

Кластерные квантово-химические *ab initio* вычисления для моделей квантового магнетизма

Л.А. Сюракшина¹, В.Ю. Юшанхай²

¹Лаборатория информационных технологий им. М.Г. Мещерякова,

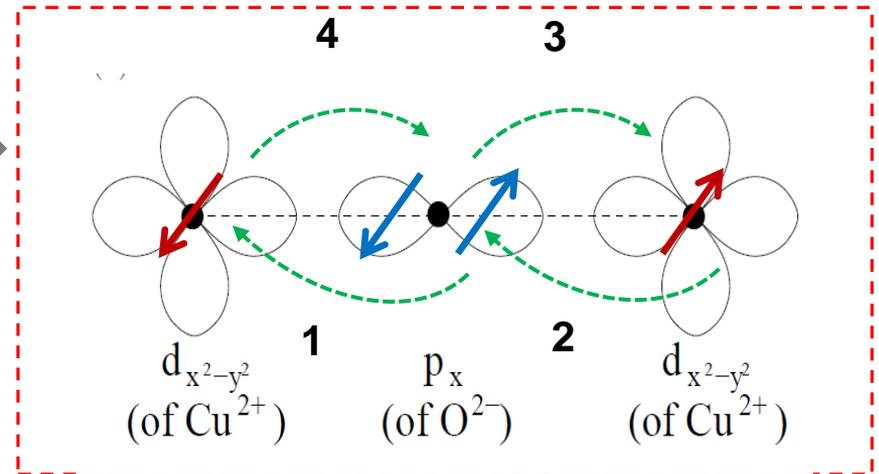
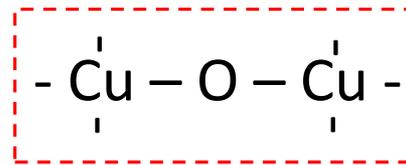
²Лаборатория теоретической физики им. Н.Н. Боголюбова

1. Механизм сверхобмена в сложных магнитных материалах
 2. Природа магнитного состояния в оксидах/ галогенидах тяжелых переходных металлов
 3. Основные этапы квантово-химических расчетов:
 - а) выбор решеточного кластерного фрагмента и моделирование его кристаллического окружения
 - б) переход от ХФ к пост-ХФ расчетам N -электронных волновых функций
 4. От электронного гамильтониана к эффективной спиновой модели посредством квантово-химических кластерных расчетов
 5. Схема отображения электронной модели на спиновую
 6. Заключение.
- 

1. Механизм сверхобмена в сложных магнитных материалах – оксидах и галогенидах переходных металлов

Для сложных химических составов оксидов переходных металлов (ОПМ) обобщение представлено механизмом сверхобмена Андерсона.

*Суперобмен
Андерсона
в плоскости CuO_2
ВТСП*



2. Природа магнитного состояния в оксидах/ галогенидах тяжелых переходных металлов

Физические свойства соединений переходных металлов обусловлены электронами на частично заполненных 3d-, 4d-, 5d- оболочках

Diagram illustrating the periodic table of transition metals, showing the filling of d-orbitals (3d, 4d, 5d) across the series. The table is color-coded by shell: 3d (blue), 4d (green), and 5d (red). The 5d shell is highlighted with a brown box around Iridium (Ir).

21 Sc 44.9559 Scandium	22 Ti 47.867 Titanium	23 V 50.9415 Vanadium	24 Cr 51.9961 Chromium	25 Mn 54.938 Manganese	26 Fe 55.845 Iron	27 Co 58.9332 Cobalt	28 Ni 58.6934 Nickel	29 Cu 63.546 Copper	30 Zn 65.4089 Zinc
39 Y 88.9058 Yttrium	40 Zr 91.224 Zirconium	41 Nb 92.9064 Niobium	42 Mo 95.94 Molybdenum	43 Tc 98 Technetium	44 Ru 101.07 Ruthenium	45 Rh 102.9055 Rhodium	46 Pd 106.42 Palladium	47 Ag 107.8682 Silver	48 Cd 112.411 Cadmium
71 Lu 174.967 Lutetium	72 Hf 178.49 Hafnium	73 Ta 180.9497 Tantalum	74 W 183.84 Tungsten	75 Re 186.207 Rhenium	76 Os 190.23 Osmium	77 Ir 192.217 Iridium	78 Pt 195.084 Platinum	79 Au 196.9666 Gold	80 Hg 200.59 Mercury

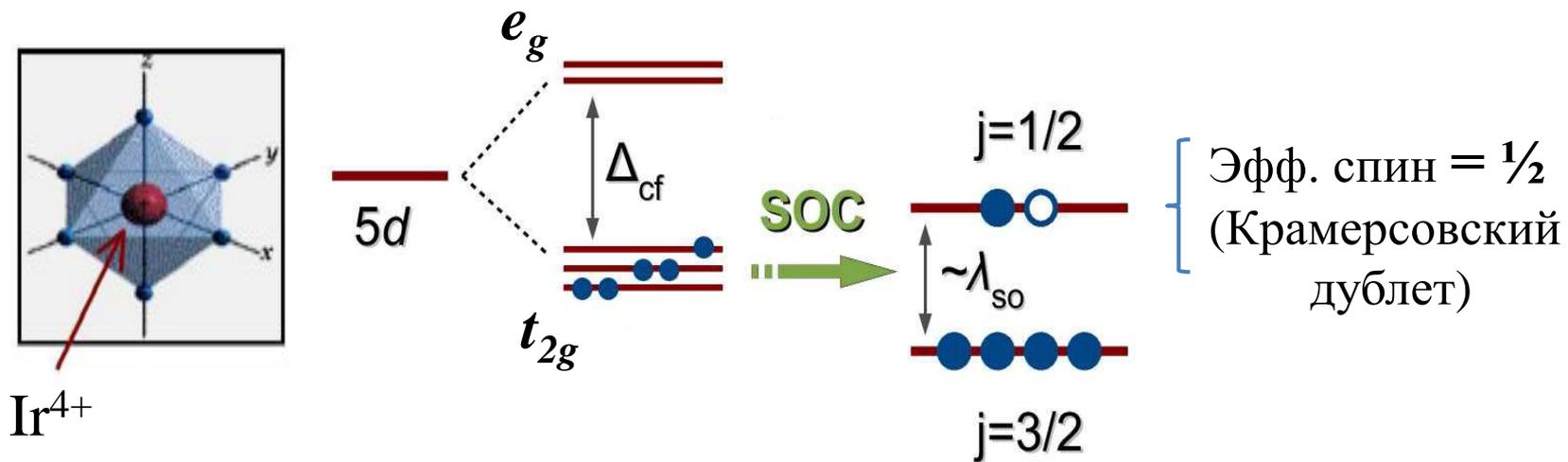
Одноузельное **Кулоновское отталкивание** для d-оболочки : ;

$$H_U = U \sum_{i,\alpha} n_{i\alpha\uparrow} n_{i\alpha\downarrow}$$

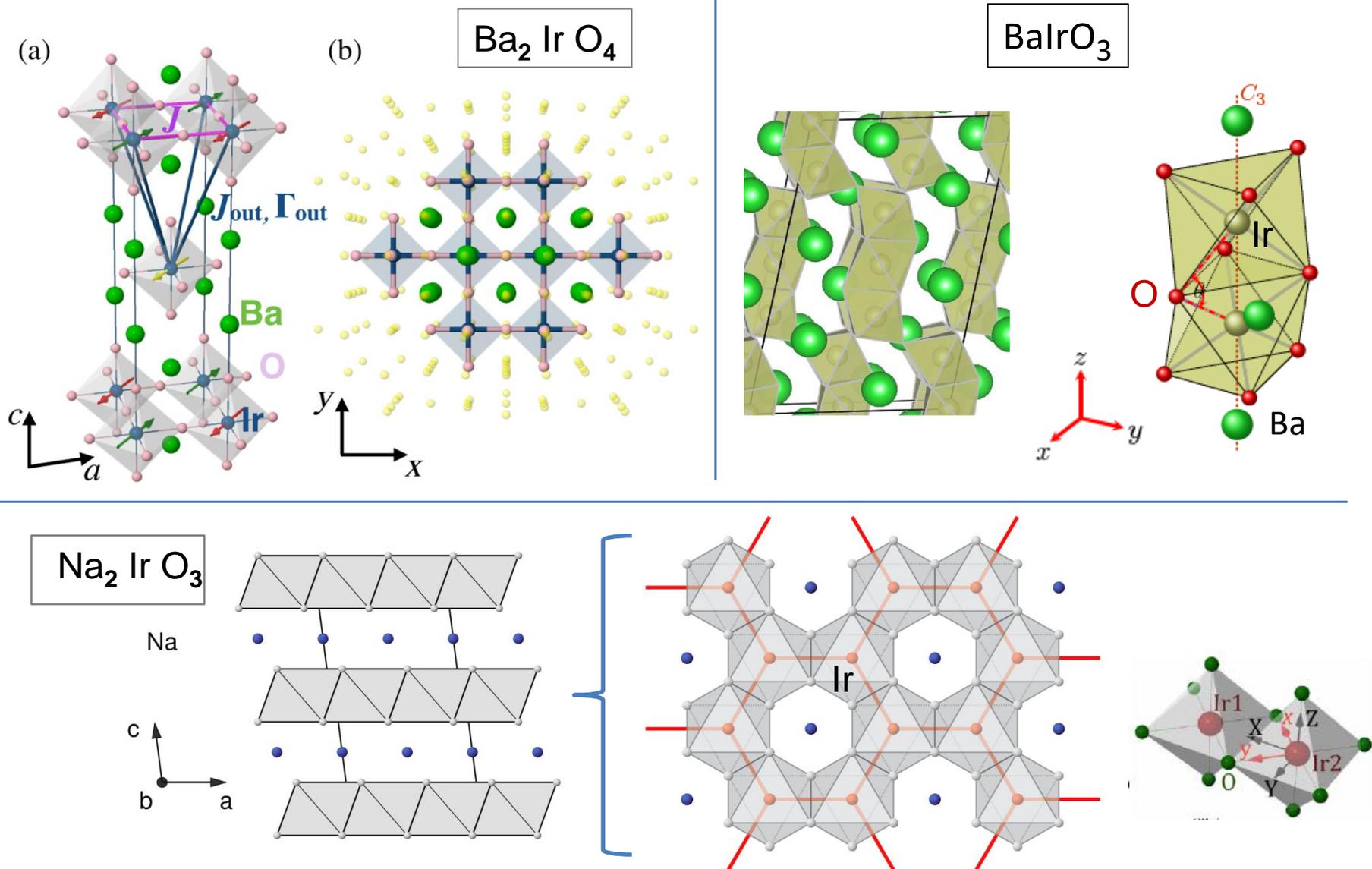
Одноузельное **спин-орбитальное взаимодействие** (COB) для d-оболочки :

$$H_{SO} = \lambda \sum_i \vec{l}_i \vec{s}_i$$

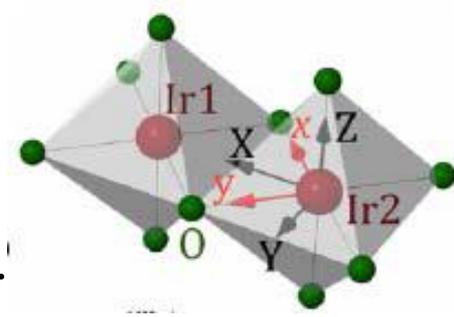
Расщепление уровней иона Ir^{4+} ($5d^5$) в октаэдрическом окружении лигандов O^{2-}



Структура решетки для оксидов иридия с $\text{Ir}^{4+}(5d^5)$

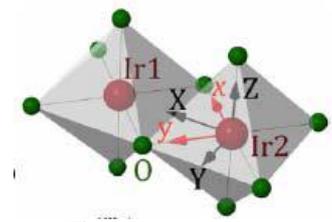


3. Основные этапы квантово-химических расчетов:



- I. Выбор решеточного кластера и базиса атомных орбиталей.
- II. Построение окружения кластера, моделирующего кристаллическое поле на его ионах.
- III. Самосогласованный расчет одноэлектронных молекулярных орбиталей (МО) в виде ЛКАО в приближении Хартри-Фока (ХФ)
- IV. Построение базиса N-электронных состояний (определителей Слейтера) в терминах одноэлектронных МО.
- V. На основе N-электронного базиса из (IV), проведение расчетов конфигурационного взаимодействия (MRCI), для нахождения собственных состояний электронного гамильтониана кластера и его энергетического спектра.
- VI. Анализ электронного спектра кластера

3.а) выбор решеточного кластерного фрагмента и моделирование его кристаллического окружения

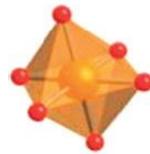


I. Полностью ионная модель кристаллического окружения.

Точечные заряды, равные ионным, в позициях решетки образуют ближайшее окружение с заданным радиусом, величины удаленных зарядов оптимизируются. [M. Klintonberg, et. al., *Comp. Phys. Comm.* 131, 120 (2000)]

Ближайшее окружение к кластеру (б).

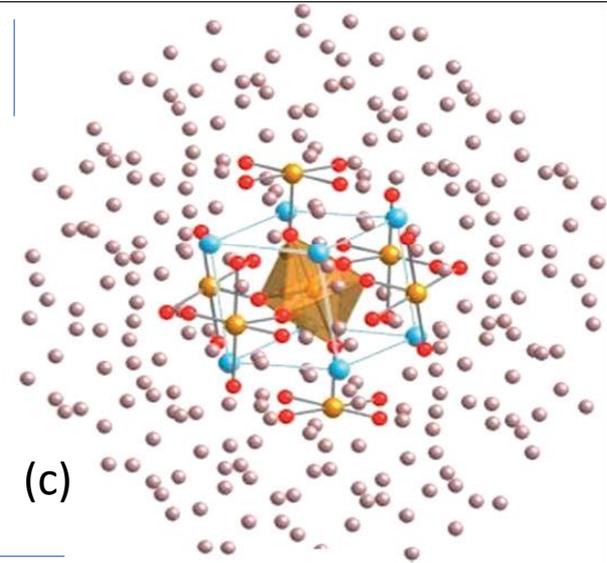
Широкое пространство электронных активных орбиталей и большой базисный набор атомных орбиталей в кластере.



(a)



(b)



(c)

II. Квантово-механическая модель кристаллического окружения .

Моделируется эффективный одноэлектронный потенциал как результат предварительного расчета ХФ для периодической решетки. [U. Birkenheuer, et. al., *Theor. Chem. Acc.* 116, 398 (2006)]

б) переход от ХФ к пост-ХФ расчетам волновой функции N-электрона

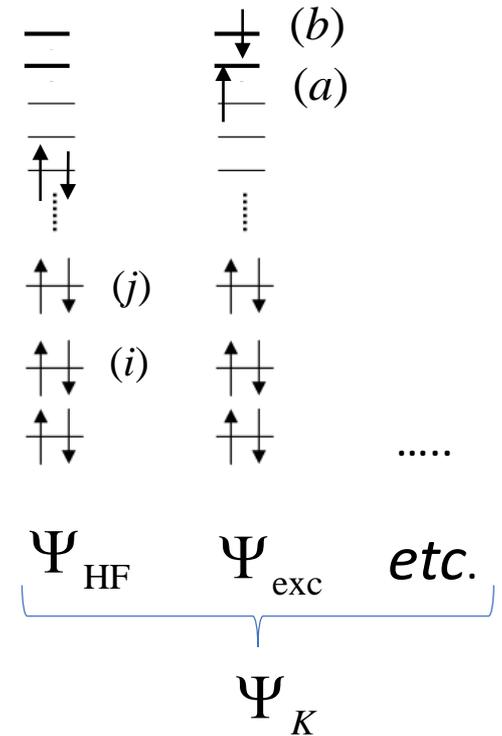
Самосогласованное решение для независимых электронов в приближении Хартри-Фока

N-электронные конфигурации принимаются в качестве определителей Слейтера:

$$\Psi(x_1 \dots x_N) = |\phi_a(x_1)\phi_b(x_2)\dots\phi_n(x_N)|$$

$$F\phi_i(x) = \varepsilon_i\phi_i(x)$$

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 - V_{\text{nucl}} + \sum_{i \neq j} \int dx' \frac{|\phi_j(x')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right\} \phi_i(x) - \sum_{i \neq j} \int dx' \frac{\phi_j^*(x')\phi_i(x')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \phi_j(x) = \varepsilon_i\phi_i(x)$$



Полное конфигурационное взаимодействие (FCI)

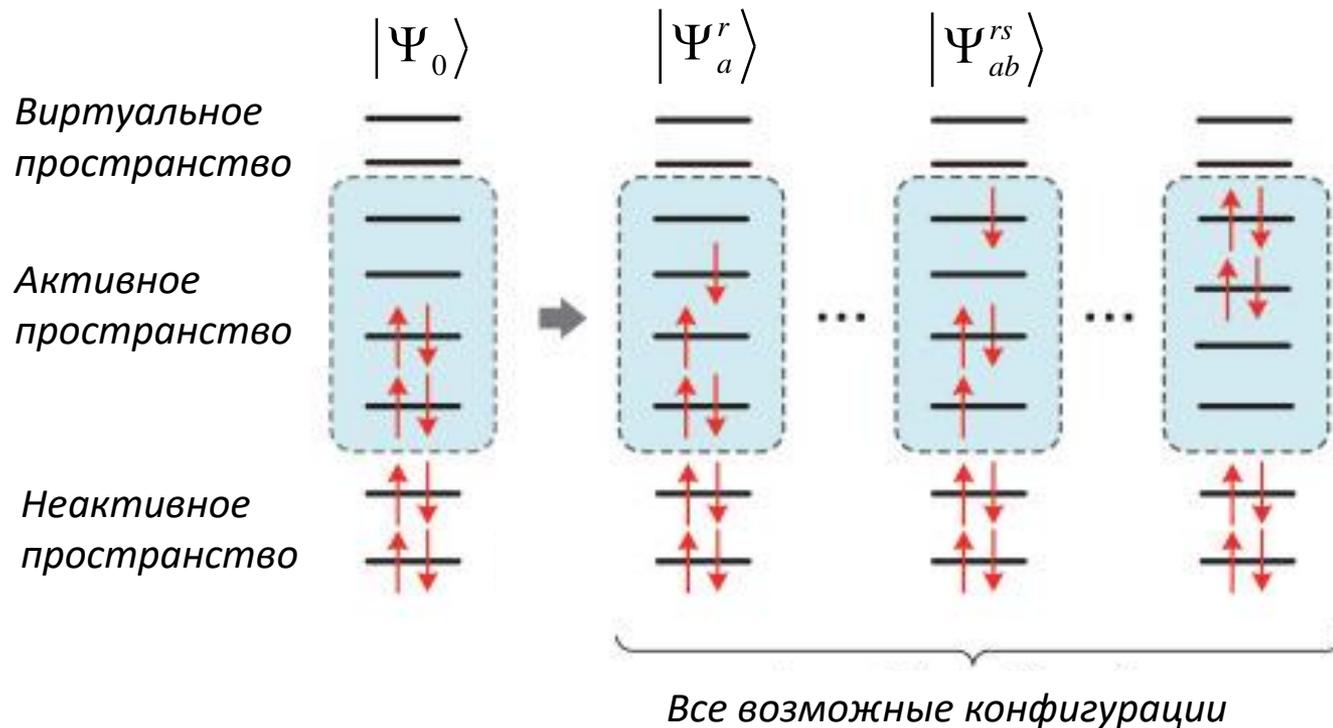
N-электронного состояния:

$$\Psi_A = \sum_K C_{AK} \Psi_K$$

Complete active space SCF метод (CASSCF)

CASSCF представляет собой особый тип метода MCSCF, в котором количество определителей, используемых при разложении вектора CI, определяется размером активного подпространства.

$$|\Psi\rangle_{\text{CASSCF}} = C_0 |\Psi_0\rangle + \sum_{ra} C_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} C_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \dots$$

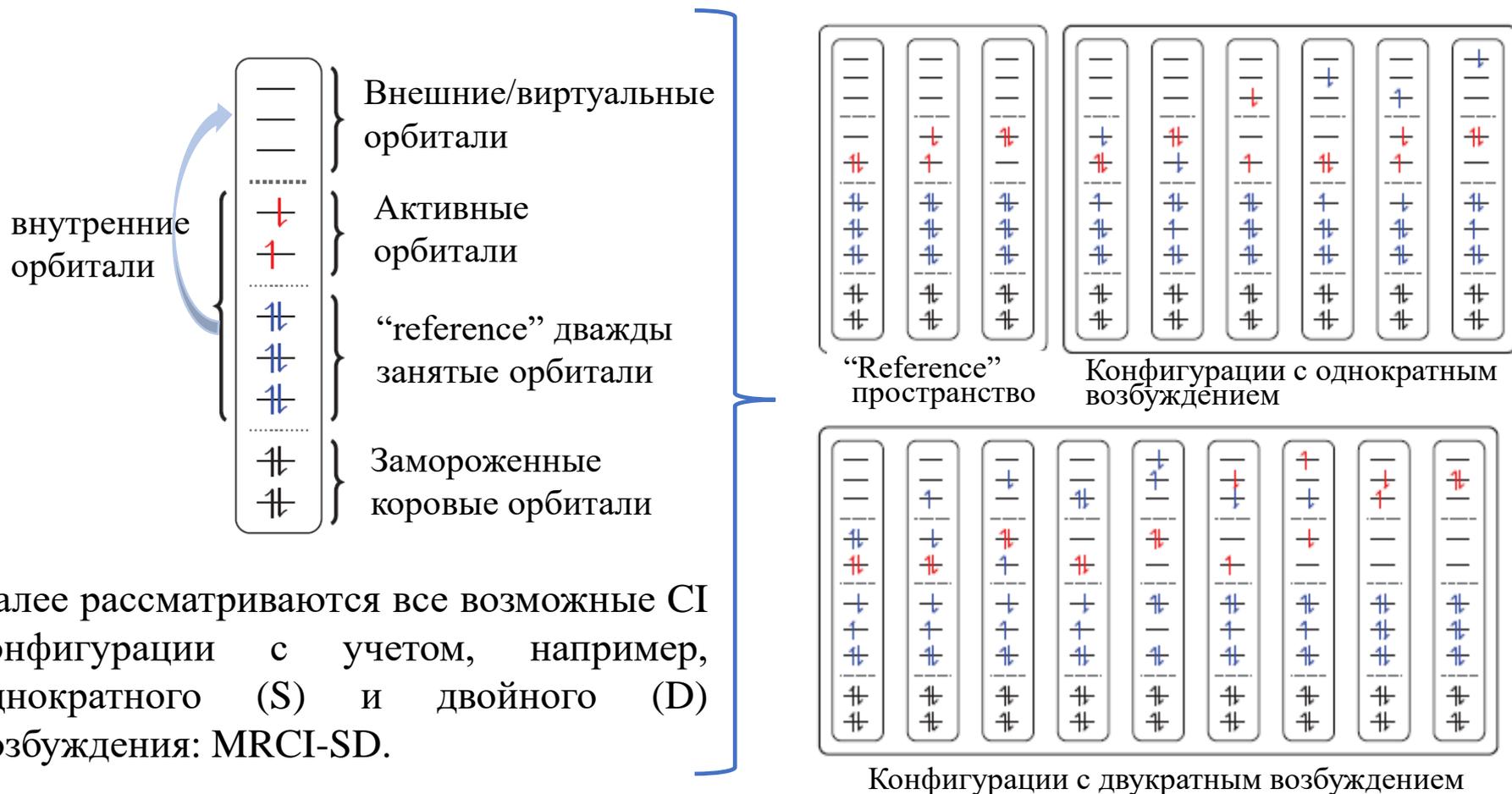


Схематическое изображение трех орбитальных подпространств CASSCF.

Multireference CI (MRCI) метод

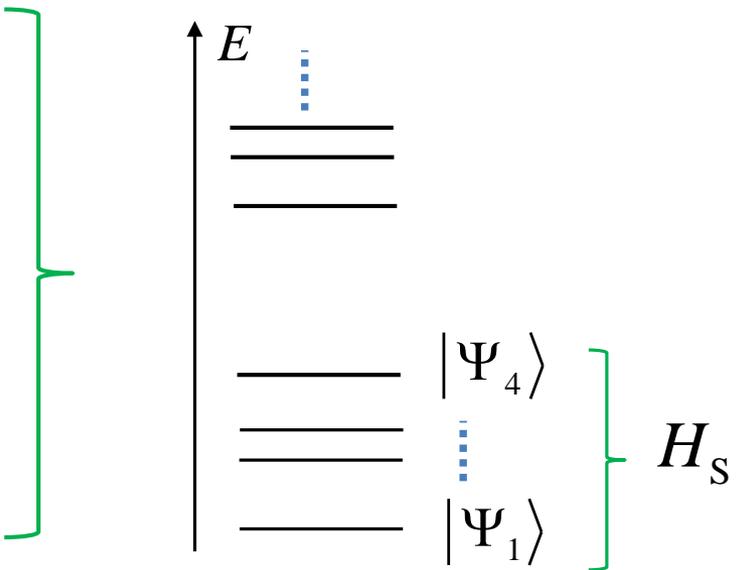
В случае, если конфигурации ХФ являются (квази)вырожденными, «reference» состояние необходимо расширить:

$$\Psi_{\text{MRCI(SD)}} = \sum_l C^l \Phi_l + \sum_{Sa} C_a^S \Phi_S^a + \sum_{Pab} C_{ab}^P \Phi_P^{ab}$$



4. От электронного гамильтониана к эффективной спиновой модели H_S

достигается использованием ab initio методов квантовой химии для полноэлектронного гамильтониана.

$$H = \sum_{i,\alpha} \hat{h}(i, \alpha) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \hat{g}(i, j) + V_{nn}$$
$$\hat{h}(i, \alpha) = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2 - \frac{e^2 Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \text{Rel. Corr.}$$
$$\hat{g}(i, j) = \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$


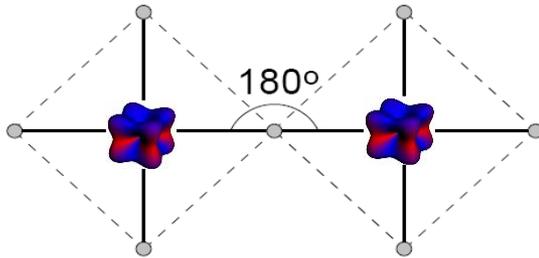
Вычисленная низкоэнергетическая часть полного спектра (собственные значения и волновые функции) затем отображается на эффективную спиновую модель H_S .

5. Схема отображения электронной модели на спиновую

Суперобмен между псевдоспинами

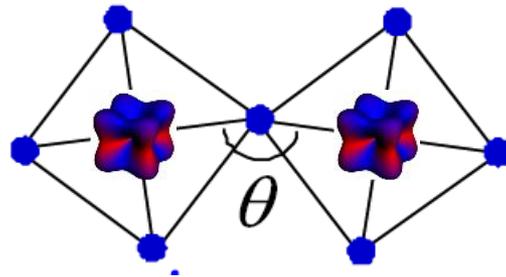
$$\mathcal{H}_{ij} = J_{ij} \tilde{\mathbf{S}}_i \cdot \tilde{\mathbf{S}}_j + \mathbf{D}_{ij} \cdot \tilde{\mathbf{S}}_i \times \tilde{\mathbf{S}}_j + \tilde{\mathbf{S}}_i \cdot \boldsymbol{\Gamma}_{ij} \cdot \tilde{\mathbf{S}}_j$$

$\text{Ba}_2 \text{Ir O}_4$



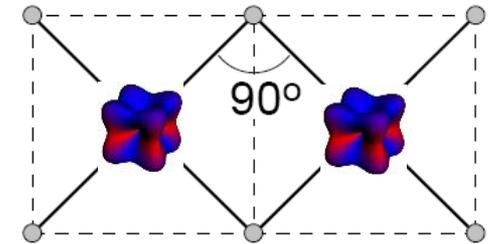
Гейзенберг +
обменная
анизотропия

$\text{Sr}_2 \text{Ir O}_4$



Гейзенберг +
большое ДМ
взаимодействие +
слабая обменная
анизотропия

$\text{Na}_2 \text{Ir O}_3$; $\text{Li}_2 \text{Ir O}_3$

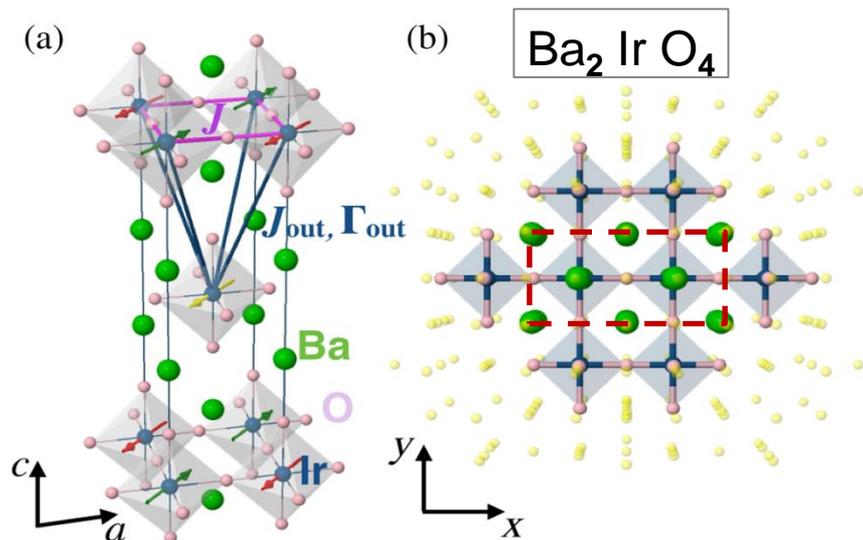


$$H_{ij}^{(\gamma)} = -J S_i^\gamma S_j^\gamma$$

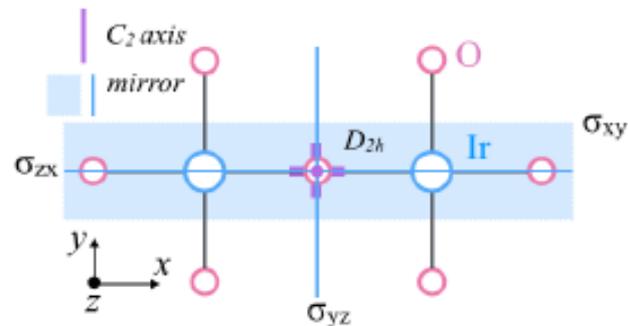
(γ -ось \perp плоскости
рисунка)

Изинговская анизотропия,
доминирующая над
изотропным обменом

Результаты кластерных $[\text{Ir}_2\text{O}_{11}]$ КХ расчетов для Ba_2IrO_4 :

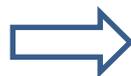


Симметрия точечной группы D_{2h} .
На рисунке указаны элементы симметрии.



$$\mathcal{H}_{\langle ij \rangle \| x} = \bar{J} \tilde{\mathbf{S}}_i \cdot \tilde{\mathbf{S}}_j + \bar{\Gamma}_{\parallel} \tilde{S}_i^x \tilde{S}_j^x$$

$$\mathcal{H}_{\langle ij \rangle \| y} = \bar{J} \tilde{\mathbf{S}}_i \cdot \tilde{\mathbf{S}}_j + \bar{\Gamma}_{\parallel} \tilde{S}_i^y \tilde{S}_j^y$$



$$E_S = -\frac{3}{4} J, \quad E_1 = \frac{1}{4} J + \frac{1}{2} \Gamma_{\parallel}$$

$$E_2 = \frac{1}{4} J, \quad E_3 = \frac{1}{4} J - \frac{1}{2} \Gamma_{\parallel}$$

States/Method	HF+SOC	CASSCF+SOC	MRCI+SOC
$\Psi_S(A_{1g}) = (\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow)/\sqrt{2}$	12.2	0.0	0.0
$\Psi_3(A_{1u}) = (\uparrow\uparrow - \downarrow\downarrow)/\sqrt{2}$	0.0	37.5	65.0
$\Psi_1(B_{2u}) = (\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow)/\sqrt{2}$	0.2	38.2	66.7
$\Psi_2(B_{1u}) = (\uparrow\uparrow + \downarrow\downarrow)/\sqrt{2}$	0.2	38.2	66.7
$(\bar{J}, \bar{\Gamma}_{\parallel})$	(-12.0, 0.4)	(37.5, 1.4)	(65.0, 3.4)

$$\bar{J} = 65 \text{ meV};$$

$$\bar{\Gamma}_{\parallel} = 3.4 \text{ meV}$$

Заключение

С целью количественного описания магнитных сверхобменных взаимодействий в сложных соединениях переходных металлов

- развит кластерный квантово-химический подход к вычислению волновых функций и низкоэнергетической части спектра многоэлектронных состояний в решеточных фрагментах;
- применен метод конфигурационных взаимодействий для количественного учета влияния сильных электронных корреляций на значения параметров сверхобмена
- включены релятивистские поправки в расчеты для тяжелых переходных металлов 5-го периода, что обеспечило спин-орбитальные поправки в значениях параметров сверхобмена

Метод применен к вычислению параметров изотропного и анизотропного сверхобмена в оксидах иридия Ba_2IrO_4 , Na_2IrO_3 и др.