



ВОЗМОЖНОСТИ РЕЛЯТИВИСТСКИХ РАСЧЕТОВ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КАТИОНОВ ЛАНТАНОИДОВ И ИХ КОМПЛЕКСОВ

Нина Грицан,^{1,2} Алексей Дмитриев,^{1,2} Елизавета Сутурина^{1,3}

¹Новосибирский государственный университет,

²Институт химической кинетики и горения СО РАН,

³Университет Саутгемптона, Великобритания

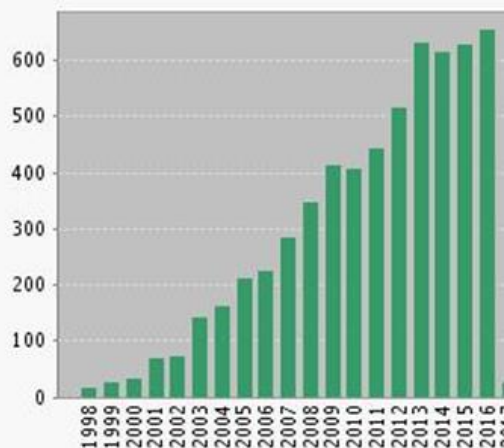
План лекции

- I. Магнитные материалы на основе лантаноидов.
- II. Релятивистская квантовая химия (подходы и приближения).
- III. Общепринятые и современные подходы к расчету магнитных свойств.
- IV. Точность расчетов электронной структуры и магнитных свойств катионов Ln^{3+} .
- V. Электронная структура, спектроскопия и магнитные свойства комплексов лантаноидов с редокс-активным лигандом: $[\text{LnCr}^*_2(\text{Me}_3\text{SiN=})_2\text{S}]$, **Ln = Sm, Yb, Eu.**

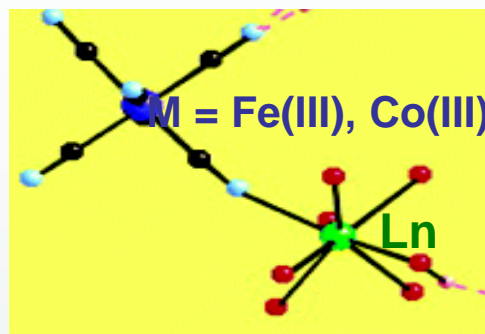
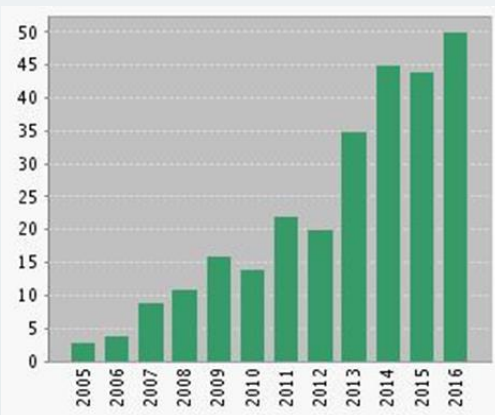
Одномолекулярные магнетики на основе лантаноидов

SMM: R. Sessoli, D. Gatteschi et al., Chem. Rev. 2002.

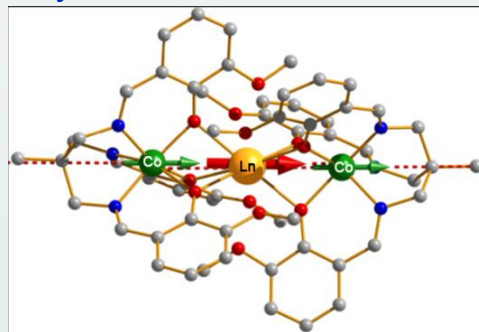
Публикации по SMM



SMM на основе Ln

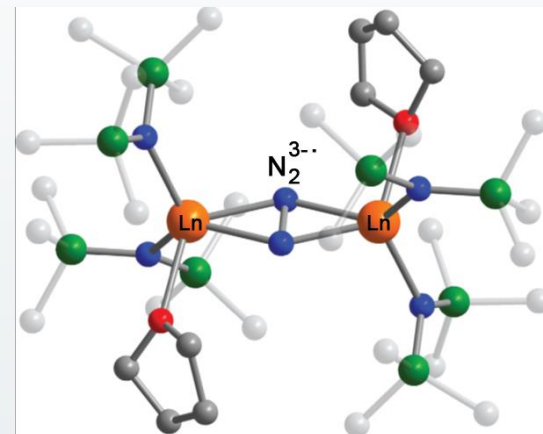


Ln=Pr, Eu, Er, Sm, Yb
Inorg. Chem, 2003; Chem.
Phys. 2007, MC. 2016



Ln=Gd, Tb, Dy
Inorg. Chem., 2013,
 $U_{\text{eff}}(\text{Gd}) = 14.6 \text{ cm}^{-1}$.

Ln complexes with
paramagnetic ligands
as SMM



$\text{Ln}_1=\text{Ln}_2=\text{Gd, Dy}$
record blocking $T \sim 8.3 \text{ K}$ (Dy),
record $J = -27 \text{ cm}^{-1}$ (Gd)

J.R. Long, *Nature Chem.* 2011

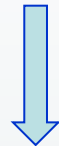
II. Релятивистская квантовая химия (подходы и приближения).

ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

- Нерелятивистская теория

$$\hat{H}_{el}\Psi(q, Q) = E\Psi(q, Q) \text{ (БО – приближение)}$$

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{\alpha}^M \sum_i^N \frac{z_{\alpha}e^2}{r_{\alpha i}}$$



Одноэлектронное
приближение

$$\Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = \sum_k C_k \psi_k(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N),$$

N – кол-во электронов в молекуле, k – эл. конфигурация,

$$\psi_k(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = 1/\sqrt{N} |\varphi_{k,1}(\xi_1) \varphi_{k,2}(\xi_2) \dots \varphi_{k,N}(\xi_N)|$$

детерминант Слэйтера, построенный на одноэлектронных молекулярных орбиталях φ_i (МО).



Теория возмущений

Расчет свойств, имеющих релятивистские природу
g- и D-тензоры, константы и тензоры СТВ и т.д.

ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

• Релятивистская теория

Уравнение Дирака для
1-ой частицы в поле

$$h^D \Psi^D = \begin{bmatrix} V & c\sigma p \\ 0 & V - 2c^2 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \psi^L \\ \psi^S \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \psi^L \\ \psi^S \end{pmatrix}$$

Взаимодействие
электронов

$$\hat{V}_{ij} \approx \frac{e^2}{r_{ij}} - \frac{e^2}{2} \left[\frac{\alpha_i \alpha_j}{r_{ij}} + \frac{(r_{ij} \alpha_i)(r_{ij} \alpha_j)}{r_{ij}^3} \right]$$

Матричный оператор размерности 4×4

$$\Psi^D = \begin{pmatrix} \psi^L \\ \psi^S \end{pmatrix} - 4\text{-х компонентная функция.}$$

В практических расчетах возможны, как и в случае нерелятивистского случая, различные приближения (HF, DFT ..).

Используется в расчетах простых систем с малым числом атомов.

Релятивистская теория. Упрощения.

1. Преобразование 4-х компонентного гамильтониана в 2-х компонентный путем расщепление большой и малой компонент волновой функции.

Методы **ZORA**, **DKH** (например, **DKH2**) и другие.

2-х компонентный гамильтонин содержит как скалярные, так и обусловленные спин-орбитальным (СО) взаимодействием, члены.

Если последними пренебречь, то получим **скалярный гамильтониан** (ZORA, DKH). СО члены можно учесть далее.

«Квазирелятивистское» приближение

Расчеты с учетом только **валентных электронов** тяжелых атомов и с использованием нерелятивистского гамильтониана. Влияние релятивистских электронов остова через эффективные остовные потенциалы (**ЕСР**).



III. Общепринятые и современные подходы к расчету магнитных свойств

Общепринятый подход

DFT расчеты энергетического спектра и параметров спин-гамильтониана, описывающего магнитные свойства (J , g - и D -тензоры).

а) Нерелятивистский гамильтониан и базисный набор с ECP;

или

б) полноэлектронные расчеты со скалярно-релятивистским гамильтонианом (ZORA или DKH2).

с) учет спин-орбитального взаимодействия (COB) по теории возмущений (TB)

Расчеты параметров спин-гамильтониана:

1. J – неограниченный по спину подход нарушенной симметрии;
2. D -тензор – TB1 (дип.-дип.) and TB2 (учет COB).
3. g –тензор - TB2 (учет COB).

Сравнение расщепления в поле лигандов и СОВ для d- и f-металлов

- $3d (M^0) - \xi = 110 - 820 \text{ cm}^{-1}$,
 - $4d (M^0) - \xi = 335 - 970 \text{ cm}^{-1}$,
 - $5d (M^0) - \xi = 1310 - 4900 \text{ cm}^{-1}$,
 - $4f(Ln^{3+}) - \xi = 640 - 2880 \text{ cm}^{-1}$,
- Пл $\sim (1 - 3) \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
Пл $\sim (1 - 5) \times 10^2 \text{ cm}^{-1}$

РС схема для Ln: $L, S \implies J, E_J = \lambda_{LS}/2 \times J(J+1); \lambda_{LS} = \pm \xi/2S$.

Для комплексов 3d and 4d:

DFT + учет СОВ по теории возмущений оправдано.

Для 5d и в особенности 4f металлов нужны альтернативные подходы.

Современный подход

Много-конфигурационные расчеты (CASSCF, CASPT2, NEVPT2, MRCI etc.)

1. Расчет полноэлектронных волновых функций (ВФ) с использованием скалярного релятивистского Гамильтониана.

Получаем набор вырожденных спиновых мультиплетов

$$(\Psi_{rSM}^{CASSCF}, E_r).$$

2. Расчет матричных элементов оператора СОВ Брейта-Паули между всеми состояниями.

3. Диагонализация полученной матрицы и получение
большого набора энергий и ВФ магнитных подуровней

$$(\Psi_i = \sum_{rSM} c_{i,rSM}^{RASSI} \Psi_{rSM}^{CASSCF}, E_i)$$

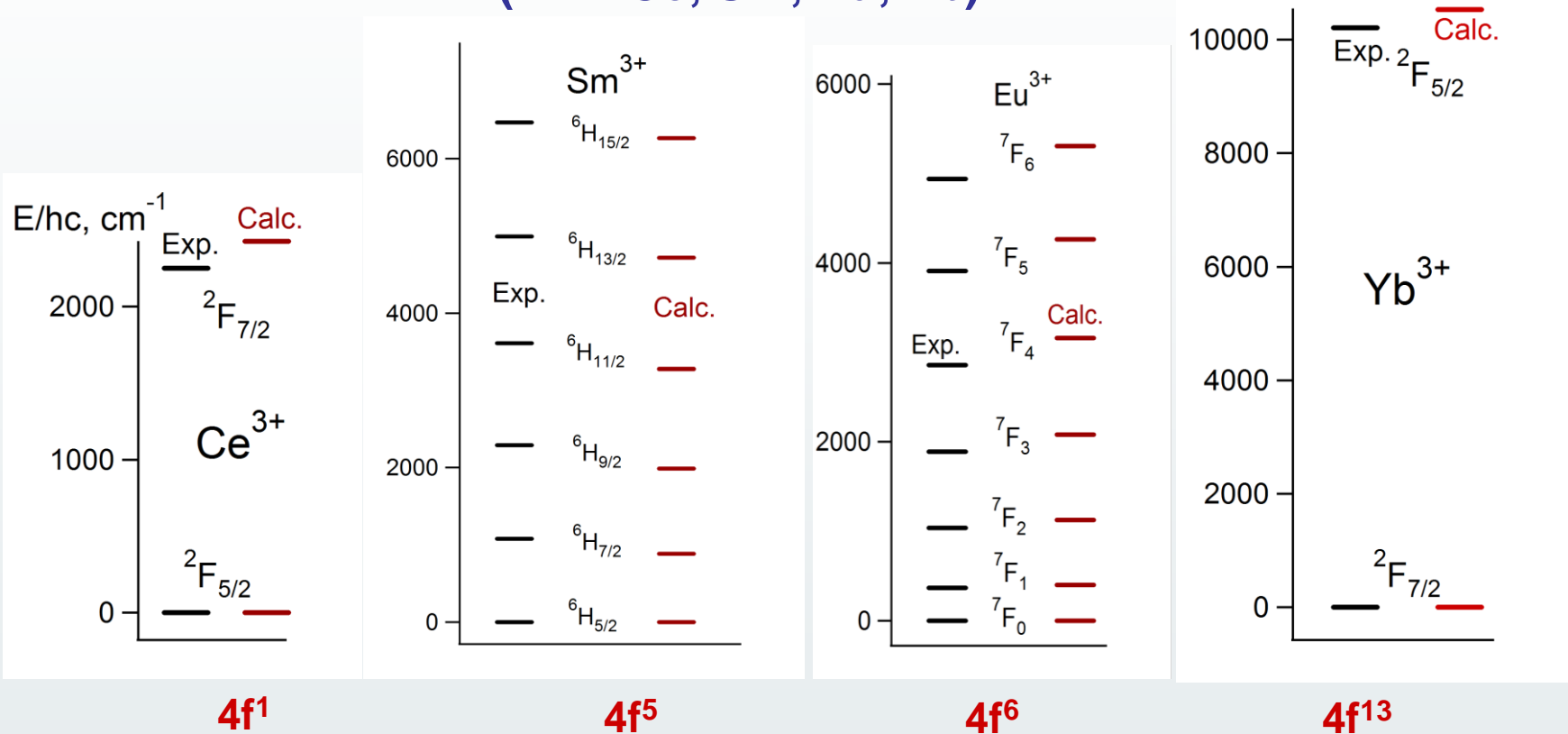
(подуровни не вырождены при четном числе электронов и дважды вырождены (крамерсовы дублеты) при нечетном.

4. Расчет χ_i и M_i подуровней, а затем $\chi(T)$, $M(H)$, используя статистику Больцмана и усреднение по сфере.

IV. Точность расчетов электронной структуры и магнитных свойств катионов Ln^{3+} .

Тестирование точности: расчеты энергетического спектра.

Энергии $^{2S+1}L_J$ термов катионов Ln^{3+}
(Ln = Ce, Sm, Eu, Yb)

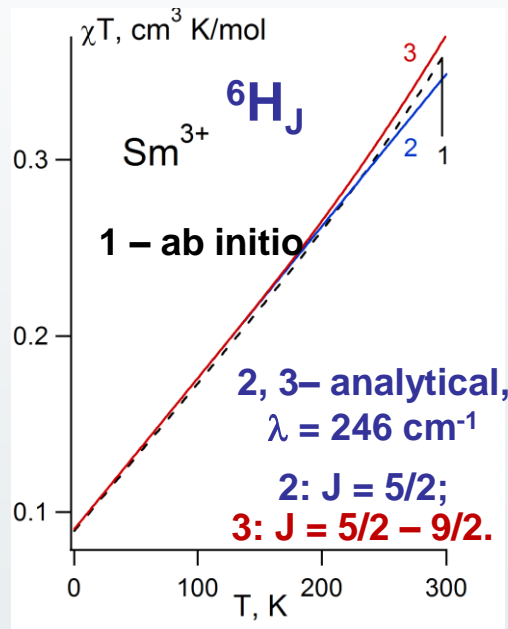


Расчеты методом CASSCF(n_f , 7)/SOC-RASSI/ANO-RCC-VDZ
разумно воспроизводят энергетическое расщепление
термов.

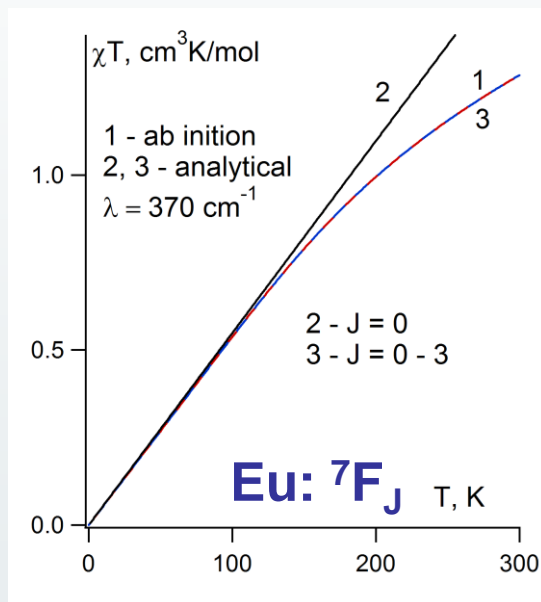
Тестирование расчетов магнитных свойств катионов Ln^{3+}

Имеются аналитические выражения $\chi_J(T)$ для Ln^{n+}

$$\chi_J \approx \frac{1}{8} \left[\frac{g_J^2 J(J+1)}{T} + \frac{2}{\lambda/k} (g_J - 1)(g_J - 2) \right], \text{cm}^3/\text{mol}, \quad \chi_J T \approx \frac{1}{8} \mu_J^2 + \text{TIP} \times T;$$



Главный вклад – температурно-независимый парамагнетизм TIP = $0.84 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{mol}$
 $J = 5/2$, $g = 2/7$, $\mu_{5/2} = 0.85 \mu_B$



TIP также очень важен.
 $T \leq 100 \text{ K}$ – только TIP = $5.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{mol}$

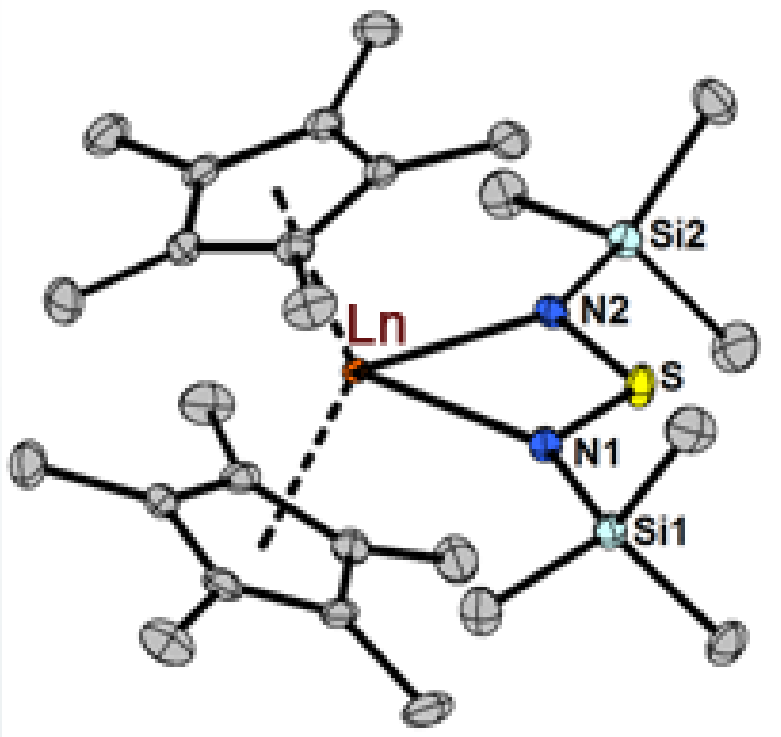
Yb^{3+}

Заселен только основной терм $^2F_{7/2}$: $J = 7/2$, $g = 8/7$,
 $\mu_{5/2} = 4.54 \mu_B$ $\chi T = 2.57 \text{ cm}^3 \cdot \text{K}/\text{mol}$, TIP = 0.

Во всех случаях расчет из первых принципов прекрасно согласуется с аналитикой

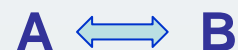
**V. Электронная структура,
спектроскопия и магнитные свойства
комплексов лантаноидов
с редокс-активным лигандом
[LnCr²⁺(Me₃SiN=)₂S], Ln = Sm, Yb, Eu.
Сравнение с экспериментом.**

Какова электронная структура основного состояния комплексов

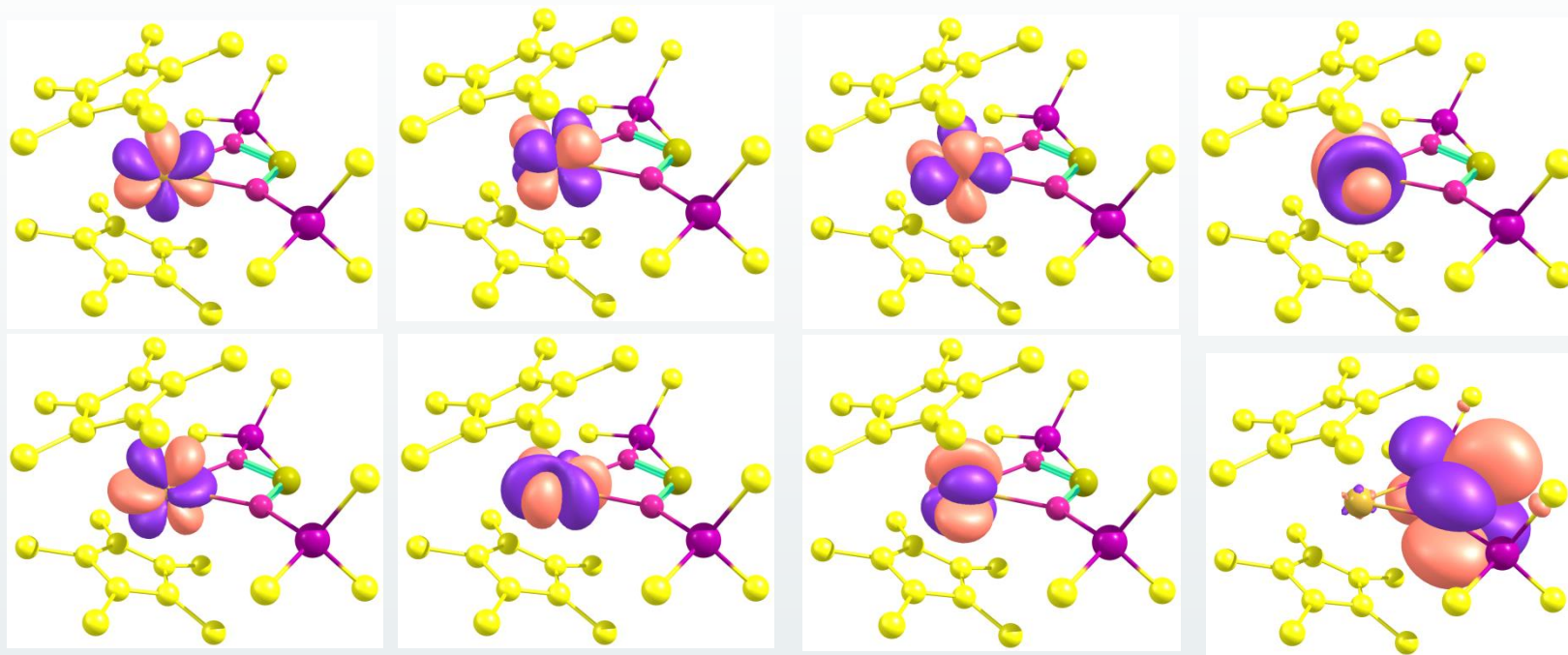


Ln = Sm, Eu, Yb

1. Одно из двух возможных состояний окисления Ln
A) $\text{Ln(III)Cp}^*_2\text{-S(NR)}_2^-$ или
B) $\text{Ln(II)Cp}^*_2\text{-S(NR)}_2$
2. Состояние смешанной валентности
3. Зависящий от температуры валентный таутомеризм



CASSCF($n_{el}, 8$) расчеты для $\text{LnCr}^*_2\text{S}(\text{NR})_2$



Минимальное активное пространство:
семь f орбиталей Ln и π^* МО лиганда

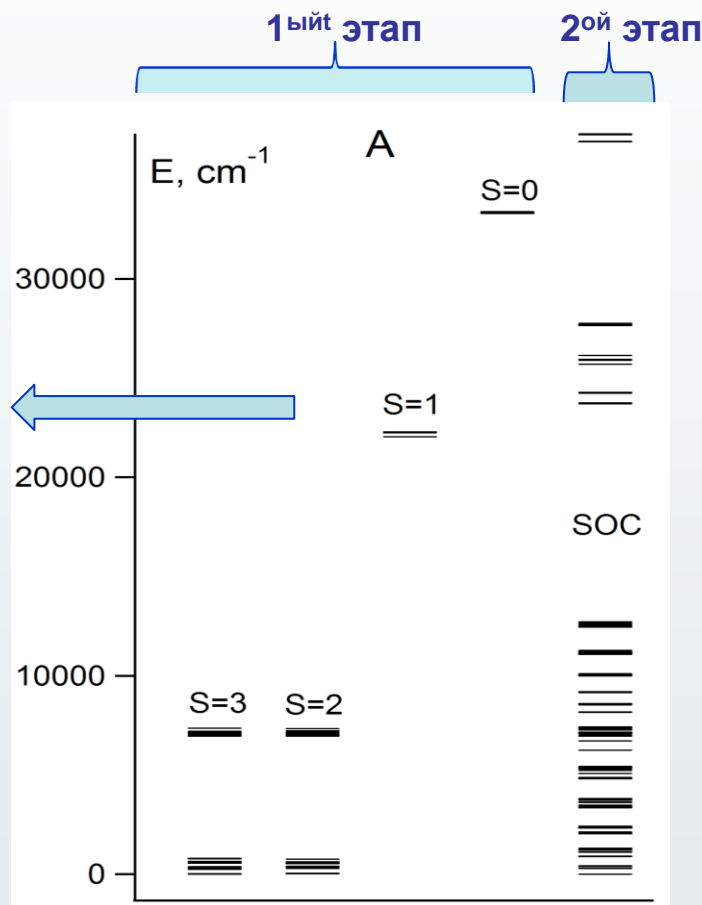
Результаты расчет для $\text{SmCr}^*_2\text{S}(\text{NR})_2 (\text{SmCr}^*_2\text{L})$

На первом этапе рассчитано 18 септетов, 18 квинтетов, 4 триплета и 4 синглета

1ый этап
Числа заполнения:
LUMO лиганда - 1.00 – 1.04, f-орб. - 5.00 – 4.96
для всех состояний.



Электронная структура
 $[\text{Sm}(\text{III})\text{Cr}^*_2]^+\text{L}^{\bullet-}$

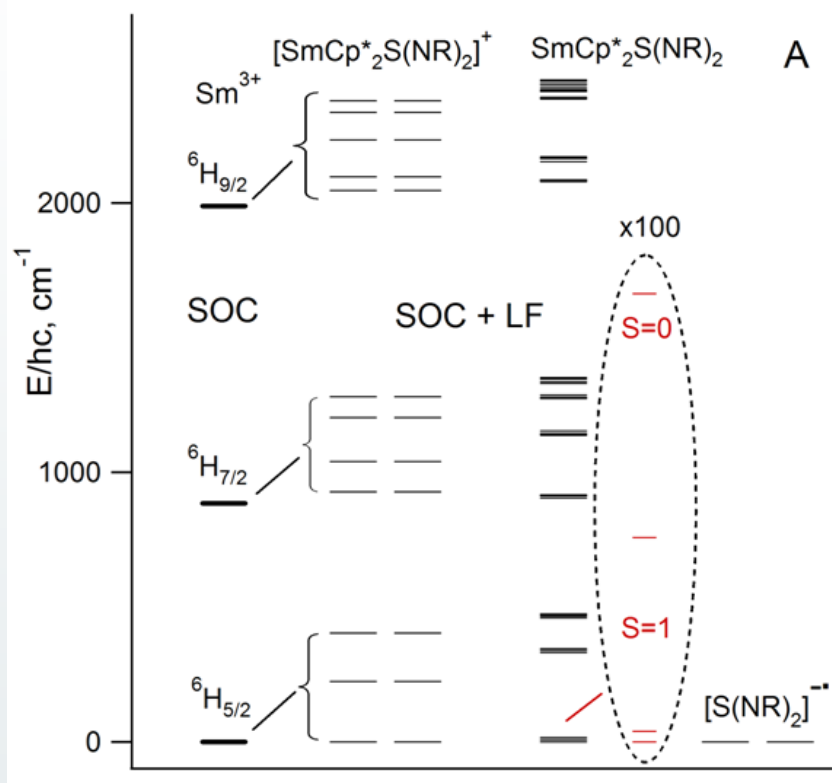


6 электронов в АП



10 мультиплетов (60 состояний)

Сравнение энергетических спектров Sm^{3+} , $[\text{SmCp}^*_2\text{S}(\text{NR})_2]^+$ и $\text{SmCp}^*_2\text{S}(\text{NR})_2$



Четное число электронов в комплексе → только невырожденные магнитные подуровни
 Нечетное число электронов в комплексе → только кramerсовы дублеты в спектре

Комплекс $[\text{SmCp}^*_2\text{S}(\text{NR})_2]^+$

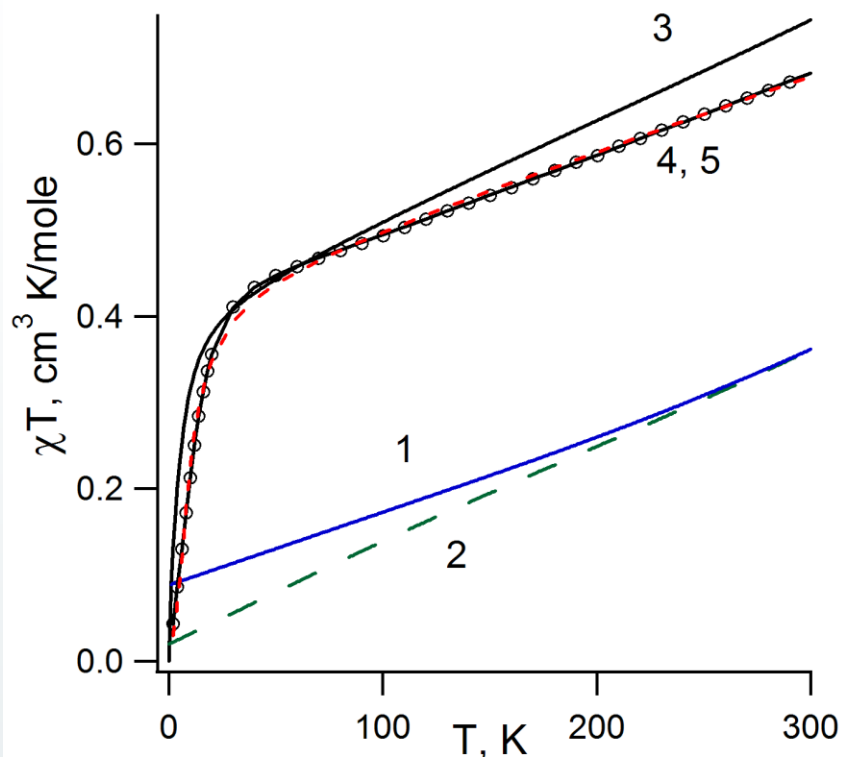
Спектр – набор кramerсовых дублетов.

Комплекс $\text{SmCp}^*_2\text{S}(\text{NR})_2$

Спектр – набор невырожденных кватетов.

Обменное взаимодействие (изотропное и асимметричное) кramerсовых состояний $\text{Sm}(\text{III})$ и L^- приводит к 4-м состояниям, которые можно трактовать как одно состояние с псевдоспином $\tilde{S}=0$ и три состояния, отвечающих псевдо-спину $\tilde{S}=1$.

$\chi(T)$ для $\text{SmCr}^*_2\text{S}(\text{NR})_2$ (комплекс 1)



**Расчет из первых принципов
(на основе CASSCF/SOC-RASSI):**

Кривая 1 - Sm^{3+}

$$\mu_{\text{eff}}(T=0) = 0.85\mu_B \text{ (} ^6\text{H}_{5/2}\text{)}$$

$$\text{TIP} = 0.84 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{mole}$$

$$\mu_{\text{eff}}(300\text{K}) = 1.70\mu_B - \text{нет смысла}$$

Кривая 2 - комплекс 1^+

$$\mu_{\text{eff}}(T=0) = 0.4\mu_B \text{ (} g_{\text{iso}} \sim 0.45\text{)}$$

$$\text{TIP} = 1.04 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{mole}$$

$$\mu_{\text{eff}}(300\text{K}) = 1.69\mu_B - \text{нет смысла}$$

**Кривая 3 - расчет из первых
принципов для комплекса 1**

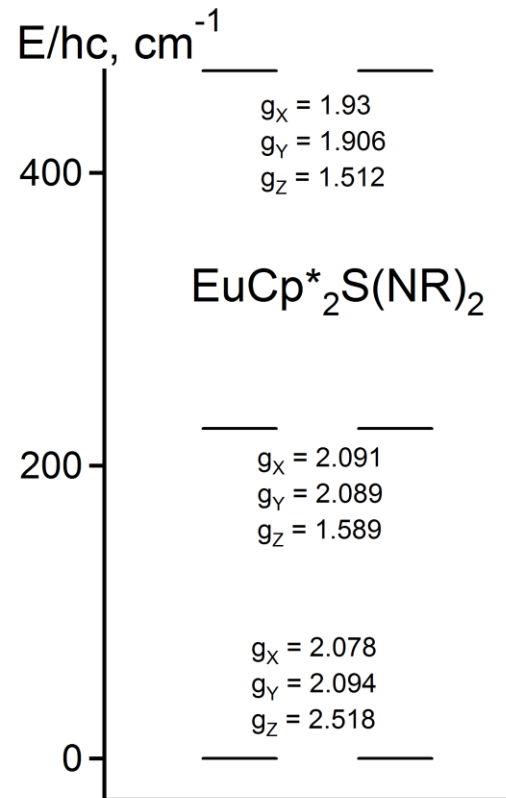
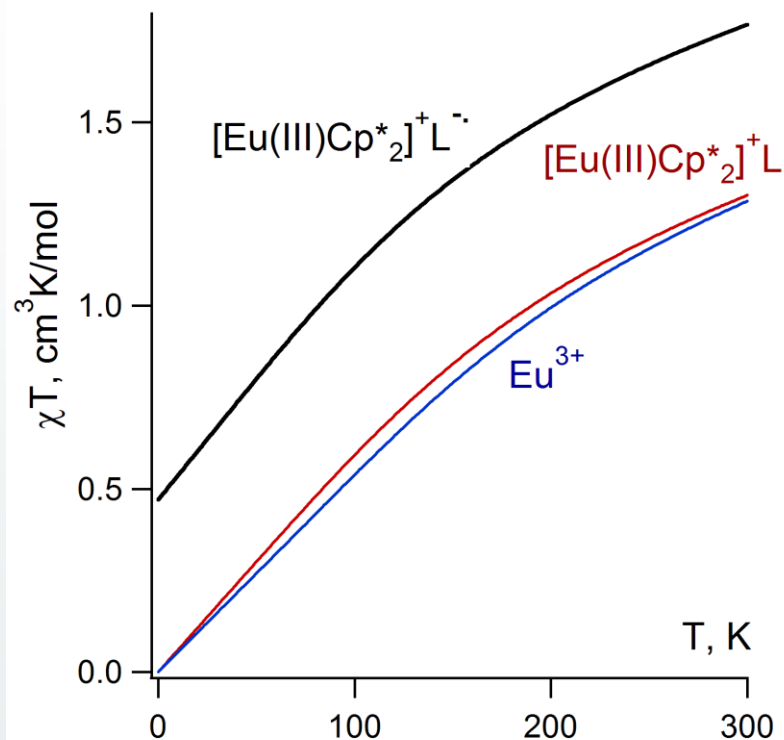
4. Изотропный и асимметричный обмен между Sm^{3+} и $\text{S}(\text{NR})_2^-$

$$\text{TIP} = 0.97 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{mole}, J = 5.7 \text{ cm}^{-1}, D = 34.8 \text{ cm}^{-1}, g = 1.43 \text{ (pseudo triplet)}.$$

5. Эффективный изотропный обмен (общепринято)

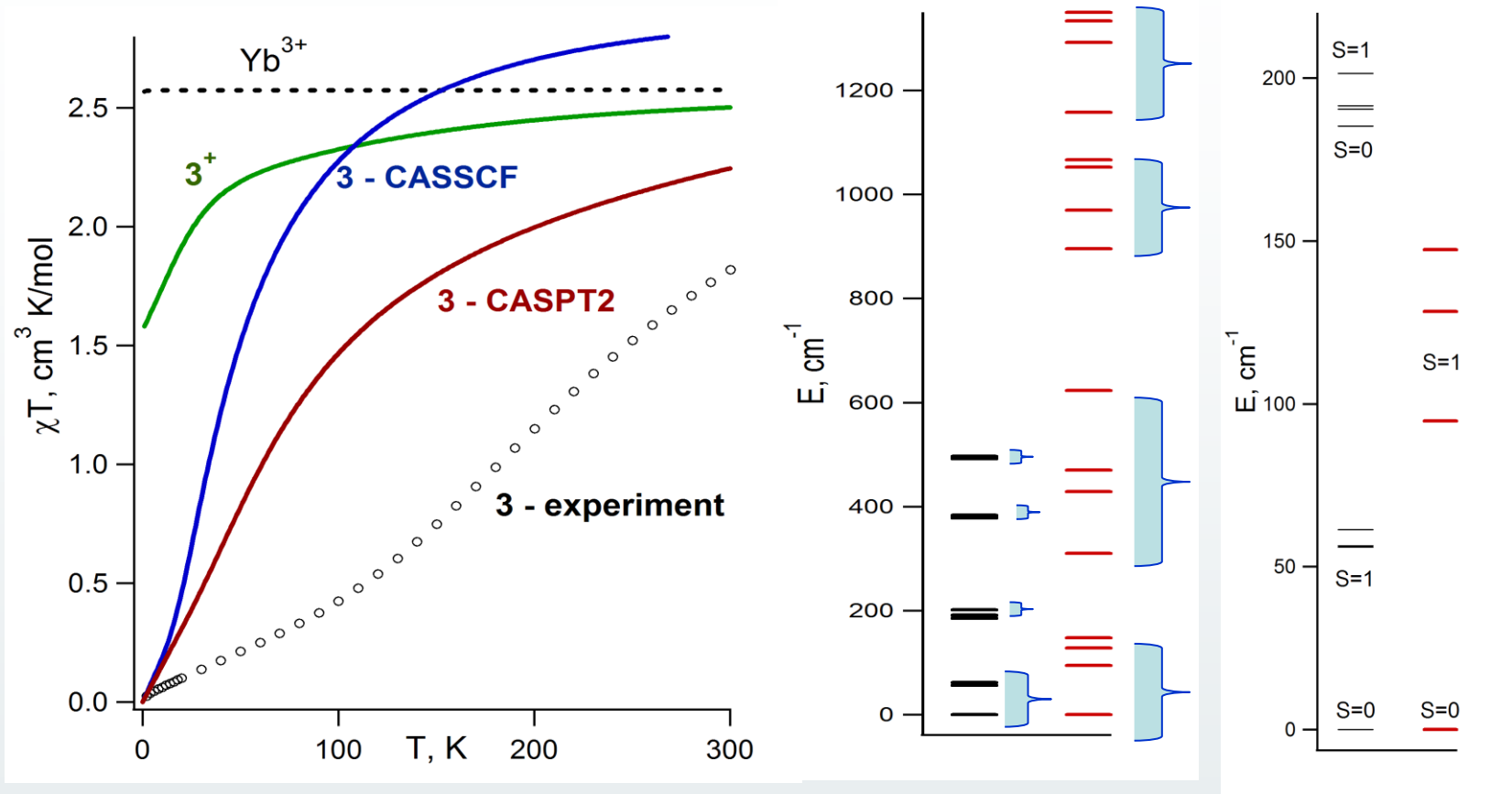
$$\text{TIP} = 0.85 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{mole}, J = -7.3 \text{ cm}^{-1}, g(\text{Sm}^{3+}) = 0.75 \text{ (крамерсов дублет } 1^+ \text{)}.$$

$\chi(T)$ для $\text{EuCp}^*_2\text{S}(\text{NR})_2$ (комплекс 2)



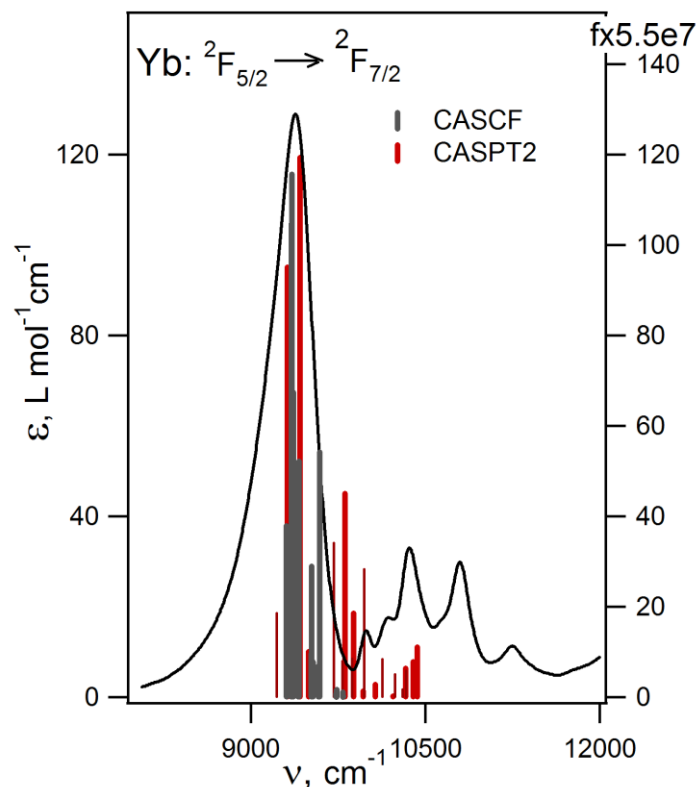
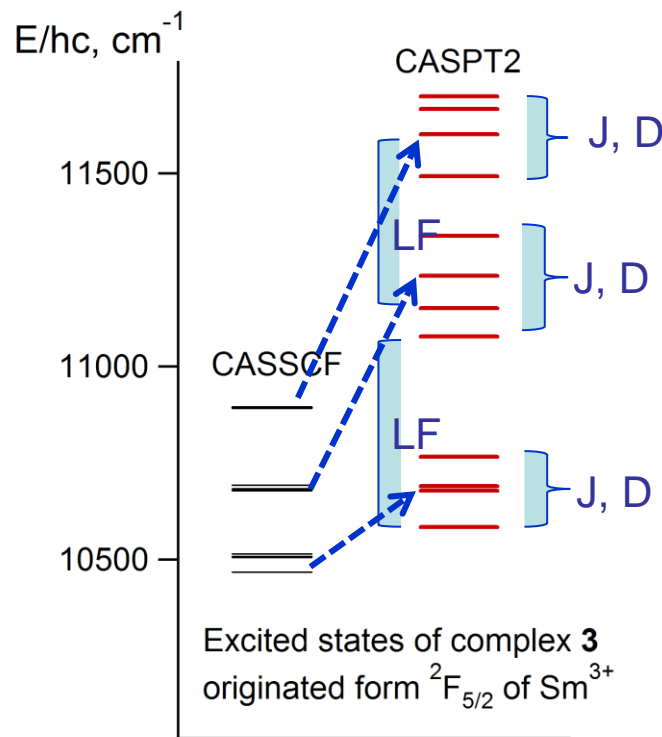
$$\chi T(2^+) \approx \chi T(\text{Eu}^{3+}); \chi T(2) = \chi T(2^+) + 0.47, \text{ cm}^3 \cdot \text{K/mol} \rightarrow \text{L}^- : \sqrt{\langle g_J^2 \rangle} = 2.24;$$

Расчет $\chi(T)$ для $\text{YbCr}^*_2\text{S}(\text{NR})_2$ (3)



1. Расчеты, основанные на CASSCF с минимальным АП, не позволяют корректно воспроизвести $\chi(T)$, так как очень существенно недооценивают расщепление за счет поля лигандов и обменного взаимодействия.
2. CASPT2 примерно в два раза увеличивает расщепление за счет ПЛ и еще значительнее за счет обмена, но все еще недостаточно для воспроизведения $\chi(T)$.

Спектр комплекса Yb в ближней ИК области



Как и в случае нижнего терма Yb^{3+} ($^2F_{7/2}$), CASPT2 значительно лучше воспроизводит расщепление возбужденного терма Yb^{3+} ($^2F_{5/2}$) за счет ПЛ и обменного взаимодействия (изотропного и асимметричного), но все еще недостаточно.

Заключение

1. CASSCF/SO-RASSI процедура с минимальным активным пространством (АП, 7 f-AO) и небольшим базисным набором воспроизводит расщепление термов Ln^{3+} за счет COB с точностью лучше 10%.
2. Метод SINGLE-ANISO на основе CASSCF/SO-RASSI расчетов прекрасно предсказывает магнитные свойства Ln^{3+} ($\chi(T)$, $M(H)$ и т.д.).
3. Для комплексов Ln с парамагнитными лигандами CASSCF/SO-RASSI с минимальным АП (8 MO) недооценивает расщепление уровней за счет поля лигандов и обменного взаимодействия, CASPT2 энергии существенно улучшают результаты.

Благодарности

Эксперимент:

Проф. Сергей Конченко (ИНХ СО РАН),

Ph.D. Марат Хуснияров (Технологический институт Карлсруэ, Германия),

к.х.н. Светлана Клементьева (ИМХ РАН, Нижний Новгород).

Фонды

РНФ, РФФИ



