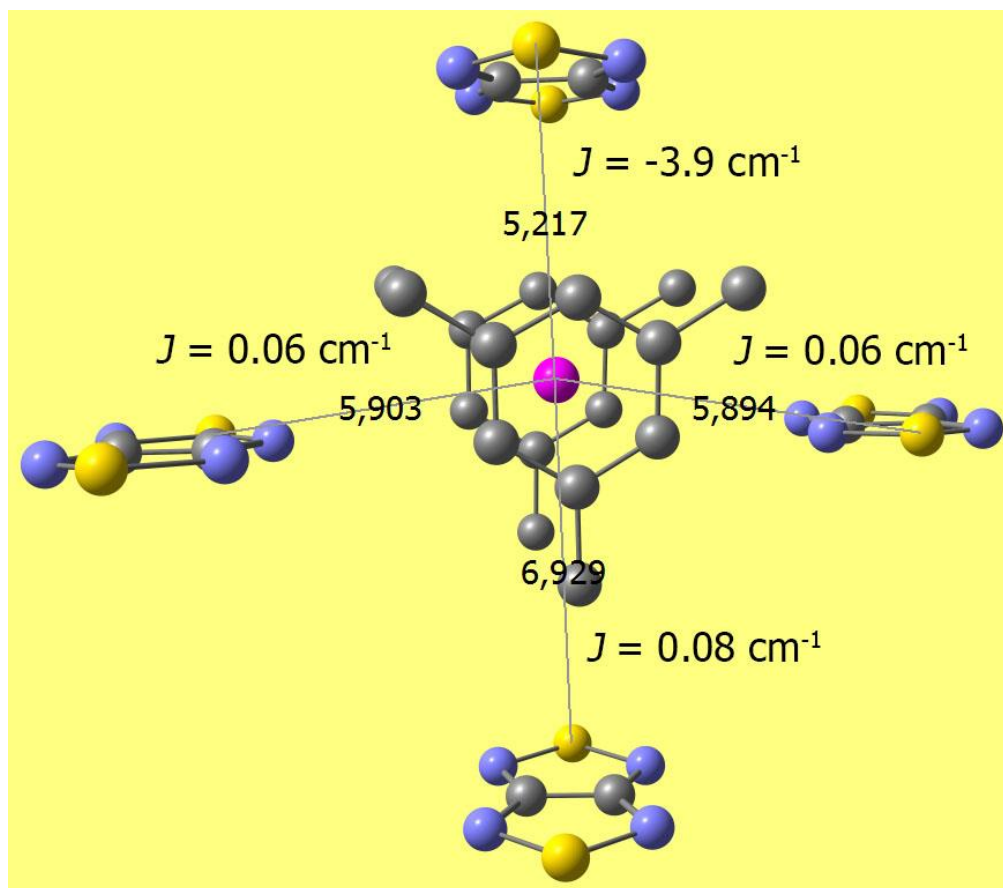
$$J = - \frac{E_{HS} - E_{BS}}{\langle S^2 \rangle_{HS} - \langle S^2 \rangle_{BS}}$$



Mo...Mo

AF и FM взаимодействия

Магнитные мотивы соли $[\text{MoMes}_2]^+[\text{1}]^-$

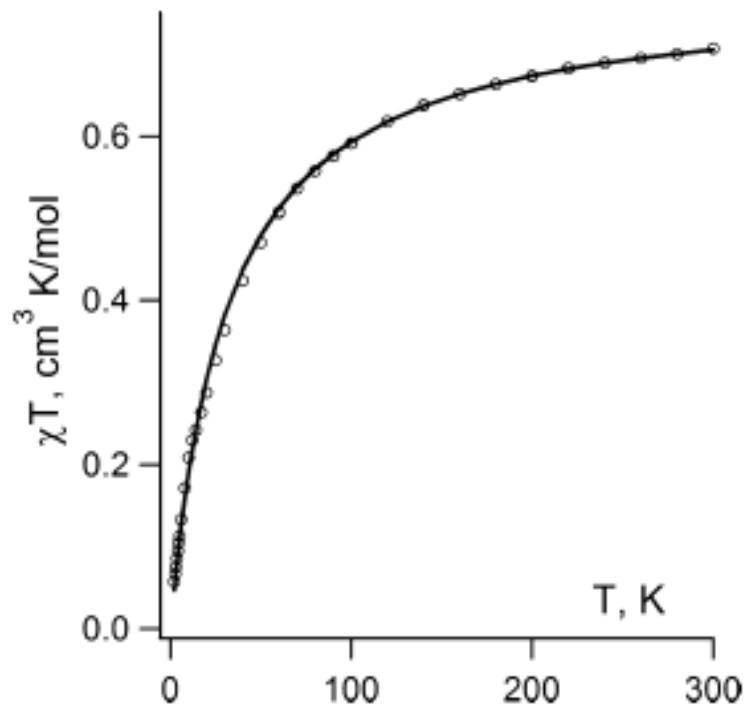


Mo...S

$$J = -\frac{1}{2S} [E(S) - E(S - 1)]$$

CASSCF(6,6) / NEVPT2 / def2-TZVP

Температурная зависимость магнитной восприимчивости. g-тензор $[\text{MoMes}_2]^+$



$[\text{MoMes}_2]^+$, CASSCF(9,9)/RASSI

	g_x	g_y	g_z	g_{iso}
ground doublet	2.007	2.001	1.966	1.991
second doublet	1.686	1.688	3.836	2.403

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta}, C = 0.78 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}, \Theta = -31.2 \pm 0.2 \text{ K}$$

Заключение

- ▶ Методы квантовой химии эффективно дополняют эксперимент и позволяют анализировать магнитные свойства магнетиков на молекулярном уровне
- ▶ Проведен анализ синтезированной соли с серо-азотными анион-радикалами и комплексами молибдена
- ▶ Установлены магнитные мотивы соли. Показано, что магнитные взаимодействия между анион-радикалами и молибденовыми центрами являются как антиферромагнитными, так и ферромагнитными.
- ▶ Определены g-тензоры для основного и первого возбужденного состояний $[\text{MoMes}_2]^+$. Показано, что температурная зависимость магнитной восприимчивости описывается законом Кюри-Вейса.

Спасибо за внимание!

