

Miroslav Georgiev and Hassan Chamati, **Magnetization steps in the molecular magnet Ni₄Mo₁₂ revealed by complex exchange bridges**, Phys. Rev. B, 101, 094427 (2020)

В тази статия изследваме магнитното поведение на молекулярният магнит [Mo₁₂O₂₈(μ₂-OH)₉(μ₃-OH)₃(Ni(H₂O)₃)₄], съкратено Ni₄Mo₁₂, включващ в състава си нетривиална по химичен строеж обменна мостова структура свързваща четирите Ni²⁺ магнитни центрове. Това съединение демонстрира необичайно магнитно поведение и поради това се превръща в център на дебати. Акцентът в тези дебати бе намирането на точните електронни корелации стоящи в основат на магнитните му свойства.

Различават се два основни физични подхода определящи избора на математичен метод за пресмятането на магнитните свойства на посочената молекула. В единият случай валентните електрони се разглеждат като строго локализирани около магнитните йони. Във вторият същите електрони се описват като делокализирани, но не и свободни. И в двата случая изследваната молекула дължи магнитните си свойства на четирите никелови йона координирани от шест кислородни атома образуващи локално кристално/лигандно поле с почти идеална октаедърна симетрия. Никеловите йони се разглеждат като неразличими ефективни спин-единица магнитни центрове поради това, че същите представляват 3d⁸ химични елементи поставени в едно и също кристално/лигандно поле. По-конкретно, Ni²⁺ центрoвете представляват преходен метал с 3d валентен атомен подслой зает от осем валентни електрона, само два от които са несдвоени по орбитала. Същите не участват в орбазуването на химични връзки и представляват триплетна спин двойка.

Така като подходът на локализираните електрони, локализирани около никел йоните, не дава резултати, в приложената статия същите се разглеждат като делокализирани. С други думи електрони, които се обменят между никел йоните посредством така наречените обменни мостове, диамагнитни групи, в строежа на които влизат елементите Мо и О. Този обмен се осъществява благодарение на това, че конкретни атомни орбитали от Ni, Мо, О и другите химични елементи се припокриват, образувайки така наречените молекулни орбитали.

За ефективното приложение на подхода на делокализираните електрони, е разработен математичен метод, който комбинира теорията на кристалното поле, молекулните орбитали, много-конфигурационния само-съгласуван полеви метод (multi-configurational self-consistent field), метода на директна диагонализация и феноменологията на ефективните спинови Хамилтониани.

В първата си част, използвания подход се свежда до пост-Хартри-Фок метод с помоща на който се получава енергетичния спектър на изследваното съединение. Тази част включва ab-initio пресмятания в условията на следните приближения:

- Разглеждат се стационарни състояния;
- Термодинамичното равновесие е при температура близка до абсолютната нула;
- Работи се в нерелативистко приближение – кондензирана среда;
- Работи се в адиабатно приближение – Приближение на Борн-Опенхаймер;
- Пренебрежими хипер-финни взаимодействия;
- Кристалното поле се образува от ефективни точкови заряди представляващи нереактивните метали координиращи магнитния център (метален йон).

Във втория етап, който се въвежда с цел оптимизиране на пресмятанията, ниско лежащите енергетични нива от полученият ab-initio енергетичен спектър се проектират върху спектъра на спинов Хамилтониан посредством подходящ набор куплиращи константи,

наречени още обменни. Последните се избират така, че да се осигури еднозначно прехвърляне на изродеността на първоначално получения енергетичен спектър и спиновата мултиплетност на съответните собствени състояния. Нещо повече, избират се така, че да улавят физичната причина обуславяща възникването на финна структура. За разглежданата молекула и в рамките на приложението метод водещ принос за възникването на финна структура имат обменните корелации между валентните електрони. Поради това спиновият Хамилтониан е от билинеен тип, като модела на Хайзенберг, а куплиращите константи имат смисъл на обменни такива.

Получения спинов Хамилтониан се използва и в последната част от изследванията, при която приближено се пресмятат магнитните свойства на разглежданото съединение разглеждано като неразличима съставна единица от термодинамична система намираща се в равновесие. Тук влизат свойствата намагнитване, магнитна възприемчивост, магнитен спектър получен от нееластичното разсейване на неутрони или чрез други методи, като при пресмятането се взема предвид фазовото и макроскопичното структурно състояние на системата. Предвид използваните приближения статистическият анализ включва употребата на канонично разпределение, като в статистическата сума от свободната енергията на Хелмхолц влизат енергетичният спектър от спиновия Хамилтониан.

В рамките на описания по-горе подход е предложено обяснение на необичайното магнитно поведение на молекулярният магнит $\text{Ni}_4\text{Mo}_{12}$. Анализа показва, че най-вероятната причина за наблюдавания магнитен спектър, намагнитеност и съответна възприемчивост са присъщите за разглежданото съединение обменни взаимодействия (корелации). Това са сложни корелации на директен обмен (direct exchange) и хопинг (hopping) на които се подчинява динамиката на делокализираните електрони. Причината за възникването на тези корелации е нетривиалната химична структура на обменните мостове свързваща никел йоните. Това е мостова структура представляваща диамагнитна химична група включва в състава си преходния метал Мо наличието на който, обаче, позволява характерната за магнитните свойства на молекулата делокализация на несдвоените по орбитала валентни електрони.