

Invloed van orbitale ontaarding en structuur op de efficiëntie van moleculaire magneten

Jeroen Van Schependom

Promotoren: prof. dr. Michel Waroquier, prof. dr. ir. Veronique Van Speybroeck
Begeleider: Andy Van Yperen-De Deyne

Masterproef ingediend tot het behalen van de academische graad van
Master in de ingenieurswetenschappen: toegepaste natuurkunde

Vakgroep Fysica en Sterrenkunde
Voorzitter: prof. dr. Dirk Ryckbosch

Vakgroep Toegepaste Fysica
Voorzitter: prof. dr. ir. Christophe Leys

Faculteit Ingenieurswetenschappen en Architectuur
Academiejaar 2010-2011



Invloed van orbitale ontaarding en structuur op de efficiëntie van moleculaire magneten

Jeroen Van Schependom

Promotoren: prof. dr. Michel Waroquier, prof. dr. ir. Veronique Van Speybroeck
Begeleider: Andy Van Yperen-De Deyne

Masterproef ingediend tot het behalen van de academische graad van
Master in de ingenieurswetenschappen: toegepaste natuurkunde

Vakgroep Fysica en Sterrenkunde
Voorzitter: prof. dr. Dirk Ryckbosch

Vakgroep Toegepaste Fysica
Voorzitter: prof. dr. ir. Christophe Leys

Faculteit Ingenieurswetenschappen en Architectuur
Academiejaar 2010-2011





Dit onderzoekswerk werd uitgevoerd binnen het Centrum voor Moleculaire Modelling

Voorwoord

Voor u ligt mijn masterthesis, het resultaat van een jaar vol computationele en theoretische berekeningen in het Centrum voor Moleculaire Modelling. Het resultaat ook van vijf jaar burgerlijk ingenieur in de toegepaste natuurkunde te hebben mogen studeren aan de UGent. Vijf jaar die een aangename afwisseling geboden hebben tussen enerzijds theoretische (en bij momenten filosofische) onderwerpen, waarbij vooral de lessen kwantummechanica, relativiteitstheorie en veeldeeltjesfysica (hopelijk) lang zullen blijven en anderzijds praktische onderwerpen. Of het relaas van hoe mooi dingen kunnen zijn in theorie en hoe snel er gevloekt wordt wanneer de praktijk er anders over denkt.

Deze thesis heeft mij meegenomen doorheen een fascinerende reis in een computationele wereld en heeft ervoor gezorgd dat ik heel veel bijgeleerd heb. Niet alleen de computationele aspecten (uit de cursus Modelleren en Simuleren op de Nanoschaal) maar zeker ook, het werken met linux, het bijhouden van een boekhouding van berekeningen en het zelfstandig en duidelijk neerschrijven van mijn bevindingen zullen hopelijk later nog hun vruchten afwerpen.

In de eerste plaats wil ik dan ook mijn promotoren, prof. dr. Michel Waroquier en prof. dr. ir. Veronique Van Speybroeck bedanken om mij de vrijheid te geven om dit onderwerp te verkennen. Ook hun opmerkingen en suggesties tijdens mijn thesis hebben sterk bijgedragen tot het eindresultaat. Daarnaast wil ik ook mijn begeleider Andy Van Yperen-De Deyne bedanken om mij wegwijs te maken in Orca, om de vele berekeningen waarbij dingen misgelopen zijn na te kijken, om talloze input-files na te kijken, om mij de beginselen van Python en Gnuplot bij te brengen, om ervoor te zorgen ook op de andere moldyns de meest recente versie van Orca beschikbaar was en voor alle andere tips. Tot slot wil ik ook mijn bureaugenoten Thomas, Frédéric en Thierry bedanken voor de aangename sfeer net zoals alle andere CMM-leden. In het bijzonder ook Hendrik, Nooriya en Diederik voor hun bereidheid mee te werken aan mijn thesis.

Buiten de vakgroep wil ik prof. dr. Freddy Callens bedanken. Niet alleen om mij de beginselen van groepentheorie bij te brengen, maar ook om zijn theoretisch en experimenteel licht te laten schijnen op mijn computationele resultaten.

Buiten de universiteit wens ik mijn broer Peter en zus Isabel te bedanken om het pad te effenen en om mij door hun studiehouding altijd het goede voorbeeld gegeven te hebben. Met hen wil ik ook Evelyne en Mathieu bedanken voor het nalezen en voor alle andere tips.

Een speciale bedanking verdient ook mijn vriendin Hanne om er altijd te zijn en voor alle ontspannende, aangename en vertederende momenten die we al meegemaakt hebben.

Tot slot wens ik ook mijn ouders te bedanken, zonder wie dit werk er nooit gekomen was. Niet alleen voor hun steun en vertrouwen in mij, maar vooral voor het doorzettingsvermogen dat ze zelf al die jaren getoond hebben.

Bedankt!

Jeroen Van Schependom
Gent, 6 juni 2011

Toelating tot bruikleen

“De auteur geeft de toelating deze scriptie voor consultatie beschikbaar te stellen en delen van de scriptie te kopiëren voor persoonlijk gebruik.

Elk ander gebruik valt onder de beperkingen van het auteursrecht, in het bijzonder met betrekking tot de verplichting de bron uitdrukkelijk te vermelden bij het aanhalen van resultaten uit deze scriptie.”

Jeroen Van Schependom, Juni 2011

In the middle of difficulty lies opportunity
A. Einstein

Invloed van orbitale ontaarding en structuur op de efficiëntie van moleculaire magneten

door

Jeroen VAN SCHEPENDOM

Masterproef ingediend tot het behalen van de academische graad van
MASTER IN DE INGENIEURSWETENSCHAPPEN: TOEGEPASTE NATUURKUNDE

Academiejaar 2010–2011

Promotoren: Prof. Dr. M. WAROQUIER, Prof. Dr. Ir. V. VAN SPEYBROECK

Begeleider: Ir. A. VAN YPEREN-DE DEYNE

Faculteit Ingenieurswetenschappen

Universiteit Gent

Vakgroep Fysica en Sterrenkunde

Voorzitter: Prof. Dr. D. RYCKBOSCH

Vakgroep Toegepaste Fysica

Voorzitter: Prof. Dr. Ir. C. LEYS

Samenvatting

In dit werk beschouwen we de betrouwbaarheid van verschillende berekeningsmethodes voor de nulveld-splitsing (*Zero-Field Splitting*, ZFS). Een grote negatieve ZFS leidt immers tot een grote energetische barrière tussen de toestanden met positieve en negatieve spinprojectie. Een single-molecule-magnet (SMM) met een grote negatieve ZFS zou gebruikt kunnen worden als bit in toekomstige kwantumcomputers. Het is in dit opzicht heel belangrijk om betrouwbare computationele methodes te hebben die op een correcte manier de verandering van de ZFS ten gevolge van de omgeving berekenen.

Na een overzicht van de toepassingen, de theoretische oorsprong en enkele computationele aspecten omtrent de berekening van de ZFS beschouwen we in deze thesis verschillende testsystemen. Het doel is om een methode te vinden die een correcte golffunctie en ZFS berekent. Dit wordt in eerste instantie gedaan door het controleren van de continuïteit van de ZFS doorheen een continue vervorming voor een MnCl_6^{3-} -complex, waarbij ook orbitale ontaarding optreedt. In tweede instantie wordt de computationeel berekende ZFS van enkele grotere systemen vergeleken met de experimentele waarde. De methode die hieruit naar voren komt, kan dan toegepast worden om experimentatoren hints te geven welke geometrieën en vervormingen aanleiding zouden kunnen geven tot grote waarden van de ZFS.

Trefwoorden

Zero-Field Splitting , Transitie-metalen, CASSCF, Single-Molecule-Magnets

Influence of orbital degeneracy and structure on the efficiency of molecular magnets

Jeroen Van Schependom

Supervisor(s): Ir. Andy Van Yperen-De Deyne, prof. dr. Michel Waroquier,
prof. dr. ir. Veronique Van Speybroeck

Abstract—In this work a wide range of calculations on several Single-Molecule Magnets (SMMs) were performed. The influence of a Jahn-Teller distortion on the Zero-Field Splitting (ZFS) of a small Mn(III)-complex has been calculated with several techniques (DFT, HF, CASSCF). These techniques were applied on larger systems, for which experimental data are available. Finally the variation of the ZFS in the MnTerpyX₂-series (X = F, Br, Cl or I) was investigated.

Keywords—Zero-Field Splitting, Single Molecule Magnets, Transition Metals, CASSCF

I. INTRODUCTION

THE discovery of relative long relaxation times in some high spin polynuclear complexes with $S = 10$ like $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$ (Mn_{12}) and $\text{Fe}_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}(\text{tacn})_6\text{Br}_8$ (Fe_8) triggered the development of a new research area in which one tried to synthesize new molecular systems with high spin and a large negative Zero-Field Splitting parameter (D). The discovery of a molecular system which is able to maintain an applied spin projection at room temperature could lead to applications in magnetic data storage and quantum computers. The time constant related to the relaxation mechanism is well known to depend exponentially on DS^2 .

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{DS^2}{kT}\right) \quad (1)$$

Although the concerned systems (Mn_{12} and Fe_8) are rather complex structures, the energy barrier between the positive and negative spin projections is only 46 and 20.5 cm^{-1} , while barriers of the same order of magnitude have been observed in much smaller systems (e.g. 18 cm^{-1} for $\text{Mn}(\text{acac})_3$). It is also clear that the energy barrier should be enlarged by at least one order of magnitude to be able to achieve reasonable relaxation times at room temperature.

Recently one has argued that the current trend to find systems with higher total spin, which has lead to systems with increasing nuclearity, might be worthwhile reconsidering [1]. One puts forward that in second order perturbation theory D is not at all independent of the spin S , but approximately proportional to $1/S^2$. As a consequence the energy barrier DS^2 does not depend (strongly) on the total spin. Moreover one has experienced that the magnetic anisotropy is sensitive to the alignment of the individual Jahn-Teller axes, which becomes very difficult with many transition metals.

For these reasons we assessed the correctness and computational cost of several methods both for the computation of the wavefunction (DFT, HF, CASSCF, MRCI) as for the calculation of the ZFS (CP, QRO) on several small systems containing one transition metal. We first investigated a Jahn-Teller distortion on

the MnCl_6^{3-} -complex and subsequently the influence of replacing Cl-ions by other halogens. Next we determined the accuracy of several methods on a set of molecules with known experimental ZFS and finally the influence of the halogen in MnTerpyX₂-type complexes (X = F, Cl, Br or I) was questioned.

The effective Hamiltonian which is used to describe the splitting of the energy levels due to spin-spin (SSC) and spin-orbit coupling (SOC) is written in literature as

$$\hat{H} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} \quad (2)$$

which can be rewritten with the definition of the following parameters

$$D = D_{zz} - \frac{1}{2}(D_{xx} + D_{yy}) \quad (3)$$

$$E = \frac{1}{2}(D_{xx} - D_{yy}) \quad (4)$$

to give finally

$$\hat{H} = D(\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3}\hat{S}^2) + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) + \frac{1}{3} \cdot \text{Tr}(\mathbf{D}) \cdot \hat{S}^2 \quad (5)$$

In which $\text{Tr}(\mathbf{D})$ can be omitted as it causes an energy shift which cannot be measured experimentally. An explicit expression for \mathbf{D} can be found in [2].

II. MnCl_6^{3-}

The first complex studied is MnCl_6^{3-} , which is subject to a Jahn-Teller distortion in the ground state. In octahedral symmetry (O_h) the electronic configuration is degenerate between the states $(d_{xy})^1(d_{xz})^1(d_{yz})^1(d_{x^2-y^2})^1(d_{z^2})^0$ and $(d_{xy})^1(d_{xz})^1(d_{yz})^1(d_{z^2})^1(d_{x^2-y^2})^0$. The evolution of the ZFS-parameter D is studied during a Jahn-Teller like distortion. It was shown that neither single-slater determinant methods (DFT and HF) nor averaging methods (CAHF) allowing fractional orbital occupations can reproduce the ZFS adequately. For this reason we switched to CASSCF-calculations which allow the inclusion of several Slater determinants, considered as excitations on the HF level. The calculation of the spin-orbit interaction is calculated within the framework of Quasi-Degenerate Perturbation Theory (QDPT). The spin-orbit matrixelements are calculated through the Spin Orbit Mean Field method (SOMF).

These results were compared to a calculation within second order perturbation theory with following perturbation Hamiltonian.

$$\hat{H}_{SOC} = \zeta \sum_i \hat{l}_i \hat{s}_i \quad (6)$$

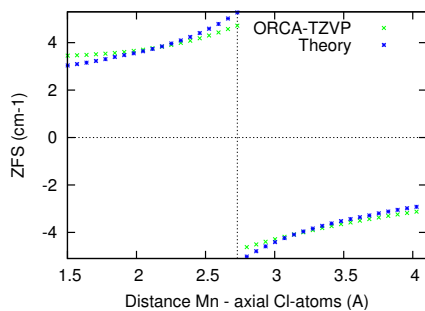


Fig. 1. Comparison theory (Formula 7)) and results obtained with Orca

In this way the interaction between the degenerate groundstates can be calculated. This results in equation (7), where Q is the energy difference with the first excited quintet states and T with the first excited triplet states. The results are in agreement with [3].

$$D = \pm\zeta^2 \left(\frac{3}{16Q} + \frac{1}{4T} \right) \quad (7)$$

It can be clearly seen that the ZFS is discontinuous when reaching O_h -symmetry. The fitting of ζ to the calculated data results in $\zeta = 357.74 \text{ cm}^{-1}$ in good agreement with the tabulated (experimental) value of 352 cm^{-1} in [4]. Several variants (with Cl-atoms replaced by F or Br, with or without geometry optimization) were calculated but no clear trends could be extracted, since the limited size of the set.

III. MONONUCLEAR SYSTEMS

In the following part we considered several molecular systems shown in Fig. 2, from which the experimental ZFS has been determined. In the complexes $\text{Mn}(\text{acac})_3$, $\text{Fe}(\text{acac})_3$, $\text{Mn}(\text{pTerpy})\text{Cl}_3$, MnTerpyCl_3 and MnTerpyF_3 the transition metal (Mn or Fe) always has an octahedral surrounding. These molecules were used for the assessment of several methods. All geometries were optimized on the B3LYP-TZVP-level. We defined the parameter a by

$$D_{\text{calculated}} = aD_{\text{exp}} \quad (8)$$

The results are given in Table I and illustrate that 'traditional' DFT-methods (CP, QRO) can only reproduce up to 66 % of the experimental ZFS with rather low correlation coefficients. The results with the def2-TZVPP basisset are completely wrong, due to the difficult convergence of the wavefunction with this basisset. CASSCF-MRCI calculates on average 90 % with the TZVP basisset. Despite the higher computational cost the CASSCF-MRCI methods should be favoured as we aim at calculating the ZFS adequately.

Another studied set of systems is given by MnTerpyX_2 , where $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ or I . The results for this set of systems are significantly worse than expected based on the previous set. The CASSCF-calculation shows however the correct trend of the ZFS compared to the experiment, in contrast to the DFT-calculations.

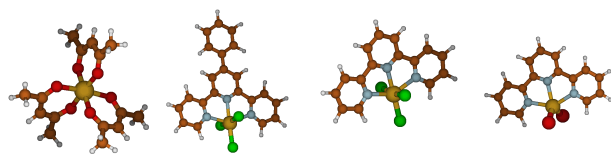


Fig. 2. Structures. Color code: White = H, Brown = C, Blue = N, Struct 1 ($\text{X}(\text{acac})_3$): Red = O, Yellow = Mn/Fe, Struct. 2 ($\text{Mn}(\text{pTerpy})\text{Cl}_3$) Yellow = Mn, Green = Cl, Struct 3 (MnTerpyX_3) Green = Cl/F, Struct 4 (MnTerpyX_2) Red = F, Br, Cl or I

TABLE I

RESULTS OBTAINED BY SEVERAL METHODS, R^2 IS THE CORRELATION COEFFICIENT

Func	Basis	Method	a	R^2
B3LYP	SVP	CP - DIR	0.616	0.962
B3LYP	TZVP	CP - DIR	0.659	0.955
B3LYP	def2-TZVPP	CP - DIR	0.120	0.048
BP86	TZVP	CP - DIR	0.604	0.975
BLYP	TZVP	CP - DIR	0.655	0.963
B3LYP	TZVP	QRO - DIR	0.502	0.938
B3LYP	TZVP	QRO - UNO	0.639	0.720
-	SVP	CASSCF-MRCI	0.854	0.973
-	TZVP	CASSCF-MRCI	0.903	0.975

TABLE II

COMPARISON OF SEVERAL METHODS FOR THE CALCULATION OF THE ZFS (cm^{-1}) ON MnTerpyX_2 -COMPLEXES.

X	Exp		DFT		CASSCF	
	D	E/D	D	E/D	D	E/D
F	-	-	0.451	0.262	-0.083	0.322
Cl	-0.260	0.290	0.289	0.318	-0.115	0.312
Br	0.605	0.260	-0.232	0.094	0.214	0.251
I	1.000	0.190	-0.548	0.081	0.342	0.243

IV. CONCLUSION

We have been able to correctly calculate the evolution of the ZFS of the MnCl_6^{3-} -complex during a Jahn-Teller distortion. The calculations (ORCA) were compared to the theoretical predictions (formula (7)) and the spin-orbit coupling constant ζ fitted to our results is in good agreement with the experimental value. Already from this complex we saw that even without explicit orbital degeneracy CASSCF-calculations are necessary to reproduce reliable results. This was further investigated on systems in which the transition metal was in an octahedral surrounding. The accuracy of CASSCF calculations were confirmed on this set. The last investigated set were MnTerpyX_2 molecules for which the results were a lot worse. The general trend of the ZFS was however reproduced correctly.

REFERENCES

- [1] Neese, F. and Pantazis, D. A. *Faraday Discuss* **148**, 229–238 (2011).
- [2] Van Yperen-De Deyne, A. Master's thesis, University of Ghent, (2009).
- [3] Maurice, R., de Graaf, C., and Guihery, N. *J. Chem. Phys.* **133**(10) SEP 14 (2010).
- [4] Griffith, J. *The theory of transition metal ions*. Cambridge University Press, (1961).

Inhoudsopgave

Voorwoord	i
Overzicht	v
Extended abstract	vi
Gebruikte afkortingen	xi
1 Inleiding	1
2 Single Molecular Magnets (SMMs)	4
2.1 De ZFS-Hamiltoniaan en relaxatie	4
2.2 Voorbeeld van de D-tensor voor een triplet	5
2.3 Relaxatie via spin-fonon koppeling	6
2.4 Invloed van niet-diagonale termen in de Hamiltoniaan	8
2.5 Evolutie van de magnetisatie in functie van een variërend magnetisch veld	10
2.5.1 Het Landau-Zener mechanisme	11
2.5.2 Hysteresis	14
2.6 Oscillatie van de Tunnel Splitting	14
3 De Zero-Field Splitting	16
3.1 De relativistische oorsprong	16
3.1.1 Spin-Spin koppeling (SSC) bijdrage	18
3.1.2 Spin-Baan koppeling (SOC) bijdrage	19
3.2 Kristalveldtheorie	20
3.3 Hogere orde bijdragen	24

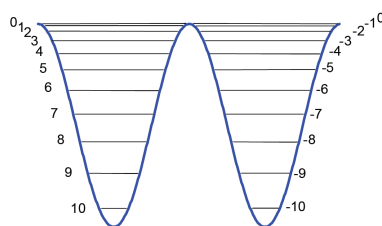
4	Computationale aspecten	26
4.1	De Born-Oppenheimer benadering	26
4.1.1	Orbitale ontaarding	29
4.2	Hartree-Fock (HF)	29
4.3	Dichtheidsfunctionaaltheorie (DFT)	32
4.4	CASSCF	34
4.5	Basisfuncties	36
4.6	Computationale schema's voor ZFS-berekeningen	37
4.6.1	Single-Slater determinant methodes	37
4.6.2	Multi-reference methodes	38
4.6.3	Matrixelementen	39
5	Een eerste systeem: MnCl_6^{3-}	42
5.1	Symmetrie	43
5.1.1	Inleiding tot groepentheorie - toegepast op de groep O_h	43
5.1.2	Octaëdrische symmetrie (O_h)	44
5.1.3	Tetragonale symmetrie (D_{4h})	45
5.2	Jahn-Teller effect	46
5.2.1	ZFS-berekeningen met DFT-HF	48
5.2.2	Partiële bezettingen	50
5.2.3	MnCl_6^{2-}	51
5.2.4	CASSCF - Input	52
5.2.5	CASSCF - Resultaten - MnCl_6^{3-}	54
5.2.6	Theoretische verklaring	55
5.2.7	CASSCF - MnCl_6^{2-}	64
5.2.8	Conclusie	64
5.3	Andere liganden	66
5.3.1	Geometrie-optimalisatie	66
5.3.2	Vergelijking	66
6	Mononucleaire moleculaire magneten	70
6.1	Verschillende liganden	70
6.2	Systemen in een octaëdrische omgeving	71
6.2.1	$\text{Mn}(\text{acac})_3$	71
6.2.2	Andere systemen	75
6.2.3	Vergelijking van de verschillende methodes	76
6.2.4	Conclusie	78
6.3	Invloed van het halogeen in MnTerpyX_2 -structuren	79
7	Conclusie	82

A	Berekening matrixelementen	85
A.1	Slaterdeterminant	85
A.2	Berekening van een niet-diagonaal matrixelement	85

Gebruikte afkortingen

ZFS	Zero-Field Splitting
SOC	Spin-baan koppeling
SSC	Spin-spin koppeling
JTE	Jahn-Tellereffect
DFT	Dichtheidsfunctionaaltheorie
HF	Hartree-Fock
CASSCF	Complete Active Space Self-Consistent Field
AS	Active Space
CAHF	Configuration Averaged Hartree Fock
CP	Coupled-Perturbed
DOMO	Double Occupied Molecular Orbitals
SOMO	Single Occupied Molecular Orbitals
WE	Wigner-Eckart
QRO	Quasi-Restricted Orbitals
SOMF	Spin-Orbit Mean Field
SON	Spin-Orbit-Nucleus
SSO	Spin-Same-Orbit
SOO	Spin-Other-Orbit
MRCI	Multi-Reference Configuration Interaction
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital

Conventionele magneten zijn gebaseerd op het collectieve gedrag van een enorm aantal ongepaarde spins in de bulk van een metaal zoals Fe, Ni of Co. Moleculaire magneten (*Single Molecule Magnets*, SMMs) daarentegen zijn moleculen die individueel magnetisch gedrag vertonen. Deze moleculen bezitten een aantal ongepaarde elektronen die aanleiding geven tot een totale spin S met spinprojecties $M_S = -S \dots S$. Het onderzoek naar moleculaire magneten heeft een enorme boost gekend na de ontdekking van lange relaxatietijden in sommige polynucleaire complexen in de jaren 90. Deze lange relaxatietijden zijn cruciaal aangezien ze de levensduur van een toestand met welbepaalde spinprojectie voorstelt. De belangrijkste voorwaarde voor grote relaxatietijden is het voorkomen van een energiebarrière die de toestanden met negatieve en positieve spinprojectie van elkaar scheidt, zoals weergegeven in figuur 1.1. Een bijzonder interessant aspect aan moleculaire magneten is het feit dat het enerzijds magneten zijn en dus hysteresis vertonen, anderzijds zijn ze klein genoeg om quantumeffecten te vertonen zoals tunneling. Recent onderzoek heeft aangetoond dat de spin van een individuele molecule op een metaaloppervlak extern gecontroleerd kan worden[1, 2] en ook conceptueel is het aangetoond dat SMMs op een metallisch oppervlak als magnetisch geheugen zouden kunnen dienen[3], wat toepassingen in latere quantumcomputers mogelijk maakt.

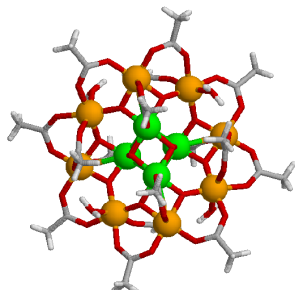


Figuur 1.1: Voorstelling van de energieniveaus van een SMM [4]

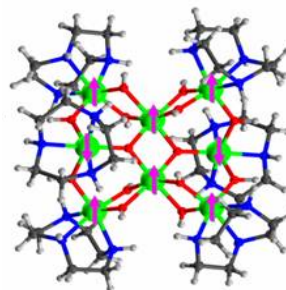
De eerste molecule met deze eigenschappen was $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$ [5] (in het vervolg als Mn_{12} genoteerd) en wordt afgebeeld in figuur 1.2¹. Mn_{12} heeft in de grondtoestand een totale spin S gelijk aan

¹Groen = Mn(IV), Geel = Mn(III), Rood = O, Grijs = C, Wit = H

10, een toestand die verklaard kan worden door een anti-ferromagnetische koppeling te veronderstellen tussen de vier Mn(IV)-centra (met $S = 3/2$) en de acht Mn(III)-centra (met $S = 2$). Hierdoor vertoont deze molecule een relaxatietijd in de orde van dagen bij temperaturen onder 2K.



Figuur 1.2: Mn₁₂ [6]



Figuur 1.3: Fe₈ [7]

Een andere historisch belangrijke SMM is een complex met acht Fe-atomen, het Fe₈-complex (voluit [Fe₈O₂(OH)₁₂(tacn)₆]Br₈)² wordt ter illustratie weergegeven in figuur 1.3³. De grondtoestand van dit systeem werd experimenteel bepaald en ook dit systeem heeft een totale spin gelijk aan 10. Deze toestand kan ook hier door een eenvoudig model verklaard worden door aan alle Fe-ionen de configuratie $3d^54s^0$ (Fe(III)) toe te kennen met spin $5/2$. De toestand met een totale spin 10 bekomt men door te veronderstellen dat zes Fe-centra antiferromagnetisch gekoppeld zijn aan de andere twee (figuur 1.3).

De snelheid van de relaxatie wordt vooral bepaald door de energiebarrière U , waarbij U gedefinieerd wordt als het energieverschil tussen de toestanden met maximale ($M_S = \pm S$) en minimale ($M_S = 0$) spinprojectie en ook gegeven wordt door $U = DS^2$, waarbij D de zogenaamde nulveldsplittings (*Zero-Field Splitting*, ZFS) is. We beschouwen enkele voorbeelden in tabel 1.1 waar N_{trans} het aantal transitie-metaal-atomen voorstelt in het beschouwde complex.

	N_{trans}	D^a	S	U^a	Ref
Mn ₁₂	12	-0.460	10	-46.0	[5]
Fe ₈	8	-0.205	10	-20.5	[5]
Mn ₆	6	-0.430	12	-61.9	[8]
Mn(acac) ₃	1	-4.520	2	-18.1	[9]

Tabel 1.1: De Zero-Field Splitting D en U voor enkele systemen. ^a [cm^{-1}]

Opvallend is dat de resulterende energiebarrière slechts varieert tussen 18.1 en 61.9 cm^{-1} ondanks het grote verschil in aantal transitie-metaal-atomen. Het lijkt moeilijk te zijn om systemen te construeren die zowel een grote spin bezitten als een grote ZFS-parameter D .

Het doel van deze thesis is dan ook te onderzoeken welke effecten de grootte van de ZFS-parameter D kunnen beïnvloeden en welke computationele methodes het meest geschikt zijn om deze parameter te be-

²tacn staat voor 1,4,7-triazacyclononane

³Groen = Fe, Rood = O, Blauw = N, Grijs = C en Wit = H

rekenen. We zullen ons hier beperken tot relatief kleine systemen omdat die computationeel eenvoudiger zijn en toch al aanleiding kunnen geven tot grote energiebarrières. Ook beargumenteert men in [Neese, 2010, [10]] dat het efficiënter zou kunnen zijn om kleinere systemen te onderzoeken. Enerzijds omdat de energiebarrière U relatief onafhankelijk blijkt te zijn van de totale spin en anderzijds omdat het in de praktijk bijzonder moeilijk blijkt te zijn om in grotere systemen met meerdere transitie-metalen een grote ZFS te bekomen, zoals ook blijkt uit tabel 1.1.

In het eerste hoofdstuk geven we een quantummechanische beschrijving van de gevolgen van deze energiebarrière en bespreken we de mechanismen die belangrijk zijn bij de relaxatie van SMMs. In hoofdstuk 3 vatten we de belangrijkste formules om de ZFS te berekenen samen. Hierbij wordt eerst summier de methode vermeld hoe de ZFS afgeleid wordt uit de relativistisch correcte Dirac Hamiltoniaan en worden effecten van eventuele hogere orde bijdragen onderzocht aan de hand van kristalveldtheorie.

Vervolgens is er een hoofdstuk omtrent de computationele aspecten van de berekeningen. Eerst en vooral wordt daarbij ingegaan op het berekenen van een correcte golffunctie met de verschillende methodes zoals Dichtheidsfunctionaaltheorie (DFT), Hartree-Fock (HF) en Complete Active Space Self Consistent Field (CASSCF). Op basis van deze golffuncties wordt de ZFS-tensor dan berekend. Voor de meeste systemen volstaat een tweede-orde benadering van de spin-baan en spin-spin Hamiltoniaan in het $\mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}$ - formalisme. De formules om de \mathbf{D} -tensor te bepalen bevatten een som over alle mogelijke geëxciteerde toestanden. Computationeel kan deze som expliciet uitgevoerd worden, waarbij het aantal excitaties beperkt wordt door de eindigheid van de basisset (QRO) of maakt men gebruik van de Coupled-Perturbed (CP)-vergelijkingen. De tweede-orde perturbatietheorie en dus het $\mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}$ - formalisme zal echter niet meer geldig blijken te zijn in het geval dat de grondtoestand ruimtelijk ontaard is. Daarom wordt Quasi-Degenerate Perturbation Theory (QDPT) besproken waarin een aantal geëxciteerde toestanden als bijna-ontwaard worden geïnterpreteerd. Vervolgens past men de definitie van de ongestoorde Hamiltoniaan \hat{H}_0 aan tot exacte ontaarding optreedt en stelt men de storingsmatrix op, waarbij de interacties tussen al deze toestanden berekend worden.

In de daaropvolgende hoofdstukken volgen de effectieve berekeningen. De bedoeling was om te beginnen met een klein en controleerbaar systeem. Gezien het doel van deze thesis leek het bestuderen van een Jahn-Teller vervorming op het MnCl_6^{3-} -complex, zoals ook beschreven in [Cirera et al., 2009, [9]] een interessant startpunt. De verschillende gevolgde methodes en hun resultaten worden daar besproken. Een eerste uitbreiding is het bestuderen van hetzelfde complex waarbij een aantal Cl-atomen vervangen worden door Br of F.

Tot slot variëren we verschillende keuzes zoals de basisset, de functionaal, de gebruikte methode en de convergentievereisten op de golffunctie en bepalen hun invloed op de berekening en de correctheid van de ZFS aan de hand van enkele (meer realistische) systemen waarvan we de ZFS ook experimenteel kennen.

Single Molecular Magnets (SMMs)

2.1 De ZFS-Hamiltoniaan en relaxatie

Een quantummechanische beschrijving van een moleculair systeem leidt tot discrete energieniveaus die bezet worden door elektronen. Wanneer een aantal (n) ongepaarde elektronen aanwezig zijn¹, geeft dit aanleiding tot een systeem met totale spin $S = n/2$, met een grondtoestand die $2S + 1$ -keer ontaard is in de spin (de verschillende mogelijke spinprojecties). De experimenteel opgemeten energieniveaus vertonen echter een lagere ontaarding en kunnen geparametriseerd worden met behulp van volgende Hamiltoniaan.

$$\hat{H} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} \quad (2.1)$$

De oorsprong van deze Hamiltoniaan en dus van de splitsing van de positieve en negatieve spinprojecties ligt bij de relativistische correcties die belangrijk zijn voor transitie-metalen. De totale effectieve Hamiltoniaan wordt weergegeven in formule (2.2).

$$\hat{H} = \mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{H} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} \quad (2.2)$$

Hierin herkennen we de eerste term als de interactie van een magnetisch veld met de spin met \mathbf{g} de g -tensor en μ_B het Bohr magneton. De tweede term is de bijdrage van de Zero-Field Splitting (ZFS) ten gevolge van de spin-baan koppeling (*spin-orbit coupling*, SOC) en spin-spin koppeling (*spin-spin coupling*, SSC). De afleiding en de oorsprong van de ZFS-tensor \mathbf{D} wordt besproken in Hoofdstuk 3. Nu is het enkel van belang op te merken dat de tweede term nog vereenvoudigd kan worden door \mathbf{D} uit te drukken in het assenstelsel waarin die diagonaal is. Er komt

$$\hat{H} = \hat{S}_x^2 D_{xx} + \hat{S}_y^2 D_{yy} + \hat{S}_z^2 D_{zz} \quad (2.3)$$

¹Ieder ruimtelijk orbitaal kan twee elektronen bevatten een spin-up (α) en een spin-down (β) elektron. Meestal komen deze gepaard voor, maar in sommige atomen (in het bijzonder in transitie-metalen) is het energetisch gunstiger om in een aantal orbitalen enkel een spin-up elektron te plaatsen.

De gebruikelijke notatie is echter lichtjes anders. Men voert een axiale (D) en een rhombische (E) parameter als volgt in

$$\begin{aligned} D &= D_{zz} - \frac{1}{2}(D_{xx} + D_{yy}) \\ E &= \frac{1}{2}(D_{xx} - D_{yy}) \end{aligned} \quad (2.4)$$

Hierbij worden de volgende restricties opgelegd voor het bepalen van de eigenvectoren

$$E > 0 \quad \text{en} \quad \frac{E}{|D|} < \frac{1}{3} \quad (2.5)$$

De resulterende Hamiltoniaan wordt dan

$$\hat{H} = D(\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3}\hat{S}^2) + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) + \frac{1}{3} \cdot \text{Tr}(\mathbf{D}) \cdot \hat{S}^2 \quad (2.6)$$

Hierbij moet dan nog opgemerkt worden dat de term $\frac{1}{3} \cdot \text{Tr}(\mathbf{D}) \cdot \hat{S}^2$ geen fysische betekenis heeft. Deze term komt immers overeen met een globale verschuiving van de energieniveaus maar kan nooit experimenteel bepaald worden aangezien de ZFS steeds aanwezig is en niet aangedraaid kan worden zoals een magnetisch veld. Daarom kan men deze term nul stellen. Na een kleine berekening toont men dan aan dat de formules (2.3) en (2.6) gelijk zijn.

2.2 Voorbeeld van de D -tensor voor een triplet

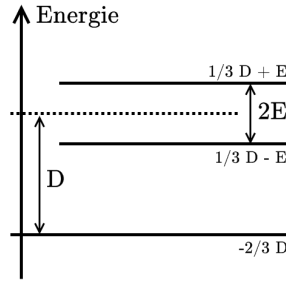
We passen voorgaande concepten nu toe op een systeem met totale spin S gelijk aan 1. In de M_s -basis wordt de Hamiltoniaan uitgedrukt als :

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{3}D & 0 & E \\ 0 & -\frac{2}{3}D & 0 \\ E & 0 & \frac{1}{3}D \end{pmatrix}$$

De eigenwaarden en eigenvectoren worden gegeven door

$$\begin{aligned} E_1 &= \frac{1}{3}D + E & \psi_1 &= \sqrt{\frac{1}{2}}(|1, +1\rangle + |1, -1\rangle) \\ E_2 &= \frac{1}{3}D - E & \psi_2 &= \sqrt{\frac{1}{2}}(|1, +1\rangle - |1, -1\rangle) \\ E_3 &= -\frac{2}{3}D & \psi_3 &= |1, 0\rangle \end{aligned}$$

De voorwaarden $E > 0$ en $\frac{E}{|D|} < \frac{1}{3}$ moeten nog steeds voldaan zijn en daardoor wordt de definitie van de assen soms aangepast. In figuur 2.1 zien we dat het kritieke punt voor herdefiniëring wordt bereikt wanneer het middelste niveau exact in het midden van de twee andere niveaus ligt. Dit komt overeen met $\frac{E+D}{2} = 2E$ wat herschreven kan worden als $\frac{E}{|D|} = \frac{1}{3}$. De keuze van de assen gebeurt in het ORCA-pakket automatisch en kan bijgevolg soms leiden tot niet-fysische discontinuïteiten wanneer $\frac{E}{|D|} = \frac{1}{3}$.



Figuur 2.1: Energieniveaus voor een $S=1$ systeem [11]

2.3 Relaxatie via spin-fonon koppeling

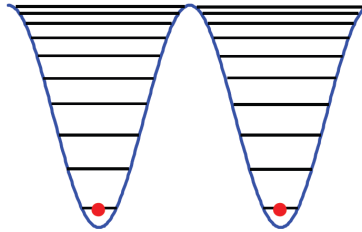
We beschouwen een eerste systeem met symmetrie tussen de x en de y -richting, waardoor $D_{xx} = D_{yy}$ en dus $E = 0$, met een isotrope g -tensor en enkel een magnetisch veld in de z -richting. De Hamiltoniaan uit formule (2.2) wordt dan vereenvoudigd tot

$$\hat{H} = g \cdot \mu_B \cdot H_z \cdot S_z + D(\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)) \quad (2.7)$$

De energieniveaus voor een systeem met totale spin $S = 10$ worden gegeven door

$$E(M_s) = g \cdot \mu_B \cdot H_z \cdot M_s + D(M_s^2 - \frac{110}{3}) \quad (2.8)$$

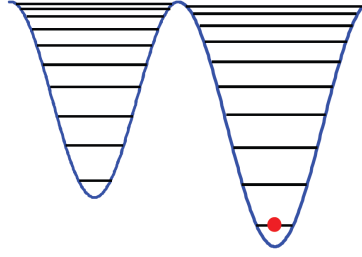
Zonder magnetisch veld, kunnen deze energieniveaus symbolisch voorgesteld worden door figuur 2.2.



Figuur 2.2: Energieniveaus van een SMM zonder aangelegd magnetisch veld [4]

In rusttoestand is de bezetting van het laagste energieniveau in de linkse put ($M_s = S$) gelijk aan de bezetting van het laagste energieniveau in de rechtse put ($M_s = -S$). Wanneer er nu een magnetische veld wordt aangelegd, wordt de ene put energetisch gunstiger ten opzichte van de andere en krijgt men de situatie zoals afgebeeld in figuur 2.3.

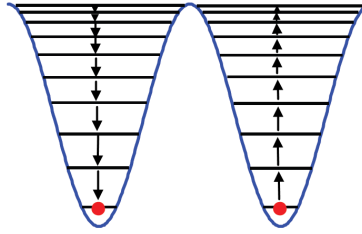
Als de temperatuur laag genoeg is en het magnetisch veld sterk genoeg, wordt enkel de toestand met maximale negatieve spinprojectie ($M_s = -S$) bezet. Wanneer het magnetisch veld opnieuw wordt afgelegd, treedt er relaxatie op: het systeem gaat terug naar zijn evenwichtstoestand. Dit proces wordt



Figuur 2.3: Energieniveaus van een SMM in aanwezigheid van een magnetisch veld [4]

afgebeeld in figuur 2.4. De relaxatie kan in eerste orde beschreven worden door een exponentieel verval[5].

$$M_z(t) = M_z(0) \cdot \exp(-t/\tau) \quad (2.9)$$



Figuur 2.4: Relaxatie van de magnetisatie [4]

Een eerste mechanisme voor relaxatie van de spinprojectie zijn spin-fonon interacties waardoor de spin van een toestand met $M_S = -S$ naar $M_S = -S + 1$ kan. Dit proces moet dan $2S$ keer herhaald worden om van de toestand $M_S = S$ naar $M_S = -S$ te evolveren. De waarschijnlijkheid γ_p^q voor de overgang door spin-fonon interacties tussen een toestand met $M_s = p$ naar een toestand met $M_s = q$ wordt gegeven door formule (2.10) voor $E(q) > E(p)$ en door formule (2.11) voor $E(q) < E(p)$. Formules (2.10) en (2.11) zijn afkomstig van een veralgemening van het twee-fonon Orbach proces [12] waar een thermisch evenwicht verondersteld wordt tussen een fononreservoir en het systeem [12].

$$\gamma_p^q \propto |V_{pq}|^2 \cdot (E(q) - E(p))^3 \cdot (1 - \exp(\frac{E(q) - E(p)}{kT}))^{-1} \quad (2.10)$$

$$\gamma_p^q \propto |V_{pq}|^2 \cdot (E(p) - E(q))^3 \cdot (\exp(\frac{E(p) - E(q)}{kT}) - 1)^{-1} \quad (2.11)$$

De totale energiebarrière die overbrugd moet worden is dan $\Delta E = E(0) - E(S)$. De relaxatietijd wordt gegeven door formule (2.12) [5].

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp(\frac{\Delta E}{kT}) \quad (2.12a)$$

$$\tau_0 = \frac{2\pi}{3} \cdot \frac{\hbar \rho \cdot c^2}{|V_{10}|^2} \cdot \left(\frac{S^2}{\Delta E} \right)^3 \quad (2.12b)$$

Waarbij V_{10} het matrixelement voorstelt van de spin-fonon interactie tussen de toestanden $M_S = 0$ en $M_S = \pm 1$ aangezien deze stap de snelheidsbepalende stap is voor dit proces, ρ stelt de geluidssnelheid voor in het medium.

De energiebarrière ΔE volgt uit (2.6) (waarin de rhombische parameter E nul gesteld werd) en wordt gegeven door $-D \cdot S^2$ voor geheeltallige spins en door $-D(S^2 - 1/4)$ voor halftallige spins. Uit formule (2.12) en het voorgaande kan men afleiden dat de voorfactor τ_0 quasi onafhankelijk wordt van de totale spin S . Het zal later echter blijken dat D ongeveer omgekeerd evenredig is met S^2 en dat τ_0 dus evenredig is met S^6 . Lange relaxatietijden worden dus vooral bekomen door grote ΔE en dus door een grote ZFS-parameter D en een grote totale spin S .

2.4 Invloed van niet-diagonale termen in de Hamiltoniaan

Een interessant quantumfenomeen dat optreedt bij SMMs is tunneling. Dit zorgt voor een extra relaxatiemogelijkheid en kan experimenteel waargenomen worden in het hysteresisdiagram. Het tunneleffect kan pas bekomen worden als de eigenfuncties in de linkse put niet orthogonaal staan op de eigenfuncties in de rechtse put. De Hamiltoniaan die tot nu toe gebruikt werd

$$\hat{H} = g \cdot \mu_B \cdot H_z \cdot S_z + D(\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)) \quad (2.13)$$

is echter diagonaal in de eigentoestanden van het koppel \hat{S}^2 , \hat{S}_z en dus staat de laagste energietoestand in de rechtse put ($M_s = -10$) orthogonaal op alle andere M_s -toestanden en kan er geen tunneling optreden. Het volstaat echter om in formule (2.6) $E \neq 0$ te veronderstellen om tunneling mogelijk te maken. De extra term kan herschreven worden met behulp van de ladderoperatoren²

$$E \cdot (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) = E \cdot \frac{\hat{S}_+^2 + \hat{S}_-^2}{2} \quad (2.14)$$

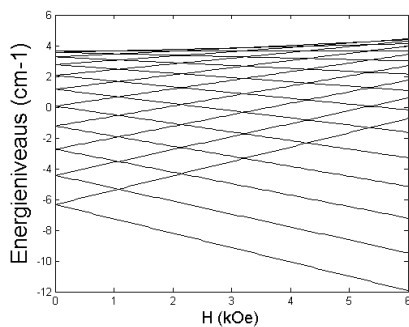
en beschrijft de interactie tussen toestanden waarvan de spinprojectie M_s met ± 2 verschilt. We zien dus in dat er een interactie mogelijk is tussen $M_s = 10$ en $M_s = 8$, maar nog niet tussen $M_s = 10$ en $M_s = -10$. Nu is het wel zo dat $M_s = 8$ op zich weer interageert met $M_s = 6$ etc. maar de uiteindelijke waarschijnlijkheid van interactie tussen $M_s = 10$ en $M_s = -10$ zal op deze manier bijzonder klein zijn (10^{de} orde in dit proces). Men ziet in dat dit verhaal niet opgaat voor toestanden met kleinere spinprojecties aangezien de toestanden met $M_s = \pm 2$ al in tweede-orde perturbatietheorie gekoppeld worden. Merk ook op dat vanaf nu het karakteriseren van een toestand met de spinprojectie M_s een benadering is, aangezien de echte eigentoestanden van de Hamiltoniaan een opmenging vormen van verschillende M_s -toestanden. Het is echter net door deze opmenging dat tunneling van de ene naar de andere put mogelijk gemaakt wordt. Door de grote energiebarrière is dit proces echter onwaarschijnlijk.

²De ladderoperatoren van een algemeen impulsmoment J worden gedefinieerd als $J_+ = J_x + iJ_y$ en $J_- = J_x - iJ_y$

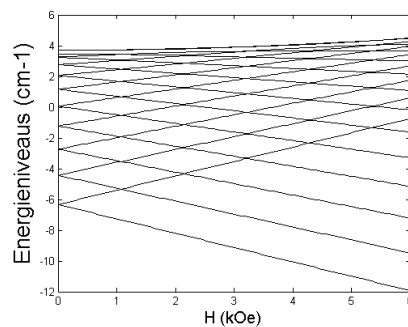
De energieniveaus in aanwezigheid van een magnetisch veld worden gemakkelijk berekend door de diagonalisatie van de totale Hamiltoniaan

$$\hat{H} = g \cdot \mu_B \cdot H_z \cdot S_z + D(\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)) + E \cdot (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) \quad (2.15)$$

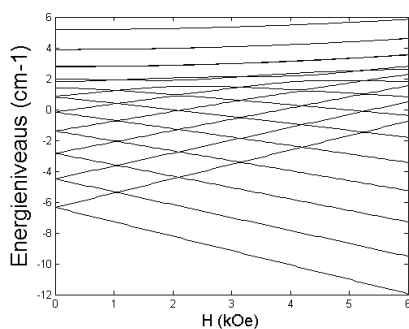
Dit geeft voor een $S=10$ systeem, met $D = -0.1 \text{ cm}^{-1}$ aanleiding tot figuren 2.5-2.8, in overeenstemming met [Gatteschi en Sessoli, 2003,[5]].



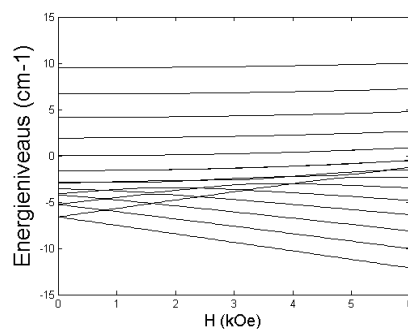
Figuur 2.5: $E/D = 0.000$



Figuur 2.6: $E/D = 0.001$



Figuur 2.7: $E/D = 0.010$

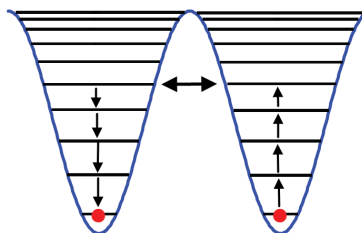


Figuur 2.8: $E/D = 1/3$

We hebben tot nu toe twee methodes vermeld langswaar relaxatie kan plaatsvinden.

1. Stap voor stap fononabsorptie
2. Quantum tunneling

Er bestaat nog een derde methode, namelijk een combinatie van beide : na absorptie van enkele fononen is de potentiaalbarrière dunner en wordt tunneling gemakkelijker (zie figuur 2.9).



Figuur 2.9: Thermische geactiveerd tunneling [4]

We merken nog op dat het voor bepaalde moleculen noodzakelijk blijkt te zijn hogere orde termen in te voeren. Deze nemen in de literatuur de volgende standaardvorm aan :

$$\sum_{n,k} B_n^k O_n^k \quad 0 \leq k \leq n \quad (2.16)$$

Hierbij zijn B_n^k te fitten parameters en O_n^k de zogenaamde Stevenson-operatoren. De waarden van k en n waarvoor B_n^k verschillend kan zijn van nul, blijken sterk af te hangen van de symmetrie van het systeem. De hiervoor ingevoerde parameters D en E zullen sterk gerelateerd blijken te zijn aan de tweede-orde termen B_2^2 en B_2^0 .

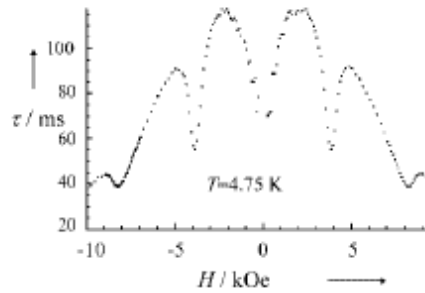
2.5 Evolutie van de magnetisatie in functie van een variërend magnetisch veld

We hebben gezien dat het invoeren van niet-diagonale termen in de Hamiltoniaan ervoor zorgt dat tunneling mogelijk wordt. In dit deel bekijken we het verloop van de magnetisatie wanneer er in eerste instantie een sterk magnetisch veld aangelegd wordt waardoor de ene put energetisch sterk bevoordeeld wordt ten opzichte van de andere en alle moleculen zich na verloop van tijd in de laagste put zullen bevinden (zie figuur 2.3). Vervolgens wordt het magnetisch veld terug afgelegd en wordt het niveau $M_S = -S$ voor het magnetisch veld $H_z = 0$ terug ontaard met het niveau $M_S = S$. In deze situatie tunnelt de magnetisatie van een aantal moleculen van de rechtse naar de linkse put. Wanneer het magnetisch veld verder evolueert naar negatieve waarden, blijft er een zeker aantal moleculen in de rechtse put. De volgende mogelijkheid om te tunnelen is dan wanneer het niveau $M_S = -S$ ontaard is

met het niveau $M_S = S - 1$ en hetzelfde proces herhaalt zich. De waarden van H_z waarvoor er zo'n ontarding optreedt worden als volgt berekend (met verwaarlozing van de rhombische parameter E).

$$\begin{aligned}
E(-M_s) &= g \cdot \mu_B \cdot H_z \cdot (-M_s) + D(M_s^2 - 1/3 \cdot S(S+1)) \\
E(M_s - n) &= g \cdot \mu_B \cdot H_z \cdot (M_s - n) + D((M_s - n)^2 - 1/3 \cdot S(S+1)) \\
\Rightarrow & E(-M_s) = E(M_s - n) \\
\Leftrightarrow & g \cdot \mu_B \cdot H_z \cdot (-M_s) + D \cdot M_s^2 = g \cdot \mu_B \cdot H_z \cdot (M_s - n) + D(M_s - n)^2 \\
\Leftrightarrow & g \cdot \mu_B \cdot H_z \cdot (M_s + M_s - n) = D \cdot (M_s^2 - (M_s - n)^2) = D(M_s - (M_s - n))(M_s + (M_s - n)) \\
\Leftrightarrow & g \cdot \mu_B \cdot H_z = D \cdot n \\
\Leftrightarrow & H_z = \frac{D \cdot n}{\mu_B \cdot g} \tag{2.17}
\end{aligned}$$

Deze relatie wordt mooi geïllustreerd aan de hand van figuur 2.10 van de relaxatietijd τ voor Mn_{12} , waar de relaxatietijd duidelijk wordt geminimaliseerd wanneer de voorwaarde (2.17) voldaan is.



Figuur 2.10: De relaxatietijd van Mn_{12} in functie van een aangelegd axiaal veld [5]

2.5.1 Het Landau-Zener mechanisme

De theoretische waarschijnlijkheid voor een tunnelproces van de toestand m'_S naar m_S tijdens een lineaire variatie van het magnetisch veld wordt beschreven door het Landau-Zener mechanisme. De hierop volgende afleiding is een vereenvoudiging van de afleiding in [Zener, 1983, [13]]. De oorspronkelijke afleiding van Zener behandelde elektronische toestanden van een biatomaire molecule, hier passen we deze formule rechtstreeks toe voor nanomagneten. Deze redenering en berekening zijn relevant voor een lineair (of voldoende traag) variërend magnetisch veld, bij voldoende lage temperaturen en voor hoge-spin systemen (bv. $S = 10$) [14]. Doordat we geïnteresseerd zijn in de overgangswaarschijnlijkheid van de toestand m_S naar m'_S kunnen we ons beperken tot het beschouwen van de interactie tussen deze twee toestanden.

Veronderstellen we een ongestoorde Hamiltoniaan van de vorm

$$\hat{H}_0 = g\mu_B H_z S_z \tag{2.18}$$

waarbij H_z lineair varieert in de tijd ($H_z = ct$, met c een constante) en een interactie van grootte Γ tussen de twee toestanden m_S en m'_S , zodat de totale Hamiltoniaan uitgedrukt in de basis m_S, m'_S de volgende is

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} -ft & \Gamma \\ \Gamma & ft \end{pmatrix} \quad (2.19)$$

Waarbij we $f = g\mu_B c$ invoeren om de notatie te verlichten. De oorsprong van de interactie Γ kan gemakkelijk geïllustreerd worden voor een spin 1/2-deeltje. Het aanleggen van een magnetisch veld langs de x -as zorgt daar immers voor volgende interactiehamiltoniaan

$$\hat{H}_{int} = g\mu_B H_x S_x = g\mu_B H_x \hbar/2\sigma_x = \Gamma\sigma_x \quad (2.20)$$

Waarbij σ_x de x -component is van de Pauli matrices.

De golffunctie die vooropgesteld wordt, is

$$\Psi = C_1(t)e^{i/\hbar \int ft dt} |m_S\rangle + C_2(t)e^{-i/\hbar \int ft dt} |m'_S\rangle \quad (2.21)$$

Met de normeringsvoorwaarde

$$|C_1(t)|^2 + |C_2(t)|^2 = 1 \quad (2.22)$$

Vervolgens gebruiken we de tijdsafhankelijke Schrödingervergelijking

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi \quad (2.23)$$

Uitwerken van het rechterlid van (2.23) geeft

$$\hat{H}\Psi = C_1 \exp\left(\frac{ift^2}{2\hbar}\right)(-ft|m_S\rangle + \Gamma|m'_S\rangle) + C_2 \exp\left(-\frac{ift^2}{2\hbar}\right)(\Gamma|m_S\rangle + ft|m'_S\rangle) \quad (2.24)$$

Het linkerlid van (2.23) wordt

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} &= i\hbar \left[\left(\frac{\partial C_1}{\partial t} + C_1 \frac{ift}{\hbar} \right) |m_S\rangle \exp\left(\frac{ift^2}{2\hbar}\right) \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{\partial C_2}{\partial t} - C_2 \frac{ift}{\hbar} \right) |m'_S\rangle \exp\left(-\frac{ift^2}{2\hbar}\right) \right] \end{aligned} \quad (2.25)$$

Gebruik makend van (2.24), (2.25) en de orthogonaliteit van $|m_S\rangle$ en $|m'_S\rangle$ verkrijgen we dan twee eerste-orde differentiaal vergelijkingen

$$i\hbar \frac{\partial C_1}{\partial t} = C_2 \Gamma \exp\left(\frac{ift^2}{\hbar}\right) \quad (2.26a)$$

$$i\hbar \frac{\partial C_2}{\partial t} = C_1 \Gamma \exp\left(-\frac{ift^2}{\hbar}\right) \quad (2.26b)$$

Deze vergelijkingen wordt dan omgevormd tot een tweede-orde differentiaalvergelijking met als onbekende $C_1(t)$.

$$\frac{\partial^2 C_1}{\partial t^2} - \frac{2ift}{\hbar} \frac{\partial C_1}{\partial t} + \frac{\Gamma^2}{\hbar^2} C_1 = 0 \quad (2.27)$$

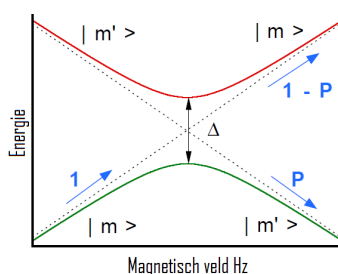
Deze vergelijking kan dan opgelost worden met behulp van de randvoorwaarden $|C_1(-\infty)|^2 = 1$ en $C_2(-\infty) = 0$. De totale probabiteit dat een systeem in toestand $|m_S\rangle$ overgaat naar $|m'_S\rangle$ wordt dan gegeven door

$$P = |C_2(\infty)|^2 = 1 - |C_1(\infty)|^2 \quad (2.28)$$

Voor de expliciete uitwerking van uitdrukking (2.28) verwijzen we de geïnteresseerde lezer naar [Zener, 1983, [13]]³. De oplossing wordt dan met $\Delta_{m,m'} = 2\Gamma$ [14]

$$P = 1 - \exp\left(-\frac{\pi\Delta_{m,m'}^2}{2\hbar g\mu_B|m-m'|\mu_0c}\right) \quad (2.29)$$

Het hele proces wordt geïllustreerd in figuur 2.11.



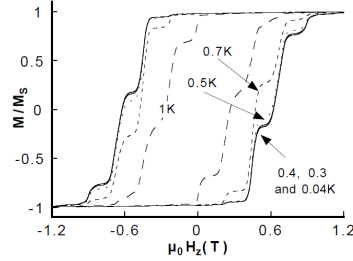
Figuur 2.11: Avoided Crossing [15]

Hoe groter Δ , hoe groter de waarschijnlijkheid voor tunneling van een toestand $|m\rangle$ naar $|m'\rangle$.

³In [Zener, 1983, [13]] wordt wel gewerkt op een spin=1/2-systeem, met als Hamiltoniaan $\hat{H} = ct\sigma_z + \Gamma\sigma_x$

2.5.2 Hysteresis

We hebben nu genoeg kennis om de typische hysteresislus van moleculaire magneten te begrijpen aan de hand van figuur 2.12. Wanneer er initieel een sterk magnetisch veld aangelegd wordt (zie figuur 2.3)



Figuur 2.12: Hysteresislus voor Fe_8 [5]

bevinden alle moleculen zich in de $M_S = -10$ toestand. Wanneer dit veld nu langzaam evolueert naar $H_z = 0$ passeert het $M_S = -10$ niveau het $M_S = 10$ niveau zoals aangegeven volgens formule (2.17). In deze regio wordt de probabieliteit om effectief te tunnelen gegeven door formule (2.30). Wanneer het magnetisch veld nu verder evolueert naar negatieve waarden, blijft er een fractie van de moleculen achter in de $M_S = -10$ -toestand, wat nu een metastabiele toestand is. De volgende mogelijkheid om naar de andere put te tunnelen is wanneer de $\Delta_{-10,9}$ bereikt wordt. Opnieuw zullen een aantal moleculen met $M_S = -10$ tunnelen naar de toestand $M_S = 9$ en dan via fononrelaxatie vervallen naar $M_S = 10$. Dit proces geeft aanleiding tot de typische trapvorm van de hysteresislus. Deze is ook breder bij lagere temperaturen door het verminderde aandeel van fonon-geassisteerd tunnelen.

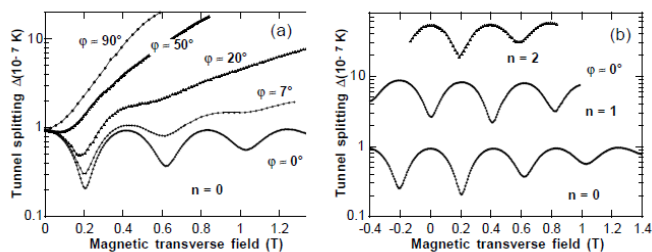
Door de niet-diagonale termen in de Hamiltoniaan (in dit geval enkel E) zijn de $|M_S\rangle$ -toestanden geen eigentoestanden van de Hamiltoniaan meer en is er tunneling mogelijk tussen de twee potentiaalputten. Het sweepen van een magnetisch veld, zoals beschreven door Landau en Zener, toont ons dat de tunnelwaarschijnlijk tussen twee toestanden $|M_S\rangle$ en $|M'_S\rangle$ sterk afhankelijk is van de energie opsplitsing Δ die ontstaat door de avoided crossing.

2.6 Oscillatie van de Tunnel Splitting

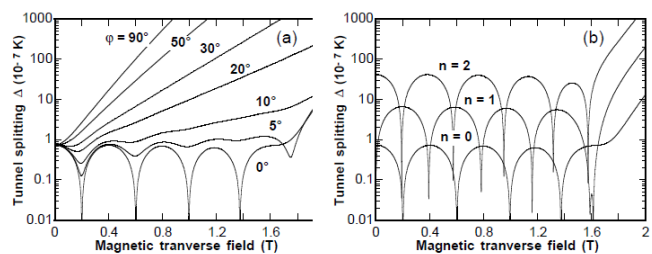
De interactie tussen de verschillende $|m\rangle$ -toestanden (in de vorige paragraaf aangegeven met Γ) wordt veroorzaakt door de niet-diagonale termen (\hat{S}_x en \hat{S}_y) in de Hamiltoniaan. In functie van deze termen blijkt de tunnel splitting $\Delta_{m,m'}$ (zoals aangeduid in figuur 2.11) te variëren. Voor Fe_8 krijgt men bijvoorbeeld experimenteel figuur 2.13. Men kan ook opnieuw de $(2S+1) \times (2S+1)$ -matrix diagonaliseren die men bekomt door de volgende Hamiltoniaan uit te drukken in de $|M_S\rangle$ -basis. Men houdt in [Wolfgang, 2010, [15]] ook expliciet rekening met hogere orde termen, de expliciete vorm wordt vermeld in volgend hoofdstuk.

$$\hat{H} = g\mu_B(H_x S_x + H_y S_y + H_z S_z) + D(\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)) + E.(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) + \sum_{k=0,2,4} B_4^k O_4^k \quad (2.30)$$

Met de experimentele waarden voor de ingevoerde parameters $D = 0.289 \text{ K}^4$, $E = 0.055 \text{ K}$, $B_4^0 = 0.72 \times 10^{-6} \text{ K}$, $B_4^2 = 1.01 \times 10^{-5} \text{ K}$ en $B_4^4 = -0.43 \times 10^{-4} \text{ K}$ krijgt men dan figuur 2.14. De linkse figuur



Figuur 2.13: Experimenteel waargenomen oscillaties van de tunnel splitting voor Fe_8 [15]



Figuur 2.14: Berekende oscillaties van de tunnel splitting van Fe_8 [15]

duidt telkens de tunnelsplitting $\Delta_{-10,10}$ aan voor verschillende hoeken ϕ , gedefinieerd als de hoek die het transversaal magnetisch veld maakt met de harde as van de magnetisatie⁵. De rechtse figuur duidt voor $\phi = 0$ de verschillende tunnelsplittings $\Delta_{-10,10-n}$ aan.

⁴ $1K=0.695 \text{ cm}^{-1}$

⁵De harde as wordt bepaald aan de hand van de eigenvectoren van de \mathbf{D} -tensor

De Zero-Field Splitting

De ZFS is een uiting van relativistische correcties op de energieniveaus van de elektronen van een molecule. In het vorige hoofdstuk hebben we de gevolgen besproken van het invoeren van $\mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}$ - Hamiltoniaan. Nu gaan we dieper in op de manier waarop \mathbf{D} berekend kan worden. De berekeningen zullen hier niet uitgewerkt worden, maar het begrijpen van de concepten en de grote lijnen is absoluut noodzakelijk voor een goed begrip van de literatuur omtrent ZFS. Vervolgens blijkt het voor het invoeren van de hogere termen van de ZFS noodzakelijk te zijn om de beginselen kristalveldtheorie door te nemen.

3.1 De relativistische oorsprong

Een relativistische beschrijving van een elektron wordt bekomen door de Dirac-vergelijking

$$\hat{H}_D \psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi \quad (3.1)$$

met de Dirac-Hamiltoniaan

$$\hat{H}_D = \beta mc^2 + c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + q\phi \quad (3.2)$$

Hierbij is

$$\beta = \begin{pmatrix} 1_2 & 0 \\ 0 & -1_2 \end{pmatrix} \text{ en } \boldsymbol{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma} \\ \boldsymbol{\sigma} & 0 \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

waarbij $\boldsymbol{\sigma}$ de Pauli-matrices zijn. Deze vergelijking bestaat uit vier componenten en beschrijft zowel het elektron als zijn anti-deeltje, het positron. Met behulp van transformaties kan deze Hamiltoniaan beperkt worden tot de eerste twee componenten (het elektron). De ontwikkeling van formule (3.1) geeft aanleiding tot extra termen¹ in de elektronische Hamiltoniaan. Deze extra termen kunnen dan gezien worden als een perturbatie op de ongestoorde, niet-relativistische Hamiltoniaan. Zoals we echter in volgend hoofdstuk zullen bespreken, wordt de ongestoorde Hamiltoniaan omgevormd tot de Born-Oppenheimer

¹Deze extra termen duiden we voorlopig aan met \hat{H}_1

Hamiltoniaan \hat{H}_{BO}^2 . Die geeft aanleiding tot de moleculaire elektronische energieniveaus

$$\hat{H}_{BO}|aS_aM\rangle = E_a|aS_aM\rangle \quad (3.4)$$

Storingstheorie met als totale Hamiltoniaan

$$\hat{H} = \hat{H}_{BO} + \hat{H}_1 \quad (3.5)$$

geeft dan volgende ontwikkeling

$$\begin{aligned} \langle aS_aM|\hat{H}|aS_aM'\rangle &\approx E_a\delta_{M,M'} + \langle aS_aM|\hat{H}_1|aS_aM'\rangle \\ &- \sum_{b,S_b,M''} \frac{1}{\Delta_b} \langle aS_aM|\hat{H}_1|bS_bM''\rangle \langle bS_bM''|\hat{H}_1|aS_aM'\rangle \end{aligned} \quad (3.6)$$

Waarbij $|a\rangle$ de grondtoestand voorstelt met spin S_a en $|b\rangle$ een geëxciteerde toestand met spin S_b , Δ_b is het energievverschil $E_b - E_a$. We hernemen de effectieve Hamiltoniaan uit vorig hoofdstuk die de ZFS beschrijft

$$\hat{H}_{ZFS} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} \quad (3.7)$$

De matrixelementen van deze Hamiltoniaan worden in de $|SM_s\rangle$ basis

$$\begin{aligned} \langle SM|\hat{H}_{ZFS}|SM'\rangle &= \langle SM|\sum_{p,q} S_q D_{q,p} S_p|SM'\rangle \\ &= \sum_{m,m'} (-1)^{m+m'} \langle SM|S_m D_{m,m'} S_{m'}|SM'\rangle \\ &= \sum_{m,m'} (-1)^{m+m'} D_{m,m'} \sum_{M''} \langle SM|S_m|SM''\rangle \langle SM''|S_{m'}|SM'\rangle \end{aligned} \quad (3.8)$$

Hierbij stellen $D_{p,q}$ de cartesische componenten voor van de ZFS-tensor en $D_{m,m'}$ de sferische.

Het is nu belangrijk op te merken dat uitdrukking (3.7) kwadratisch is in de spin. Het deel van de perturbatiereeks (3.6) dat relevant is voor de bepaling van de ZFS-tensor \mathbf{D} moet dan uiteraard ook kwadratisch zijn in de spin en de perturbatiehamiltoniaan voor de eerste orde storingsterm uit (3.6) moet dan hetzelfde gedrag vertonen. Het blijkt dan dat van alle perturbatietermen afgeleid van uitdrukking (3.1) enkel de spin-spin-koppeling een relevante bijdrage kan leveren. De spin-spin Hamiltoniaan wordt gegeven door [11]

$$\hat{H}_{SS} = \frac{\alpha^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}^3} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j - 3 \frac{1}{r_{ij}^5} (\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{s}_j \cdot \mathbf{r}_{ij}) \quad (3.9)$$

Voor de tweede term in de perturbatiereeks (3.6) moet \hat{H}_1 lineair zijn in de spin. De geschikte Hamiltoniaan is de spin-baan koppeling. \hat{H}_1 wordt ook wel de Breit-Pauli (BP) Hamiltoniaan genoemd. De

²De Born-Oppenheimer Hamiltoniaan leidt tot eenvoudigere vergelijkingen voor het elektronisch veeldeeltjessysteem door het verwaarlozen van de invloed van de beweging van de kernen op de elektronisch energieniveaus.

relevante spin-baan koppeling is opgebouwd uit verschillende delen³ [11]

$$\hat{H}_{SO-N} = \frac{\alpha^2}{2} \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}^3} \mathbf{s}_i \cdot (\mathbf{r}_{iA} \times \boldsymbol{\pi}_i) \quad (3.10a)$$

$$\hat{H}_{SSO} = -\frac{\alpha^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}^3} \mathbf{s}_i \cdot (\mathbf{r}_{ij} \times \boldsymbol{\pi}_i) \quad (3.10b)$$

$$\hat{H}_{SOO} = -\alpha^2 \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}^3} \mathbf{s}_i \cdot (\mathbf{r}_{ji} \times \boldsymbol{\pi}_i) \quad (3.10c)$$

Met $\boldsymbol{\pi}_i = \mathbf{p}_i - q_i \mathbf{A}$ (zie bv. [Waroquier, 2008, [16]] of [Van Neck, 2010, [17]]) en α de fijnstructuurconstante ($\alpha \approx 1/137$).

Formule (3.10a) stelt de bijdrage voor van de spin-baan koppeling tussen een elektron en de kern, formule (3.10b) de interactie van de spin van elektron i met het baanimpulsmoment van elektron j en formule (3.10c) geeft de koppeling tussen de spin van elektron i met de baan van elektron j rond elektron i weer. De totale spin-baan koppeling is de som van uitdrukkingen (3.10a)-(3.10c) en wordt met $\mathbf{l}_{ab} = \mathbf{r}_{ab} \times \mathbf{p}_a$ en het besef dat we geïnteresseerd zijn in de Zero-Field Splitting, waardoor alle elektromagnetische velden nul gesteld mogen worden en dus $\mathbf{A} = 0$ en $\boldsymbol{\pi} = \mathbf{p}$

$$\hat{H}_{BP} = \frac{\alpha^2}{2} \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}^3} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{l}_{iA} - \frac{\alpha^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}^3} (\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{l}_{ij} + 2\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{l}_{ji}) \quad (3.11)$$

We kunnen hieruit eenvoudig controleren dat alle termen lineair zijn in de spin-operator.

3.1.1 Spin-Spin koppeling (SSC) bijdrage

De uiteindelijke bijdrage van de spin-spin-interacties tot de ZFS-tensor \mathbf{D} wordt gegeven door⁴

$$D_{p,q}^{SS} = \frac{g_e^2 \cdot \alpha^2}{4S(2S-1)} \langle a S_a S_a | \sum_{i \neq j} \frac{r_{ij}^2 \delta_{pq} - 3(r_{ij})_k (r_{ij})_l}{r_{ij}^5} \{2\hat{s}_z(i)\hat{s}_z(j) - \hat{s}_x(i)\hat{s}_x(j) - \hat{s}_y(i)\hat{s}_y(j)\} | a S_a S_a \rangle$$

Het belang van deze term zal later geverifieerd worden aan de hand van voorbeelden.

³SO-N = Spin-Orbit - Nucleus, SSO = Spin-Same-Orbit, SOO = Spin-Other-Orbit

⁴Voor meer informatie zie [Ganyushin en Neese, 2006, [18]]

3.1.2 Spin-Baan koppeling (SOC) bijdrage

Voor de spin-baan koppeling is de tweede term van formule (3.6) belangrijk. Door het toepassen van het Wigner-Eckart theorema⁵ en de selectieregels voor de Clebsch-Gordan coëfficiënten vindt men drie mogelijkheden $S_b = S_a$, $S_b = S_a + 1$ en $S_b = S_a - 1$. De theoretische SOC bijdragen tot de ZFS-tensor worden dan gegeven door⁶

$$D_{p,q}^{(0)} = -\frac{1}{S_a^2} \sum_b \frac{1}{\Delta_b} \langle aS_a S_a | \sum_i h_p(i) s_z(i) | bS_a S_a \rangle \langle bS_a S_a | \sum_i h_q(i) s_z(i) | aS_a S_a \rangle \quad (3.12)$$

$$D_{p,q}^{(+1)} = -\frac{1}{(S_a + 1)(2S_a + 1)} \sum_b \frac{1}{\Delta_b} \langle aS_a S_a | \sum_i h_p(i) s_{-1}(i) | bS_a + 1S_a + 1 \rangle \\ \times \langle bS_a + 1S_a + 1 | \sum_i h_q(i) s_{+1}(i) | aS_a S_a \rangle \quad (3.13)$$

$$D_{p,q}^{(-1)} = -\frac{1}{S_a(2S_a - 1)} \sum_b \frac{1}{\Delta_b} \langle aS_a S_a | \sum_i h_p(i) s_{+1}(i) | bS_a - 1S_a - 1 \rangle \\ \times \langle bS_a - 1S_a - 1 | \sum_i h_q(i) s_{-1}(i) | aS_a S_a \rangle \quad (3.14)$$

Met $\mathbf{h}(i)$ het spatiale deel van de Breit-Pauli operator op deeltje i .

$$\mathbf{h}(i) = \frac{\alpha^2}{2} \sum_A \frac{Z}{r_{iA}^3} \mathbf{l}_{iA} - \sum_j \frac{1}{r_{ij}^3} (\mathbf{l}_{ij} + 2\mathbf{l}_{ji}) \quad (3.15)$$

Er zijn twee heel belangrijke opmerkingen die gemaakt moeten worden bij deze uitdrukking. De eerste betreft de grootte van de energiebarrière $U = |D|S^2$. Uit formules (3.12)-(3.14) blijkt nu dat D ongeveer evenredig is met $1/S^2$. Hierdoor is de fysisch relevante parameter U bijna onafhankelijk van de totale spin van het systeem. Dit is een belangrijk argument in de zoektocht naar nieuwe SMMs. Tot hiertoe heeft men zich altijd geconcentreerd op het zoeken naar systemen met een grotere S . We hernemen de uitdrukking voor de relaxatietijd τ

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{DS^2}{kT}\right) \quad (3.16a)$$

$$\tau_0 = \frac{2\pi}{3} \cdot \frac{\hbar\rho \cdot c^2}{|V_{10}^2|} \cdot \left(\frac{S^2}{\Delta E}\right)^3 \quad (3.16b)$$

Hieruit ziet men in dat het inderdaad belangrijker zou kunnen zijn om een grote waarde voor DS^2 te bereiken dan voor S^2 alleen.

Een tweede belangrijke opmerking is dat deze perturbatietheorie niet meer geldig is in het geval van ruimtelijke ontaarding. Dit wordt veroorzaakt door de factor $\frac{1}{\Delta_b}$. In dat geval moet men overgaan naar een zogenaamde oneindige-orde benadering van de spin-baan koppeling in de context van QDPT. De computationele implementatie van deze tensor wordt in het volgende hoofdstuk besproken.

⁵Het Wigner-Eckart theorema wordt later toegelicht, zie bv. formule (5.10), of referentie [19]

⁶Voor een grondige uitwerking wordt verwezen naar [Van Yperen-De Deyne, 2009, [11]] of [Ganyushin en Neese, 2006, [18]]

3.2 Kristalveldtheorie

Het belang van het bespreken van de beginselen van kristalveldtheorie⁷ is het feit dat de hogere orde bijdragen tot de ZFS in standaardvorm de volgende gedaante aannemen

$$\hat{H}_{ZFS} = \sum_{k=0}^k \sum_{m=0}^m B_k^m \hat{O}_k^m \quad (3.17)$$

Hier zijn de constanten B_k^m experimenteel te fitten parameters en zijn de operatoren \hat{O}_k^m de zogenaamde Stevenson-operatoren die worden ingevoerd in Kristalveldtheorie. De symmetrie van het systeem zal er onmiddellijk voor zorgen dat bepaalde B_k^m a priori nul zijn.

Wanneer een atoom in een molecule geplaatst wordt, ontstaan er elektromagnetische interacties. In het kader van deze thesis willen we de effecten bekijken van een kristalveld op de d-orbitalen, aangezien deze meestal de ongepaarde elektronen bevatten. We veronderstellen eerst dat een elektron in het centrale atoom onderhevig is aan een elektrisch veld veroorzaakt door de puntladingen op de posities van de liganden⁸

$$\hat{V} = \sum_{i=1}^n \sum_{L=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{-e \cdot q_L}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_L|} = \sum_{i=1}^n \hat{v}_i \quad (3.18)$$

met

$$\hat{v}_i = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{L=1}^N \frac{q_L^0}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_L|} \quad (3.19)$$

waar aangenomen werd dat de liganden een negatieve lading dragen $q_L = -eq_L^0$.

De matricelementen van deze potentiaal worden gegeven door

$$v_{ij} = \langle i | \hat{v}_1 | j \rangle = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{L=1}^N q_L^0 \langle R_i Y_i | \frac{1}{r_{1L}} | R_j Y_j \rangle \quad (3.20)$$

waarbij de golffunctie van elektron i geschreven werd als

$$|i\rangle = R(r)Y(\theta, \phi) \quad (3.21)$$

De $1/r$ -term wordt als volgt uitgewerkt (met P_k de legendre-polynomen)

$$\frac{1}{r_{1L}} = \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_L|} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_k(\cos(\gamma_{1L})) \quad (3.22)$$

Hieruit volgt dat v_{ij} opgesplitst kan worden in een integraal over de radiale coördinaat en een integraal over de ruimtehoek. Bekijken we de integraal over de ruimtehoek iets meer in detail en houden we

⁷Deze uitwerking volgt Hoofdstuk 8 van [Boca, 1999, [20]]

⁸ n is het aantal elektronen, N is het aantal liganden

rekening met het feit dat we hier d-elektronen beschouwen en dus $L = 2$ mogen stellen, komt er voor het matrixelement tussen de orbitalen met spinprojectie m en m'

$$\Theta_{m,m'}^k(\theta_L, \phi_L) = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{2,m}^*(\theta, \phi) P_k(\cos \gamma_{1L}) Y_{2,m'}(\theta, \phi) \sin(\theta) d\theta d\phi \quad (3.23)$$

Deze vergelijking kan omgevormd worden door gebruik te maken van $\gamma_{1L} = \theta_L - \theta$ en van volgende identiteiten

$$(Y_{l,m}(\theta, \phi))^* = (-1)^m Y_{l,-m}(\theta, \phi) \quad (3.24a)$$

$$P_k(\gamma_{1L}) = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{m''=-k}^k Y_{km''}(\theta, \phi) Y_{km''}^*(\theta_L, \phi_L) \quad (3.24b)$$

$$\int_0^{4\pi} Y_{l_1,m_1}(\theta, \phi) Y_{l_2,m_2}(\theta, \phi) Y_{l_3,m_3}(\theta, \phi) d\Omega = \sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)(2l_3+1)}{4\pi}} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.24c)$$

Samen met de relatie tussen de 3j-Wigner symbolen en de Clebsch-Gordan coëfficiënten

$$\begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = \frac{(-1)^{l_1-l_2-m_3}}{\sqrt{2l_3+1}} \langle l_1 m_1 l_2 m_2 | l_3 - m_3 \rangle \quad (3.25)$$

Kan uitdrukking (3.23) omgevormd worden tot

$$\begin{aligned} \Theta_{m,m'}^k(\theta_L, \phi_L) &= \int_0^{4\pi} Y_{2,m}^*(\theta, \phi) P_k(\cos \gamma_{1L}) Y_{2,m'}(\theta, \phi) \sin(\theta) d\Omega \\ &= \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{m''=-k}^k \int_0^{4\pi} Y_{2,m}^*(\theta, \phi) Y_{k,m''}^*(\theta, \phi) Y_{2,m'}(\theta, \phi) d\Omega Y_{k,m''}(\theta_L, \phi_L) \\ &= \frac{4\pi}{2k+1} (-1)^{m'} \sum_{m''=-k}^k \left(\int_0^{4\pi} Y_{2,m}(\theta, \phi) Y_{k,m''}(\theta, \phi) Y_{2,-m'}(\theta, \phi) d\Omega \right)^* Y_{k,m''}(\theta_L, \phi_L) \\ &= \frac{4\pi}{2k+1} (-1)^{m'} \sum_{m''=-k}^k \sqrt{\frac{25(2k+1)}{4\pi}} \begin{pmatrix} 2 & 2 & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 & 2 & k \\ m & -m' & m'' \end{pmatrix} Y_{k,m''}(\theta_L, \phi_L) \\ &= 5\sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} (-1)^{m'} \sum_{m''=-k}^k \frac{(-1)^{-m''}}{2k+1} \langle 2m2 - m' | km'' \rangle \langle 2020 | k0 \rangle Y_{k,m''}(\theta_L, \phi_L) \end{aligned} \quad (3.26)$$

Uit deze uitdrukking valt al heel wat af te leiden. Uit de term $\langle 2m2 - m' | km'' \rangle$ volgt dat $m'' = m - m'$ wat de sommatie herleidt tot één term en uit $\langle 2020 | k0 \rangle$ volgt door de driehoeksrelatie $0 \leq k \leq 4$, uit de symmetrie-operaties die gelden voor de Wigner 3j-symbolen volgt nog dat k even moet zijn.

In het meer algemene geval wordt een continuë ladingsverdeling verondersteld. Deze ladingsverdeling produceert dan een elektrostatische potentiaal

$$V(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{R})}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} dV \quad (3.27)$$

De gebruikelijke expansie voor $1/|\mathbf{R} - \mathbf{r}|$ in acht nemend komt er

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^{+k} \frac{4\pi}{2k+1} Y_{k,m}(\theta, \phi) \int \rho(\mathbf{R}) \frac{r^k}{r^{k+1}} Y_{k,m}^*(\Theta, \Phi) dV \quad (3.28)$$

In de praktijk is men enkel geïnteresseerd in de actie van de potentiaal binnen de ligandsfeer ($r < R$) en dus bekommt men

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^{+k} A_{k,m} r^k Y_{k,m}(\theta, \phi) \quad (3.29)$$

Met de coëfficiënten $A_{k,m}$

$$A_{k,m} = \frac{4\pi}{2k+1} \int \frac{\rho(\mathbf{R}) Y_{k,m}^*(\Theta, \Phi)}{R^{k+1}} dV \quad (3.30)$$

In het puntladingsmodel wordt de integraal een sommatie

$$A_{k,m} = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{L=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_L^0}{R_L^{k+1}} \cdot Y_{k,m}^*(\Theta_L, \Phi_L) \quad (3.31)$$

Waarbij de sommatie over L staat voor de sommatie over de verschillende ligand puntladingen.

Ondanks de oneindige sommatie in formule (3.29) zullen niet alle termen bijdragen wanneer men integreert over atomaire orbitalen. De voorwaarden op de sommatie zijn dezelfde als in het discrete geval

1. $k \leq 2l$

2. k is even.

Dit is ook in te zien omdat als k oneven zou zijn de volgende matrixelementen nul zijn

$$\langle \psi(\text{oneven}) | V_k(\text{oneven}) | \psi(\text{oneven}) \rangle = 0 \quad (3.32)$$

$$\langle \psi(\text{even}) | V_k(\text{oneven}) | \psi(\text{even}) \rangle = 0 \quad (3.33)$$

Voor d-orbitalen leidt restrictie 1 tot $k \leq 4$ en wordt volgende vereenvoudigde uitdrukking voor $V(\mathbf{r})$ gevonden

$$V(\mathbf{r}) = A_{0,0} r^0 Y_{0,0} + \sum_{m=-2}^{+2} A_{2,m} r^2 Y_{2,m} + \sum_{m=-4}^{+4} A_{4,m} r^4 Y_{4,m} \quad (3.34)$$

Vergelijking (3.34) kan nog verder gereduceerd worden wanneer de symmetrie van het systeem in acht genomen wordt. Het is namelijk zo dat een door de geometrie opgelegde symmetrie ook gerespecteerd moet worden door de kristalveldoperator. Maw. iedere symmetrie-operatie die de geometrie niet verandert, mag ook de Hamiltoniaan niet veranderen. Wanneer we inzoomen op de groep O_h ⁹ blijken volgende restricties op te treden

⁹Deze groep zal belangrijk blijken te zijn voor het vervolg van deze thesis, zie hoofdstuk 5

\hat{R}_i	Beperking
\hat{C}_4	$k = 0, \pm 4, \pm 8, \dots$
$\hat{\sigma}_{xz}$	$A_{4,4} = A_{4,-4}$
\hat{C}_3	$A_{2,0} = 0; A_{4,4} = \sqrt{5/14}A_{4,0}$

Tabel 3.1: Restricties opgelegd door de symmetrie-operaties van (O_h)

Men kan uitdrukking (3.29) nog verder uitwerken op volgende manier.

$$\begin{aligned}
V(\mathbf{r}) &= \sum_{k=0,2,\dots} \sum_{m=-k\dots k}^{+k} A_{k,m} r^k Y_{k,m}(\theta, \phi) \\
&= \sum_{k=0,2,\dots} \sum_{m=-k\dots k}^{+k} A_{k,m} \hat{T}_{k,m}(\mathbf{r}) \\
&= \sum_{k=0,2,\dots} \sum_{m=-k\dots k}^{+k} B_k^m \hat{O}_k^m(\hat{J}_z, \hat{J}_\pm)
\end{aligned} \tag{3.35}$$

De overgang van $\hat{T}_{k,m}$ naar de Stevenson operatoren \hat{O}_k^m gebeurt door gebruik te maken van het Wigner-Eckart theorema¹⁰.

$$\langle jm | \hat{T}_{k,n} | jm' \rangle = \frac{1}{\sqrt{2j+1}} \langle jm' kn | j \rangle \langle j | \hat{T}_k | j \rangle \tag{3.36}$$

$$\langle jm | \hat{O}_k^n | jm' \rangle = \frac{1}{\sqrt{2j+1}} \langle jm' kn | jm \rangle \langle j | \hat{O}_k | j \rangle \tag{3.37}$$

Uit (3.36) en (3.37) verkrijgen we het volgende

$$\langle jm | \hat{T}_{k,n} | jm' \rangle = \alpha(k, j) \langle jm | \hat{O}_k^n | jm' \rangle \tag{3.38}$$

met

$$\alpha(k, j) = \frac{\langle j | \hat{T}_k | j \rangle}{\langle j | \hat{O}_k | j \rangle} \tag{3.39}$$

Het voordeel van het invoeren van de equivalente operatoren is vooral van praktische aard. Het is namelijk computationeel voordelig om met ($\hat{J}_z, \hat{J}_+, \hat{J}_-$) te werken wegens de eenvoudige vorm van deze matrices in de $|JM_j\rangle$ -basis.

¹⁰Het Wigner-Eckart theorema is een belangrijk theorema uit groepentheorie dat toelaat om matrixelementen veel eenvoudiger te berekenen, meer informatie zie [Callens, 2010, [19]]

De eerste lagere orden van de Stevenson operatoren \hat{O}_k^m worden gegeven door

$$\begin{aligned}
\hat{O}_0^0 &= J(J+1) \\
\hat{O}_2^0 &= 3\hat{J}_z^2 - J(J+1) \\
\hat{O}_2^1 &= \frac{1}{4}(\hat{J}_z(\hat{J}_+ + \hat{J}_-) + (\hat{J}_+ + \hat{J}_-)\hat{J}_z) \\
\hat{O}_2^2 &= \frac{1}{2}(\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2) \\
\hat{O}_4^0 &= 35\hat{J}_z^4 + (-30J(J+1) + 25)\hat{J}_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2 \\
\hat{O}_4^1 &= \frac{1}{4}((7\hat{J}_z^2 - 3J(J+1) - 1)\hat{J}_z(\hat{J}_+ + \hat{J}_-) + (\hat{J}_+ + \hat{J}_-)\hat{J}_z(7\hat{J}_z^2 - 3J(J+1) - 1)) \\
\hat{O}_4^2 &= \frac{1}{4}((7\hat{J}_z^2 - J(J+1) - 5)(\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2) + (\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2)(7\hat{J}_z^2 - J(J+1) - 5)) \\
\hat{O}_4^3 &= \frac{1}{4}(\hat{J}_z(\hat{J}_+^3 + \hat{J}_-^3) + (\hat{J}_+^3 + \hat{J}_-^3)\hat{J}_z) \\
\hat{O}_4^4 &= \frac{1}{2}(\hat{J}_+^4 + \hat{J}_-^4)
\end{aligned}$$

3.3 Hogere orde bijdragen

Een uitdrukking voor de ZFS die hogere orde termen in rekening brengt, wordt in de literatuur ook uitgedrukt aan de hand van equivalente operatoren (zie ook formule (3.17)).

We hernemen eerst de standaard uitdrukking voor \hat{H}_{ZFS}

$$\hat{H}_{ZFS} = D(\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3}\hat{S}^2) + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) \quad (3.40)$$

en vergelijken deze met wat we bekommen via de equivalente operatoren tot op tweede orde

$$\hat{H}^{ZFS} = B_0^0\hat{O}_0^0 + B_2^0\hat{O}_2^0 + B_2^2\hat{O}_2^2 \quad (3.41)$$

Gebruik makende van de lijst van equivalente operatoren, waarin men \hat{J} vervangt door \hat{S} vindt men dan

$$\begin{aligned}
D &= 3B_2^0 \\
E &= B_2^2
\end{aligned}$$

We merken hier ook op dat de term afhankelijk van B_0^0 slechts een globale energieverhuiving impliceert (net zoals het spoor van de ZFS-tensor $Tr(\mathbf{D})$) en niet van belang is.

Hernemen we nu de algemene uitdrukking

$$\hat{H}_{ZFS} = \sum_{k=0} \sum_{m=0}^k B_k^m \hat{O}_k^m \quad (3.42)$$

dan weten we dat er uit Kristalveldtheorie volgt dat enkel even k 's bijdragen kunnen leveren en dat de maximale k bepaald wordt door de totale spintoestand van het systeem.

$$\begin{aligned}
k &\leq 2 \text{ voor } S = 1 \text{ en } 3/2 \\
k &\leq 4 \text{ voor } S = 2 \text{ en } 5/2 \\
k &\leq 6 \text{ voor } S = 3 \text{ en } 7/2
\end{aligned} \quad (3.43)$$

Hieruit ziet men dat voor $S = 2$ vierde-orde equivalente operatoren een bijdrage kunnen leveren. Deze bijdragen corresponderen met een hogere orde spin-spin-interactie, bv. een bikwadratische

$$\hat{H}^{bq} = b(\hat{S} \cdot \hat{S})^2 \quad (3.44)$$

In octaëdrische symmetrie geeft dit aanleiding tot volgende Hamiltoniaan (zie ook tabel 3.1) [20]

$$\hat{H}^{bq} = B_4^0 \hat{O}_4^0 + B_4^4 \hat{O}_4^4 = B_4(\hat{O}_4^0 + 5\hat{O}_4^4) \quad (3.45)$$

Deze Hamiltoniaan geeft voor een $S = 5/2$ -systeem aanleiding tot een dubbel- en een viervoudig ontaard niveau. Door de hogere orde interactie is er dus wel een splitsing van de energieniveaus in octaëdrische symmetrie. We zullen ons in het vervolg van deze thesis echter beperken tot tweede orde, waardoor er geen splitsing is van de energieniveaus in octaëdrische symmetrie.

Het invoeren van equivalente operatoren blijkt dus bijzonder nuttig te zijn om op een gemakkelijke manier symmetrie-argumenten in rekening te brengen.

In dit hoofdstuk worden eerst enkele algemene aspecten van het berekenen van de elektronische structuur van moleculen besproken. Eerst beschouwen we de Born-Oppenheimer benadering en zijn beperkingen. In tweede instantie worden de Hartree-Fock methode, DFT en varianten daarop zoals CAHF besproken. Het zal blijken dat noch HF noch DFT volstaan voor het berekenen van de elektronische structuur in geval van orbitale ontarding, zoals die frequent opduikt in het bestuderen van transitie-metaalcomplexen, vandaar dat ook meer rekenintensieve methodes behandeld worden zoals CASSCF en MRCI. Bij deze methodes wordt de golf functie opgebouwd als een lineaire combinatie van meerdere Slaterdeterminanten. Het laatste deel van dit hoofdstuk bespreekt de methodes waarmee de ZFS berekend wordt en dan vooral de methodes beschikbaar in het door ons gebruikte rekenpakket ORCA [21].

4.1 De Born-Oppenheimer benadering

Het oplossen van een kwantummechanisch probleem vertrekt vanuit de stationaire Schrödingervergelijking.

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (4.1)$$

Hierbij is ψ de eigenfunctie van de Hamiltoniaan en is E de bijhorende eigenwaarde. In een moleculair systeem zijn er verschillende bijdragen tot de Hamiltoniaan, beschouwen we een systeem met P atoomkernen en N elektronen, dan bevat de Hamiltoniaan de volgende termen

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} \quad (4.2)$$

Met volgende betekenis

\hat{T}_n De kinetische energie van de kernen

\hat{V}_{nn} De Coulomb interactie tussen de kernen onderling

\hat{T}_e De kinetische energie van de elektronen

\hat{V}_{ee} De Coulomb interactie tussen de elektronen onderling

\hat{V}_{ne} De Coulomb interactie tussen de kernen en de elektronen

Expliciet uitgeschreven wordt dit met

$M_\alpha, \mathbf{R}_\alpha, Z_\alpha$: De massa, de positie en de lading van kern α

\mathbf{r}_i : De positiecoördinaat van elektron i

m_e : De elektronmassa

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \sum_{\alpha=1}^P \left(-\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + \frac{1}{2} \sum_{\beta \neq \alpha}^P \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \right) \\ &+ \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right) \\ &+ \sum_{\alpha=1}^P \sum_{i=1}^N -\frac{Z_\alpha e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} \end{aligned} \quad (4.3)$$

Het eigenwaarde probleem van deze Hamiltoniaan is echter bijzonder moeilijk op te lossen. Daarom start iedere computationele methode met de Born-Oppenheimer benadering. Aangezien de massa van een atoomkern 4 grootte-orde groter is dan de massa van een elektron wordt er verondersteld dat vergelijking (4.3) in zekere mate ontkoppeld kan worden naar twee vergelijkingen. Eén voor de beweging van de kernen (\hat{H}_n) en één voor de elektronen (\hat{H}_{el}).

$$\hat{H} = \hat{H}_{el} + \hat{H}_n \quad (4.4a)$$

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{nn} \quad (4.4b)$$

$$\hat{H}_n = \hat{T}_n \quad (4.4c)$$

In \hat{H}_{el} worden de coördinaten van de kernen behandeld als parameters. Dit geeft volgende vergelijking

$$\hat{H}_{el} \psi_{el,n}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) = U_n(\mathbf{R}_\alpha) \psi_{el,n}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) \quad (4.5)$$

Het oplossen levert een stel orthonormale eigenfuncties $\psi_{el,n}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha)$ en eigenwaarden $U_n(\mathbf{R}_\alpha)$ op, die nog altijd de nucleaire posities als parameter bevatten. De exacte eigenfunctie van het systeem kan geschreven worden als een lineaire combinatie van deze basisfuncties

$$\psi = \sum_n \chi_n(\mathbf{R}_\alpha) \psi_{el,n}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) \quad (4.6)$$

Deze vorm kan terug gesubstitueerd worden in de totale Hamiltoniaan.

$$(\hat{H}_{el} + \hat{T}_n) \sum_n \chi_n(\mathbf{R}_\alpha) \psi_{el,n}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) = E \sum_n \chi_n(\mathbf{R}_\alpha) \psi_{el,n}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) \quad (4.7)$$

Uitwerken leidt met

$$\begin{aligned}
\hat{T}_n \sum_n \chi_n(\mathbf{R}_\alpha) \psi_{el,n}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) &= \sum_n (\hat{T}_n \chi_n(\mathbf{R}_\alpha)) \psi_{el,n}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) \\
&+ \sum_n \sum_\alpha -\frac{\hbar^2}{M_\alpha} (\nabla_\alpha \psi_{el,n}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha)) (\nabla_\alpha \chi_n(\mathbf{R}_\alpha)) \\
&+ \sum_n \chi_n(\mathbf{R}_\alpha) (\hat{T}_n \psi_{el,n}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha))
\end{aligned} \tag{4.8}$$

en

$$\hat{H}_{el} \sum_n \chi_n(\mathbf{R}_\alpha) \psi_{el,n}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) = \sum_n U_n(\mathbf{R}_\alpha) \chi_n(\mathbf{R}_\alpha) \psi_{el,n}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) \tag{4.9}$$

tot

$$\begin{aligned}
E \sum_n \chi_n(\mathbf{R}_\alpha) \psi_{el,n}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) &= \sum_n (\hat{T}_n \chi_n(\mathbf{R}_\alpha)) \psi_{el,n}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) \\
&+ \sum_n \sum_\alpha -\frac{\hbar^2}{M_\alpha} (\nabla_\alpha \psi_{el,n}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha)) (\nabla_\alpha \chi_n(\mathbf{R}_\alpha)) \\
&+ \sum_n \chi_n(\mathbf{R}_\alpha) (\hat{T}_n \psi_{el,n}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha)) \\
&+ \sum_n U_n(\mathbf{R}_\alpha) \chi_n(\mathbf{R}_\alpha) \psi_{el,n}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha)
\end{aligned} \tag{4.10}$$

Na vermenigvuldigen met $\psi_{el,m}^*$ en integreren over de volledige ruimte komt er

$$\begin{aligned}
E \chi_m(\mathbf{R}_\alpha) &= \hat{T}_m (\chi_m(\mathbf{R}_\alpha)) \\
&+ \sum_n \Lambda_{nm} \chi_n(\mathbf{R}_\alpha) \\
&+ U_m(\mathbf{R}_\alpha) \chi_m(\mathbf{R}_\alpha)
\end{aligned} \tag{4.11}$$

Met

$$\Lambda_{mn} = \sum_\alpha \frac{-\hbar^2}{2M_\alpha} (2 \langle \psi_{el,m} | \nabla_\alpha | \psi_{el,n} \rangle \nabla_\alpha + \langle \psi_{el,m} | \nabla_\alpha^2 | \psi_{el,n} \rangle) \tag{4.12}$$

Wanneer de niet-diagonale termen Λ_{mn} verwaarloosd kunnen worden reduceert vergelijking (4.11) zich tot

$$E \chi_m(\mathbf{R}_\alpha) = (\hat{T}_m + U_m(\mathbf{R}_\alpha)) \chi_m(\mathbf{R}_\alpha) \tag{4.13}$$

Wat de bekende vergelijking is voor de beweging van de nucleï op het zogenaamde Born-Oppenheimer oppervlak bepaald door $U_m(\mathbf{R}_\alpha)$ [22, 23, 24].

4.1.1 Orbitale ontarding

We beschouwen nu het geval van orbitale ontarding van twee elektronische niveaus. De redenering is gebaseerd op [Bersuker, 1997, [24]] waar de toepasbaarheid van de DFT-methode (zie ook verder, sectie 4.3) in het geval van orbitale ontarding in vraag gesteld wordt.

Kijken we terug naar formule (4.11) en veronderstellen we dat voor een bepaalde waarde van de coördinaten van de kernen $R_{\alpha 0}$ er een f-voudige ontarding optreedt

$$U_1(\mathbf{R}_{\alpha 0}) = U_2(\mathbf{R}_{\alpha 0}) = \dots = U_f(\mathbf{R}_{\alpha 0}) \quad (4.14)$$

Op dat moment kunnen de niet-diagonale termen Λ_{mn} niet noodzakelijk verwaarloosd worden en bestaat er een sterkere koppeling tussen de beweging van de kernen en het elektronische probleem. Deze koppeling zou eventueel problemen kunnen veroorzaken bij geometrie optimalisaties, maar niet bij golffunctie berekeningen.

4.2 Hartree-Fock (HF)

De theoretisch eenvoudigste methode voor het oplossen van het elektronisch eigenwaardeprobleem van een molecule is Hartree-Fock (HF). Hierbij vertrekt men van een zogenaamde Slater-determinant : een geantisymmetriseerd product van één elektrongolffuncties, die bijgevolg aan het Pauli-uitsluitingsprincipe voldoet.

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{x}_1) & \psi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \psi_N(\mathbf{x}_1) \\ \psi_1(\mathbf{x}_2) & \psi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \psi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{x}_N) & \psi_2(\mathbf{x}_N) & \dots & \psi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (4.15)$$

Hierbij is $\mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i, \sigma_i)$ de coördinaat van elektron i . De HF-vergelijkingen worden als volgt bekomen :

$$\text{Evaluatie van de energie } E[\Phi] = \frac{\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \text{ in functie van } \Phi$$

De energie wordt geminimaliseerd door de golffunctie te variëren

\hat{H}_{el} kan nog verder opgesplitst worden nl. in een ééndeeltjesinteractie $\hat{h} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne}$ en het tweedeeltjes-gedeelte.

$$E[\Phi] = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \hat{h} | \psi_i \rangle + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N (\langle \psi_i \psi_j | \hat{v}_{ee} | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j | \hat{v}_{ee} | \psi_j \psi_i \rangle) \quad (4.16)$$

De Coulomb-integraal wordt gegeven door

$$\begin{aligned} J_{ij} &= \langle \psi_i \psi_j | \hat{v}_{ee} | \psi_i \psi_j \rangle \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \int \frac{\psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_j^*(\mathbf{r}_2) \psi_i(\mathbf{r}_1) \psi_j(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \end{aligned} \quad (4.17)$$

Dit is de klassieke coulomb repulsie tussen twee elektronen, onafhankelijk van de spin. De uitwisselings-integraal wordt gedefinieerd door

$$\begin{aligned} K_{ij} &= \langle \psi_i \psi_j | \hat{v}_{ee} | \psi_j \psi_i \rangle \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int \int \frac{\psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_j^*(\mathbf{r}_2) \psi_j(\mathbf{r}_1) \psi_i(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \end{aligned} \quad (4.18)$$

en draagt enkel bij als de elektronen dezelfde spin hebben en heeft geen klassiek analogon.

Het variëren van uitdrukking (4.16) levert [22]

$$\hat{h}(\mathbf{r})\psi_\alpha(\mathbf{r}) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^N \left(\int \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_\alpha(\mathbf{r}) d\mathbf{r}' - \int \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_\alpha(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \psi_j(\mathbf{r}) \right) = \epsilon_j^{HF} \psi_\alpha(\mathbf{r}) \quad (4.19)$$

Dit zijn de zogenaamde Hartree-Fock-vergelijkingen die opgevat kunnen worden alsof de elektronen bewegen in een gemiddeld veld gegenereerd door alle andere elektronen. De correlatie-energie wordt gedefinieerd als het energieverschil tussen de exacte oplossing en de Hartree-Fock oplossing. De vergelijkingen moeten omwille van hun niet-lineair karakter iteratief opgelost worden. Het variationeel theorema verzekert dat iedere golf functie, die niet de grondtoestandgolf functie is, een energie heeft groter dan de energie van de grondtoestand.

Restricted HF (RHF)

Bij Restricted HF veronderstelt men dat elk ruimtelijk orbitaal eens door een α en een β -elektron bezet wordt. Deze methode is vooral geschikt voor neutrale moleculen met een even aantal elektronen en een singlet grondtoestand. De golf functie die hieruit voorkomt is een eigenfunctie van de spinoperator \hat{S}_z .

Restricted Open Hartree Fock (ROHF)

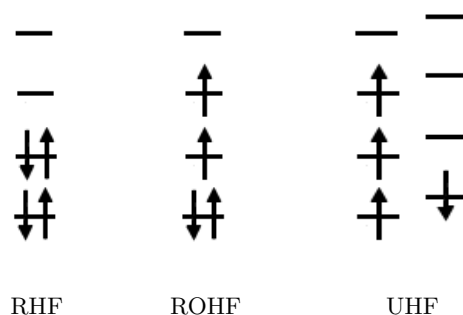
In ROHF worden de eerste orbitalen zoveel mogelijk dubbel bezet, de ongepaarde elektronen worden in aparte orbitalen onderverdeeld. Deze methode wordt echter weinig toegepast. Door het verschillend aantal spin-up en spin-down elektronen, levert de uitwisselingsintegraal K_{ij} een verschillende bijdrage voor de spin-up en spin-down elektronen. Toch worden deze elektronen in de core op één energieniveau gedwongen. (Zie figuur 4.1)

Unrestricted HF (UHF)

In Unrestricted HF kunnen α en β -elektronen verschillende ruimtelijke afhankelijkheden hebben. Deze vorm is algemener, maar is geen eigenfunctie meer van de spinoperator.

Configuration Averaged Hartree Fock (CAHF)

Het is echter duidelijk dat door het voorop stellen van de Slater-determinant (zie uitdrukking (4.15)) er een grote benadering in de formules intreedt. Eerst en vooral zijn er geen termen van de vorm $1/(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ hoewel die in de Hamiltoniaan wel voorkomen. Er is echter een bijkomend probleem wanneer



Figuur 4.1: Voorstelling van de varianten op HF

er een (bijna)ontaaarding optreedt. Om meerdere ontaarde configuraties in acht te nemen, kan men een gemiddelde energie nemen over die configuraties. Hiervoor beschouwen we N elektronen in m ruimtelijke (ontaarde) orbitalen

De N elektronen kunnen op

$$\binom{2m}{N} = \frac{(2m)!}{N!(2m-N)!} \quad (4.20)$$

manieren¹ verdeeld worden over de orbitalen. Het aantal manieren waarop twee elektronen in één orbitaal geplaatst kunnen worden onafhankelijk van de configuratie van de andere elektronen, wordt gegeven door² (zie ook figuur 4.2)

$$\eta(J_{ii}) = \binom{2m-2}{N-2} \quad (4.21)$$

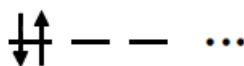
Voor $i \neq j$ vindt men (figuur 4.3)

$$\eta(J_{ij}) = 4 \binom{2m-2}{N-2} \quad (4.22)$$

Waarbij de factor 4 komt van het feit dat beide elektronen onafhankelijk van elkaar in spin-up of spin-down toestand kunnen zijn.

Het aantal uitwisselingsintegralen wordt gegeven door (figuur 4.4)

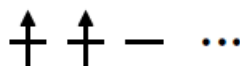
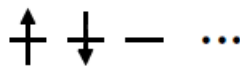
$$\eta(K_{ij}) = 2 \binom{2m-2}{N-2} \quad (4.23)$$



Figuur 4.2: $\eta(J_{ii})$

¹De notatie $\binom{2m}{N}$ duidt op de binomiaalcoëfficiënten van Newton

² $\eta(O)$ duidt hier consequent het aantal keer dat de operator O voorkomt in de uitmiddeling

Figuur 4.3: $\eta(J_{ij})$ Figuur 4.4: $\eta(K_{ij})$

De totale gemiddelde energie wordt dan [25]

$$E_{ave} = \frac{N}{m} \sum_n h_n + \frac{N(N-1)}{2m(2m-1)} \left(\sum_n J_{nn} + 2 \sum_{n < p} (2J_{np} - K_{np}) \right) \quad (4.24)$$

4.3 Dichtheidsfunctionaaltheorie (DFT)

Naast Hartree-Fock bestaat er een tweede zeer courante methode om het elektronische probleem op te lossen (formule (4.5)). Dichtheidsfunctionaaltheorie (DFT) gaat uit van de elektronendichtheid $\rho(\mathbf{r})$ als centrale grootheid en steunt op de Hohenberg-Kohn theorema's [23]

Theorema 4.1 Eerste Hohenberg-Kohn theorema (HK I)

De externe potentiaal V_{ext} kan op een additieve constante na uniek bepaald worden uit de kennis van de dichtheid $\rho(\mathbf{r})$. Bijgevolg kunnen ook de golf functie $\psi(\mathbf{r})$ en alle andere eigenschappen bepaald worden uit kennis van de dichtheid (formule (4.25)).

$$v(\mathbf{r}) \Leftrightarrow \psi_0 \Leftrightarrow \rho(\mathbf{r}) \quad (4.25)$$

De elektronische Hamiltoniaan wordt opgesplitst volgens

$$\hat{H} = \hat{F} + \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) \quad (4.26)$$

Met

$$\hat{F} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} \quad (4.27)$$

$$V_{ext} = v(\mathbf{r}_i) = - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|} \quad (4.28)$$

Waarbij \hat{F} generiek is voor alle N-elektron systemen en de externe potentiaal V_{ext} de krachten vertegenwoordigt die op de elektronen inwerken en niet veroorzaakt worden door andere elektronen. De dichtheid $\rho(\mathbf{r})$ bepaalt volgens HK I ondubbelzinnig V_{ext} , de Hamiltoniaan en dus het volledige elektronische probleem. Dus ook de energie is een functionaal van de dichtheid

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \langle \Psi[\rho] | \hat{H}[\rho] | \Psi[\rho] \rangle \quad (4.29)$$

Waarbij de externe potentiaal uitgedrukt kan worden als

$$V_{ext} = \int \rho(\mathbf{r})v[\rho, \mathbf{r}]d\mathbf{r} \quad (4.30)$$

Zodat de elektronische bijdrage tot de energie afgezonderd kan worden als

$$\begin{aligned} F[\rho] &= E[\rho] - \int \rho(\mathbf{r})v[\rho, \mathbf{r}]d\mathbf{r} \\ &= \langle \Psi[\rho] | \hat{F} | \Psi[\rho] \rangle \end{aligned} \quad (4.31)$$

Theorema 4.2 Tweede Hohenberg-Kohn theorema (HK II)

Voor een N -elektron systeem met externe potentiaal $V_{ext}(\mathbf{r})$ is de energie van iedere testdichtheid $\rho_1(\mathbf{r})$ altijd groter dan of gelijk aan de echte grondtoestandsenergie van het systeem. Bovendien wordt de gelijkheid pas bereikt als en slechts als $\rho_1(\mathbf{r})$ de echte grondtoestandsdichtheid van het systeem is.

Door HK II ziet men in dat een variationeel schema voor de energie ons in staat zal stellen om de grondtoestandsdichtheid exact te vinden. Wanneer de exacte functionaal $F[\rho]$ gekend is, is DFT exact³. De universele functionaal $F[\rho]$ wordt echter gemodelleerd en geoptimaliseerd aan de hand van kleinere systemen en later toegepast op grotere. Doordat de exacte functionaal $F[\rho]$ niet gekend is en steeds benaderd wordt, kan de energie van een DFT-berekening wel lager zijn dan de echte energie van het systeem.

Kohn-Sham-orbitalen

Het Kohn-Sham principe poneert dat er altijd een Slater determinant bestaat die de exacte elektronische dichtheid van het systeem beschrijft.

Men schrijft

$$E[\rho] = T[\rho] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + V_{ee}(\mathbf{r}) \quad (4.32)$$

als

$$E[\rho] = T_S[\rho] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (4.33)$$

met de ongekende exchange-correlatie energie

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_S[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (4.34)$$

en $J(\mathbf{r})$ de Coulomb-interactie tussen elektronen

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (4.35)$$

en $T_S[\rho]$ de kinetische energie van de Kohn-Sham orbitalen. Dit is geen fysische kinetische energie aangezien de Kohn-Sham orbitalen geen reële orbitalen zijn, maar zodanig geconstrueerd worden dat

³Uiteraard tot op de Born-Oppenheimer benadering

de dichtheid die uit deze orbitalen volgt, de grondtoestandsdichtheid is. Via HK II laat men dat het variationeel principe inwerken op formule (4.33) en bekomt men zo de Kohn-Sham vergelijkingen :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r})\right)\phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i^{KS}\phi_i(\mathbf{r}) \quad (4.36)$$

Met een effectieve potentiaal

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (4.37)$$

en een exchange-correlatie potentiaal $v_{xc}(\mathbf{r})$

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (4.38)$$

Aangezien $v_{eff}(\mathbf{r})$ afhangt van ρ is een zelf-consistente oplossing nodig.

Keuze van de functionaal

Het enige wat niet exact gekend is in formule (4.36) is $E_{xc}[\rho]$ en men kan verscheidene keuzes maken.

- Lokale Dichtheidsbenadering (Local Density Approximation, LDA)
De energie van een elektron op positie \mathbf{r} hangt enkel af van de dichtheid op \mathbf{r} .
- Veralgemeende Gradientbenadering (Generalized Gradient Approximation, GGA)
De energie van een elektron wordt niet enkel afhankelijk verondersteld van $\rho(\mathbf{r})$ maar ook van de gradiënt van de dichtheid. BLYP en BP86 zijn hier twee voorbeelden van die enkel verschillen in de vorm van de correlatie.
- Hybride functionalen
Deze functionalen incorporeren een deel van de exacte Hartree-Fock exchange-interactie. Een populaire functionaal is bv. B3LYP.

4.4 CASSCF

Hartree-Fock en DFT zijn goede, redelijk eenvoudige en computationeel niet te zware methodes. Het verschil tussen de energie van een HF-berekening en de exacte energie van het systeem wordt gedefinieerd als de correlatie-energie:

$$E_{corr} = E_{exact} - E_{HF} \quad (4.39)$$

De correlatie energie is altijd negatief en convergeert erg traag met de grootte van de gebruikte basisset [26]. Om de correlatie energie te kunnen berekenen wordt de golffunctie uitgedrukt als lineaire combinatie van meerdere Slaterdeterminanten :

$$|\Psi\rangle = |\Phi_{HF}\rangle + \sum_{ia} C_i^a |\Phi_i^a\rangle + \frac{1}{4} \sum_{ijab} C_{ij}^{ab} |\Phi_{ij}^{ab}\rangle + \dots \quad (4.40)$$

Hierbij is $|\Phi_{HF}\rangle$ de golffunctie van de grondtoestand op HF niveau en worden de traditionele conventies gebruikt om te refereren naar Slaterdeterminanten die op het HF niveau als excitaties worden beschouwd

(i, j, k, l, \dots refereren naar bezette orbitalen, a, b, c, d, \dots naar onbezette). De coëfficiënten $C_i^a, C_{ij}^{ab}, \dots$ kunnen op verschillende manieren bepaald worden.

1. Via het variationeel principe : dit wordt Configuration Interaction (CI) genoemd
2. Via veeldeeltjes perturbatietheorie : MBPT⁴
3. Coupled-cluster technieken (CC)

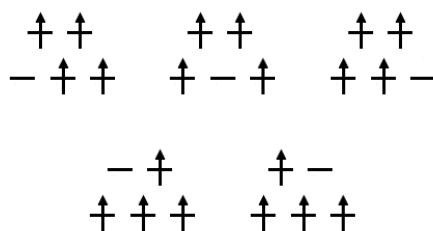
Wanneer alle 1 tot N -voudige excitaties meegenomen worden in formule (4.40) spreekt men van een Full-CI. Dit is echter computationeel niet haalbaar, behalve bij kleine basissets en kleine moleculen (met weinig geëxciteerde niveaus). Daarom definieert men bij CASSCF drie subruimtes voor de elektronen

1. De interne orbitalen, die dubbel bezet zijn in alle configuraties
2. De actieve orbitalen (Active Space) met verschillende bezettingsgetallen
3. De onbezette externe orbitalen

Een Full-CI binnen de ruimte van de actieve orbitalen, wordt een Complete Active Space Self Consistent Field (CASSCF) berekening genoemd. Een CASSCF-golffunctie wordt gekarakteriseerd door zijn spinmultipliciteit en het aantal actieve elektronen (n) en orbitalen (m), wat leidt tot de gebruikelijke notatie $CAS(n,m)$. De optimalisatie van een CASSCF-golffunctie is echter niet triviaal, door de dubbele iteratie : enerzijds moeten de coëfficiënten \mathbf{C} geoptimaliseerd worden, anderzijds de orbitalen zelf. In vele gevallen blijken deze optimalisaties echter sterk gekoppeld en zijn er vele lokale minima. Het is dus belangrijk op te letten en de berekeningen eventueel te onderbreken en verder te zetten met een andere convergentiemethode.

Een volgende stap is het veranderen van de spinmultipliciteit, dit leidt tot State-Averaged CASSCF (SA-CASSCF). De reden waarom hier CASSCF besproken wordt en zal gebruikt worden is niet zozeer het berekenen van de correlatie-energie, wel het aanreiken van een kwalitatief correcte golffunctie.

Daar waar zowel DFT als HF falen door hun single-Slater determinant karakter, kan CASSCF wel een correcte golffunctie geven in het geval van (bijna-) orbitale ontaarding of multiplets. Bekijken we het voorbeeld van een d^4 configuratie in octaëdrische symmetrie. De verschillende Slater determinanten met spinmultipliciteit 5 die meegenomen worden, kunnen als volgt worden voorgesteld⁵



⁴Many Body Perturbation Theory

⁵Door de octaëdrische omringing verlaagt de ontaarding van de d-orbitalen (Dit wordt uitgewerkt in volgend hoofdstuk). We beperken de voorstelling van de Slater-determinanten tot de core elektronen voor de duidelijkheid.

De totale golf functie wordt opgebouwd uit een lineaire combinatie van de verschillende Slater-determinanten.

$$\Psi = A_1 \begin{array}{c} \uparrow \uparrow \\ - \uparrow \uparrow \end{array} + A_2 \begin{array}{c} \uparrow \uparrow \\ \uparrow - \uparrow \end{array} + A_3 \begin{array}{c} \uparrow \uparrow \\ \uparrow \uparrow - \end{array} + A_4 \begin{array}{c} - \uparrow \\ \uparrow \uparrow \uparrow \end{array} + A_5 \begin{array}{c} \uparrow - \\ \uparrow \uparrow \uparrow \end{array} + \dots$$

De typische input hiervoor ziet er zo uit :

```
%casscf nel 4
      norb 5
      mult 3,5
      nroots 45,5
      MaxIter 2000
end
```

Dit betekent dat er een SA-CASSCF golf functie wordt berekend met 4 elektronen in de laatste 5 orbitalen⁶. Voor spinmultipliciteit 3 worden er 45 oplossingen gegenereerd, voor spinmultipliciteit 5 worden er vijf berekend.⁷

Het berekenen van de spin-baan koppeling gebeurt door een Multi-Reference Configuration Interaction (MRCI)-berekening. Het moeilijkste punt hierbij is om te bepalen welke geëxciteerde toestanden wel en welke niet in de sommatie van formule (4.40) in rekening gebracht worden. Enerzijds wil men niet te veel toestanden meenemen om de berekening niet onnodig zwaar te maken, maar wel genoeg om een correct resultaat te bekomen. Een optie is om bv. alle enkel- en dubbel geëxciteerde toestanden mee te nemen in de berekening⁸. Het blijkt echter dat deze berekeningen al heel snel heel veel geheugen vragen. Daarom bepalen we per spinmultipliciteit het aantal oplossing (nroots) dat meegenomen wordt en leggen we op dat er voor de rest geen geëxciteerde toestanden mogen berekend worden. We beschouwen dus enkel excitaties binnen de AS. Voor meer informatie omtrent verschillende selectiecriteria wordt verwezen naar de literatuur [26].

4.5 Basisfuncties

Een belangrijke keuze die gemaakt moet worden bij alle berekeningen is de keuze van het basisset. Grotere basissets laten meer vrijheid toe, geven betere resultaten maar leiden uiteraard tot zwaardere berekeningen. In deze thesis wordt de (Gaussische) Alrichs-Triple ζ Valence basisset, aangevuld met 1 set polarisatie-functies (TZVP) standaard gebruikt, omdat deze basisset de berekeningen niet te zwaar maakt en toch al goede resultaten geeft. Om de convergentie te bekijken van bepaalde resultaten in functie van de gebruikte basisset gebruiken we de Single-Valence set opnieuw aangevuld met 1 set polarisatiefuncties (SVP) als lichte en de def2-TZVPP-set (twee extra sets polarisatiefuncties bovenop TZVP) als zwaarste

⁶Het is de verantwoordelijkheid van de gebruiker dat deze orbitalen correct zijn. Wanneer de orbitalen niet in de gewenste volgorde staan, moet je eerst de volgorde omwisselen.

⁷Het aantal roots is niet gelijk aan het aantal Slaterdeterminanten, hoe men tot dit precies aantal komt, wordt in Hoofdstuk 5 uitgelegd.

⁸CISD : Configuration Interaction Singles and Doubles

set. De initiële keuze om Alrichs quadrupole-zeta basisset (QZVP) als zwaarste basisset te gebruiken bleek niet haalbaar door de hoge computationele kost. De def2-TZVPP basisset bleek meestal net aanvaardbaar in rekentijd, hoewel voor sommige systemen het geheugengebruik sterk opliep.

4.6 Computationale schema's voor ZFS-berekeningen

In het vorige hoofdstuk werden de theoretische uitdrukkingen voor de ZFS besproken. Het was ook duidelijk dat een exacte berekening van het SOC-gedeelte moeilijk is, door de oneindige sommatie over alle geëxciteerde toestanden. Computationeel is dit uiteraard niet haalbaar, het aantal mogelijke geëxciteerde toestanden wordt beperkt door de gebruikte basisset. Er bestaan verschillende methodes om de ZFS effectief te berekenen. De mate waarin een bepaalde methode al dan niet gebruikt wordt, hangt uiteraard af van de correctheid maar ook van de computationele kost. Twee methodes worden met elkaar vergeleken door het uitrekenen van enkele voorbeelden. We overlopen hier kort de meest bekende methodes, zowel voor single-slater determinant golf functies als voor multireference methodes. In de volgende hoofdstukken zullen we deze methodes aan de hand van voorbeelden vergelijken.

4.6.1 Single-Slater determinant methodes

We hernemen de ontwikkeling van de totale Hamiltoniaan

$$\begin{aligned} \langle aS_a M | \hat{H} | aS_a M' \rangle &\approx E_a \delta_{M, M'} + \langle aS_a M | \hat{H}_1 | aS_a M' \rangle \\ &- \sum_{b, S_b, M''} \frac{1}{\Delta_b} \langle aS_a M | \hat{H}_1 | bS_b M'' \rangle \langle bS_b M'' | \hat{H}_1 | aS_a M' \rangle \end{aligned} \quad (4.41)$$

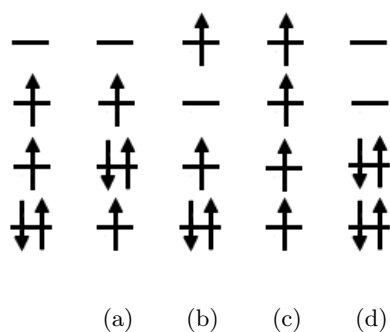
In Hoofdstuk 3 werd afgeleid dat de eerste term in (4.41) de spin-spin bijdrage voorstelt en de tweede de spin-baan bijdrage.

Eerste orde : De Spin-Spin Bijdrage

De Spin-Spin bijdrage wordt typisch minder belangrijk geacht voor transitie-metaalcomplexen hoewel recent werd aangetoond dat deze bijdrage niet te verwaarlozen valt voor nauwkeurige berekeningen [27]. Er zijn twee methodes die gebruikt worden om de spin-spin-bijdrage te leveren (DIRECT en UNO). De methodes verschillen in de input van de spindichtheid in de berekening. Wanneer "DIRECT" gekozen wordt, wordt de spindichtheid gebruikt zoals die berekend werd bij de golf functie. Bij de optie "UNO" worden eerst de natuurlijke orbitalen (*Unrestricted Natural Orbitals*, UNO) geconstrueerd en worden deze gebruikt om de spin-spin-bijdrage mee te berekenen. De UNO-orbitalen worden bekomen door diagonalisatie van de dichtheidsmatrix. Deze orbitalen hebben dan een bezettingsgetal dicht bij 2,1 of 0. Vervolgens wordt de bezetting van deze orbitalen exact 2,1 of 0 gesteld. De resultaten via directe evaluatie zijn vaak minder accuraat dan de resultaten waarbij deze transformatie gebeurt [28].

Tweede orde : De Spin-Baan Bijdrage

Quasi Restricted Orbitals (QRO) Een eerste aanpak is de QRO-methode. Onafhankelijk van de gebruikte methode en berekende golffuncties (UHF, RHF, UKS, RKS,...) worden ook hier de UNO-orbitalen geconstrueerd. Men sommeert over alle berekende geëxciteerde niveaus, maar de methode is toch minder zwaar dan een Unrestricted-sommatie omdat de ruimtelijke orbitalen (behalve de valentie-orbitalen) nu twee elektronen bevatten. Binnen DFT benadert met Δ_b uit formules (3.12)-(3.13) door een verschil in orbitaalenergieën [27]. Om een energie toe te wijzen aan de UNO-orbitalen wordt volgende keuze gemaakt : De dubbel bezette orbitalen (DOMO's) diagonaliseren de Hartree-Fock operatoren inwerkend op de α -elektronen \hat{H}_α , de enkel bezette orbitalen diagonaliseren $1/2(\hat{H}_\alpha + \hat{H}_\beta)$ en de niet-bezette of virtuele orbitalen diagonaliseren \hat{H}_β .



Figuur 4.5: De verschillende excitaties in een QRO-berekening. (a) DOMO \rightarrow SOMO ($\Delta S = 0$), (b) SOMO \rightarrow VMO ($\Delta S = 0$), (c) DOMO \rightarrow VMO ($\Delta S = +1$), (d) SOMO \rightarrow SOMO ($\Delta S = -1$)

Coupled Perturbed (CP) De meest populaire methode zijn echter de CP-vergelijkingen. Aan de hand van lineaire responstheorie onderzoekt men het gedrag van de eigentoestanden op een opgelegde storing. Dit geeft aanleiding tot een stelsel vergelijkingen dat iteratief opgelost kan worden en tot meer accurate resultaten voor de ZFS leidt. Voor de expliciete uitwerking verwijzen we naar de literatuur [29].

4.6.2 Multi-reference methodes

In dit deel leggen we de principes uit van Quasi Degenerate Perturbation Theory (QDPT), wat gebruikt wordt om de spin-baankoppeling te berekenen van golffuncties opgebouwd uit meerdere Slater determinanten [30]. Deze methode wordt door ORCA toegepast in het MRCI-blok na een CASSCF-berekening. QDPT wordt aangewend om ontaarde storingsrekening toe te kunnen passen op niet-ontaaarde toestanden. Men kiest een andere ongestoorde Hamiltoniaan \hat{H}_0 zodat de interessante toestanden ontaard worden. Daarna wordt een nieuwe storingsmatrix opgesteld en wordt deze matrix gediagonaliseerd. Men vertrekt van de volledige Hamiltoniaan

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (4.42)$$

Die opgedeeld wordt in een ongestoorde Hamiltoniaan en een storingsterm

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (4.43)$$

Met als eigenwaarden en eigenvectoren van de ongestoorde Hamiltoniaan

$$\hat{H}_0 \Phi_i = E \Phi_i \quad (4.44)$$

Vervolgens definieert men de projectie-operator op toestand i

$$P = |\Phi_i\rangle\langle\Phi_i| \quad (4.45)$$

Wanneer de grondtoestand niet exact ontaard is, herdefinieert met de ongestoorde Hamiltoniaan als volgt

$$\hat{H}'_0 = \hat{H}_0 + \hat{V}_1 \quad (4.46)$$

met

$$\hat{V}_1 = \sum_i |\Phi_i\rangle(E_0 - E_i)\langle\Phi_i| \quad (4.47)$$

waarbij de sommatie gaat over de bijna ontaarde toestanden en E_i de oorspronkelijke energie is van deze toestanden. De eigentoestanden van deze nieuwe ongestoorde Hamiltoniaan zijn exact ontaard en uiteraard wordt de storingshamiltoniaan aangepast tot

$$\hat{V}' = V - V_1 \quad (4.48)$$

Neem nu bv. de toestand $|\Phi_r\rangle$ met energie E_r die als bijna ontaard wordt beschouwd en dus in de sommatie in (4.47) is opgenomen. Inwerking van de nieuwe ongestoorde Hamiltoniaan \hat{H}'_0 levert

$$\begin{aligned} \hat{H}'_0 |\Phi_r\rangle &= (\hat{H}_0 + \hat{V}_1) |\Phi_r\rangle \\ &= E_r |\Phi_r\rangle + \left(\sum_i |\Phi_i\rangle(E_0 - E_i)\langle\Phi_i| \right) |\Phi_r\rangle \\ &= E_r |\Phi_r\rangle + \left(\sum_i |\Phi_i\rangle(E_0 - E_i)\delta_{i,r} \right) \\ &= E_r |\Phi_r\rangle + (E_0 - E_r) |\Phi_r\rangle \\ &= E_0 |\Phi_r\rangle \end{aligned} \quad (4.49)$$

Op deze manier kan men bijna-ontaarde toestanden op dezelfde manier behandelen als ontaarde toestanden. ORCA maakt hiervan gebruik en stelt de matrix van de spin-baan koppeling op in een door de gebruiker gedefinieerde basis. Diagonalisatie van deze matrix levert dan de energie eigenwaarden van de elektronen.

4.6.3 Matricelementen

We hernemen de uitdrukking voor de Breit-Pauli operator

$$\hat{H}_{BP} = \hat{H}_{BP}^{(1)} + \hat{H}_{BP}^{(2)} \quad (4.50)$$

Met

$$\hat{H}_{BP}^{(1)} = \frac{\alpha^2}{2} \sum_i \sum_A Z_A \hat{\mathbf{s}}_i \cdot \frac{\mathbf{r}_{iA} \times \hat{\mathbf{p}}_i}{r_{iA}^3} \quad (4.51)$$

en

$$\hat{H}_{BP}^{(2)} = -\frac{\alpha^2}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \left(\hat{\mathbf{s}}_i \cdot \frac{\mathbf{r}_{ij} \times \hat{\mathbf{p}}_i}{r_{ij}^3} + 2\hat{\mathbf{s}}_i \cdot \frac{\mathbf{r}_{ij} \times \hat{\mathbf{p}}_j}{r_{ij}^3} \right) \quad (4.52)$$

De ééndeeltjesoperator (formule (4.51)) stelt (zie ook (3.10)) de spin-baan-kern bijdrage (\hat{H}_{SO}) voor. De eerste term in formule (4.52) is de spin-zelfde-baan bijdrage (\hat{H}_{SSO}), de tweede de spin-andere-baan bijdrage (\hat{H}_{SOO}). Om de berekening van matrixelementen van de Breit-Pauli operator te vereenvoudigen, voert men één van volgende benaderingen door.

1. Effectieve kernlading

De grote computationele kost van de tweedeeltjesintegraal in formule (4.52) heeft aanleiding gegeven tot de methode met een effectieve nucleaire lading. Hier vervangt met Z_A door een screening factor $\xi(\mathbf{r})$ of nog eenvoudiger door een effectieve kernlading Z_A^{eff} in $\hat{H}_{BP}^{(1)}$ om $\hat{H}_{BP}^{(2)}$ in rekening te brengen. Deze effectieve nucleaire lading is getabelleerd voor de meeste elementen [31]. Het blijft natuurlijk een semi-empirische methode en de meeste waarden voor Z_A worden geoptimaliseerd voor de fijnsplitting van hydrides. Het is duidelijk dat andere optimale waarden bekomen kunnen worden voor alle mogelijke liganden. Bovendien zijn de effectieve nucleaire ladingen ook basisafhankelijk [18] en slechts gefit voor de eerste vier rijen van de periodieke tabel.

$$\begin{aligned} \hat{H}_{BP} &\approx \frac{\alpha^2}{2} \sum_i \sum_A \xi(\mathbf{r}_i) \hat{\mathbf{s}}_i \cdot \frac{\mathbf{r}_{iA} \times \hat{\mathbf{p}}_i}{r_{iA}^3} \\ &\approx \frac{\alpha^2}{2} \sum_i \sum_A Z_{A,eff} \hat{\mathbf{s}}_i \cdot \frac{\mathbf{r}_{iA} \times \hat{\mathbf{p}}_i}{r_{iA}^3} \end{aligned} \quad (4.53)$$

2. Effectieve potentiaal

Een tweede methode merkt op dat de \hat{H}_{SON} geschreven kan worden als [31]

$$\hat{H}_{SON} = \frac{\alpha^2}{2} \sum_i \hat{\mathbf{s}}_i \cdot (\nabla V_{ext} \times \hat{\mathbf{p}}_i) \quad (4.54)$$

Binnen DFT wordt dit uitgebreid tot

$$\hat{H}_{SON} + \hat{H}_{SSO} = \frac{\alpha^2}{2} \sum_i \hat{\mathbf{s}}_i \cdot (\nabla(V_{ext} + V_{xc} + V_{ee}) \times \hat{\mathbf{p}}_i) \quad (4.55)$$

3. De spin-andere-baan bijdrage : $V_{eff,SOO}$

De \hat{H}_{SOO} kan niet geschreven worden zoals in formule (4.55), maar deze kan vervangen worden door het SSO-deel die herschaald wordt met een factor -3 [32, 33].

4. Spin-Orbit Mean-Field

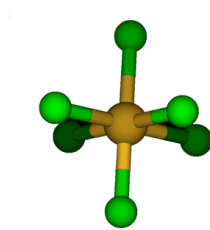
Bij deze methode voert men, zoals bij HF, een gemiddeld veld in zodat de BP-operator geschreven kan worden als

$$\hat{H}_{SOMF} = \sum_i \hat{z}_i \hat{s}_i \quad (4.56)$$

Deze methode bevat alle componenten van formule (4.50) en kan dan ook beschouwd worden als de meeste accurate. Het is dan ook deze methode die standaard gebruikt wordt in een MRCI-berekening van ORCA. We gaan hier niet verder in op de uitwerking. We willen er wel op wijzen dat bij deze methode wel nog tweedeeltesintegralen uitgerekend moeten worden en de computationele kost hoger ligt dan bij de methode van de effectieve potentiaal [34].

Een eerste systeem: MnCl_6^{3-}

Het eerste computationele project bestond uit de studie van het MnCl_6^{3-} - systeem. Dit systeem werd geselecteerd omdat het een eenvoudig systeem lijkt waarbij een grondige studie van de verschillende methodes (HF, DFT, CASSCF,...) kan uitgevoerd worden. Bovendien vindt men in de literatuur heel wat complexen met een Mn-ion in een octaëdrische omgeving en kan men door het bestuderen van de evolutie van de ZFS in functie van een Jahn-Teller vervorming conclusies proberen trekken voor andere systemen met het Mn-ion.



Figuur 5.1: MnCl_6^{3-}

Met behulp van geometrie optimalisaties¹ voor verschillende multipliciteiten op DFT niveau werd de spinmultipliciteit van de grondtoestand bepaald als vijf, in overeenstemming met de literatuur[9].

Multipliciteit	Energie (Eh)
3	-3911.9737
5	-3912.0272
7	-3912.0058

Door de grote elektronegativiteit van Cl verwachten we dat de Cl-atomen elk één negatieve lading dragen en dat het Mn-atoom drie keer positief geïoniseerd is (Mn(III)) met een elektronenconfiguratie $4s^0 3d^4$.

¹De geometrie optimalisatie wordt uitgevoerd met een B3LYP-functionaal en de TZVP-basisset

5.1 Symmetrie

Het MnCl_6^{3-} -complex is een behoorlijk symmetrische molecule. Het blijkt dat de valentie-elektronen van deze molecule de vier 3d-elektronen van Mn zijn. Wanneer een atoom geplaatst wordt in perfect sferische symmetrie zijn de vijf d-orbitalen ontaard. Deze symmetrie wordt echter gebroken door de aanwezigheid van de Cl-liganden en dus de aanwezigheid van een kristalveldpotentiaal.

5.1.1 Inleiding tot groepentheorie - toegepast op de groep O_h

In deze bijzonder korte inleiding op groepentheorie wil ik de lezer enkele concepten aanbrenge die verder gebruikt zullen worden. Voor een meer grondige studie van groepentheorie is een goed begrip van de orthogonaliteitstheorema's noodzakelijk. Daarvoor verwijs ik naar de cursus van prof. Callens [19].

De symmetriegroep G van een systeem wordt bepaald door de symmetrie operaties die het systeem invariant laten. De symmetrie operaties kunnen gegroepeerd worden in zogenaamde klassen². Het MnCl_6^{3-} -complex waarbij alle Cl-liganden op dezelfde afstand van het centrale Mn-ion geplaatst worden ($R_x = R_y = R_z$) is een octaëdrisch symmetrisch systeem. De symmetrie-operaties worden in volgende klassen opgedeeld

- Het eenheidselement E dat de eenheidsoperatie voorstelt en een klasse op zich vormt
- De klasse $8C_3$ bestaat uit 8 rotaties over een hoek van 120° rond de $\langle 111 \rangle$ richtingen
- De klasse $3C_2$ bestaat uit 3 rotaties over een hoek van 180° rond de coördinaatassen
- De klasse $6C_2'$ bestaat uit 6 rotaties over een hoek van 180° rond de verbindinglijnen van de middenpunten van twee overeenstaande ribben
- De klasse $6C_4$ bestaat uit 6 rotaties over een hoek van 90° rond de coördinaatassen

Iedere symmetrie-operatie kan voorgesteld worden door een aantal vierkante matrices. Deze matrices kunnen een homomorfe groep vormen, welke de representatie van de oorspronkelijke symmetriegroep genoemd wordt. Wanneer deze matrices niet via een gelijkvormigheidstransformatie te herschrijven zijn in een blokdiagonaalvorm, wordt de representatie irreducibel genoemd. Men kan bewijzen dat het aantal irreducibele representaties (voorgesteld door Γ_i) gelijk is aan het aantal klassen van de groep. Wanneer men van deze matrices dan het spoor (het karakter, χ) neemt, bekomt men een karaktertabel zoals is weergegeven voor de groep O_h in tabel 5.1. Deze matrices kunnen gegenereerd worden door het laten inwerken van de symmetrie-operaties op basisfuncties zoals x, y, z of xy, xz, yz, \dots

Wanneer een bepaalde voorstelling gegenereerd wordt door xy, xz, yz zegt men ook dat deze basisfuncties transformeren volgens die voorstelling van de groep. Praktisch gaat men als volgt te werk. Men neemt één symmetrie-operatie per klasse, onderzoekt het transformatiegedrag van deze symmetrie-operatie op een stel basisfuncties en gaat dan na of het stel karakters dat bekomen wordt een lineaire combinatie vormt van de gekende karaktertabel. We berekenen bv. de transformatie van x, y, z onder één symmetrie-operatie per klasse en berekenen dan het karakter. Beschouwen we eerst de inwerking van de symmetrie-operatie

²Een klasse C is de grootste deelverzameling van een groep G waarbij alle elementen aan elkaar toegevoegd zijn: $\forall A, B \in C \exists X \in G : B = XAX^{-1}$

T_x uit de klasse $3C_2$ op x, y, z die een rotatie rond de x-as beschrijft over 180° . Het is duidelijk dat deze operatie in de x, y, z -basis voorgesteld wordt als

$$T_x = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (5.1)$$

en dat het karakter van deze operatie (en dus van deze klasse) -1 is. Voor de klasse $8C_3$ beschouwen we de rotatie over 120° rond de 111-as, voor $6C'_2$ over 180° rond de 110-as en tot slot voor de klasse $6C_4$ over 90° rond de x-as, zodat we volgende tabel bekomen.

\nearrow	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C'_2$	$6C_4$
x	x	y	x	y	x
y	y	z	$-y$	x	z
z	z	x	$-z$	$-z$	$-y$
χ	3	0	-1	-1	1

(5.2)

Vergelijking met tabel 5.1 leert ons dat de functies x, y en z de voorstelling Γ_4 genereren.

5.1.2 Octaëdrische symmetrie (O_h)

Wanneer de Mn-Cl afstand dezelfde is voor alle Cl liganden is het systeem in octaëdrische symmetrie. Deze symmetrie zorgt ervoor dat de ontanding van de d-orbitalen van een geïsoleerd Mn(III)-ion ($O(3)$ -symmetrie) gedeeltelijk opgeheven wordt en komt groepentheoretisch neer op de reductie van de representatie $D^{(2)}$ (d-orbitalen hebben $l = 2$) van de groep $O(3)$ in de groep O_h . De groep O_h is het direct product van de groep O met de inversie i . Aangezien de basisfuncties van de representatie $D^{(2)}$ echter kwadratisch zijn in x, y, z volstaat het om te werken met de groep O . Met behulp van de karaktertabel bekomt men dan³

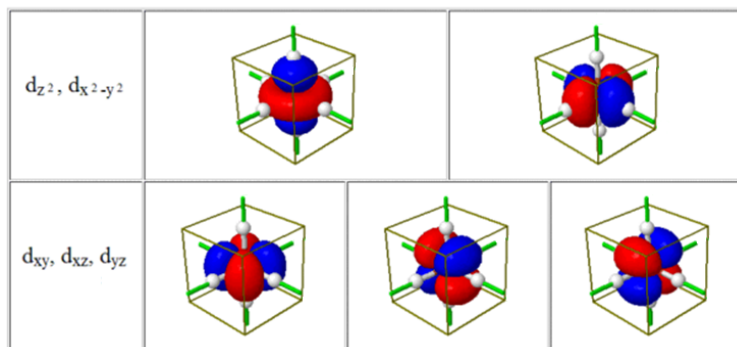
O	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C'_2$	$6C_4$	basisfuncties
Γ_1	1	1	1	1	1	$r^2 (= x^2 + y^2 + z^2)$
Γ_2	1	1	1	-1	-1	
Γ_3	2	-1	2	0	0	$x^2 - y^2, 3z^2 - r^2$
Γ_4	3	0	-1	-1	1	x, y, z, I_x, I_y, I_z
Γ_5	3	0	-1	1	-1	xy, yz, xz
$\Gamma_{D^{(2)}}$	5	-1	1	1	-1	

Tabel 5.1: Reductie van $D^{(2)}$ in O

Hieruit volgt dat $\Gamma_{D^{(2)}} = \Gamma_3 \oplus \Gamma_5$ en dus splitst het vijfvoudig ontaard d-niveau in een 3-voudig (Γ_5) en een 2-voudig (Γ_3) ontaard niveau. Dit kan intuïtief duidelijk gemaakt worden. Beschouw de

³ Γ_i zijn de verschillende voorstelling van de symmetriegroep O_h , het eerste element van iedere rij (hier : 1,1,2,3,3) geeft de dimensie van de voorstelling en dus ook de ontanding van het niveau weer. Voor meer informatie zie [Callens, 2010, [19]]

situatie waarbij de Cl-atomen op de coördinaatassen geplaatst worden en bekijk de oriëntatie van de verschillende d-orbitalen (figuur 5.2). De elektronenwolken van de d_{z^2} en de $d_{x^2-y^2}$ -orbitalen liggen in de richting van de Cl-liganden. Men kan dus veronderstellen dat deze overlap een afstoting veroorzaakt tussen de elektronenwolken van het Mn-ion en van het Cl-ligand, waardoor deze twee orbitalen energetisch minder gunstig zijn dan de d_{xy} , d_{yz} en d_{xz} orbitalen die niet georiënteerd zijn naar de Cl-liganden.



Figuur 5.2: Opsplitsing van de d-orbitalen in O_h symmetrie [35]

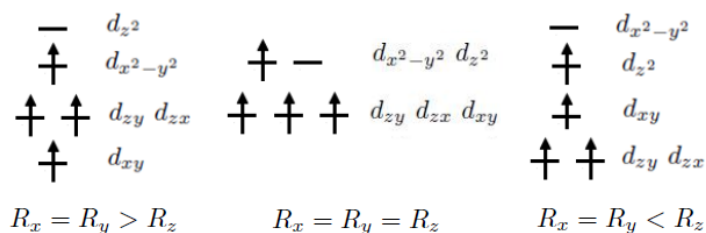
5.1.3 Tetragonale symmetrie (D_{4h})

De relevante symmetriegroep kan nog verlaagd worden door het zogenaamde Jahn-Teller effect (zie volgende sectie), waarbij twee Cl-liganden dicht bij het centrale Mn-ion staan dan de andere vier. De relevante symmetriegroep is dan D_{4h} . De groep D_{4h} is het direct product van de groep C_{4v} met de inversie i . Aangezien de basisfuncties van de representatie $D^{(2)}$ van $O(3)$ kwadratisch zijn in x , y , z volstaat de groep C_{4v} echter. We voeren dus opnieuw de reductie uit van de representatie $D^{(2)}$ van $O(3)$ maar nu in de C_{4v} -groep en bekomen volgend resultaat

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	basisfuncties
Γ_1	1	1	1	1	1	$z, x^2 + y^2, z^2$
Γ_2	1	1	1	-1	-1	I_z
Γ_3	1	-1	1	1	-1	$x^2 - y^2$
Γ_4	1	-1	1	-1	1	xy
Γ_5	2	0	-2	0	0	x, y, I_x, I_y, xz, yz
$\Gamma_{D^{(2)}}$	5	-1	1	1	1	

Tabel 5.2: Reductie van $D^{(2)}$ in C_{4v} .

waaruit volgt dat $\Gamma_{D^{(2)}} = \Gamma_1 \oplus \Gamma_3 \oplus \Gamma_4 \oplus \Gamma_5$. De d-orbitalen splitsen dus op in 3 enkelvoudig ontwaarde niveaus (Γ_1 , Γ_3 en Γ_4) en 1 dubbel ontwaarde niveau (Γ_5). In functie van de symmetriegroep bekomen we dan de elektronenconfiguraties zoals afgebeeld in figuur 5.3. Ook hier kan men de ligging van deze



Figuur 5.3: Opsplitsing van de d-orbitalen.

energieniveaus intuïtief begrijpen. In de situatie waarbij $R_z < R_x = R_y$ kan men veronderstellen dat de elektronenwolk van de Cl-liganden meer overlappen met het d_{z^2} -orbitaal, waardoor deze laatste hoger wordt in energie. In de situatie $R_z > R_x = R_y$ geldt uiteraard het omgekeerde.

5.2 Jahn-Teller effect

Het Jahn-Teller effect (JTE) beschrijft de symmetriebreking wanneer er elektronisch ontaarding optreedt en wordt als volgt geformuleerd

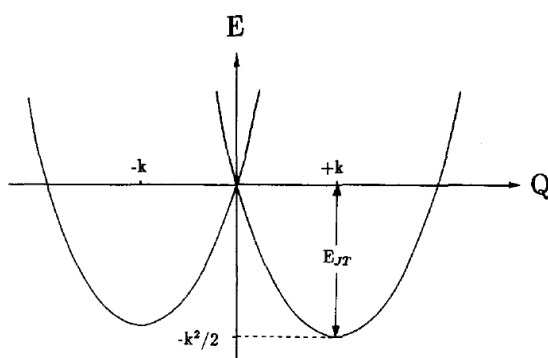
Theorema 5.1 Het Jahn-Teller theorema *Ieder niet-lineair moleculair systeem in een ontaarde elektronische toestand is onstabiel en zal een vervorming ondergaan tot een nieuw systeem met lagere symmetrie waarbij de ontaarding verwijderd wordt.*

Het JTE beschrijft de koppeling tussen een ontaarde elektronische toestand en vibrationele modes van de ionen. In het meest eenvoudige geval, dat we ter illustratie aanreiken, beschouwt men een dubbel ontaarde elektronische toestand die koppelt met 1 vibrationele mode. De Hamiltoniaan die hiermee gepaard gaat is de volgende (met Q de normale coördinaat van de vibrationele mode)[36]:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q^2} + \frac{1}{2} Q^2 + k \begin{pmatrix} -Q & 0 \\ 0 & Q \end{pmatrix} \quad (5.3)$$

Deze Hamiltoniaan stelt twee harmonische oscillatoren voor met een nulpunt verplaatst over $\pm k$ en minima van de potentiële energie op $E = -k^2/2$. Dit alles wordt weergegeven in figuur 5.4. De koppeling van ontaarde elektronische toestanden met vibrationele modes van de liganden werd al duidelijk gemaakt in het Hoofdstuk “Computationale aspecten” waar de Born-Oppenheimer benadering werd afgeleid. In het geval van MnCl_6^{3-} is een octaëdrisch symmetrische omgeving energetisch niet gunstig wegens de ontaarding die optreedt tussen het $d_{x^2-y^2}$ - en d_{z^2} -orbitaal. Door symmetriebreking en opheffing van de ontaarding kan deze molecule wegens het Jahn-Teller theorema een lagere energie bereiken. We verifiëren dit eerst door een geometrie optimalisatie met een B3LYP-functionaal en TZVP-basisset. We verwachten dat naar analogie met figuur 5.4 we twee minima kunnen vinden afhankelijk van de startpositie. Na verschillende geometrie optimalisaties wordt er echter slechts 1 optimale geometrie gevonden

$$R_z = 2.36 \text{ \AA} \text{ en } R_x = R_y = 2.68 \text{ \AA}$$



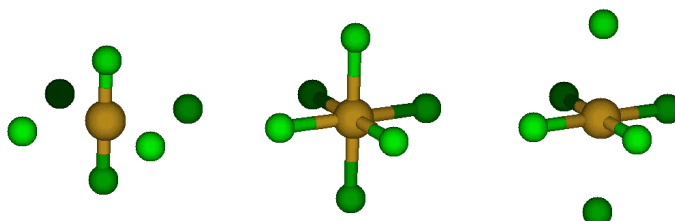
Figuur 5.4: De potentiaal $\frac{1}{2}Q^2 \pm kQ$ met aanduiding van de Jahn-Teller Energie E_{JT} [36]

Aangezien de octaëdrische toestand van MnCl_6^{3-} ons bijzonder interessant leek om de ZFS te berekenen, hebben we gekozen voor een geometrie-optimalisatie waarbij enkel de afstand Mn–Cl gewijzigd werd, maar waarbij die afstand dezelfde was voor alle Cl-liganden. Op deze manier vonden we $R_0 = 2.73 \text{ \AA}$. We voeren nu twee scans uit waarbij telkens de gemiddelde Mn–Cl-afstand behouden blijft, maar zowel R_x als R_y en R_z varieert. De vervorming wordt weergegeven in figuur 5.5 en in formulevorm wordt dit⁴

$$R_z = R_0 + a \quad (5.4a)$$

$$R_x = R_y = R_0 - a/2 \quad (5.4b)$$

De eerste scan wordt weergegeven in figuur 5.6. Hierbij is de initiële gok telkens gebaseerd op de

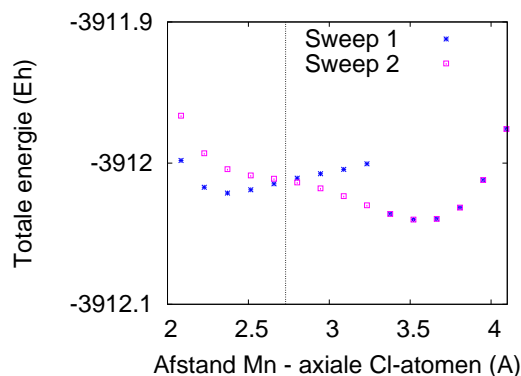


Figuur 5.5: De vervorming van het MnCl_6^{3-} -complex.

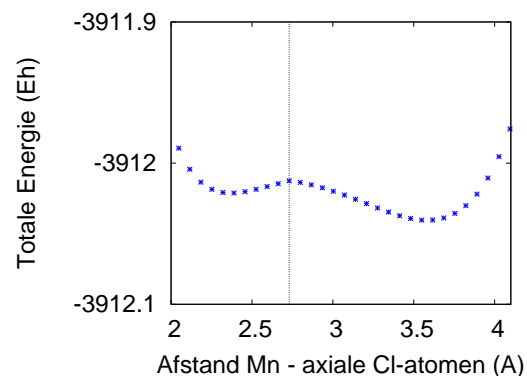
golf functie van een naburig punt. De eerste berekening (Sweep 1) start links en neemt telkens de geconvergeerde golf functie van het punt links ernaast als startpunt. De tweede berekening (Sweep 2) doet net het omgekeerde. Het nadeel is dat niet altijd de echte grondtoestand gevonden wordt, zoals duidelijk wordt in het centrum van de figuur. Het energieverloop van een berekening waarbij telkens gestart werd vanop de atomaire orbitalen is weergegeven in figuur 5.7. In deze figuur merkt men ook een tweede minimum op rond $R_z = 3.51 \text{ \AA}$. Merk op dat dit minimum niet teruggevonden kan worden met behulp

⁴a varieert tussen $-R_0/2 \dots R_0/2$

van een geometrie-optimalisatie, wat betekent dat het enkel een minimum is voor deze doorsneden van het Born-Oppenheimer oppervlak en dus geen minimum voor het totale oppervlak. Uiteindelijk zijn we



Figuur 5.6: 2 Sweep-berekeningen



Figuur 5.7: aparte DFT-berekeningen

De stippellijn duidt hier en in volgende figuren O_h -symmetrie aan

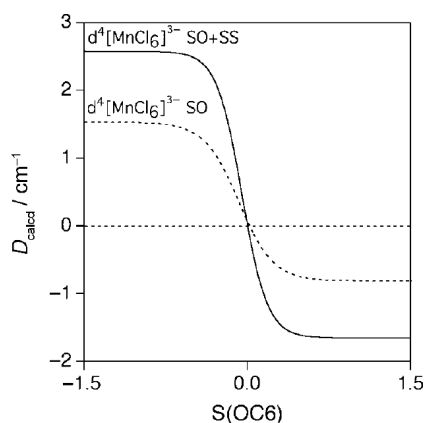
in het kader van deze thesis geïnteresseerd in het berekenen van de ZFS. Omdat het duidelijk is dat het computationeel niet evident is om de ZFS betrouwbaar te berekenen, proberen we de resultaten van figuur 3 uit [Cirera et al., 2009, [9]] van een ZFS-berekening op het MnCl_6^{3-} complex te reproduceren (zie figuur 5.8). Hierbij wordt het MnCl_6^{3-} complex in discrete stappen vervormd volgens formule (5.4) en wordt voor ieder punt de ZFS berekend. De grafiek toont duidelijk een continue curve waarbij de ZFS door nul gaat in het punt van O_h -symmetrie. Dit laatste lijkt logisch in het $\mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}$ -formalisme. De ZFS-parameter D is daar immers gedefinieerd als

$$D = D_{zz} - \frac{1}{2}(D_{xx} + D_{yy}) \quad (5.5)$$

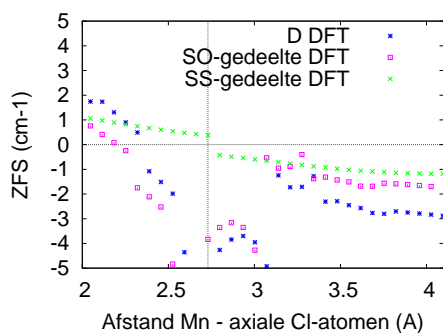
Het is duidelijk dat in O_h -symmetrie, de x , y en z -richting equivalent zijn en dus ook dat $D_{xx} = D_{yy} = D_{zz}$ en dus $D = 0$. Ook in sectie 3.2 is er aangetoond met behulp van kristalveldtheorie dat er in O_h -symmetrie geen tweede orde bijdrage aanwezig is. De ZFS-parameter D wordt dan ook vaak gebruikt als maat voor afwijking uit O_h -symmetrie.

5.2.1 ZFS-berekeningen met DFT-HF

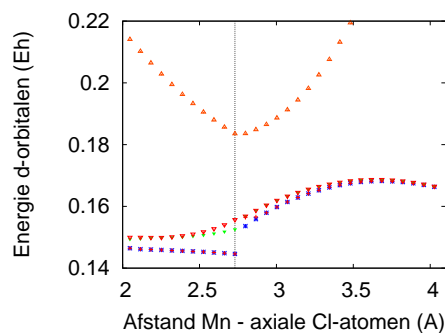
In eerste instantie bekijken we het resultaat van de DFT berekeningen, waarvan het energieverloop al weergegeven werd in figuur 5.7. Een eerste middel om de correctheid van de berekende golf functie in te schatten is het beschouwen van de 3d-orbitalen. We hebben immers gezien (figuur 5.3) dat de symmetrie van het systeem de 3d-orbitalen een specifieke ontarding oplegt. Inspectie van figuur 5.10 leert ons echter dat de symmetrie van de d-orbitalen (nl. de 3-2 ontarding in het symmetrische punt en 1-2-1-1-ontarding daarbuiten) niet gerespecteerd wordt.



Figuur 5.8: De ZFS van MnCl_6^{3-} ifv Jahn-Teller[9]. Op de x-as staat een maat voor de afwijking van O_h -symmetrie, negatieve waarden duiden op axiale compressie ($R_z < R_x = R_y$), positieve op axiale uitrekking ($R_z > R_x = R_y$)



Figuur 5.9: ZFS-verloop



Figuur 5.10: Energieverloop d-orbitalen

Men ziet dat het SS-gedeelte van de ZFS vrij continu verloopt met een kleine sprong rond het symmetrisch punt. Het SO-gedeelte maakt echter bijzonder discontinue sprongen.

Het blijkt dus dat het met een zuivere DFT-methode bijzonder moeilijk is om de golffunctie correct te laten convergeren. De orbitale ontanding tussen een bezet en een onbezet orbitaal ligt aan de basis van de moeilijke convergentie van de golffunctie⁵. Daarnaast doen we ook dezelfde oefening voor een UHF⁶ procedure. In het verloop van de d-orbitalen wordt de ontanding evenmin gerespecteerd en het spin-baan gedeelte van de ZFS is nog veel discontinuër.

⁵Meer informatie over het falen van DFT bij orbitale ontanding kan gevonden worden in [Bersuker, 1997, [24]]

⁶UHF = Unrestricted Hartree-Fock

Een verdere studie om na te gaan waar deze methodes falen kan op twee manieren gebeuren.

Als eerste optie hebben we gebruik gemaakt van partiële bezettingsgetallen voor orbitalen (CAHF-berekening voor HF, het codewoord “FracOcc” voor DFT) om zo de orbitaalontarding op te leggen. Beide methodes zorgen ervoor dat er een half elektron in het d_{z^2} -orbitaal geplaatst wordt en een half elektron in het $d_{x^2-y^2}$ -orbitaal. Deze methodes zijn echter enkel geldig voldoende dicht bij het punt van octaëdrische symmetrie, waar deze twee orbitalen ontaard zijn.

Een tweede mogelijkheid is het bestuderen van het systeem MnCl_6^{2-} . Hetzelfde systeem dus, maar met één elektron minder, waardoor er geen orbitale ontaarding is en een 1-Slater determinantmethode zou moeten volstaan. De bedoeling is om uit te testen of de door de symmetrie opgelegde ontaarding van de 3d-orbitalen wel gerespecteerd wordt en of de ZFS continu verloopt.

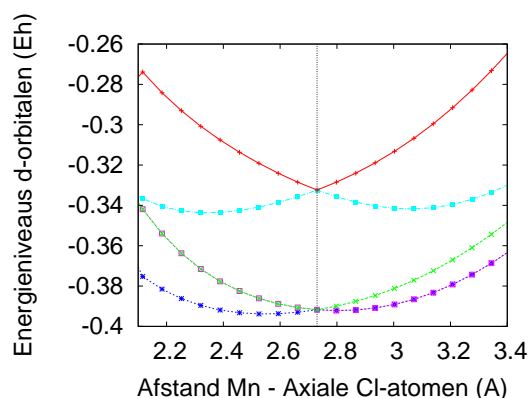
Indien hier echter nog altijd problemen gevonden zouden worden (discontinuïteiten ed.), zijn de slechte resultaten niet (alleen) te wijten aan de orbitale ontaarding en zullen we onze toevlucht moeten zoeken tot meer uitgebreidere (en zwaardere) berekeningsmethodes zowel voor de golffunctie (CASSCF) als voor het berekenen van de spin-baan koppeling (MRCI).

5.2.2 Partiële bezettingen

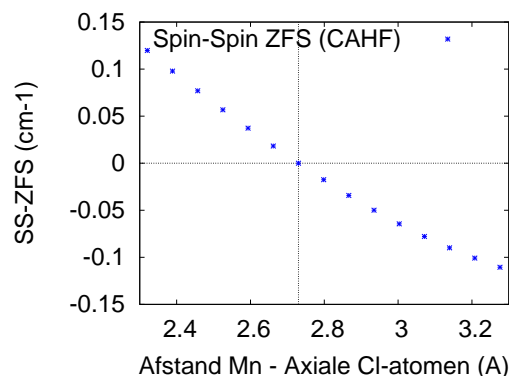
Een eerste poging om het probleem van de orbitale ontaarding te omzeilen is Configuration Averaged Hartree Fock (CAHF). In dit geval worden de elektronen opgedeeld in drie groepen: de elektronen in de gesloten schillen, een eerste open schil, met drie elektronen in de drie d-orbitalen (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) en een tweede open schil met één elektron in twee orbitalen. De orbitaal bezetting van de d-orbitalen wordt op deze manier $(d_{xy})^1(d_{xz})^1(d_{yz})^1(d_{x^2-y^2})^{0.5}(d_{z^2})^{0.5}$.

We verkrijgen nu figuur 5.11 voor de energieniveaus van de d-orbitalen en figuur 5.12 voor de ZFS berekend met CAHF. Spijtig genoeg is het berekenen van het spin-baan gedeelte van de ZFS voor CAHF-golffuncties nog niet geïmplementeerd in ORCA. Het energieverloop van de d-orbitalen is echter wel continu en respecteert de ontaarding opgelegd door de symmetrie, nl. 1-2-1-1 voor $R_z < R_0$, 3-2 voor $R_z = R_0$ en 2-1-1-1 voor $R_z > R_0$, met R_0 de waarde van R_x, R_y en R_z in O_h -symmetrie. We zouden dus kunnen besluiten dat deze golffuncties de symmetrie beter beschrijven dan de golffuncties verkregen met een zuivere HF of DFT methode. Dit valt ook te verwachten: in het punt van octaëdrische symmetrie zijn het d_{z^2} - en het $d_{x^2-y^2}$ -orbitaal ontaard en kan het laatste elektron 'kiezen' in welk orbitaal het zich bevindt. In werkelijkheid zal het elektron zich in gelijke mate uitspreiden over deze twee orbitalen en kan men dit benaderen als de superpositie van twee Slater determinanten. Zolang de opgelegde vervorming niet teveel afwijkt van deze situatie, gaat deze benadering goed op. Buiten de regio weergegeven in figuur 5.12 verspringen de energieniveaus ook discontinu omdat de benadering daar absoluut niet meer geldig is.

We kunnen hetzelfde resultaat (een $(d_{xy})^1(d_{xz})^1(d_{yz})^1(d_{x^2-y^2})^{0.5}(d_{z^2})^{0.5}$ bezetting) ook bekomen door het invoeren van partiële bezettingen in een DFT berekening. Interessant is op te merken dat de α -orbitalen in octaëdrische symmetrie wel de correcte symmetrie eigenschappen respecteren en de correspon-



Figuur 5.11: De ligging van de d-orbitalen zoals berekend door CAHF



Figuur 5.12: Het spin-spin gedeelte van de ZFS berekend met CAHF

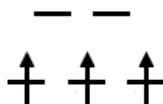
derende (onbezette) β -orbitalen niet, waardoor de QRO-orbitalen waarop de ZFS-berekening gebaseerd is, niet de correcte symmetrie vertonen. Waarschijnlijk zorgt het feit dat de β -orbitalen niet bezet zijn ervoor dat ORCA minder goed zijn best doet om deze te laten convergeren met het mindere resultaat tot gevolg. Opmerkelijk is ook dat bij een gewone DFT-berekening (met een $(d_{xy})^1(d_{xz})^1(d_{yz})^1(d_{x^2-y^2})^1(d_{z^2})^0$ - of een $(d_{xy})^1(d_{xz})^1(d_{yz})^1(d_{z^2})^1(d_{x^2-y^2})^0$ -bezetting) de door de symmetrie opgelegde ontarding niet gerespecteerd wordt door de α -orbitalen. Buiten het octaëdrische punt, wordt de bezetting van de DFT-berekening met het codeword “FracOcc” $(d_{xy})^1(d_{xz})^1(d_{yz})^1(d_{x^2-y^2})^1(d_{z^2})^0$ en geeft deze berekening ons geen nieuwe informatie.

Geen van beide methodes berekent zelf de bezetting van de $d_{x^2-y^2}$ en d_{z^2} -orbitalen, aangezien deze opgelegd wordt bij het starten van de berekening. Het verloop van de d-orbitalen van de CAHF-berekening respecteert in een beperkt gebied de symmetrie, maar spijtig genoeg is het niet geïmplementeerd om de SOC-bijdrage tot de ZFS te berekenen voor dit type golf functies. Het gebruik van partiële bezetting in DFT berekeningen blijkt beperkt te zijn. Enkel in het punt van O_h -symmetrie is er een partiële bezetting 0.5 van het $d_{x^2-y^2}$ en d_{z^2} -orbitaal met de spin-spin bijdrage van de ZFS gelijk aan nul. Buiten dit punt is er geen verschil met een gewone DFT berekening.

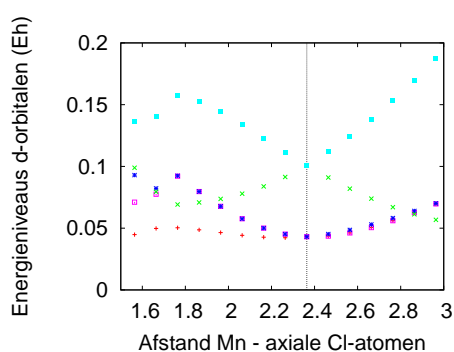
5.2.3 MnCl_6^{2-}

Om te onderzoeken of de problemen met de golf functie (waarvan de d-orbitalen niet de correcte symmetrie vertonen) en de discontinue ZFS te wijten zijn aan de ontarding tussen een bezet en een onbezet orbitaal, onderzoeken we het verloop van de ZFS in functie van een Jahn-Teller vervorming op een systeem met één elektron minder (MnCl_6^{2-}). Op deze manier sluiten we alle moeilijkheden gerelateerd aan het elektron dat kan kiezen tussen het d_{z^2} en het $d_{x^2-y^2}$ orbitaal uit. De spinmultipliciteit is 4 en een geometrie-optimalisatie toont aan dat deze molecule niet onderhevig is aan een Jahn-Teller effect in zijn grondtoestand. Het systeem convergeert naar een octaëdrisch symmetrische molecule met als Mn-Cl-

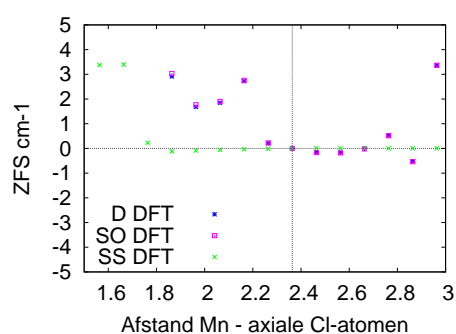
afstand 2.364 \AA en een ZFS gelijk aan 0.00 cm^{-1} . De elektronenconfiguratie van het Mn^{4+} -aatom wordt weergegeven in figuur 5.13. Het verloop van de energieniveaus en de ZFS wordt gegeven in figuren 5.14 en 5.15.



Figuur 5.13: De elektronenconfiguratie van het Mn^{4+} -aatom



Figuur 5.14: De energieniveaus van de 3d-orbitalen



Figuur 5.15: ZFS

Enkele observaties

- Het Spin-Spin gedeelte is grotendeels continu en zeer klein. De discontinuïteiten zijn grotendeels te wijten aan het SO-gedeelte.
- De ontarding van de d-orbitalen wordt beter berekend
- Verder onderzoek leert ons dat er telkens één component⁷ ervoor zorgt dat het SOC ontspoort, welke component verschilt echter van punt tot punt

We besluiten dat zowel DFT als HF falen in het beschrijven van orbitale ontarding voor het systeem MnCl_6^{3-} , maar dat we via DFT wel een correcte golf functie bekomen voor MnCl_6^{2-} . Het probleem van de discontinuïteiten van de ZFS is hiermee echter niet geheel opgelost.

5.2.4 CASSCF - Input

Uit de voorgaande secties blijkt dus dat om een correcte golf functie te kunnen berekenen, we over moeten gaan op een meer complete elektronische beschrijving van het systeem. Zeer geschikt voor onze doelein-

⁷De spin-baan bijdrage tot de ZFS kan opgedeeld worden in de componenten DOMO \rightarrow SOMO ($\Delta S = 0$), SOMO \rightarrow VMO ($\Delta S = 0$), DOMO \rightarrow VMO ($\Delta S = +1$) en SOMO \rightarrow SOMO ($\Delta S = -1$), zie ook figuur 4.5

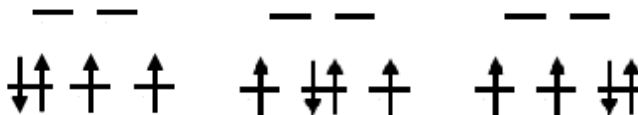
den is de CASSCF (Complete Active Space Self Consistent Field) methode, waarbij een 'Active Space' (AS) gedefinieerd moet worden. De eerste vraag die zich hierbij stelt is de keuze voor de AS. Enerzijds mag deze niet te klein zijn om genoeg interacties in rekening te brengen, anderzijds ook niet te groot om de berekening niet nodeloos zwaar te maken⁸. Essentieel is ook dat de AS de symmetrie van het systeem respecteert. Wij kiezen het aantal elektronen gelijk aan 4 en het aantal orbitalen gelijk aan 5 en brengen de spinmultipliciteiten 3 en 5 in rekening. Op deze manier worden alle d-elektronen en d-orbitalen in de AS geplaatst. Een keuze met bv. vier elektronen en vier 3d-orbitalen zou de symmetrie al onmiddellijk breken omdat dan ofwel het d_{z^2} ofwel het $d_{x^2-y^2}$ orbitaal niet in de AS opgenomen zou worden.

Een volgende belangrijke stap is het opgeven van het aantal 'roots' per multipliciteit, ook hier is het vooral belangrijk om de symmetrie van het systeem niet te breken door bepaalde toestanden wel en andere niet mee te nemen. De spins van twee elektronen kunnen koppelen tot een singlet ($S_1 = 0$) en een triplet ($S_1 = 1$). In deze situatie zijn er echter vier elektronen. We kunnen de resulterende mogelijkheden voor de totale spin beschouwen als een koppeling van een deeltje met $S_1 = 0$ of $S_1 = 1$ met een ander deeltje met opnieuw ofwel $S_1 = 0$ ofwel $S_1 = 1$. Rekening houdende met de driehoeksrelatie : $|S_1 - S_2| \leq S_{tot} \leq S_1 + S_2$ verkrijgt men volgende tabel

S_1	S_2	S_{tot}
1	1	2, 1, 0
1	0	1
0	1	1
0	0	0

(5.6)

De totale spin van het systeem is enkel een quintet wanneer alle elektronen in de spin-up toestand zijn. Aangezien er één d-orbitaal niet bezet is, geeft dit aanleiding tot vijf quintets. Het aantal triplets is moeilijker te bepalen. Uit (5.6) ziet men dat wanneer alle elektronen in verschillende orbitalen geplaatst worden er al $3 \times 5 = 15$ triplets opduiken. Wanneer men echter twee elektronen in 1 orbitaal koppelt, bekomt men de toestanden zoals afgebeeld in figuur 5.16.



Figuur 5.16: Het koppelen van 2 elektronen

Permutatie van deze elektronenconfiguratie waarbij ook de hoger gelegen d_{z^2} en $d_{x^2-y^2}$ bezet kunnen worden, leidt tot $5 \cdot C_4^2 = 5 \cdot 6 = 30$ mogelijkheden. Het koppelen van twee elektronen kan enkel

⁸Casscfberekeningen vragen heel veel geheugen tijdens de berekening. Dit is de reden waarom we niet meer dan 2 a 3 CASSCF-berekeningen tegelijk konden laten lopen op moldyn55. Het is echter belangrijk om na afloop eventueel achtergebleven tijdelijke bestanden van de berekeningen te verwijderen, want deze bestanden kunnen al snel enkele GB plaats innemen op de harde schijf.

aanleiding geven tot een spinmultipliciteit 3 wanneer beide elektronen in de spin-up toestand zijn. Er zijn dus 1×30 mogelijkheden. Samen met de andere triplets bekomt men 45 mogelijkheden binnen de AS.

Een ander belangrijk aandachtspunt bij het voorbereiden van CASSCF-berekeningen is het karakter van de orbitalen die in de AS terecht komen. Orca plaatst voor een cas(4,5) berekening 4 elektronen en 5 orbitalen van rond de HOMO-LUMO-gap⁹ in de AS. Men heeft echter geen controle over het karakter van deze orbitalen. Het is al vermeld dat de interessante orbitalen de vijf 3d-orbitalen van het Mn^{3+} -ion zijn. Het zou echter kunnen dat wanneer de energieniveaus dichtbij de HOMO-LUMO gap slechts kleine energieverschillen vertonen dat standaard de verkeerde orbitalen in de AS geplaatst worden, vooral wanneer de AS groter wordt en dubbelbezette orbitalen in rekening gebracht worden. Het volstaat voor dit systeem om op te merken dat een CASSCF-berekening zonder voorgaande HF-berekening de juiste orbitalen in de AS plaatst. Het is echter sterk aangewezen te controleren dat de correcte orbitalen in de AS geplaatst worden. Meestal produceert een verkeerd orbitaal in de AS ook sterke convergentieproblemen of breekt het de symmetrie van de golffunctie. Het is ons bv. niet gelukt om de invloed van de toestanden met spinmultipliciteit 7 mee te nemen in de berekeningen. Deze toestanden zouden kunnen ontstaan door excitatie van een elektron uit een 3p-orbitaal van Mn naar een 3d-orbitaal. Hierbij is het dan duidelijk dat de drie 3p-orbitalen meegenomen moeten worden in de berekeningen. In principe zou het mogelijk moeten zijn om orbitalen om te wisselen via het 'Rotate'-commando, we zijn hier echter niet in geslaagd omdat Orca zelf nog rotaties doorvoert in de MRCI-cyclus.

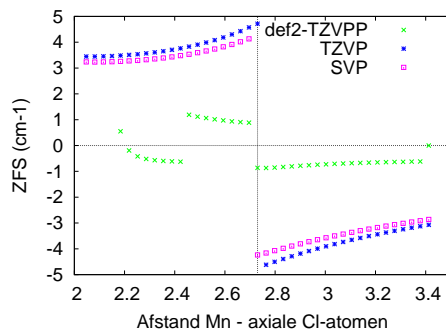
5.2.5 CASSCF - Resultaten - MnCl_6^{3-}

De resultaten van de Jahn-Teller berekening worden weergegeven in figuur 5.17. De resultaten van de berekening met de SVP en de TZVP-basisset zijn zeer gelijkaardig aan het resultaat bekomen in [Maurice et al., 2010, [37]], waar een gelijkaardige berekening werd uitgevoerd op een $\text{Mn}(\text{NCH})_6^{3+}$ -complex. Daarin bezit het Mn-ion dezelfde elektronische configuratie als in het MnCl_6^{3-} -complex.

Voor beide basissets zien we dezelfde trends, de absolute waarde van D varieert tussen 3 en 5 cm^{-1} en is het grootst net bij de sprong die optreedt in het punt van octaëdrische symmetrie. Men ziet ook dat de berekening met de SVP basisset een negatieve ZFS geeft in O_h symmetrie en de berekening met de TZVP-basisset een positieve ZFS. De berekening met de meest uitgebreide basisset def2-TZVPP lijkt minder betrouwbare resultaten te geven, de ZFS is bij deze berekeningen kleiner dan verwacht en er zijn nogal wat niet-fysische discontinuïteiten.

We bekijken de opsplitsing van de energieniveaus in het octaëdrische punt van dichtbij. De orbitale ontaarding is 2, de spinontaarding 5, de eerste tien niveaus zijn dus het meest interessant (tabel 5.3, energie in cm^{-1}). De drie berekeningen vertonen een ontaarding 1-3-2-3-1. De resultaten met de SVP en TZVP basisset zijn zeer gelijkaardig, de berekening met de def2-TZVPP basisset vertoont geëxciteerde niveaus die beduidend lager liggen. We zien echter dat de totale energie van de golffunctie hoger is ($E(\text{TZVP}) = -3906.77 \text{ Eh}$, $E(\text{def2-TZVPP}) = -3903.75 \text{ Eh}$), wat onverwacht is voor een grotere basisset. We besluiten dus dat de inconsistenties te wijten zijn aan convergentieproblemen die optreden

⁹HOMO = Highest Occupied Molecular Orbital, LUMO = Lowest Unoccupied Orbital



Figuur 5.17: De ZFS (cm^{-1}) in functie van de Jahn-Teller vervorming

Toestand	SVP	TZVP	def2-TZVPP
0	0.00	0.00	0.00
1	10.53	9.41	1.62
2	10.53	9.41	1.62
3	10.53	9.41	1.62
4	21.04	18.81	3.25
5	21.04	18.81	3.25
6	30.14	27.00	4.75
7	30.14	27.00	4.75
8	30.14	27.00	4.75
9	39.29	35.23	6.26

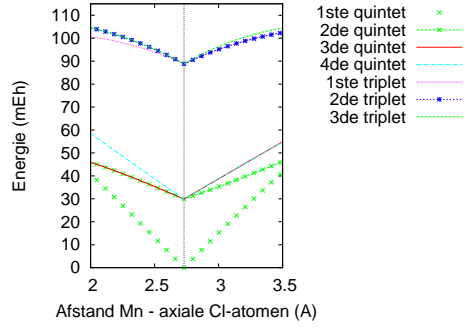
Tabel 5.3: De berekende energie-opsplitsing van de 10-voudig ontaarde grondtoestand door spin-baan en spin-spin koppeling

ondanks het gebruik van steeds strengere convergentiecriteria en dat we de berekeningen uitgevoerd met deze basisset duidelijk kunnen verwerpen. We bekijken ook nog het energieverloop van de eerste geëxciteerde toestanden ten opzichte van de grondtoestand in figuur 5.18 en het energieverloop van de grondtoestand in figuur 5.19 voor de berekening met de TZVP-basisset.

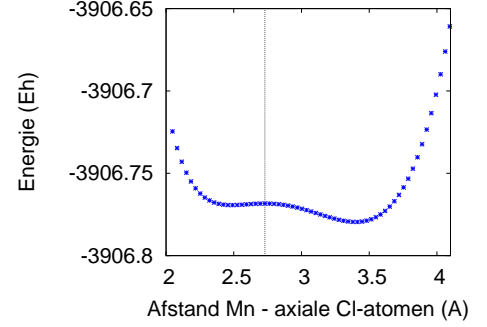
De eerste vier geëxciteerde toestanden zijn quintets, de volgende drie hebben $S = 1$. Het energieverloop is continu en is zoals we kunnen verwachten op basis van het verloop van de orbitale energieniveaus.

5.2.6 Theoretische verklaring

Het is duidelijk dat noch HF noch DFT een kwalitatief correcte golf functie kunnen opleveren (tenzij door gebruik te maken van uitmiddellings methodes zoals CAHF). De golf functies die berekend worden door CASSCF-berekeningen blijken echter wel correct te zijn. Uit de MRCI-berekening volgt bovendien dat



Figuur 5.18: Energieverloop van de eerste geëxciteerde toestanden



Figuur 5.19: Energieverloop van de grondtoestand

de tienvoudig (2 quintetten) ontaarde grondtoestand door het toevoegen van SOC opsplitst in 1-3-2-3-1-voudig ontaarde niveaus.

We proberen deze ontaarding nu theoretisch te verklaren. De Breit-Pauli operator kan vereenvoudigd worden tot volgende spin-baan-operator [38]

$$\hat{H}_{SO} = \zeta \sum_i \hat{l}_i \hat{s}_i \quad (5.7)$$

Of uitgedrukt met het scalair product in sferische componenten ($m = -1, 0, 1$)

$$\hat{H}_{SO} = \zeta \sum_m (-1)^m \sum_i l_{-m}(i) s_m(i) \quad (5.8)$$

De spin-baan operator wordt vervolgens beschouwd als een storing op de grondtoestand. Aangezien de spin-baan-koppeling algemeen een tweede orde effect is, verwacht men geen eerste orde effect. We gaan dit expliciet na. De volgende notatie wordt gebruikt voor de ontaarde grondtoestand¹⁰

$$Q_1(S = 2, M_S = 2) = |xy, yz, xz, x^2 - y^2\rangle \quad (5.9a)$$

$$Q_2(S = 2, M_S = 2) = |xy, yz, xz, z^2\rangle \quad (5.9b)$$

¹⁰De notatie $|xy, yz, xz, x^2 - y^2\rangle$ stelt een Slaterdeterminant voor

We zullen ook veelvuldig gebruik moeten maken van de inwerking van de sferische componenten van de baanmoment operator \mathbf{l}_m op de d-orbitalen. Het angularair gedeelte¹¹ wordt gegeven door¹²

$$\begin{aligned} d_{x^2-y^2} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(Y(2, 2) + Y(2, -2)) \\ d_{z^2} &= Y(2, 0) \\ d_{xy} &= \frac{i}{\sqrt{2}}(Y(2, -2) - Y(2, 2)) \\ d_{yz} &= \frac{i}{\sqrt{2}}(Y(2, 1) + Y(2, -1)) \\ d_{xz} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(Y(2, -1) - Y(2, 1)) \end{aligned}$$

De inwerking van \mathbf{l}_m op de verschillende orbitalen wordt weergegeven in tabel 5.4. Tot slot geven we ook

	l_z	l_+	l_-
$d_{x^2-y^2}$	$2i.d_{xy}$	$d_{xz} - i.d_{yz}$	$-(d_{xz} + i.d_{yz})$
d_{z^2}	0	$-\sqrt{3}(d_{xz} + i.d_{yz})$	$\sqrt{3}(d_{xz} - i.d_{yz})$
d_{xy}	$i.d_{yz}$	$i.d_{xz} + d_{yz}$	$i.d_{xz} - d_{yz}$
d_{yz}	$-i.d_{xz}$	$i(\sqrt{3}d_{z^2} + d_{x^2-y^2}) - d_{xy}$	$i\sqrt{3}d_{z^2} + id_{x^2-y^2} + d_{xy}$
d_{xz}	$-2i.d_{x^2-y^2}$	$\sqrt{3}d_{z^2} - d_{x^2-y^2} - i.d_{xy}$	$d_{x^2-y^2} - i.d_{xy} - \sqrt{3}d_{z^2}$

Tabel 5.4: Inwerking van \mathbf{l}_m op de d-orbitalen

het verband mee tussen de sferische componenten van een operator en de beter gekende ladderoperatoren (l_z, l_+, l_-).

$$\begin{aligned} l_0 &= l_z \\ l_{+1} &= -\frac{l_+}{\sqrt{2}} = \frac{l_x + il_y}{\sqrt{2}} \\ l_{-1} &= \frac{l_-}{\sqrt{2}} = \frac{l_x - il_y}{\sqrt{2}} \end{aligned}$$

Eerste orde storingsrekening

In eerste orde wordt de storingsmatrix gediagonaliseerd in de ontaalde basis. We berekenen daartoe een matrixelement.

$$\langle Q_2(2, k') | \hat{H}_{SO} | Q_2(2, k) \rangle = \zeta \sum_m (-1)^m \langle Q_2(2, k') | \sum_i \zeta \mathbf{l}_{-m}(i) \mathbf{s}_m(i) | Q_2(2, k) \rangle$$

Het uitrekenen van dit soort matrixelementen wordt een pak vereenvoudigd door gebruik te maken van het Wigner-Eckart-theorema, toegepast op een operator van rang één¹³. Wanneer $f(i)$ een willekeurige

¹¹Het radiale gedeelte is hetzelfde voor alle 3d-orbitalen en is bijgevolg niet van belang in de berekening

¹²Met $Y(l, m_i)$ de sferische harmonieken

¹³Voor meer uitleg over het Wigner-Eckart theorema zie [11] en [19]

operator voorstelt die niet inwerkt op de spin van de deeltjes, geldt er

$$\langle aS_a M | \sum_i f(i) s_m(i) | bS_b M' \rangle = \frac{1}{\sqrt{2S_a + 1}} \langle S_b M' 1 m | S_a M \rangle \langle aS_a | \sum_i f(i) \mathbf{s}(i) | bS_b \rangle \quad (5.10a)$$

$$\langle aS_a M | \sum_i f(i) s_m(i) | bS_b M' \rangle = \frac{\langle S_b M' 1 m | S_a M \rangle}{\langle S_b S_b 1 m' | S_a S_a \rangle} \langle aS_a S_a | \sum_i f(i) s_{m'}(i) | bS_b S_b \rangle \quad (5.10b)$$

Formule (5.10a) zal het aantal te berekenen matrixelementen sterk reduceren door de relatie $M' + m = M$ van de Clebsch-Gordan Coëfficiënten. Formule (5.10b) is vooral handig bij het expliciet uitrekenen.

Men ziet dus via formule (5.10b) dat

$$\langle Q_2(2, k') | \sum_i \zeta 1_{-m}(i) \mathbf{s}_m(i) | Q_2(2, k) \rangle \quad (5.11)$$

herschreven kan worden als

$$\langle Q_2(2, k') | \sum_i \zeta 1_{-m}(i) \mathbf{s}_m(i) | Q_2(2, k) \rangle = \frac{\langle 2k 1 m | 2k' \rangle}{\langle 2210 | 22 \rangle} \langle Q_2(2, 2) | \sum_i \zeta 1_{-m}(i) \mathbf{s}_0(i) | Q_2(2, 2) \rangle \quad (5.12)$$

Bij expliciet invullen van de uitdrukkingen uit tabel (5.4), ziet men dat dat het matrixelement

$$\langle Q_2(2, 2) | \sum_i \zeta 1_{-m}(i) \mathbf{s}_0(i) | Q_2(2, 2) \rangle \quad (5.13)$$

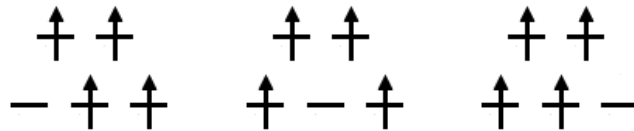
verdwijnt en men ziet ook in dat alle andere matrixelementen in eerste orde verdwijnen.

Tweede orde ontaarde storingsrekening

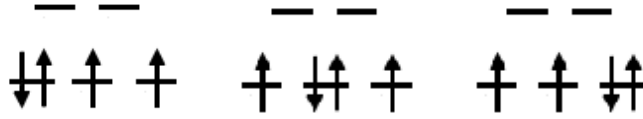
Eerste-orde ontaarde storingsrekening levert dus geen bijdragen, wat a priori te verwachten was aangezien de spin-baan koppeling een tweede-orde effect is. We gaan over tot tweede-orde ontaarde storingsrekening en bepalen de storingsmatrix

$$W_{ij} = - \sum_{k, k'} \frac{\langle \Phi_i(S_i, M_{S_i}) | \hat{H}_{SO} | \Phi_k(S_k, M_{S_k'}) \rangle \langle \Phi_k(S_k, M_{S_k'}) | \hat{H}_{SO} | \Phi_j(S_j, M_{S_j}) \rangle}{E_k - E_j} \quad (5.14)$$

De dubbele sommatie (over k en k') is de sommatie over alle geëxciteerde toestanden. In de praktijk worden enkel de laagste geëxciteerde niveaus in de berekening in rekening gebracht. In dit geval enkel de eerste geëxciteerde toestand (een drievoudig ontaard quintet, zie figuur 5.20) en de tweede geëxciteerde toestand (een drievoudig ontaard triplet, zie figuur 5.21).



Figuur 5.20: De eerste geëxciteerde toestanden met $S=2$: Q_1 , Q_2 en Q_3



Figuur 5.21: De eerste geëxciteerde toestanden met $S=1$: T_1 , T_2 en T_3

Men definieert de energiever verschillen $Q = E(^5T_{2g}) - E_0$ en $T = E(^3T_{1g}) - E_0$ en de volgende notaties voor de geëxciteerde toestanden

$$\begin{aligned}
 Q_3(2, 2) &= |xz, yz, x^2 - y^2, z^2\rangle \\
 Q_4(2, 2) &= |xy, xz, x^2 - y^2, z^2\rangle \\
 Q_5(2, 2) &= |xy, yz, x^2 - y^2, z^2\rangle \\
 T_1(1, 1) &= |xy, \bar{x}\bar{y}, yz, xz\rangle \\
 T_2(1, 1) &= |xy, yz, xz, \bar{x}\bar{z}\rangle \\
 T_3(1, 1) &= |xy, yz, \bar{y}\bar{z}, xz\rangle
 \end{aligned}$$

Hierbij duidt $\bar{x}\bar{y}$ bv. op een β -elektron in het d_{xy} -orbitaal.

We berekenen bv. het diagonale element $i, j = |Q_2(2, 2)\rangle$, formule (5.14) geeft dan

$$\begin{aligned}
 -W_{10,10} &= \sum_{k'} \frac{|\langle Q_2(2, 2) | \hat{H}_{SO} | Q_3(2, k') \rangle|^2}{Q} + \sum_{k'} \frac{|\langle Q_2(2, 2) | \hat{H}_{SO} | Q_4(2, k') \rangle|^2}{Q} \\
 &+ \sum_{k'} \frac{|\langle Q_2(2, 2) | \hat{H}_{SO} | Q_5(2, k') \rangle|^2}{Q} + \sum_{k'} \frac{|\langle Q_2(2, 2) | \hat{H}_{SO} | T_1(1, k') \rangle|^2}{T} \\
 &+ \sum_{k'} \frac{|\langle Q_2(2, 2) | \hat{H}_{SO} | T_2(1, k') \rangle|^2}{T} + \sum_{k'} \frac{|\langle Q_2(2, 2) | \hat{H}_{SO} | T_3(1, k') \rangle|^2}{T} \quad (5.15)
 \end{aligned}$$

Voor de eerste term van de som hebben we dus de volgende matrixelementen nodig.

$$\langle Q_2(2, 2) | \sum_i l_{-m}(i) s_m(i) | Q_3(2, k') \rangle \quad (5.16)$$

Dit is via formule (5.10a) evenredig met de Clebsch-Gordan-Coëfficiënt $\langle 2k'1m|22\rangle$. We krijgen bijgevolg de selectieregel $m + k' = 2$ en dus twee mogelijkheden ($m = 1, k' = 1$) en ($m = 0, k' = 2$).

In het geval $m = 0$ en $k' = 2$, moeten we door inwerken van $l_z(i) s_z(i)$ op $Q_3(2, 2) = |xz, yz, x^2 - y^2, z^2\rangle$ een toestand bekomen die in scalair product met $Q_2(2, 2) = |xy, yz, xz, z^2\rangle$ niet nul geeft. Dit kan enkel wanneer deze operator inwerkt op het $d_{x^2-y^2}$ -orbitaal met een d_{xy} -orbitaal tot gevolg. Inspectie van formule (5.4), leert ons dat dit het resulterende matrixelement $2i \cdot 1/2$ is, waarbij de factor $1/2$ afkomstig is van de spinprojectie.

In het geval $m = 1$, $k' = 1$ passen we formule (5.10b) toe.

$$\langle Q_2(2, 2) | \sum_i l_{-1}(i) s_1(i) | Q_3(2, 1) \rangle = \frac{\langle 2111 | 22 \rangle}{\langle 2210 | 22 \rangle} \langle Q_2(2, 2) | \sum_i l_{-1}(i) s_0(i) | Q_3(2, 2) \rangle \quad (5.17)$$

Een zorgvuldige berekening van het matrixelement $\langle Q_2(2, 2) | \sum_i l_{-1}(i) s_0(i) | Q_3(2, 2) \rangle$ leert ons dat dit matrixelement altijd nul is.

Men gaat vervolgens analoog verder met Q_4 en Q_5 in plaats van Q_3 . Het matrixelement $k'=2, m=0$ is echter nul. Er is wel een bijdrage voor $k' = 1$, $m = 1$, we bekomen

$$\begin{aligned} \sum_i l_{-1}(i) s_0(i) | Q_4(2, 2) \rangle &= \sum_i l_{-1}(i) s_0(i) | xy, xz, x^2 - y^2, z^2 \rangle \\ &= \frac{1}{2\sqrt{2}} (|xz, yz, x^2 - y^2, z^2 \rangle \\ &\quad - i\sqrt{3} | xy, xz, yz, z^2 \rangle - i\sqrt{3} | xy, xz, x^2 - y^2, yz \rangle) \\ \sum_i l_{-1}(i) s_0(i) | Q_5(2, 2) \rangle &= \sum_i l_{-1}(i) s_0(i) | xy, yz, x^2 - y^2, z^2 \rangle \\ &= \frac{1}{2\sqrt{2}} (i | xz, yz, x^2 - y^2, z^2 \rangle - | xy, yz, xz, z^2 \rangle \\ &\quad - i\sqrt{3} | xy, yz, x^2 - y^2, xz \rangle) \end{aligned} \quad (5.18)$$

De verhouding van de Clebsch Gordan Coëfficiënten is $1/\sqrt{2}$, we bekomen dus $2 \cdot 1/16 = 1/8$. Het totale matrixelement dat afhangt van $1/Q$ is dus $-\frac{9}{8Q}$, zie ook (5.24).

De tweede bijdrage komt van de interactie met het triplet, we beschouwen ook hier de eerste term.

$$\langle Q_2(2, 2) | \hat{H}_{SO} | T1(1, k') \rangle = \sum_m (-1)^m \zeta \langle Q_2(2, 2) | \sum_i l_{-m}(i) s_m(i) | T1(1, k') \rangle \quad (5.19)$$

De matrixelementen $\langle Q_2(2, 2) | \sum_i l_{-m}(i) s_m(i) | T1(1, k') \rangle$ zijn evenredig met $\langle 1k'1m | 22 \rangle$. Aangezien k' enkel de waarde -1,0 of 1 kan aannemen, is het enige van nul verschillende matrixelement voor $k=1$ en $m=1$. We bekomen aldus

$$\begin{aligned} \sum_i l_{-1}(i) s_1(i) | T1(1, 1) \rangle &= \sum_i l_{-1}(i) s_1(i) | xy, \bar{x}\bar{y}, yz, xz \rangle \\ &= \frac{1}{2} | xy, yz, xz, x^2 - y^2 \rangle \end{aligned} \quad (5.20)$$

Door het scalair product met $Q_2(2, 2)$ levert deze term geen bijdrage. De andere triplets wel

$$\begin{aligned} \sum_i l_{-1}(i) s_1(i) | T2(1, 1) \rangle &= \sum_i l_{-1}(i) s_1(i) | xy, yz, xz, \bar{x}\bar{z} \rangle \\ &= \frac{1}{2} (| xy, yz, xz, x^2 - y^2 \rangle - \sqrt{3} | xy, yz, xz, z^2 \rangle) \\ \sum_i l_{-1}(i) s_1(i) | T3(1, 1) \rangle &= \sum_i l_{-1}(i) s_1(i) | xy, yz, \bar{y}\bar{z}, xz \rangle \\ &= \frac{1}{2} (| xy, yz, xz, x^2 - y^2 \rangle + \sqrt{3} | xy, yz, xz, z^2 \rangle) \end{aligned} \quad (5.21)$$

Het totale matrixelement wordt dan $w_{10,10} = -\frac{9}{8Q} - \frac{3}{2T}$. Men ziet in dat men op deze manier de volledige interactiematrix kan opstellen en vervolgens kan diagonaliseren. Het opstellen van de matrix wordt voor een niet-diagonaal element geïllustreerd in Appendix A. Deze matrix kan in de $|Q_1\rangle, |Q_2\rangle$ -basis in vier blok-matrices (5×5) worden opgedeeld.

$$\begin{pmatrix} D_1 & A \\ A & D_2 \end{pmatrix} \quad (5.22)$$

Hierbij zijn D_1 en D_2 diagonale matrices en zorgt A voor de koppeling tussen de twee ontaarde toestanden ($|Q_1\rangle$ en $|Q_2\rangle$). Wanneer de ontaarding nu opgeheven wordt door een axiale vervorming aan te leggen, kunnen we de ZFS-parameter D bepalen door het vergelijken van de D_1 en D_2 matrices met de matrices bekomen in het $\mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}$ -formalisme. We verwaarlozen hier wel het feit dat de ontaarding van de geëxciteerde niveaus (bv de drie ontaarde quintets uit figuur 5.20) niet meer exact is en de berekening eigenlijk herhaald zou moeten worden met aparte energiever schillen in de noemer van formule (5.14).

$$D_1 = \begin{pmatrix} -\frac{3\zeta^2}{8Q} - \frac{\zeta^2}{2T} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{15\zeta^2}{16Q} - \frac{5\zeta^2}{4T} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{9\zeta^2}{8Q} - \frac{3\zeta^2}{2T} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{15\zeta^2}{16Q} - \frac{5\zeta^2}{4T} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{3\zeta^2}{8Q} - \frac{\zeta^2}{2T} \end{pmatrix} \quad (5.23)$$

$$D_2 = \begin{pmatrix} -\frac{9\zeta^2}{8Q} - \frac{3\zeta^2}{2T} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{9\zeta^2}{16Q} - \frac{3\zeta^2}{4T} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{3\zeta^2}{8Q} - \frac{\zeta^2}{2T} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{9\zeta^2}{16Q} - \frac{3\zeta^2}{4T} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{9\zeta^2}{8Q} - \frac{3\zeta^2}{2T} \end{pmatrix} \quad (5.24)$$

Hieruit volgt dan

$$D = \pm\zeta^2 \left(\frac{3}{16Q} + \frac{1}{4T} \right) \quad (5.25)$$

Wanneer de interactie met de triplet-toestanden wordt verwaarloosd, herleidt deze formule zich naar

$$D = \pm\zeta^2 \frac{3}{16Q} \quad (5.26)$$

Deze formule is consistent met [Cirera et al., 2009, [9]]. Het teken van D hangt van het type verstoring. In het geval van decompressie is D groter dan nul, voor het geval van uitrekken is D kleiner dan nul. Dit verklaart de discontinuïteit in de grafiek van de Zero-Field Splitting (5.17). We vermelden het

eindresultaat van de diagonalisatie van de totale matrix[37, 39]. De eigenvectoren worden gegeven door

$$\begin{aligned}
|\Phi_1\rangle &= \frac{1}{2}(\sqrt{2}|Q_1, 0\rangle - |Q_2, -2\rangle - |Q_2, 2\rangle) \\
|\Phi_2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|Q_2, -2\rangle - |Q_2, 2\rangle) \\
|\Phi_3\rangle &= \frac{1}{2}(|Q_1, -1\rangle - \sqrt{3}|Q_2, 1\rangle) \\
|\Phi_4\rangle &= \frac{1}{2}(|Q_1, 1\rangle - \sqrt{3}|Q_2, -1\rangle) \\
|\Phi_5\rangle &= \frac{1}{2}(\sqrt{2}|Q_1, 0\rangle + |Q_2, -2\rangle + |Q_2, 2\rangle) \\
|\Phi_6\rangle &= \frac{1}{2}(-|Q_1, -2\rangle - |Q_1, 2\rangle + \sqrt{2}|Q_2, 0\rangle) \\
|\Phi_7\rangle &= \frac{1}{2}(|Q_1, -1\rangle + \sqrt{3}|Q_2, 1\rangle) \\
|\Phi_8\rangle &= \frac{1}{2}(|Q_1, 1\rangle + \sqrt{3}|Q_2, -1\rangle) \\
|\Phi_9\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|Q_1, -2\rangle - |Q_1, 2\rangle) \\
|\Phi_{10}\rangle &= \frac{1}{2}(|Q_1, -2\rangle + |Q_1, 2\rangle + \sqrt{2}|Q_2, 0\rangle)
\end{aligned}$$

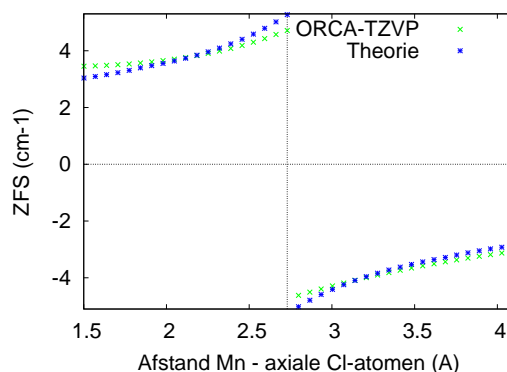
Met energie-eigenwaarden :

$$\begin{aligned}
E_1 &= 4 \left(\frac{-4Q\zeta^2 - 3T\zeta^2}{8QT} \right) \\
E_2 = E_3 = E_4 &= 3 \left(\frac{-4Q\zeta^2 - 3T\zeta^2}{8QT} \right) \\
E_5 = E_6 &= 2 \left(\frac{-4Q\zeta^2 - 3T\zeta^2}{8QT} \right) \\
E_7 = E_8 = E_9 &= \frac{-4Q\zeta^2 - 3T\zeta^2}{8QT} \\
E_{10} &= 0
\end{aligned} \tag{5.27}$$

We bespreken kort de eventuele toepasbaarheid van dit type systemen voor nanomagnetten. Het is duidelijk dat door de niet-ontaarde grondtoestand deze molecule niet als nanomagneet kan gebruikt worden. Het energieverval $E_{10} - E_1$ wordt door Orca berekend en is 6.262 cm^{-1} . Dit energieverval kan nu gelijk gesteld worden aan $D_{equivalent}S^2$, waaruit dan volgt $D_{equivalent} = 1.57 \text{ cm}^{-1}$. Het is duidelijk dat de spin-baan koppeling veroorzaakt door de orbitale ontaarding kleiner is dan de spin-baan koppeling in hetzelfde systeem zonder octaëdrische symmetrie.

In de theoretische berekening schaal het verschil in energieniveaus met het kwadraat van ζ , de spinbaankoppelingsconstante. We kunnen deze waarde op twee manieren bepalen. Enerzijds door het vergelijken van de computationeel gevonden energieniveaus (zie tabel 5.3) met de eigenwaarden van de interactiematrix (zie formule (5.27)), op deze manier bekomen we $\zeta = 0.001488 \text{ Eh} = 326.58 \text{ cm}^{-1}$. Anderzijds kunnen we de theoretisch berekende ZFS (formule (5.25)) fitten aan de computationeel gevonden ZFS. Het resultaat wordt weergegeven in figuur 5.22 en men vindt $\zeta = 0.001630 \text{ Eh} = 357.74 \text{ cm}^{-1}$. Hierbij moet wel opgemerkt worden dat in formule (5.25) de waarde van Q en T voorkomt.

Deze waarden zijn echter enkel goed gedefinieerd in O_h -symmetrie. Voor het fitten werden uiteraard ook de punten buiten O_h -symmetrie in rekening gebracht, de gebruikte waarde van Q is het gemiddelde energieverval tussen de grondtoestand en de drie quintetniveaus en analoog voor T . We nemen het gemiddelde energieverval omdat buiten O_h symmetrie het energieverval tussen de drie quintetniveaus $|Q3\rangle$, $|Q4\rangle$ en $|Q5\rangle$ en de grondtoestand niet meer hetzelfde is. De waarden voor ζ komen goed overeen met de experimentele waarde zoals getabelleerd (352 cm^{-1}) [38].



Figuur 5.22: Vergelijking theorie-berekening

De discontinuïteit van D rond O_h -symmetrie

De sprong die de ZFS maakt in O_h -symmetrie wordt verklaard door het feit dat de ZFS berekend wordt voor de grondtoestand van het systeem. We vergelijken in tabel 5.5 de opsplitsingen van de eerste tien energieniveaus van in drie punten van de berekening (een punt voor O_h -symmetrie, O_h -symmetrie en een punt erna). Het is duidelijk dat de ZFS continu verloopt. De eerste vijf niveaus van de berekening net voor O_h komen overeen met de laatste vijf niveaus in de berekening net na O_h . Op deze manier ziet men dat er fysisch geen discontinuïteit is behalve dan dat een andere toestand de grondtoestand wordt. Bovendien is de grondtoestand (E_0 in tabel 5.5) niet ontaard en is er geen sprake van eigentoestanden van \hat{S}_z waardoor we de vergelijking met de typische dubbele potentiaalput niet kunnen maken.

Conclusie

De ZFS -parameter D wordt goed berekend door het MRCI-blok van het Orca-programma. In O_h -symmetrie heeft het voor dit systeem geen betekenis om te spreken over de ZFS -parameter D , aangezien de ZFS niet beschreven kan worden in het $\mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}$ -formalisme. Er treedt echter wel een energie-splitsing op door de interactie van de twee grondtoestanden. Buiten O_h -symmetrie wordt de ZFS goed beschreven door formule (5.25) en lijkt het voor dit systeem gerechtvaardigd de interactie tussen de grondtoestand en het eerste quintet en de interactie van dit eerste quintet met de andere toestanden te verwaarlozen. Ook

	voor O_h	O_h	na O_h
E_0	0	0	0
E_1	5.30	10.53	0.17
E_2	5.30	10.53	15.86
E_3	21.00	10.53	15.89
E_4	21.09	21.04	21.17
E_5	846.83	21.04	844.72
E_6	846.97	30.14	850.54
E_7	863.44	30.14	850.24
E_8	863.44	30.14	866.94
E_9	868.99	39.29	866.94

Tabel 5.5: De eerste tien energieniveaus (cm^{-1})

de discontinuïteit van de ZFS wanneer deze door het O_h -punt gaat, wordt door de voorgaande berekening verklaard.

5.2.7 CASSCF - $MnCl_6^{2-}$

We keren terug naar het $MnCl_6^{2-}$ -complex. Bij een DFT-berekening vonden we eerder al dat in octaëdrische symmetrie de ZFS wel nul is. Het verloop van de ZFS in functie van een Jahn-Teller vervorming vertoonde echter grote discontinuïteiten.

Input

We verkozen een TZVP-basisset omdat het een redelijk klein systeem is en de rekentijd nog niet teveel ooploopt. De berekening van de ZFS gebeurt met de toestanden met spinmultipliciteit 2 en 4. Zonder de toestanden met spinmultipliciteit 2 was de ZFS bijzonder grillig. Dit toont opnieuw aan dat het belangrijk is om voldoende toestanden mee te nemen in de berekening.

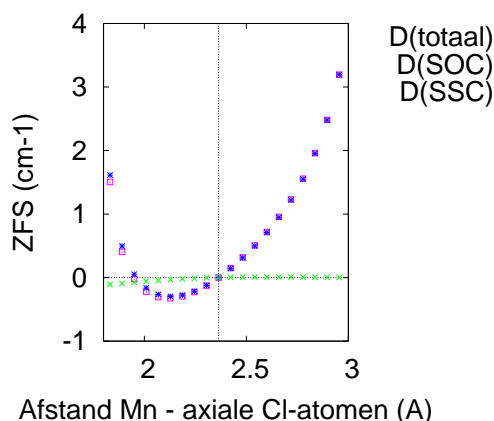
Resultaten

Het resultaat van deze berekening wordt weergegeven in figuur 5.23.

De ZFS verloopt continu en wordt gedomineerd door de spin-baan koppeling. De ZFS-parameter D gaat ook duidelijk door nul in octaëdrische symmetrie. Dit resultaat is correct aangezien we in deel 3.2 gezien hebben dat de er tot in tweede orde geen ZFS optreedt voor d-orbitalen in een octaëdrisch symmetrisch systeem met spin $S \leq 3/2$.

5.2.8 Conclusie

De bedoeling van dit eerste testsysteem was om een betrouwbare methode te vinden om de ZFS te berekenen. De betrouwbaarheid zou geschat worden aan de hand van de continuïteit van de berekende ZFS in functie van een Jahn-Teller vervorming en de totale grafiek zou vergeleken worden met het resultaat zoals



Figuur 5.23: Resultaat van een SVP-CASSCF berekening op het MnCl_6^{2-} -complex

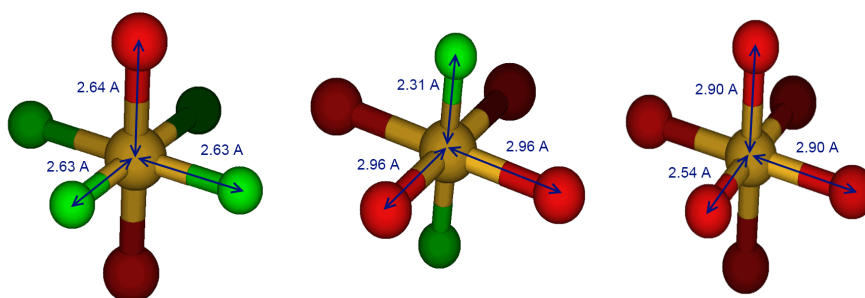
weergegeven in [Cirera et al., 2009, [9]]. De conclusie is dat geen enkele single-slater determinant methode (HF, DFT) in staat is gebleken om een betrouwbare golffunctie en een continue ZFS te reproduceren. Daarom zijn we overgeschakeld op CASSCF-berekeningen waar de ZFS wel continu varieerde tijdens de vervorming. De computationele resultaten zijn consistent met [Maurice et al., 2010, [37]] en met een theoretische berekening van de ZFS. Uit deze resultaten zou men ook zeer voorzichtig conclusies kunnen trekken omtrent de algemene trend van de ZFS in functie van de omringing van het Mn(III)-ion in meer complexe systemen. Het blijkt [9] dat dezelfde trend experimenteel wordt teruggevonden. Het is duidelijk dat de traditionele methodes (DFT, HF) niet alleen falen in het punt van exacte O_h -symmetrie, maar ook daarbuiten. Betrouwbare resultaten kunnen dus enkel bekomen worden met de CASSCF-methodes. We zullen dit nog verifiëren op meerdere systemen.

5.3 Andere liganden

Een eenvoudige variatie op het voorgaande complex is het vervangen van Cl-atomen door andere halogenen zoals F en Br. Op deze manier verandert de elektronische configuratie van het centrale Mn-ion ($3d^4 4s^0$) niet aangezien ook F en Br één negatieve lading zullen opnemen (F^- en Br^-).

5.3.1 Geometrie-optimalisatie

In eerste instantie vervangen we de Cl-atomen twee bij twee door Br-atomen. De nieuwe moleculen werden geoptimaliseerd en ook de spin van de grondtoestand werd bepaald. De moleculen bleken allemaal een spinmultipliciteit 5 te bezitten. De geometrieën worden afgebeeld in figuur 5.24.



Figuur 5.24: De geoptimaliseerde structuren (afstanden in Å). Kleurcode: Geel=Mn, Groen=Cl, Rood=Br

5.3.2 Vergelijking

Omdat de verschillende beschouwde systemen dezelfde elektronische configuratie hebben als het Mn-ion in voorgaande sectie maar er in geen enkel systeem O_h -symmetrie optreedt, vergelijken we eerst de resultaten die bekomen worden met de DFT-methode in tabellen 5.6-5.7. Merk wel nog op dat de z -as in het $MnCl_4Br_2$ -systeem de Br–Mn–Br-as is en in het $MnCl_2Br_4$ -systeem de Cl–Mn–Cl-as.

	D^a	SO^a	SS^a	E/D	R_z^b	R_x^b, R_y^b
$MnCl_6^{3-}$	1.352	0.095	1.257	0.006	2.36	2.68
$MnCl_4Br_2^{3-}$	10.640	10.061	0.580	0.000	2.63	2.63
$MnCl_2Br_4^{3-}$	-16.510	-17.261	0.752	0.000	2.31	2.96
$MnBr_6^{3-}$	-26.456	-27.033	0.575	0.000	2.55	2.90

Tabel 5.6: Invloed van de liganden (B3LYP-TZVP-CP-DIRECT). a [cm^{-1}], b [Å]

Men vindt bijzonder grote waarden voor de ZFS. De twee methodes (CP vs QRO) leveren echter geen consistente resultaten. We vergelijken daarom met CASSCF-berekeningen. De input is gelijkaardig aan de input gebruikt in de studie van het Jahn-Teller effect van $MnCl_6^{3-}$. De resultaten worden weergegeven in tabellen 5.8-5.9.

	D^a	SO^a	SS^a	E/D	R_z^b	R_x^b, R_y^b
MnCl_6^{3-}	2.218	0.961	1.268	0.003	2.36	2.68
$\text{MnCl}_4\text{Br}_2^{3-}$	-4.370	-4.95	0.580	0.000	2.63	2.63
$\text{MnCl}_2\text{Br}_4^{3-}$	3.584	2.833	0.752	0.000	2.31	2.96
MnBr_6^{3-}	-15.760	-16.366	0.575	0.000	2.55	2.90

Tabel 5.7: Invloed van de liganden (B3LYP-TZVP-QRO-DIRECT). ^a [cm^{-1}], ^b [\AA]

	D^a	SO^a	SS^a	E/D	R_z^b	R_x^b, R_y^b
MnCl_6^{3-}	3.773	3.309	0.464	0.003	2.36	2.68
$\text{MnCl}_4\text{Br}_2^{3-}$	3.842	3.392	0.452	0.000	2.63	2.63
$\text{MnCl}_2\text{Br}_4^{3-}$	3.292	2.824	0.469	0.000	2.31	2.96
MnBr_6^{3-}	3.096	2.637	0.459	0.000	2.55	2.90

Tabel 5.8: $\text{MnCl}_x\text{Br}_{6-x}$ Invloed van de liganden (CASSCF-SVP). ^a [cm^{-1}], ^b [\AA]

	D^a	SO^a	SS^a	E/D	R_z^b	R_x^b, R_y^b
MnCl_6^{3-}	4.005	3.536	0.469	0.005	2.36	2.68
$\text{MnCl}_4\text{Br}_2^{3-}$	4.080	3.622	0.459	0.000	2.63	2.63
$\text{MnCl}_2\text{Br}_4^{3-}$	3.526	3.053	0.473	0.000	2.31	2.96
MnBr_6^{3-}	3.339	2.875	0.464	0.000	2.55	2.90

Tabel 5.9: $\text{MnCl}_x\text{Br}_{6-x}$ Invloed van de liganden (CASSCF-TZVP). ^a [cm^{-1}], ^b [\AA]

De resultaten van de CASSCF-berekening zijn heel wat consistentier. De ZFS varieert binnen de verwachte grenzen. Men kan echter geen algemene conclusies trekken omtrent de evolutie tussen de verschillende liganden. Aangezien de CASSCF-SVP berekeningen relatief snel verlopen voor dit soort eenvoudige systemen, gaan we verder en vervangen we Br door F. Opnieuw worden de systemen eerst geoptimaliseerd met een B3LYP functionaal¹⁴.

	D^a	SO^a	SS^a	E/D	R_z^b	R_x^b, R_y^b
MnCl_6^{3-}	3.770	3.309	0.464	0.003	2.36	2.68
$\text{MnCl}_4\text{F}_2^{3-}$	3.620	3.145	0.485	0.004	1.81	2.76
$\text{MnCl}_2\text{F}_4^{3-}$	-	-	-	-	-	-
MnF_6^{3-}	4.048	3.563	0.486	0.019	2.12	1.89

Tabel 5.10: $\text{MnCl}_x\text{F}_{6-x}$ Invloed van de liganden (CASSCF-SVP). ^a [cm^{-1}], ^b [\AA]

¹⁴Voor $\text{MnCl}_2\text{F}_4^{3-}$ werd er geen convergentie bereikt voor de geometrie, we kunnen dan ook geen data weergeven van dit systeem

	D^a	SO^a	SS^a	E/D	R_z^b	R_x^b, R_y^b
$MnCl_6^{3-}$	4.005	3.536	0.469	0.005	2.36	2.68
$MnCl_4F_2^{3-}$	3.789	3.301	0.487	0.004	1.81	2.76
$MnCl_2F_4^{3-}$	-	-	-	-	-	-
MnF_6^{3-}	4.232	3.745	0.487	0.019	2.12	1.89

Tabel 5.11: $MnCl_xF_{6-x}$ Invloed van de liganden (CASSCF-TZVP). ^a [cm^{-1}], ^b [\AA]

Zonder geometrie-optimalisatie

Aangezien er geen duidelijke trend af te leiden valt, vervangen we nu in de $MnCl_6^{3-}$ -structuur Cl-liganden door Br of F, maar zonder geometrie-optimalisatie. Op deze manier wordt de invloed van de veranderende geometrie op de resultaten teniet gedaan. We bekomen volgende resultaten

	D^a	SO^a	SS^a	E/D
$MnCl_6^{3-}$	4.005	3.536	0.469	0.005
$MnCl_4Br_2^{3-}$	3.664	3.197	0.467	0.003
$MnCl_2Br_4^{3-}$	3.140	2.691	0.449	0.008
$MnBr_6^{3-}$	2.873	2.425	0.448	0.005

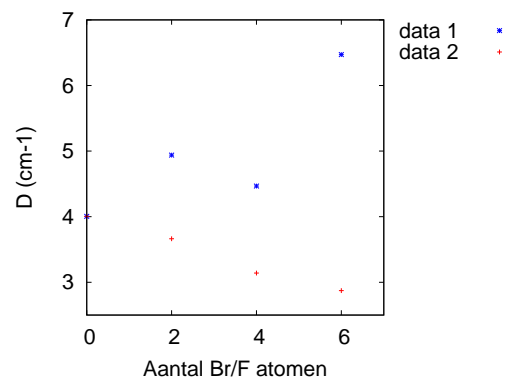
Tabel 5.12: $MnCl_xBr_{6-x}$ Invloed van de liganden (CASSCF-TZVP-Zonder geometrie-optimalisatie). ^a [cm^{-1}]

	D^a	SO^a	SS^a	E/D
$MnCl_6^{3-}$	4.005	3.536	0.469	0.005
$MnCl_4F_2^{3-}$	-4.939	-4.480	-0.459	0.002
$MnCl_2F_4^{3-}$	4.467	4.146	0.501	0.002
MnF_6^{3-}	6.471	5.967	0.504	0.005

Tabel 5.13: $MnCl_xF_{6-x}$ Invloed van de liganden (CASSCF-TZVP-Zonder geometrie-optimalisatie). ^a [cm^{-1}]

Conclusie

Het is duidelijk dat de resultaten van DFT-berekeningen met CP of QRO niet consistent zijn en dus ook niet betrouwbaar. De CASSCF-berekeningen lijken wel betrouwbaar te zijn. Er is echter geen duidelijke trend die zich aftekent wanneer de geometrieën geoptimaliseerd worden. Zonder geometrie-optimalisatie lijkt F de grootste ZFS te genereren, gevolgd door Cl en Br. Deze resultaten worden weergegeven in figuur 5.25, x gelijk aan nul correspondeert met de ZFS van $MnCl_6^{3-}$, x verschillend van nul stelt het aantal niet-Cl-atomen voor in het complex. Cl-atomen vervangen door F laat $|D|$ stijgen, Cl atomen vervangen door Br toont een dalende trend van $|D|$. Het lijkt dus alsof een hogere elektronegativiteit van de liganden een grotere $|D|$ oplevert. De onderzochte set van systemen is echter te klein om algemene conclusies te kunnen trekken.



Figuur 5.25: Verloop van de ZFS-parameter $|D|$ voor $\text{MnCl}_{6-x}\text{Y}_x$ -systemen, data 1: $\text{Y} = \text{F}$, data 2: $\text{Y} = \text{Br}$

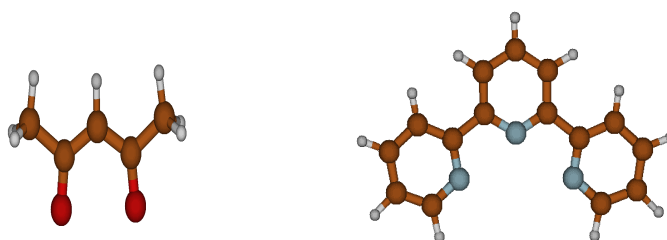
Mononucleaire moleculaire magneten

Het MnCl_6^{3-} -complex is een in principe heel eenvoudig complex. In het huidige onderzoek gaat er veel aandacht naar meer gecompliceerde moleculen. Meestal gaat het over een transitiemetaal dat omringd wordt door organische liganden zoals acetylaceton (acac) om zo de rechtstreekse interactie tussen verschillende SMMs in latere toepassingen te verminderen.

6.1 Verschillende liganden

In de literatuur vindt men vaak vergelijkingen tussen kleinere systemen. Die bestaan dan typisch uit een organisch gedeelte en één of meerdere transitiemetalen. Het organische gedeelte dient om de intermoleculaire interactie tussen de spins te minimaliseren, terwijl het transitiemetaal de magnetisch actieve component is. We bespreken hier kort enkele typische voorbeelden van liganden en testsystemen.

Het acac-ligand heeft als chemische formule $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$ en wordt afgebeeld in figuur 6.1. Acac is een veel voorkomend ligand in transitiemetaalcomplexen. Terpyridine (Terpy)¹ met als chemische formule $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3$ wordt weergegeven in figuur 6.2.



Figuur 6.1: Acetylaceton (acac) **Figuur 6.2:** Terpyridine (Terpy)

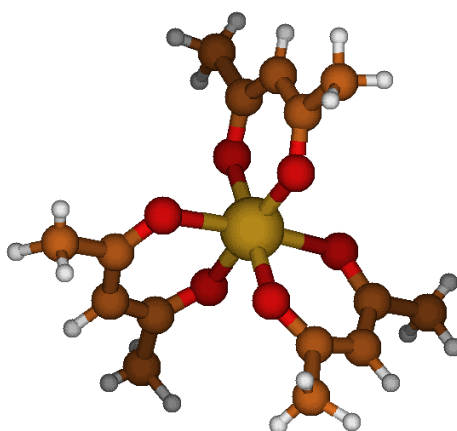
Bruin = C, Wit = H, Rood = O, Blauw = N

¹Terpyridine wordt ook wel 2,6-bis(2-pyridyl)pyridine genoemd

6.2 Systemen in een octaëdrische omgeving

6.2.1 $\text{Mn}(\text{acac})_3$

Het eerste systeem dat we gekozen hebben is $\text{Mn}(\text{acac})_3$, weergegeven in figuur 6.3. Deze molecule gebruiken we om enkele belangrijke aspecten toe te lichten en iets uitgebreider te bespreken dan de volgende systemen. Eerst onderzoeken we de methodes om te weten te komen welke elektronenconfiguratie van toepassing is op het Mn-ion. Daarna beschouwen we de invloed van de geometrie, door de ZFS te berekenen met een DFT-geoptimaliseerde structuur verkregen uit de ondersteunende informatie van [Neese, 2006, [27]] en onze DFT-optimalisatie. Ook de invloed van de functionaal, de basisset, de convergentiecriteria voor de golffunctie en de gebruikte methode worden onderzocht. De experimentele waarde voor D is -4.52 cm^{-1} met $E/D = 0.05$ [9].



Figuur 6.3: $\text{Mn}(\text{acac})_3$. Rood = O, Geel = Mn, Bruin = C, Wit = H

Elektronenconfiguratie

Eerst bepalen we de spin van de grondtoestand van deze molecule. Dit wordt gedaan door voor een aantal spinmultipliciteiten ($2S+1 = 3,5,7$) de golffunctie en de totale energie te zoeken. De totale energie blijkt minimaal te zijn voor een totale spin 2, zoals volgt uit volgende tabel.

$2S + 1$	Energie (Eh)
3	-2185.60
5	-2185.62
7	-2185.52

In principe mag men in het geval van één enkel transitiemetaal ervan uitgaan dat de spindichtheid op dit metaal geconcentreerd is. Een neutraal Mn-atoom heeft 7 elektronen in de 3d-orbitalen, we verwachten dat voor een $S=2$ toestand te bekomen het Mn-atoom ofwel een Mn^{1+} ofwel een Mn^{3+} aanneemt. We

proberen dit expliciet na te gaan door het bestuderen van de Mulliken en Loewden atomaire lading- en spindichtheden. Wanneer we de totale lading op het Mn-atoom vergelijken met het aantal elektronen

		Lading (e)	Spin
Mulliken	Totaal op het Mn-ion	24.419	1.883
	Mn 3d-orbitalen	5.429	1.833
Loewden	Totaal op het Mn-ion	24.335	1.816
	Mn 3d-orbitalen	5.479	1.817

Tabel 6.1: Mulliken en Loewden lading- en spindichtheden

van een neutraal Mn-atoom (25) lijkt het alsof het Mn-ion een Mn^{1+} -configuratie aanneemt met een spin (zoals verwacht) dicht bij 2. De moleculaire decompositie van de orbitalen is door de sterke fragmentatie moeilijk te interpreteren. Wanneer we echter een ROKS-berekening uitvoeren en opnieuw de moleculaire decompositie van de orbitalen bestuderen, verkrijgen we voor de orbitalen rond het HOMO-LUMO gap volgende decompositie

orbitaal	90	91	92	93	94
Bezetting	1	1	1	1	0
Mn d_{z^2}	60.4	23.0	8.4	2.1	0.1
Mn d_{xz}	0.4	12.8	15.6	3.8	43.7
Mn d_{yz}	8.5	21.7	15.2	38.9	3.5
Mn $d_{x^2-y^2}$	19.5	30.8	0.1	35.4	1.7
Mn d_{xy}	3.9	4.8	54.4	3.8	18.8
Som	92.7	92.8	93.7	84	67.8

Tabel 6.2: Compositie (%) van de moleculaire orbitalen rond de HOMO-LUMO gap

Alle andere orbitalen hebben een verwaarloosbaar Mn d-karakter. We zien dat bv. 92.7 % van orbitaal nummer 90 opgebouwd wordt uit 3d-orbitalen van Mn, het overige deel van dit orbitaal is opgebouwd uit verwaarloosbare fracties van andere orbitalen. Deze vaststelling geldt ook voor het laatst beschouwde orbitaal, dat een relatief laag Mn-d-karakter heeft. Dit resultaat is dus duidelijk in tegenspraak met wat besloten zou kunnen worden uit de Mulliken populatie analyse. Deze methode legt concreter een verband met de elektronenconfiguratie en het resultaat strookt met de literatuur. Zoals duidelijk uit het vorige hoofdstuk is de kennis van de elektronenconfiguratie belangrijk.

We variëren enkele gemaakte keuzes zoals de de gebruikte basisfuncties, de functionaal en de berekeningswijze om hun invloed in te kunnen schatten. De resultaten worden weergegeven in tabellen 6.4-6.7.

In de tabellen worden volgende symbolen gebruikt

SO	Het spin-orbit gedeelte van de ZFS-parameter D
SS	Het spin-spin gedeelte van de ZFS-parameter D
D	De ZFS-parameter D
E/D	De verhouding van de rhombische tot de axiale component

Invloed van de geometrie

De berekeningen hieronder zijn uitgevoerd met de geometrie uit [Neese, 2006, [27]]. Hier bekijken we de invloed van de geometrie en bekijken we het verschil met een B3LYP-geoptimaliseerde structuur.

We beschouwen eerst de invloed van de optimalisatie op de Mn–O-afstand²

Positie	Mn–O (oorspronkelijk)	Mn–O (na optimalisatie)
$+x$	1.928	1.960
$-x$	1.937	1.945
$+y$	1.967	1.960
$-y$	1.965	1.945
$+z$	2.112	2.173
$-z$	2.114	2.173
Energie (Eh)	-2185.62	-2186.48

Tabel 6.3: Verandering van de Mn-O-bindingsafstand (Å)

De optimalisatie lijkt er dus voor te zorgen dat de Mn–O afstanden symmetrischer worden. De invloed van de optimalisatie op de ZFS-parameters wordt weergegeven in tabel 6.4.

Mn(acac) ₃	D^a	SO^a	SS^a	E/D
Oorspronkelijke structuur	-3.421	-2.272	-1.1505	0.0933
B3LYP - OPT	-3.227	-2.084	-1.1432	0.0449

Tabel 6.4: Invloed van de geometrie. ^a [cm^{-1}]

We zien dat de ZFS-parameter D ondanks de duidelijk verschillende structuur toch niet veel verandert. Voor dit systeem is de verandering van de ZFS van de orde 5 a 6 %. De rhombische parameter E/D verandert wel significant en blijkt veel beter berekend te worden bij de B3LYP-geoptimaliseerde structuur ($E/D = 0.05$ experimenteel). We rekenen echter verder met de oorspronkelijke structuur.

Invloed van de functionaal

Om de invloed van de functionaal te bekijken hebben we twee gradient-corrected functionalen gekozen (BP86 en BLYP) die allebei dezelfde uitwisselingscorrectie Becke ten opzichte van de LDA³ incorporeren,

²De definitie van de x , y en z -as wordt enkel gebruikt om de verschillende O-atomen te definiëren.

³LDA = Local Density Approximation

maar de correlatie verschillend in rekening brengen. Deze twee functionalen worden dan vergeleken met de populaire (hybride) B3LYP-functionaal. De resultaten voor enkele verschillende functionalen worden weergegeven in tabel 6.5. Alle berekeningen werden uitgevoerd met een TZVP-basisset, de CP-methode voor SOC en DSS = DIRECT voor de SSC. Uit de vergelijking met de bekomen waarden in tabel 6.5

$\text{Mn}(\text{acac})_3$	D^a	SO^a	SS^a	E/D
BP86	-3.022	-2.029	-0.9930	0.1360
BLYP	-3.353	-2.341	-1.0123	0.1424
B3LYP	-3.421	-2.272	-1.1505	0.0933

Tabel 6.5: Invloed van de functionaal op de ZFS van $\text{Mn}(\text{acac})_3$. ^a [cm^{-1}]

met de experimentele ($D_{exp} = -4.52 \text{ cm}^{-1}$, $E/D = 0.05$) blijkt dat B3LYP een beter resultaat geeft dan de andere twee functionalen. De exchange wordt gedeeltelijk exact in rekening gebracht waardoor klaarblijkelijk een betere golf functie gevonden wordt. Dit resultaat strookt met de literatuur[40].

Invloed van het basisset en convergentiecriteria

Alle berekeningen in deze sectie werden gedaan met de B3LYP-functionaal, DSS = DIRECT en de SOC bijdrage via de CP-vergelijkingen.

$\text{Mn}(\text{acac})_3$	Convergentie	D^a	SO^a	SS^a	E/D
SVP	TightSCF	-3.150	-2.046	-1.1059	0.1090
	VeryTightSCF	-3.150	-2.046	-1.1059	0.1090
TZVP	TightSCF	-3.421	-2.272	-1.1505	0.0933
	VeryTightSCF	-3.422	-2.273	-1.1506	0.0923
def2-TZVPP	TightSCF	0.3437	0.202	0.14255	0.2210
	VeryTightSCF	-0.265	-0.148	-0.118	0.2370

Tabel 6.6: Invloed van het basisset en convergentiecriteria. ^a [cm^{-1}]

Het resultaat met de TZVP-basisset is beter dan met de SVP-basisset, zoals men kon verwachten. Het resultaat met de def2-TZVPP is echter beduidend slechter. De totale energie berekend met de def2-TZVPP basisset is ook hoger dan de energie van de andere berekeningen. We vermoeden dus opnieuw convergentieproblemen met deze basisset. Zoals blijkt uit tabel 6.6 zijn geen extreme convergentievoorwaarden vereist om een correcte golf functie te bekomen voor de SVP en TZVP basissets.

Invloed van de gebruikte methode

Er zijn een heel aantal methodes mogelijk, zoals beschreven in hoofdstuk 4. De berekeningen werden uitgevoerd met een B3LYP-functionaal en een TZVP-basisset. De resultaten worden weergegeven in tabel 6.7. We zien hier dat de CP-methode een iets beter resultaat oplevert. Het verschil tussen het

Mn(acac) ₃	D^a	SO^a	SS^a	E/D
QRO (DIRECT)	-2.268	-1.121	-1.147	0.1235
QRO (UNO)	-2.446	-1.118	-1.328	0.1268
CP (DIRECT)	-3.421	-2.272	-1.151	0.0933

Tabel 6.7: Invloed van de gebruikte methode op de ZFS van Mn(acac)₃. ^a [cm^{-1}]

spin-spin-gedeelte is klein tussen de verschillende methodes (UNO-DIRECT)⁴.

6.2.2 Andere systemen

Fe(acac)₃

Het enige verschil met de vorige molecule is dat het Mn-ion vervangen is door een Fe-ion. Fe heeft in neutrale toestand één elektron meer ($Z=26$). We bepalen op dezelfde manier als hierboven de spin van de grondtoestand. In dit geval blijkt de spinmultipliciteit 6 de energetisch meest gunstige te zijn. Om dit te bereiken kunnen we veronderstellen dat het hier om een Fe³⁺-ion gaat. Dit is ook expliciet gecontroleerd door het bestuderen van de Loewden-populatie technieken zoals beschreven voor Mn(acac)₃. De experimentele ZFS bedraagt $+0.16 cm^{-1}$ [9].

MnTerpyCl₃ en MnTerpyF₃

We beschouwen ook nog MnTerpyCl₃ en MnTerpyF₃ omdat we van deze twee moleculen experimentele data voor de ZFS hebben. De ZFS van MnTerpyCl₃ is $-3.46 cm^{-1}$ met $E/D = 0.12$ [40], van MnTerpyF₃ $-3.83 cm^{-1}$ met $E/D = 0.11$ [40]. In beide systemen gaat het ook over een Mn³⁺-ion, waardoor we nu een methode hebben om het belang van CASSCF-berekeningen op moleculen zonder ontaarding tussen een bezet en een onbezet orbitaal experimenteel te toetsen. We zullen ook onderzoeken of DFT-methodes wel betrouwbare resultaten opleveren voor dit type systemen. De structuur van de moleculen wordt eerst geoptimaliseerd met de B3LYP functionaal en de TZVP-basisset en de spin van de grondtoestand wordt bepaald en blijkt in de grondtoestand 2 te zijn.

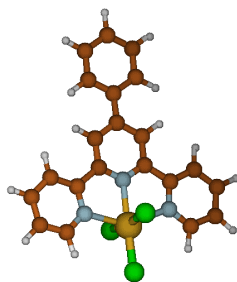
Mn(pTerpy)Cl₃

Tot slot beschouwen we nog een kleine variant op MnTerpyCl₃, waarbij een phenyl groep toegevoegd werd op het ligand (zie figuur 6.4). De experimentele ZFS is $-3.53 cm^{-1}$ met $E/D = 0.09$ [40].

Opmerking

De keuze van de beschouwde systemen werd bepaald op een aantal criteria. Een eerste voorwaarde is de beschikbaarheid van experimentele data. Anderzijds is de grootte van het systeem een beperkende factor wegens de hoge computationele kost van CASSCF methodes. Deze systemen zijn overgenomen

⁴Het verschil tussen het spin-spin gedeelte bij QRO-DIRECT en CP-DIRECT is te wijten aan de manier waarop Orca deze waarde berekent. Eerst wordt de totale D -tensor gediagonaliseerd, dan wordt de D_{SS} -tensor uitgedrukt in de basis van de eigenvectoren van de totale D -tensor. De effectieve bijdrage tot de ZFS is dezelfde in beide gevallen

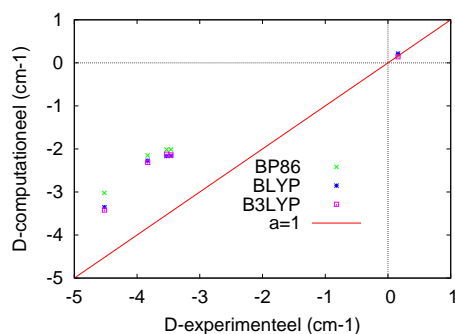


Figuur 6.4: Geometrie van $\text{Mn}(\text{pTerpy})\text{Cl}_3$

uit [Cirera et al., 2009, [9]] en [Duboc et al., 2010, [41]]. We bestuderen hier maar vijf systemen om de verschillende computationele methodes af te kunnen toetsen.

6.2.3 Vergelijking van de verschillende methodes

In dit deel bekijken we de invloed van de basisset (SVP-TZVP-def2TZVPP), de functionaal (BP86-BLYP-B3LYP) en de methode (CP-UNO - QRO-UNO - QRO-DIRECT) op de verschillende moleculen. We maken hierbij telkens een grafiek van de berekende D in functie van de experimenteel gemeten D . Op deze manier bepalen we via de methode van de minimale kwadratische afwijking de best passende rechte $D_{\text{berekend}} = aD_{\text{experimenteel}}$ voor iedere methode, ook de correlatiecoëfficiënt⁵ en de standaardafwijking (SD)⁶ geven een idee van de accuraatheid en de consistentie van de gebruikte methode. In het ideale geval zijn zowel a als R^2 gelijk aan 1. De resultaten worden weergegeven in tabellen 6.8 - 6.10 en bijhorende figuren.

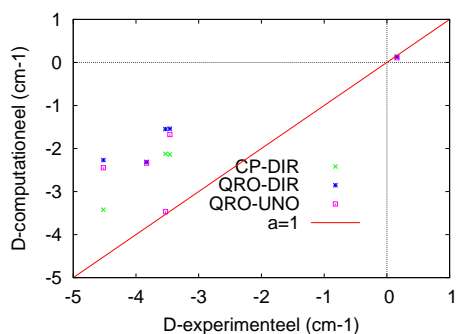


	a	R^2	SD
BP86	0.604	0.975	0.371
BLYP	0.655	0.963	0.504
B3LYP	0.658	0.955	0.551

Figuur 6.5 & Tabel 6.8: Invloed van de functionaal op de berekende ZFS ifv. de experimentele ZFS (Methode: CP-DIRECT, Basisset: TZVP)

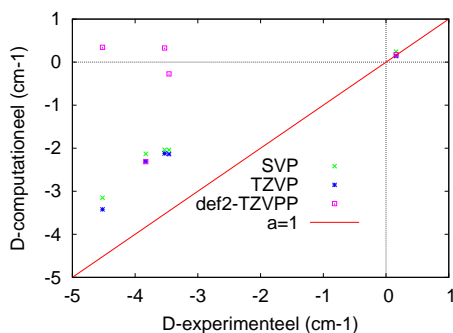
⁵De correlatiecoëfficiënt is een maat voor de lineaire afhankelijkheid tussen twee variabelen

⁶De standaardafwijking wordt berekend als $(\sum_i (D_{\text{berekend}}(i) - a \cdot D_{\text{exp}}(i))^2)^{1/2}$ en wordt uitgedrukt in cm^{-1}



	a	R^2	SD
CP - DIRECT	0.658	0.955	0.551
QRO - DIRECT	0.502	0.938	0.493
QRO - UNO	0.639	0.720	1.400

Figuur 6.6 & Tabel 6.9: Invloed van de methode op de berekende ZFS ivv. de experimentele ZFS (Functionaal: B3LYP, Basisset: TZVP)



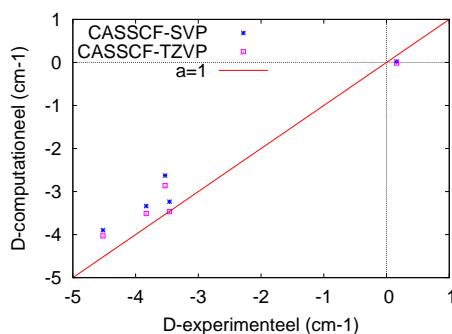
	a	R^2	SD
SVP	0.616	0.962	0.485
TZVP	0.658	0.955	0.551
def2-TZVPP	0.120	0.048	2.276

Figuur 6.7 & Tabel 6.10: Invloed van de basisset op de berekende ZFS ivv. de experimentele ZFS (Methode: CP-DIRECT, Functionaal: B3LYP)

CASSCF-berekeningen

De resultaten bekomen met een SVP- en een TZVP-basisset⁷ worden weergegeven in tabel 6.11 met bijhorende figuur.

⁷Voor de complexen $\text{Mn}(\text{acac})_3$, $\text{Fe}(\text{acac})_3$ en $\text{Mn}(\text{pTery})\text{Cl}_3$ werden de SVP-berekeningen uitgevoerd met een hulp-basisset (SV/C) omwille van problemen met het geheugen, de TZVP-berekeningen werden uitgevoerd met een TZV/C basisset



	a	R^2	SD
SVP	0.854	0.973	0.498
TZVP	0.903	0.975	0.502

Figuur 6.8 & Tabel 6.11: Invloed van de basisset op CASSCF-berekeningen ivf. de experimentele ZFS

6.2.4 Conclusie

Van de uitgeteste methodes blijkt dat voor DFT-berekeningen de combinatie CP-TZVP-DIRECT de beste resultaten levert. Een lineaire regressie geeft een hellingscoëfficiënt op gelijk aan 0.65. De CASSCF-berekeningen met een heel eenvoudige basisset leveren al veel betere resultaten (een helling van 0.85 (SVP-basiset) tot 0.90 (TZVP-basiset)), maar zijn computationeel heel wat zwaarder. We geven nog eens een overzicht van de resultaten in tabel 6.12.

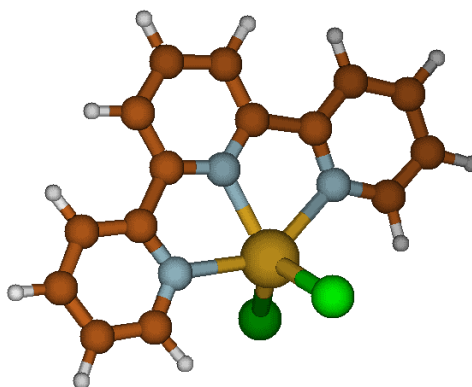
	D_{exp}	CP-DIRECT	QRO-DIRECT	QRO-UNO	CASSCF (TZVP)
Mn(acac) ₃	-4.52	-3.421	-2.268	-2.446	-4.029
Fe(acac) ₃	0.16	0.142	0.131	0.108	-0.014
Mn(Terpy)Cl ₃	-3.46	-2.138	-1.540	-1.674	-3.465
Mn(Terpy)F ₃	-3.83	-2.312	-2.307	-2.333	-3.511
Mn(pTerpy)Cl ₃	-3.53	-2.122	-2.138	-1.540	-2.863

Tabel 6.12: De ZFS (cm^{-1}) bekomen met de verschillende methodes.

Opmerkelijk is de goede overeenkomst tussen theorie en experiment voor de Mn-systemen. Het Fe-systeem wordt blijkbaar beter beschreven door DFT. Aan de hand van de berekeningen is hiervoor geen verklaring te vinden. Verdere studie van Fe-systemen is hiervoor aangewezen. Daarnaast is opnieuw gebleken dat de def2-tzvp basisset ontoereikend is om een correcte ZFS te bepalen voor deze systemen.

6.3 Invloed van het halogeen in MnTerpyX₂-structuren

Een ander systeem dat gebruikt wordt om de invloed van de omgeving op ZFS-parameters te bestuderen is Mn(terpy)X₂, afgebeeld voor X = Cl in figuur 6.9. Deze molecule bestaat uit terpyridine (terpy) waar een centraal Mn-atoom is ingebracht, waarop dan nog twee halogenen worden aangebracht. Het Mn-ion ligt in het vlak gevormd door de terpy-structuur. De twee halogenen liggen buiten dit vlak. Ook van deze structuur wordt eerst de spin bepaald van de grondtoestand voor X = F, Cl, Br en I. De spin in de grondtoestand van deze moleculen is telkens 5/2. Men kan afleiden dat het Mn-ion twee keer positief geïoniseerd is en de vijf 3d-orbitalen enkel bezet zijn. De gekende experimentele waarden van D staan in tabel 6.13. [41]



Figuur 6.9: MnTerpyCl₂. Groen = Cl, Geel = Mn, Blauw = N, Bruin = C, Wit = H

	D	E/D
MnTerpyCl ₂	-0.260	0.290
MnTerpyBr ₂	0.605	0.260
MnTerpyI ₂	1.000	0.190

Tabel 6.13: Experimentele waarde van ZFS van de MnTerpyX₂-structuren (cm^{-1})

De structuren worden geoptimaliseerd met een B3LYP-TZVP berekening, de afstand Mn–X wordt getabelleerd in tabel 6.14 en volgt de logische trend dat de Mn–X-afstand vergroot met de grootte van het ion.

Er werden zowel DFT berekeningen (B3LYP, TZVP, CP, DIRECT) gedaan als CASSCF met SVP en TZVP basissets. De resultaten zijn echter teleurstellend (zie tabel 6.15). De AS werd opnieuw gedefinieerd zodat die de vijf 3d-elektronen en -orbitalen bevat (net zoals alle voorgaande systemen)⁸.

⁸Deze berekeningen stelden heel hoge eisen voor het geheugen, daarom werd er gewerkt met een hulpbasisset (TZV/C).

	Mn–X-afstand (Å)
MnTerpyF ₂	1.87
MnTerpyCl ₂	2.30
MnTerpyBr ₂	2.47
MnTerpyI ₂	2.67

Tabel 6.14: De Mn–X-afstand

	Experimenteel		DFT		CASSCF - SVP		CASSCF-TZVP	
	<i>D</i>	<i>E/D</i>	<i>D</i>	<i>E/D</i>	<i>D</i>	<i>E/D</i>	<i>D</i>	<i>E/D</i>
MnTerpyF ₂	-	-	0.451	0.262	-0.077	0.317	-0.083	0.322
MnTerpyCl ₂	-0.260	0.290	0.289	0.318	-0.110	0.314	-0.115	0.312
MnTerpyBr ₂	0.605	0.260	-0.232	0.094	0.213	0.252	0.214	0.251
MnTerpyI ₂	1.000	0.190	-0.548	0.0814	0.326	0.243	0.342	0.243

Tabel 6.15: MnTerpyX₂ Vergelijking met de experimentele waarden van de verschillende berekeningen voor *D* (cm⁻¹) en *E/D*

Experimentele structuur

Omdat de resultaten sterker afwijken van de experimentele waarden dan verwacht, herhalen we de berekeningen met de experimenteel bepaalde structuur, uit [Mantel et al., 2004, [42]]. De resultaten staan in tabel 6.16⁹.

	<i>D</i> ^a	<i>SO</i> ^a	<i>SS</i> ^a	<i>E/D</i>
MnTerpyF ₂	-	-	-	-
MnTerpyCl ₂	-0.099	0.091	0.013	0.239
MnTerpyBr ₂	0.206	0.201	-0.007	0.318
MnTerpyI ₂	0.287	0.284	-0.004	0.284

Tabel 6.16: CASSCF-berekening op MnTerpyX₂ (TZVP-basisset). ^a [cm⁻¹]

Deze resultaten zijn echter geen verbetering ten opzichte van de resultaten bereikt met DFT- geoptimaliseerde structuur. Uit tabel 6.13 blijkt wel dat de experimentele ZFS toeneemt in de reeks Cl-Br-I. Deze trend keert ook terug in tabellen 6.15-6.16.

Ligging van de energieniveaus

In de vorige sectie hadden we een helling van 90 % gevonden voor de CASSCF(TZVP)-berekeningen. Omdat de resultaten hier (veel) slechter zijn dan verwacht, berekenen we de experimentele opsplitsing van de energieniveaus door het diagonaliseren van de matrix (6.1) en het invullen van de experimenteel bepaalde *D* en *E/D* en vergelijken deze waarden met de waarden bekomen door Orca.

⁹Van MnTerpyF₂ waren er geen data beschikbaar

$$\begin{pmatrix} 10/3D & 0 & \sqrt{10}E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -2/3D & 0 & \sqrt{18}E & 0 & 0 \\ \sqrt{10} & 0 & -8/3D & 0 & \sqrt{18}E & 0 \\ 0 & \sqrt{18}E & 0 & -8/3D & 0 & \sqrt{10}E \\ 0 & 0 & \sqrt{18}E & 0 & -2/3D & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{10}E & 0 & 10/3D \end{pmatrix} \quad (6.1)$$

We verkrijgen volgende tabel

	Experiment	CASSCF
D	-0.260	-0.099
E/D	-0.290	-0.279
E_0	0.00	0.00
E_1	0.00	0.00
E_2	0.94	0.34
E_3	0.94	0.34
E_4	1.77	0.58
E_5	1.77	0.58

Tabel 6.17: Energieniveaus van MnTerpyCl₂ (in cm^{-1})

De ontarding wordt gerespecteerd, maar de opsplitsing van de energieniveaus is experimenteel groter dan hetgeen berekend wordt.

Conclusie

De resultaten van deze CASSCF-berekeningen zijn van veel mindere kwaliteit als verwacht op basis van de vorige resultaten. Ondanks de vele variaties in basisset, convergentiecriteria en geometrie wordt de experimentele ZFS absoluut niet goed voorspeld voor deze structuren. De grote E/D -waarde zou de oorzaak kunnen zijn. De resultaten geven een ZFS die kleiner is dan de experimentele waarde. De resultaten vermeld in [Duboc et al., 2010, [41]] op basis van DFT-berekeningen leveren waarden voor de ZFS op die een factor 2 groter zijn dan de experimentele waarden.

Deze thesis handelt voornamelijk over het bepalen van de nulveldsplitsing (ZFS) aan de hand van ab initio berekeningen. Deze methodes werden eerst uitgetest op een MnCl_6^{3-} -complex. Het bleek dat dit systeem in de grondtoestand onderhevig was aan het Jahn-Teller effect dat de symmetriegroep verlaagde van O_h naar D_{4h} . Op basis van figuur 3 in [Cirera et al., 2009, [9]] werd er beslist om de evolutie van de ZFS, berekend met DFT-methodes zoals QRO en CP, te bestuderen in functie van een opgelegde Jahn-Teller vervorming. Op deze manier konden de bekomen resultaten gecontroleerd worden aan de hand van de literatuur. Het bleek echter dat de evolutie van de d-orbitalen de door de symmetrie opgelegde ontaarding niet respecteerde, de berekende ZFS vertoonde ook veel discontinuïteiten en de berekening was duidelijk fysisch irrelevant.

Deze problemen werden veroorzaakt door de exacte ontaarding tussen een bezet en een niet-bezet orbitaal in O_h -symmetrie. We vermoeden dat ook buiten O_h -symmetrie, waar deze ontaarding niet optreedt, de problemen werden veroorzaakt door nabijgelegen geëxciteerde niveaus. De eerste oplossing die naar voor geschoven werd, was om een superpositie van twee Slater-determinanten te beschouwen (CAHF-methode). Het bleek duidelijk uit figuur 5.11 dat de ontaarding van de d-orbitalen nu wel gerespecteerd werd. De SOC-bijdrage tot de ZFS-tensor kon echter niet berekend worden door het Orca-pakket.

De orbitale ontaarding tussen een bezet en onbezet orbitaal komt niet voor in het MnCl_6^{2-} -complex. Een geometrie optimalisatie toonde dan ook aan dat het systeem zich in O_h -symmetrie bevindt en geen Jahn-Teller vervorming ondergaat. Op deze manier werd de invloed van de orbitale ontaarding omzeild en werd nagegaan of dit het enige probleem is bij het MnCl_6^{3-} complex. Opnieuw werd er een Jahn-Teller vervorming opgelegd en het bleek dat de ontaarding van de d-orbitalen nu wel correct werd berekend. De ZFS (QRO, CP) bleef echter discontinu.

De standaard methodes (DFT en HF) voldoen dus niet om voor het zeer symmetrische MnCl_6^{3-} de correcte ontaarding van de orbitalen te berekenen. Ook pogingen om de theoretische ontaarding op te leggen

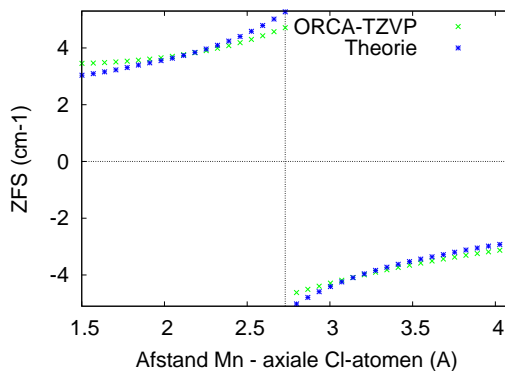
via partiële bezettingen falen. Uit de studie van het MnCl_6^{2-} -complex blijkt duidelijk dat de ruimtelijke ontaarding in MnCl_6^{3-} wel aan de basis ligt van de slechte golf functies, maar niet van de discontinue ZFS. Vandaar dat we, geïnspireerd op de literatuur, beslist hebben om over te gaan op CASSCF-berekeningen. Hierbij wordt de grondtoestand beschreven aan de hand van meerdere Slater determinanten in tegenstelling tot HF en DFT waar slechts één Slater determinant gebruikt wordt. Het opstarten van deze berekeningen is echter veel moeilijker omdat men op voorhand moet weten hoeveel Slaterdeterminanten essentieel kunnen zijn. Het is hierbij vooral belangrijk om de symmetrie van het systeem niet te breken door een verkeerd aantal te kiezen.

De resultaten van de CASSCF en de daaropvolgende MRCI-berekening op MnCl_6^{3-} vertoonden nu wel een continue ZFS, met enkel een discontinuïteit in het punt van O_h -symmetrie. Deze resultaten strookten niet met de resultaten vermeld in [Cirera et al., 2009, [9]], maar wel met de theoretische en computationele resultaten uit [Maurice et al., 2010, [37]]. De niet verwaarloosbare koppeling tussen de twee toestanden van de ontaarde grondtoestand veroorzaakte de slechte resultaten met gewone single-slater determinant methodes zoals HF en DFT. Het blijkt dus dat ook zonder een exacte orbitale ontaarding CASSCF-berekeningen beduidend betere resultaten geeft. Een theoretische berekening met behulp van tweede orde ontaarde storingsrekening met als spinbaankoppelingsoperator \hat{H}_{SOC} uit formule (7.1) leidde tot formule (7.2) voor de ZFS

$$\hat{H}_{SOC} = \zeta \sum_i \hat{\mathbf{l}}(i) \cdot \hat{\mathbf{s}}(i) \quad (7.1)$$

$$D = \pm \zeta^2 \left(\frac{3}{16Q} + \frac{1}{4T} \right) \quad (7.2)$$

De spin-baan koppelingsconstante ζ in deze theoretische uitdrukking kan gefit worden met behulp van de CASSCF-berekeningen. Dit leverde een waarde van ζ op van 357.74 cm^{-1} , wat in goede overeenstemming is met de experimenteel getabelleerde waarde ($\zeta = 352 \text{ cm}^{-1}$) [38]. Dit alles wordt voorgesteld in figuur 7.1.



Figuur 7.1: Vergelijking theorie-berekening

Vervolgens werden de Cl-atomen twee bij twee vervangen door Br of F en werd de ZFS berekend met of zonder geometrie optimalisatie. Opnieuw werd er vastgesteld dat de resultaten met DFT/HF niet consistent (en niet geloofwaardig) waren, ondanks het feit dat deze systemen verder van O_h -symmetrie verwijderd zijn dan het oorspronkelijke MnCl_6^{3-} . De resultaten met de CASSCF-berekeningen (zowel SVP als TZVP basisset) waren wel consistent, maar door de kleine set systemen kon er geen algemene conclusie getrokken worden, hoewel de absolute waarde van de ZFS leek toe te nemen wanneer het centrale Mn-ion omringd werd door minder elektronegatieve elementen.

In het laatste deel werd er geprobeerd om de voorgaande conclusies in verband met de methodiek te gebruiken om de ZFS van grotere systemen te berekenen. Enkel systemen met één transitietaal werden in beschouwing genomen. Dit type systemen werd specifiek verkozen om voldoende vrijheid te laten om ook hier de correctheid van de traditionele methodes (DFT) in te kunnen schatten. Daarnaast is deze keuze ook gebaseerd op [Neese, 2010, [10]] waar prof. Neese opmerkt dat kleinere systemen typisch een grotere anisotropie hebben, waaruit een grotere ZFS zou kunnen volgen.

In dit hoofdstuk werd eerst en vooral de elektronische configuratie van het centrale Mn-atoom in $\text{Mn}(\text{acac})_3$ bepaald, wat iets moeilijker is om te interpreteren dan bij de voorgaande systemen. Vervolgens werd voor een vijftal testsystemen de berekende ZFS uitgezet in functie van de experimentele waarden. Opnieuw ziet men dat CASSCF al met een kleine basisset (SVP) veel betere resultaten haalt dan de beste DFT-methode (B3LYP-TZVP-CP-Direct). Tot slot werd ook nog een set van MnTerpyX_2 -systemen beschouwd, met $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ of I (van deze laatste drie waren er experimentele waarden beschikbaar). De ZFS werd in absolute waarde stelselmatig groter in overeenstemming met de bekende experimentele waarden.

Er is meermaals aangetoond dat het voorspellen van de ZFS op louter computationele basis geen sinecure is. De traditionele methodes gebaseerd op tweede-orde perturbatietheorie (formules (3.12)-(3.14)) leveren geen adequate resultaten, zeker niet in het geval van orbitale ontarding (zoals bij het MnCl_6^{3-} -complex), maar ook daarbuiten leveren multireference methodes met veel kleinere basissets¹ veel betere resultaten. De computationele kost blijft binnen de perken voor kleine systemen, maar loopt wel snel op naarmate het systeem groter wordt.

Nu de verschillende methodes onderzocht zijn en de conclusies heel duidelijk in de richting van multireference methodes wijzen, ligt de weg open naar de studie op grotere systemen, met bv. meerdere transitietaalcomplexen. Een recente publicatie [43] vermeldt een Fe(II)-complex met een ZFS tussen -6 en -42 cm^{-1} , afhankelijk van de configuratie. De berekeningen werden uitgevoerd met MOLCAS en ORCA (deze laatste voor de spin-spin bijdrage) met een methode die gebaseerd is op CASSCF. Een andere recente studie [44] onderzoekt hoe de spins van het transitietaalcomplex kunnen koppelen tot een grote totale spinprojectie, dit in tegenstelling tot [Neese, 2010, [10]]. De berekeningen werden uitgevoerd met ORCA en binnen het DFT-formalisme. Men heeft voor DFT gekozen omdat de computationele kost voor systemen met meerdere transitietaalatomen te snel oploopt als men gebruik maakt van correlatie golf functie methodes, zoals CASSCF.

¹Het feit dat deze methodes veel kleinere basissets gebruiken betekent niet dat ze computationeel minder zwaar zijn.

Berekening matrixelementen

In dit deel tonen we aan dat er effectief gerekend mag worden met Slater-determinanten in deel 5.2.6 en berekenen we een niet-diagonaal matrixelement.

A.1 Slaterdeterminant

In de afleiding wordt vaak gebruikt gemaakt van volgende redenering ¹

$$\sum_i \hat{l}_-(i)|xy, xz\rangle = -|yz, xz\rangle + |yz, x^2 - y^2\rangle - \sqrt{3}|xy, z^2\rangle \quad (\text{A.1})$$

Dit kan eenvoudig bewezen worden door over te gaan op

$$|xy, xz\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|xy, xz\rangle - |xz, xy\rangle) \quad (\text{A.2})$$

Deze redenering is enkel geldig op voorwaarde dat de som over alle deeltjes (\sum_i) genomen wordt, dit geldt niet als de operator enkel inwerkt op het eerste deeltje bv.

$$\hat{l}_-(1)|xy, xz\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\hat{l}_-(1)(|xy, xz\rangle - |xz, xy\rangle) \quad (\text{A.3})$$

Men ziet in dat door toepassing van deze operator het eindresultaat niet meer kan geschreven worden als een lineaire combinatie van Slater determinanten.

A.2 Berekening van een niet-diagonaal matrixelement

We berekenen nu een niet-diagonaal element van de tweede-orde storingsreeks. We hernemen de uitdrukking van de storingselementen

$$W_{ij} = - \sum_{k,k'} \frac{\langle \Phi_i(S_i, M_{S_i}) | \hat{H}_{SO} | \Phi_k(S_k, M_{S_{k'}}) \rangle \langle \Phi_k(S_k, M_{S_{k'}}) | \hat{H}_{SO} | \Phi_j(S_j, M_{S_j}) \rangle}{E_k - E_j} \quad (\text{A.4})$$

¹Dit geldt als illustratie en wordt daarom uitgewerkt voor twee deeltjes

Als voorbeeld beschouwen we $|\Phi_i(S_i, M_{S_i})\rangle = Q_2(2, 2)$ en $|\Phi_j(S_j, M_{S_j})\rangle = Q_1(2, 0)$.

$$-W_{Q_2(2,2), Q_1(2,0)} = \sum_{k'} \left(\frac{\langle Q_2(2, 2) | \hat{H}_{SO} | Q_3(2, k') \rangle \langle Q_3(2, k') | \hat{H}_{SO} | Q_1(2, 0) \rangle}{Q} \right) \quad (\text{A.5a})$$

$$+ \sum_{k'} \left(\frac{\langle Q_2(2, 2) | \hat{H}_{SO} | Q_4(2, k') \rangle \langle Q_4(2, k') | \hat{H}_{SO} | Q_1(2, 0) \rangle}{Q} \right) \quad (\text{A.5b})$$

$$+ \sum_{k'} \left(\frac{\langle Q_2(2, 2) | \hat{H}_{SO} | Q_5(2, k') \rangle \langle Q_5(2, k') | \hat{H}_{SO} | Q_1(2, 0) \rangle}{Q} \right) \quad (\text{A.5c})$$

$$+ \sum_{k'} \left(\frac{\langle Q_2(2, 2) | \hat{H}_{SO} | T_1(1, k') \rangle \langle T_1(1, k') | \hat{H}_{SO} | Q_1(2, 0) \rangle}{T} \right) \quad (\text{A.5d})$$

$$+ \sum_{k'} \left(\frac{\langle Q_2(2, 2) | \hat{H}_{SO} | T_2(1, k') \rangle \langle T_2(1, k') | \hat{H}_{SO} | Q_1(2, 0) \rangle}{T} \right) \quad (\text{A.5e})$$

$$+ \sum_{k'} \left(\frac{\langle Q_2(2, 2) | \hat{H}_{SO} | T_3(1, k') \rangle \langle T_3(1, k') | \hat{H}_{SO} | Q_1(2, 0) \rangle}{T} \right) \quad (\text{A.5f})$$

Beschouw het eerste matrixelement van formule (A.5a) en schrijven \hat{H}_{SO} .

$$\sum_{k'} \langle Q_2(2, 2) | \hat{H}_{SO} | Q_3(2, k') \rangle = \sum_{k'} \sum_m (-1)^m \langle Q_2(2, 2) | \hat{l}_{-m} \hat{s}_m | Q_3(2, k') \rangle \quad (\text{A.6})$$

Het matrixelement $\langle Q_2(2, 2) | \sum_i \hat{l}_{-m}(i) \hat{s}_m(i) | Q_3(2, k') \rangle$ is via het WE-theorema evenredig met de Clebsch-Gordan Coëfficiënt

$$\langle 2k' 1m | 22 \rangle \quad (\text{A.7})$$

Waaruit dan $k' + m = 2$ volgt. Met k' tussen -2 en 2 en m van -1 tot 1 zijn de mogelijkheden

$$\begin{aligned} k' = 1, m = 1 \\ k' = 2, m = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

Beschouw nu het tweede matrixelement van formule (A.5a). Opnieuw via het WE-theorema bekommt men dat dit evenredig is met

$$\langle 20 1m' | 2k' \rangle \quad (\text{A.9})$$

En dus bekommt men volgende mogelijkheden voor k' en m'

$$\begin{aligned} k' = 1, m' = 1 \\ k' = 0, m' = 0 \\ k' = 1, m' = 1 \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

Uit vergelijking van formules (A.8) en (A.10) ziet men gemakkelijk in dat $k' = 1, m' = 1$ en $m = 1$. We werken nu het tweede matrixelement verder uit.

$$\langle Q_2(2, 2) | \sum_i \hat{l}_{-1}(i) \hat{s}_1(i) | Q_3(2, 1) \rangle = \frac{\langle 2111 | 21 \rangle}{\langle 2210 | 22 \rangle} \langle Q_2(2, 2) | \sum_i \hat{l}_{-1}(i) \hat{s}_0(i) | Q_3(2, 2) \rangle \quad (\text{A.11})$$

Met

$$\sum_i \hat{l}_{-1}(i) \hat{s}_0(i) |Q_3(2, 2)\rangle = \frac{1}{2\sqrt{2}} (-i|xy, yz, x^2 - y^2, z^2\rangle + |xz, xy, x^2 - y^2, z^2\rangle) \quad (\text{A.12})$$

wordt dit matrixelement uiteindelijk

$$\langle Q_2(2, 2) | \sum_i \hat{l}_{-1}(i) \hat{s}_1(i) |Q_3(2, 1)\rangle = \frac{\langle 2111|21\rangle}{\langle 2210|22\rangle} \frac{1}{2\sqrt{2}} \cdot 0 = 0 \quad (\text{A.13})$$

En levert formule (A.5a) geen bijdrage. We kunnen heel analoog te werk gaan voor formules (A.5b)-(A.5f). Opnieuw vindt men dezelfde regels voor k' , m en m' . We vinden expliciet voor formule (A.5b).

$$(-1) \langle Q_2(2, 2) | \sum_i \hat{l}_{-1}(i) \hat{s}_1(i) |Q_4(2, 1)\rangle = -\frac{\langle 21111|22\rangle}{\langle 2210|22\rangle} \langle Q_2(2, 2) | \sum_i \hat{l}_{-1}(i) \hat{s}_0(i) |Q_4(2, 2)\rangle \quad (\text{A.14})$$

Met

$$\sum_i \hat{l}_{-1}(i) \hat{s}_0(i) |Q_4(2, 2)\rangle = \frac{1}{2\sqrt{2}} (-|yz, xz, x^2 - y^2, z^2\rangle - i|xy, xz, yz, z^2\rangle - i\sqrt{3}|xy, xz, x^2 - y^2, z^2\rangle) \quad (\text{A.15})$$

Wordt dit matrixelement uiteindelijk

$$\langle Q_2(2, 2) | \hat{H}_{SO} |Q_4(2, 1)\rangle = -\frac{\langle 21111|22\rangle}{\langle 2210|22\rangle} \frac{i}{2\sqrt{2}} = \frac{i}{4} \quad (\text{A.16})$$

Het tweede matrixelement wordt analoog uitgewerkt en geeft

$$(-1) \langle Q_4, 1 | \sum_i \hat{l}_{-1}(i) \hat{s}_1(i) |Q_1, 0\rangle = \frac{3i}{4\sqrt{2}} \quad (\text{A.17})$$

Zodat (A.5b) uiteindelijk volgende bijdrage levert tot de tweede-orde storingsrekening

$$-\frac{3}{16\sqrt{2}Q} \quad (\text{A.18})$$

Na uitrekenen blijkt ook (A.5c) dezelfde bijdrage te leveren. De berekening van de andere elementen (formules (A.5d)-(A.5f)) verloopt volledig analoog.

De volledige matrix kan opgesplitst worden als volgt

	$ Q1\rangle$	$ Q2\rangle$
$\langle Q1 $	D_1	A
$\langle Q2 $	A	D_2

Met

$$\begin{aligned}
 D_1 &= \begin{pmatrix} -\frac{3\zeta^2}{8Q} - \frac{\zeta^2}{2T} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{15\zeta^2}{16Q} - \frac{5\zeta^2}{4T} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{9\zeta^2}{8Q} - \frac{3\zeta^2}{2T} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{15\zeta^2}{16Q} - \frac{5\zeta^2}{4T} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{3\zeta^2}{8Q} - \frac{\zeta^2}{2T} \end{pmatrix} \\
 D_2 &= \begin{pmatrix} -\frac{9\zeta^2}{8Q} - \frac{3\zeta^2}{2T} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{9\zeta^2}{16Q} - \frac{3\zeta^2}{4T} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{3\zeta^2}{8Q} - \frac{\zeta^2}{2T} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{9\zeta^2}{16Q} - \frac{3\zeta^2}{4T} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{9\zeta^2}{8Q} - \frac{3\zeta^2}{2T} \end{pmatrix} \\
 A &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & \frac{3\zeta^2}{8\sqrt{2}Q} + \frac{\zeta^2}{2\sqrt{2}T} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{3\sqrt{3}\zeta^2}{16Q} + \frac{\sqrt{3}\zeta^2}{4T} & 0 \\ \frac{3\zeta^2}{8\sqrt{2}Q} + \frac{\zeta^2}{2\sqrt{2}T} & 0 & 0 & 0 & \frac{3\zeta^2}{8\sqrt{2}Q} + \frac{\zeta^2}{2\sqrt{2}T} \\ 0 & \frac{3\sqrt{3}\zeta^2}{16Q} + \frac{\sqrt{3}\zeta^2}{4T} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{3\zeta^2}{8\sqrt{2}Q} + \frac{\zeta^2}{2\sqrt{2}T} & 0 & 0 \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

Bibliografie

- [1] M. Mannini, F. Pineider, C. Danieli, F. Totti, L. Sorace, Ph. Saintavit, M. A. Arrio, E. Otero, L. Joly, J. C. Cezar, A. Cornia, and R. Sessoli. Quantum tunnelling of the magnetization in a monolayer of oriented single-molecule magnets. *NATURE*, 468(7322):417–421, NOV 18 2010.
- [2] Sebastian Loth, Kirsten von Bergmann, Markus Ternes, Alexander F. Otte, Christopher P. Lutz, and Andreas J. Heinrich. Controlling the state of quantum spins with electric currents. *NATURE PHYSICS*, 6(5):340–344, MAY 2010.
- [3] Matteo Mannini, Francesco Pineider, Philippe Saintavit, Chiara Danieli, Edwige Otero, Corrado Sciancalepore, Anna Maria Talarico, Marie-Anne Arrio, Andrea Cornia, Dante Gatteschi, and Roberta Sessoli. Magnetic memory of a single-molecule quantum magnet wired to a gold surface. *NATURE MATERIALS*, 8(3):194–197, MAR 2009.
- [4] Joris Van Slageren. Single molecule magnets. http://www.imprs-am.mpg.de/winterschool2008/vanslageren_stuttgart_2008.pdf.
- [5] D. Gatteschi and R. Sessoli. Quantum tunneling of magnetization and related phenomena in molecular materials. *ANGEWANDTE CHEMIE-INTERNATIONAL EDITION*, 42(3):268–297, 2003.
- [6] Jens Kortus. Research interests and achievements. <http://www.physik.tu-freiberg.de/~kortus/kortus-research.html>.
- [7] High-frequency pulsed esr: probing conformational changes of biological molecules and controlling decoherence of electron spin-based qubits. <http://wwwchem.uwimona.edu.jm:1104/courses/CFT.html>.
- [8] Constantincis J. Milios, Ross Inglis, Alina Vinslava, Rashmi Bagai, Wolfgang Wernsdorfer, Simon Parsons, Spyros P. Perlepes, George Christou, and Euan K. Brechin. Toward a magnetostructural correlation for a family of Mn6SMMs. *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, 129(41):12505–12511, OCT 17 2007.
- [9] Jordi Cirera, Eliseo Ruiz, Santiago Alvarez, Frank Neese, and Jens Kortus. How to Build Molecules with Large Magnetic Anisotropy. *CHEMISTRY-A EUROPEAN JOURNAL*, 15(16):4078–4087, 2009.

- [10] Frank Neese and Dimitrios A. Pantazis. What is not required to make a single molecule magnet. *FARADAY DISCUSSIONS*, 148:229–238, 2011.
- [11] Andy Van Yperen-De Deyne. Theoretische en computationele aspecten van zero-field splitting berekeningen aan transitie-metaaldefecten in ionaire roosters. Master's thesis, University of Ghent, 2009.
- [12] J Villain, F Hartmanboutron, R Sessoli, and A Rettori. Magnetic-relaxation in big magnetic molecules. *EUROPHYSICS LETTERS*, 27(2):159–164, JUL 10 1994.
- [13] C ZENER. Non-adiabatic crossing of energy-levels. *CURRENT CONTENTS/PHYSICAL CHEMICAL & EARTH SCIENCES*, (34):24, 1983.
- [14] H DeRaedt, S Miyashita, K Saito, D GarciaPablos, and N Garcia. Theory of quantum tunneling of the magnetization in magnetic particles. *PHYSICAL REVIEW B*, 56(18):11761–11768, NOV 1 1997.
- [15] Wolfgang Wernsdorfer. Molecular nanomagnets: towards molecular spintronics. *INTERNATIONAL JOURNAL OF NANOTECHNOLOGY*, 7(4-8, Sp. Iss. SI):497–522, 2010.
- [16] Prof. dr. Michel Waroquier. Quantummechanica II. 2008-2009.
- [17] Prof. dr. Dimitri Van Neck. Quantumelektrodynamica. 2010-2011.
- [18] Dmitry Ganyushin and Frank Neese. First-principles calculations of zero-field splitting parameters. *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, 125(2), JUL 14 2006.
- [19] Prof. dr. Freddy Callens. Symmetriegroepen. 2010-2011.
- [20] Boca. *Theoretical Foundations of Molecular Magnetism*. Elsevier, 1999.
- [21] Neese, Frank. ORCA an ab initio, Density Functional and Semiempirical program package, 2008.
- [22] Prof. Dr. Ir. Veronique Van Speybroeck. Modeleren en simuleren op de nanoschaal.
- [23] Parr, Robert G. and Yang, Weitao. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press.
- [24] Isaac B. Bersuker. Limitations of density functional theory in application to degenerate states. *JOURNAL OF COMPUTATIONAL CHEMISTRY*, 18(2):260–267, 1997.
- [25] MC Zerner. A Configuration-Averaged Hartree-Fock Procedure. *INTERNATIONAL JOURNAL OF QUANTUM CHEMISTRY*, 35(4):567–575, APR 1989.
- [26] Frank Neese, Taras Petrenko, Dmitry Ganyushin, and Gottfried Olbrich. Advanced aspects of ab initio theoretical optical spectroscopy of transition metal complexes: Multiplets, spin-orbit coupling and resonance Raman intensities. *COORDINATION CHEMISTRY REVIEWS*, 251(3-4):288–327, FEB 2007.
- [27] Frank Neese. Importance of direct spin-spin coupling and spin-flip excitations for the zero-field splittings of transition metal complexes: A case study. *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, 128(31):10213–10222, AUG 9 2006.
- [28] Sebastian Sinnecker and Frank Neese. Spin-spin contributions to the zero-field splitting tensor in organic triplets, carbenes and biradicals - A density functional and ab initio study. *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY A*, 110(44):12267–12275, NOV 9 2006.

- [29] Frank Neese. Calculation of the zero-field splitting tensor on the basis of hybrid density functional and Hartree-Fock theory. *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, 127(16), OCT 28 2007.
- [30] G Hose and U Kaldor. Quasi-degenerate perturbation theory. *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY*, 86(12):2133–2140, 1982.
- [31] S Koseki, MW Schmidt, and MS Gordon. MCSCF/6-31G(D,P) Calculations of one-electron spin-orbit-coupling constants in diatomic-molecules. *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY*, 96(26):10768–10772, DEC 24 1992.
- [32] F Neese. Efficient and accurate approximations to the molecular spin-orbit coupling operator and their use in molecular g-tensor calculations. *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, 122(3), JAN 15 2005.
- [33] Van Yperen-De Deyne, Andy and Pauwels, Ewald and Van Speybroeck, Veronique and Waroquier, Michels. Benchmark of g-tensor calculations in transition metal containing systems.
- [34] A Berning, M Schweizer, HJ Werner, PJ Knowles, and P Palmieri. Spin-orbit matrix elements for internally contracted multireference configuration interaction wavefunctions. *MOLECULAR PHYSICS*, 98(21):1823–1833, NOV 2000.
- [35] Robert John Lancashire. Crystal field theory (cft), an introduction. <http://wwwchem.uwimona.edu/jm:1104/courses/CFT.html>.
- [36] MCM Obrien and CC Chancey. The Jahn-Teller effect - An introduction and current review. *AMERICAN JOURNAL OF PHYSICS*, 61(8):688–697, AUG 1993.
- [37] Remi Maurice, Coen de Graaf, and Nathalie Guihery. Magnetostructural relations from a combined ab initio and ligand field analysis for the nonintuitive zero-field splitting in Mn(III) complexes (vol 133, 084307, 2010). *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, 133(10), SEP 14 2010.
- [38] JS Griffith. *The theory of transition metal ions*. Cambridge University Press, 1961.
- [39] Abragam, A. and Bleaney, B. *Electron paramagnetic resonance of transition ions*. Clarendon Press.
- [40] Carole Duboc, Dmitry Ganyushin, Kantharuban Sivalingam, Marie-Noelle Collomb, and Frank Neese. Systematic Theoretical Study of the Zero-Field Splitting in Coordination Complexes of Mn(III). Density Functional Theory versus Multireference Wave Function Approaches. *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY A*, 114(39):10750–10758, OCT 7 2010.
- [41] Carole Duboc, Marie-Noelle Collomb, and Frank Neese. Understanding the Zero-Field Splitting of Mononuclear Manganese(II) Complexes from Combined EPR Spectroscopy and Quantum Chemistry. *APPLIED MAGNETIC RESONANCE*, 37(1-4):229–245, JAN 2010.
- [42] C Mantel, C Baffert, I Romero, A Deronzier, J Pecaut, MN Collomb, and C Duboc. Structural characterization and electronic properties determination by high-field and high-frequency EPR of a series of five-coordinated Mn(II) complexes. *INORGANIC CHEMISTRY*, 43(20):6455–6463, OCT 4 2004.
- [43] Eduard Cremades and Eliseo Ruiz. Mononuclear Fe-II Single-Molecule Magnets: A Theoretical Approach. *INORGANIC CHEMISTRY*, 50(9):4016–4020, MAY 2 2011.
- [44] M. Atanasov, B. Delley, F. Neese, P. L. Tregenna-Piggott, and M. Sigrist. Theoretical Insights into the Magnetostructural Correlations in Mn-3-Based Single-Molecule Magnets. *INORGANIC CHEMISTRY*, 50(6):2112–2124, MAR 21 2011.

-
- [45] Dimitri Van Neck and Willem Dickhoff. *Many-Body Theory Exposed : Propagator description of quantum mechanics in many-body systems*. World Scientific.
- [46] A Schafer, H Horn, and R Ahlrichs. Fully optimized contracted gaussian-basis sets for atoms Li to Kr. *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, 97(4):2571–2577, AUG 15 1992.
- [47] Orton, J.W. *Electron paramagnetic resonance*. Ilife Books, 1986.
- [48] F Weigend and R Ahlrichs. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS*, 7(18):3297–3305, 2005.

Lijst van figuren

1.1	Voorstelling van de energieniveaus van een SMM [4]	1
1.2	Mn_{12} [6]	2
1.3	Fe_8 [7]	2
2.1	Energieniveaus voor een S=1 systeem [11]	6
2.2	Energieniveaus van een SMM zonder aangelegd magnetisch veld [4]	6
2.3	Energieniveaus van een SMM in aanwezigheid van een magnetisch veld [4]	7
2.4	Relaxatie van de magnetisatie [4]	7
2.5	$E/D = 0.000$	9
2.6	$E/D = 0.001$	9
2.7	$E/D = 0.010$	9
2.8	$E/D = 1/3$	9
2.9	Thermische geactiveerd tunneling [4]	10
2.10	De relaxatietijd van Mn_{12} in functie van een aangelegd axiaal veld [5]	11
2.11	Avoided Crossing [15]	13
2.12	Hysteresislus voor Fe_8 [5]	14
2.13	Experimenteel waargenomen oscillaties van de tunnel splitting voor Fe_8 [15]	15
2.14	Berekende oscillaties van de tunnel splitting van Fe_8 [15]	15
4.1	Voorstelling van de varianten op HF	31
4.2	$\eta(J_{ii})$	31
4.3	$\eta(J_{ij})$	32
4.4	$\eta(K_{ij})$	32
4.5	De verschillende excitaties in een QRO-berekening. (a) DOMO \rightarrow SOMO ($\Delta S = 0$), (b) SOMO \rightarrow VMO ($\Delta S = 0$), (c) DOMO \rightarrow VMO ($\Delta S = +1$), (d) SOMO \rightarrow SOMO ($\Delta S = -1$)	38
5.1	MnCl_6^{3-}	42
5.2	Opsplitsing van de d-orbitalen in O_h symmetrie [35]	45
5.3	Opsplitsing van de d-orbitalen.	46
5.4	De potentiaal $\frac{1}{2}Q^2 \pm kQ$ met aanduiding van de Jahn-Teller Energie E_{JT} [36]	47

5.5	De vervorming van het MnCl_6^{3-} -complex.	47
5.6	2 Sweep-berekeningen	48
5.7	aparte DFT-berekeningen	48
5.8	De ZFS van MnCl_6^{3-} ifv Jahn-Teller[9]. Op de x-as staat een maat voor de afwijking van O_h -symmetrie, negatieve waarden duiden op axiale compressie ($R_z < R_x = R_y$), positieve op axiale uitrekking ($R_z > R_x = R_y$)	49
5.9	ZFS-verloop	49
5.10	Energieverloop d-orbitalen	49
5.11	De ligging van de d-orbitalen zoals berekend door CAHF	51
5.12	Het spin-spin gedeelte van de ZFS berekend met CAHF	51
5.13	De elektronenconfiguratie van het Mn^{4+} -atoom	52
5.14	De energieniveaus van de 3d-orbitalen	52
5.15	ZFS	52
5.16	Het koppelen van 2 elektronen	53
5.17	De ZFS ($cm-1$) in functie van de Jahn-Teller vervorming	55
5.18	Energieverloop van de eerste geëxciteerde toestanden	56
5.19	Energieverloop van de grondtoestand	56
5.20	De eerste geëxciteerde toestanden met S=2: Q_1 , Q_2 en Q_3	58
5.21	De eerste geëxciteerde toestanden met S=1: T_1 , T_2 en T_3	59
5.22	Vergelijking theorie-berekening	63
5.23	Resultaat van een SVP-CASSCF berekening op het MnCl_6^{2-} -complex	65
5.24	De geoptimaliseerde structuren (afstanden in Å). Kleurcode: Geel=Mn, Groen=Cl, Rood=Br	66
5.25	Verloop van de ZFS-parameter $ D $ voor $\text{MnCl}_{6-x}\text{Y}_x$ -systemen, data 1: Y = F, data 2: Y = Br	69
6.1	Acetylaceton (acac)	70
6.2	Terpyridine (Terpy)	70
6.3	$\text{Mn}(\text{acac})_3$. Rood = O, Geel = Mn, Bruin = C, Wit = H	71
6.4	Geometrie van $\text{Mn}(\text{pTerpy})\text{Cl}_3$	76
6.5	Invloed van de functionaal op de berekende ZFS ifv. de experimentele ZFS (Methode: CP-DIRECT, Basisset: TZVP)	76
6.6	Invloed van de methode op de berekende ZFS ifv. de experimentele ZFS (Functionaal: B3LYP, Basisset: TZVP)	77
6.7	Invloed van de basisset op de berekende ZFS ifv. de experimentele ZFS (Methode: CP-DIRECT, Functionaal: B3LYP)	77
6.8	Invloed van de basisset op CASSCF-berekeningen ifv. de experimentele ZFS	78
6.9	MnTerpyCl_2 . Groen = Cl, Geel = Mn, Blauw = N, Bruin = C, Wit = H	79
7.1	Vergelijking theorie-berekening	83

Lijst van tabellen

1.1	De Zero-Field Splitting D en U voor enkele systemen. ^a [cm^{-1}]	2
3.1	Restricties opgelegd door de symmetrie-operaties van (O_h)	23
5.1	Reductie van $D^{(2)}$ in O	44
5.2	Reductie van $D^{(2)}$ in C_{4v}	45
5.3	De berekende energie-opsplitsing van de 10-voudig ontaalde grondtoestand door spin-baan en spin-spin koppeling	55
5.4	Inwerking van I_m op de d-orbitalen	57
5.5	De eerste tien energieniveaus (cm^{-1})	64
5.6	Invloed van de liganden (B3LYP-TZVP-CP-DIRECT). ^a [cm^{-1}], ^b [\AA]	66
5.7	Invloed van de liganden (B3LYP-TZVP-QRO-DIRECT). ^a [cm^{-1}], ^b [\AA]	67
5.8	$MnCl_xBr_{6-x}$ Invloed van de liganden (CASSCF-SVP). ^a [cm^{-1}], ^b [\AA]	67
5.9	$MnCl_xBr_{6-x}$ Invloed van de liganden (CASSCF-TZVP). ^a [cm^{-1}], ^b [\AA]	67
5.10	$MnCl_xF_{6-x}$ Invloed van de liganden (CASSCF-SVP). ^a [cm^{-1}], ^b [\AA]	67
5.11	$MnCl_xF_{6-x}$ Invloed van de liganden (CASSCF-TZVP). ^a [cm^{-1}], ^b [\AA]	68
5.12	$MnCl_xBr_{6-x}$ Invloed van de liganden (CASSCF-TZVP-Zonder geometrie-optimalisatie). ^a [cm^{-1}]	68
5.13	$MnCl_xF_{6-x}$ Invloed van de liganden (CASSCF-TZVP-Zonder geometrie-optimalisatie). ^a [cm^{-1}]	68
6.1	Mulliken en Loewden lading- en spindichtheden	72
6.2	Compositie (%) van de moleculaire orbitalen rond de HOMO-LUMO gap	72
6.3	Verandering van de Mn-O-bindingsafstand (\AA)	73
6.4	Invloed van de geometrie. ^a [cm^{-1}]	73
6.5	Invloed van de functionaal op de ZFS van $Mn(acac)_3$. ^a [cm^{-1}]	74
6.6	Invloed van het basisset en convergentiecriteria. ^a [cm^{-1}]	74
6.7	Invloed van de gebruikte methode op de ZFS van $Mn(acac)_3$. ^a [cm^{-1}]	75
6.8	Invloed van de functionaal op de berekende ZFS ifv. de experimentele ZFS	76
6.9	Invloed van de methode op de berekende ZFS ifv. de experimentele ZFS	77
6.10	Invloed van de basisset op de berekende ZFS ifv. de experimentele ZFS	77

6.11	Invloed van de basisset op CASSCF-berekeningen ifv. de experimentele ZFS	78
6.12	De ZFS (cm^{-1}) bekomen met de verschillende methodes.	78
6.13	Experimentele waarde van ZFS van de MnTerpyX ₂ -structuren (cm^{-1})	79
6.14	De Mn–X-afstand	80
6.15	MnTerpyX ₂ Vergelijking met de experimentele waarden van de verschillende berekeningen voor D (cm^{-1}) en E/D	80
6.16	CASSCF-berekening op MnTerpyX ₂ (TZVP-basiset). ^a [cm^{-1}]	80
6.17	Energieniveaus van MnTerpyCl ₂ (in cm^{-1})	81

