

Кратък обзор на научната дейност на кандидата по темата на конкурса за изминалите три години

2023

Едно-йонните молекулни магнити базирани на преходни метали са сред най-широко разпространените и доказали се във времето по своята структурна устойчивост наномангнитни системи. Същите притежават уникални полуквантови магнитни свойства с което се нареждат сред водещите твърдотелни образци за тестване и дизайн на бъдещи технологии работещи на границата между класическата и квантовата физика. Металните комплекси базирани на преходни метали и притежаващи голяма енергетична бариера, контролираща динамиката на магнитният им момент, висока блокираща температура и дълго време на релаксация на намагнитеността им, са сред най-желаните едно-йонни наномангнити. Отличаващи се с уникална фина структура на енергетичния спектър и анизотропна спин-динамика, те привличат вниманието на изследователите в областта в продължение на десетилетия.

През тази година са изследвани два едно-йонни наномангнита притежаващи значителна микроскопична (молекулна) магнитна анизотропия и нетривиална фина структура в отсъствието на външно магнитно поле. И двете съединения са базирани на преходни метали.

По конкретно:

- Извършен е цялостен анализ на магнитните свойства в основно състояние на октаедричния спин-единица ванадиев комплекс $\text{mer-[V(ddpd)}_2\text{)]}^{3+}$. Проведеното проучване изясни с големи детайли микроскопичните механизми обуславящи появата на фина структура към основното състояние от енергетичния спектър и свързаната с него магнитна анизотропия. Приносите на кристалното поле и спин-орбиталните взаимодействия към формирането на фината структура са детайлно обсъдени. Наличните в литературата магнитометрични данни са теоретично възпроизведени. Това позволи да се симулира числено присъщата за това съединение енергетична бариера, която управлява динамиката на намагнитеността и;

- Проучен е и особен случай на едно-йонен наномангнит базиран на Никел, чиито свойства трудно се обясняват от установената парадигма използвана за анализ на магнитното поведение на 3d^8 базирани наномангнити. По-точно, изследвахме необичайното магнитно поведение на съединението $[\text{Ni(MDABCO)}_2\text{Cl}_3]\text{ClO}_4$, в което магнитните спин-единица Ni^{2+} центрове са координирани от лигандно поле с тригонална двойно пирамидална нарушена симетрия. Това съединение проявява привидно огромно разцепване на енергетичните нива от фината структура на енергетичния спектър в условията на нулево външно магнитно поле. Съответно проявява и привидно голяма магнитна анизотропия. Тези обстоятелства поставят изследователите в областта в положение на огромна нужда от автентично тълкуване на неговото магнитно поведение. За тази цел проведохме задълбочени квантово-механични изчисления надграждащи конвенционалната схема на ефективна параметризация, която по дефиниция описва орбиталните състояния на 3d електроните в отсъствието на фазови орбитални връзки между тях. С други думи, наложихме квантово-механични връзки между орбиталните фази в състоянията описващи електроните. В условията на намалена степен на свобода на електроните установихме най-вероятните, в рамките на взетите под внимание приближения, механизми управляващи необичайното магнитно поведение на изследваното съединение. Използвания модход доведе до успешното възпроизвеждане на наличните в литературата експериментални резултати за магнитната възприемчивост при ниско поле, намагнитеността и магнитния спектър получен чрез от електронно парамагнитна спектроскопия.

2022

Едно-йонните молекулни магнити, които притежават енергетична бариера определяща динамиката на магнитният им момент, са сред най-привлекателните наноманитни системи, както за теоретиките, така и за експериментаторите в съответната научна област. Благодарение на уникалните си анизотропни свойства и фина структура на енергетичния спектър, същите продължават да впечатляват и привличат вниманието на изследователите в областта вече повече от две десетилетия.

Фокусирани върху изследвания касаещи едно-йонни молекулни магнити притежаващи изключително голяма енергетична бариера, бавна магнитна релаксация и висока блокираща температура, през тази година бе направен обзор и анализ на постиженията постигнати при синтеза на 3d и 4f едно-йонни молекулни магнити през последните две десетилетия. Паралелно с това са изучени и описани съответните магнито-структурни зависимости, лежащи в основата на анизотропното им поведение. Дискутирани са и фундаменталните теоретични аспекти, изясняващи сложното поведение на тези нано-размерни магнитни единици. Това включва анализи на ключови понятия, като разцепването на енергетичните нива в условията на нулево магнитно поле, анизотропна енергия и квантовото тунелиране на намагнитването. Взаимовръзката между всяка една от изброените три характеристики е внимателно проучена и описана в примери, включващи $3d^2$ и $3d^8$ едно-йонни молекулни магнити с различна симетрия на кристалното поле, със съответно V^{3+} и Ni^{2+} метални центрове. От особен интерес за проведените изследвания бе проблемът свързан със съществуването на огромно разцепване при нулево магнитно поле и гигантската магнитна анизотропия в Ni^{2+} комплексите, особено в тези с тригонална бипирамидална геометрия.

2021

През тази година, изследователска ни работа се фокусира върху задачи касаещи квантовия произход на магнито-структурните корелации в нискоразмерни системи и молекулни магнити. Тези задачи са директно свързани с определяне на действителния принос на кристалното/лигандното поле, обменните, спин-орбиталните и Зееман взаимодействия върху магнитните и спектроскопските свойства на споменаните системи. Една част от изследванията включват приложение на наскоро разработена математична рамка, базирана на теорията на молекулярните орбити и метода на много-конфигурационното самосъгласувано поле (multi-configurational self-consistent field method). Особеност тук е, че тя разглежда несдвоените електрони като делокализирани до голяма степен, в резултат на което обменните взаимодействия допринасят значително към финната структура на енергетичния спектър. Потенциала на този метод е демонстриран чрез изследване на магнитното поведение на спин-3/2 съединенията $Na_9[Er(W_5O_{18})_2]$ и $[(Pc)Er\{Pc\{N(C_4H_9)_2\}_8\}]^{+/-}$. Получените теоретични резултати са в добро съгласие с експерименталните данни достъпни в литературата. Успешно възпроизведохме намагнитването и магнитната възприемчивост както при постоянно, така и при променливо магнитно поле.

Изследвани са и магнито-структурните зависимости в $3d^2$ молекулен магнит. За целта бе използван полеви метод на пълното активно пространство, познат още като complete active space self-consistent field (CASSCF). Същият е приложен в съответствие с принципите на теорията на

кристалното поле и метода на Хартри-Фок. Този метод разглежда несдвоените електрони като локализирани до голяма степен около металните йони което го прави полезен при изследвания на $3d^n$ системи, където $n=2, \dots, 5$. За да демонстрираме неговото приложение, изследваме магнитните и спектралните свойства на спин-единица съединението $(C_6F_5)_3trenVCN^tBu$. Направените изчисления водят до добро съвпадение с експерименталните данни за намагнитването, магнитната възприемчивост, електронно парамагнитната резонансна спектроскопия и фотолуминесценцията. Получените резултати недвусмислено показват зависимостта на магнитните и спектралните свойства на това съединение от съществуващата химична структура.

И двата формализма представляват много-конфигурационни подходи, които водят до пост-Хартри-Фок схема за конструиране на енергитичен спектър със собствени стойности зависещи от вида, броя и координатите на съставните метални йони и свързаните с тях реактивни неметали.

Магнитните свойства на разглежданите през посочения тригодишен период едно-йонни системи са пресметнати с помощта на метода на точна диагонализация, като за основа са приложени метода на кристалното поле и този на много-конфигурационно самосъгласувано поле. Използваните при пресмятанията физични приближения са както следва:

- Разглеждат се стационарни състояния;
- Термодинамичното равновесие е при температура близка до абсолютната нула;
- Работи се в нерелативистко приближение – отчита се единствено спин-орбиталното взаимодействие, възникващо поради относителността на магнитното и електричното поле;
- Приближение на Борн-Опенхаймер;
- Пренебрежими хипер-финни взаимодействия;
- Кристалното поле се образува от ефективни точкови заряди представляващи неактивните метали координиращи магнитния център (метален йон);
- Пренебрегват се всички дипол-дипол магнитни взаимодействия поради нищожен принос. Тук влизат всички спин-спин, спин-орбитални и орбитални-орбитални реални дипол-дипол взаимодействия.

Цялостния математичен подход се свежда до много-конфигурационна самосъгласувана схема за пресмятане на приноса на кристалното поле, спин обменните (обменните взаимодействия между електроните) и спин-орбиталните взаимодействия върху фината структура на енергетичения спектър на изследваните съединения. Използваният метод позволява да се проследи прякото съответствието между получената фина структура и вероятността да се наблюдава всяка една от електрон-орбиталните конфигурации, т.е. брой сдвоени и несдвоени електрони към брой орбитали. Това гарантира еднозначност в определянето на причинно следствената връзка между определени електронни корелации и магнитните свойства на изследваните съединения.