

УДК 546:620.5  
ББК Г116.6:30.3  
3-93

*Печатается по решению редакционно-издательского совета  
Казанского национального исследовательского технологического университета*

*Рецензенты:*  
*д-р хим. наук, проф. Д. Г. Яхваров*  
*д-р техн. наук, проф. М. П. Данилаев*

- Зуева Е. М.**  
**3-93** Компьютерное моделирование магнитных свойств наноразмерных комплексов переходных металлов : монография / Е. М. Зуева, М. М. Петрова; Минобрнауки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2022. – 212 с.

ISBN 978-5-7882-3146-4

Проводится анализ современных подходов к изучению магнитных свойств многоядерных координационных соединений, рассматриваются известные теоретические модели, и предлагаются новые подходы, использующие потенциал квантово-химических расчетов.

Предназначена для научных работников, аспирантов и преподавателей университетов, специализирующихся в области магнетохимии координационных соединений.

Подготовлена на кафедре неорганической химии.

**УДК 546:620.5**  
**ББК Г116.6:30.3**

ISBN 978-5-7882-3146-4 © Зуева Е. М., Петрова М. М., 2022  
© Казанский национальный исследовательский  
технологический университет, 2022

# О Г Л А В Л Е Н И Е

Введение.....	5
Глава 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ПОДХОДЫ К ИЗУЧЕНИЮ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ МНОГОЯДЕРНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ .....	8
1.1. Магнитные свойства комплексов с локализованными электронными спинами .....	8
1.1.1. Обобщенный спин-гамильтониан для обменных кластеров с локализованными электронными спинами в постоянном магнитном поле.....	9
1.1.2. Расчет молярной намагниченности и молярной магнитной восприимчивости.....	16
1.1.3. Молекулярные магниты. Эффект молекулярной бистабильности .....	18
1.2. Магнитные свойства комплексов с мигрирующими электронами.....	23
1.2.1. Биядерные комплексы .....	24
1.2.2. Многоядерные комплексы .....	32
1.3. Явление спин-кроссовера.....	35
1.4. Экспериментальные методы исследования.....	43
1.4.1. Методы магнетохимического эксперимента.....	43
1.4.2. Спектроскопические методы .....	48
1.5. Роль квантово-химических расчетов.....	55
Глава 2. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД И ЕГО РАЗВИТИЕ ПРИМЕНительно К МНОГОЯДЕРНЫМ МАГНИТНО-АКТИВНЫМ КОМПЛЕКСАМ.....	58
2.1. Расчет параметров изотропного обмена для обменных кластеров с локализованными электронными спинами .....	58
2.1.1. Взаимно однозначное соответствие между собственными значениями нерелятивистского электронного гамильтониана и гамильтониана изотропного обмена.....	59
2.1.2. Подходы к расчету и известные расчетные схемы .....	63
2.1.3. Методические приемы для описания изотропного обмена в многоядерных обменных кластерах.....	71
2.2. Расчет параметров изотропного спин-гамильтониана для комплексов с двойным обменом.....	73

2.2.1. Подходы к расчету и известные расчетные схемы .....	74
2.2.2. Расчетные схемы для многоядерных комплексов .....	83
2.3. Расчеты комплексов со спин-кроссовером .....	91
2.3.1. Расчет структурных параметров и относительных энергий электронных состояний .....	92
2.3.2. Подход к изучению явления температурного спин-кроссовера в многоядерных комплексах.....	93
2.4. Расчет параметров мессбауэровских спектров .....	98
Глава 3. КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МНОГОЯДЕРНЫХ ОБМЕННЫХ КЛАСТЕРОВ С ЛОКАЛИЗОВАННЫМИ ЭЛЕКТРОННЫМИ СПИНАМИ.....	99
3.1. Информационные возможности квантово-химического подхода: изучение трансферабельности обменных параметров ....	100
3.2. Информационные возможности квантово-химического подхода: решение проблемы однозначного описания магнитных свойств.....	108
Глава 4. КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МНОГОЯДЕРНЫХ ОБМЕННЫХ КЛАСТЕРОВ С МИГРИРУЮЩИМИ ЭЛЕКТРОНАМИ .....	121
4.1. Обменные кластеры со структурой «куб в тетраэдре»: анализ мессбауэровских спектров .....	127
4.2. Обменные кластеры со структурой «куб в тетраэдре»: анализ магнитных свойств .....	136
Глава 5. ИЗУЧЕНИЕ ЯВЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОГО СПИН-КРОССОВЕРА В МНОГОЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ.....	150
5.1. Комплексы с цианидными мостиками .....	152
5.1.1. Анализ влияния внутримолекулярных эффектов .....	155
5.1.2. Анализ влияния эффектов кристаллической упаковки.....	160
5.1.3. Обменный эффект.....	162
5.2. Комплексы с органическими лигандами .....	163
5.2.1. Анализ влияния внутримолекулярных эффектов .....	164
5.2.2. Обменный эффект.....	173
Заключение.....	177
Литература .....	178