

**Grant badawczy nr UMO-2016/21/B/ST4/02064 z Narodowego
Centrum Nauki – prof. zw. dr hab. Czesław Rudowicz**

„Badania parametrów pola krystalicznego i aspektów niskiej symetrii dla jonów 3d/4f w wybranych nanomagnesach molekularnych”

“Studies of crystal field parameters and low symmetry aspects for 3d/4f ions in selected molecular nanomagnets”

STRESZCZENIE PROJEKTU

Motywacja do tego projektu wynika z trwających badań nanomagnesów molekularnych (MNM) prowadzonych w grupie badawczej prof. Rudowicza mających na celu racjonalne projektowanie i syntezę nowych związków koordynacyjnych, które potencjalnie wykazują charakterystyczne cechy zachowania MNM, ich charakterystykę oraz modelowanie obliczeniowe i przewidywanie ich właściwości. MNM z dwóch grup: magnesy jednocząsteczkowe (SMM) i magnesy jednojonowe (SIM) zawierające jony metali przejściowych (TM, 3d) lub lantanowce (Ln, 4f) są ważnymi układami ze względu na makroskopowe tunelowanie kwantowe (MQT) i obiecujące zastosowania w obliczeniach kwantowych, zob. np. artykuły przeglądowe.^{i,ii,iii,iv} Eksperymentalne i teoretyczne badania MNM stanowią obecnie bardzo rozległe i rozszerzające się podobszary spektroskopii i magnetyzmu, o czym świadczy przegląd najnowszej literatury.

Aby zrozumieć właściwości spektroskopowe i magnetyczne, MNM są badane przy użyciu dwóch komplementarnych podejść: (a) jako cała cząsteczka (podejście gigantycznego spinu) i (b) jako zestaw jonów składowych (podejście wielospinowe) - zob. artykuł przeglądowy.^v Główne metody charakteryzowania tych właściwości obejmują: (i) rezonans magnetyczny o wysokim polu magnetycznym / wysokiej częstotliwości (HMF-EMR), a także EMR w paśmie X lub Q; (ii) podatność magnetyczna, (iii) spektroskopia optyczna oraz (iv) nieelastyczne rozpraszanie neutronów - zob. artykuł przeglądowy.^v

Głównym celem tego projektu jest zapewnienie wsparcia dla opisu teoretycznego i modelowania obliczeniowego, prowadzącego do lepszego zrozumienia i prognozowania właściwości spektroskopowych i magnetycznych nanomagnesów molekularnych. Kilka szczegółowych celów sformułowano w następujący sposób.

1. Opracowanie kompleksowego przeglądu mającego na celu zapewnienie solidnych podstaw do badań parametrów pola krystalicznego (CFP) i aspektów niskiej symetrii napotykanymi w obszarze MNM opartych na jonach 3d/4f.

2. Obliczenia parametrów pola krystalicznego (CFP) dla jonów składowych 3d/4f w wybranych MNM z zastosowaniem metod półpiirycznych lub teorii funkcjonału gęstości (DFT)/ab initio, np. MOLCAS.^{vi}

3. Wykorzystanie pakietu 3DD^{vii} i SHAPE^{viii} do analizy aspektów niskiej symetrii w trójskośnych zestawach CFP, otrzymanych przez nas, jak również podawanych przez innych autorów.

4. Standaryzacja zestawów CFP rombów^{ix}, monoklinicznych^x i trójskośnych^{vii} w celu zapewnienia porównywalności różnych zestawów CFP trójskośnych lub monoklinicznych pobranych z różnych źródeł.

5. Odkrywanie zależności między symetrią strukturą/symetrią węzła a właściwościami funkcjonalnymi MNM, tj. określenie możliwych korelacji magnetostrukturalnych.

6. Wyjaśnienie pomyłki między parametrami CF a parametrami rozszczepienia pola zerowego (ZFS), a także między tymi parametrami a wielkościami anizotropii magnetycznej występującymi w literaturze.

Motivation for this project stems from ongoing studies of molecular nanomagnets (MNM) being carried out in Prof. Rudowicz's research group aimed at rational design and synthesis of novel coordination compounds, which potentially exhibit characteristic features of MNM behavior, and their characterization as well computational modeling and prediction of their properties. MNM of the two groups: single-molecule magnets (SMMs) and single-ion magnets (SIMs) containing transition metal (TM, 3d) ions or lanthanides (Ln, 4f) ions, are important systems due to the macroscopic quantum tunnelling (MQT) and promising applications in quantum computing, see, e.g. the reviews.^{xi,xii,xiii,xiv} Experimental and theoretical studies of MNM constitute nowadays very vast and expanding sub-areas of spectroscopy and magnetism as evidenced by the review of recent literature.

To understand spectroscopic and magnetic properties, MNMs are studied using two complementary approaches: (a) as a whole molecule (giant spin approach) and (b) as a set of constituent ions (multispin approach); see, the review.^{xv} Major methods for characterization of these properties include: (i) high-magnetic field/high-frequency electron magnetic resonance (HMF-EMR) as well as X- or Q-band EMR; (ii) magnetic susceptibility, (iii) optical spectroscopy, and (iv) inelastic neutron scattering; for references, see, e.g. the review.^{xv}

Major objective of this project is to provide support for theoretical description and computational modeling leading to better understanding and prediction of spectroscopic and magnetic properties of molecular nanomagnets. Several specific aims are formulated as follows.

1. Working out a comprehensive review aimed at providing solid grounds for studies of crystal field parameters (CFP) and low symmetry aspects encountered in the area of MNM based on the 3d/4f ions.
2. Calculations of crystal field parameters (CFP) for the constituent 3d/4f ions in selected MNM using semiempirical methods or density functional theory (DFT)/ab initio methods, e.g. MOLCAS.^{xvi}
3. Using the package 3DD^{xvii} and SHAPE^{xviii} for analysis of low symmetry aspects in the triclinic CFP sets to be obtained by us and those reported by other authors.
4. Standardization of the orthorhombic,^{xix} monoclinic,^{xx} and triclinic^{xvii} CFP sets to ensure comparability of different triclinic or monoclinic CFP sets taken from various sources.
5. Unraveling the relationships between structure/site symmetry and functional properties of MNM, i.e. to determine possible magnetostructural correlations.
6. Clarification of confusion between the CF parameters and the zero-field splitting (ZFS) parameters as well as between these parameters and the magnetic anisotropy quantities occurring in literature.

Bibliografia:

ⁱ K.S. Pedersen et al. Chem. Sci. 5 (2014) 1650.

ⁱⁱ M. Vonci et al., Chem. Comm. 52 (2016) 2091.

ⁱⁱⁱ T. Gupta and G. Rajaraman, Chem. Comm. 52 (2016) 8972.

^{iv} A.K. Bar et al., Coord. Chem. Rev. 367, (2018) 163.

^v C. Rudowicz, M. Karbowiak, Coord. Chem. Rev. 287 (2015) 28.

^{vi} F. Aquilante, J. Autschbach, R. K. Carlson, L. F. Chibotaru, et al., J. Comp. Chem. **37** (2016) 506.

^{vii} P. Gnutek and C. Rudowicz, Opt. Mat. 31 (2008) 391.

^{viii} S. Alvarez et al., Coord. Chem. Rev. 249 (2005) 1693.

^{ix} C. Rudowicz, R.J. Bramley, J. Chem. Phys. 83 (1985) 5192.

^x C. Rudowicz, J. Chem. Phys. 84 (1986) 5045.

^{xi} K.S. Pedersen et al. Chem. Sci. 5 (2014) 1650.

^{xii} M. Vonci et al., Chem. Comm. 52 (2016) 2091.

^{xiii} T. Gupta and G. Rajaraman, Chem. Comm. 52 (2016) 8972.

^{xiv} A.K. Bar et al., Coord. Chem. Rev. 367, (2018) 163.

^{xv} C. Rudowicz, M. Karbowiak, Coord. Chem. Rev. 287 (2015) 28.

^{xvi} F. Aquilante, J. Autschbach, R. K. Carlson, L. F. Chibotaru, et al., J. Comp. Chem. **37** (2016) 506.

^{xvii} P. Gnutek and C. Rudowicz, Opt. Mat. 31 (2008) 391.

^{xviii} S. Alvarez et al., Coord. Chem. Rev. 249 (2005) 1693.

^{xix} C. Rudowicz, R.J. Bramley, J. Chem. Phys. 83 (1985) 5192.

^{xx} C. Rudowicz, J. Chem. Phys. 84 (1986) 5045.