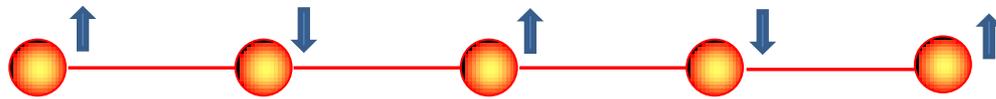


Учет межэлектронного отталкивания (Электронная корреляция)

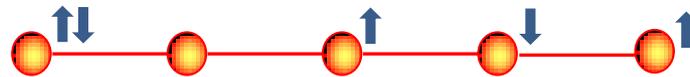


$$N_e = N$$

Гомеоплярные состояния

$$D = 2^N$$

Ионные состояния



Молекула H_2 в атомном базисе



$$\Psi_1 = \frac{1}{2}(\varphi_1(1)\varphi_2(2) + \varphi_1(2)\varphi_2(1))(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))$$

$$\Psi_2 = \frac{\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_1(2)\varphi_2(1)}{2} \begin{cases} \sqrt{2}\alpha(1)\alpha(2) \\ (\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)) \\ \sqrt{2}\beta(1)\beta(2) \end{cases}$$

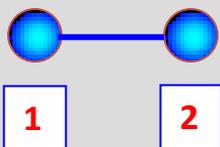
Конфигурационное взаимодействие (ионно-ковалентный резонанс)

$$f_1(1,2) = \varphi_1(1)\varphi_2(2), \quad f_2(1,2) = \varphi_1(2)\varphi_2(1)$$
$$f_3(1,2) = \varphi_1(1)\varphi_1(2), \quad f_4(1,2) = \varphi_2(1)\varphi_2(2)$$

Ионные состояния правильной симметрии

$$\Psi_s = \frac{f_3(1,2) + f_4(1,2)}{2} (\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))$$
$$\Psi_a = \frac{f_3(1,2) - f_4(1,2)}{2} (\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))$$

FCI для молекулы водорода (метод ВС)



$$f_{1,s}(1,2) = [\varphi_1(1)\varphi_2(2) + \varphi_1(2)\varphi_2(1)] / \sqrt{2}$$

$$f_{2,s}(1,2) = [\varphi_1(1)\varphi_1(2) + \varphi_2(1)\varphi_2(2)] / \sqrt{2}$$

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} 2\alpha & 2\beta \\ 2\beta & 2\alpha + U \end{pmatrix}, \quad E_{1,2} = 2\alpha + \frac{U \pm \sqrt{U^2 + 16\beta^2}}{2}$$

$$f_{1,a}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_1(2)\varphi_2(1)]$$

$$E_3 = 2\alpha$$

$$f_{2,a}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(1)\varphi_1(2) - \varphi_2(1)\varphi_2(2)]$$

$$E_4 = 2\alpha + U$$

Спиновый формализм метода ВС



$$P_{1,2} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] = -[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$
$$P_{1,2} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] = \alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)$$

Тождество Дирака:

$$P_{1,2} = 2S_1S_2 + 1/2$$

$$H = 2\alpha + J(S_1S_2 - 1/4), \quad J = \frac{\sqrt{U^2 + 16\beta^2} - U}{2}$$

Численное моделирование свойств низкоразмерных магнетиков

Переходные металлы –
сильное электрон-электронное
отталкивание (сильная
электронная корреляция)

Низкоразмерные структуры –
ограниченное движение
электронов (сильная
электронная корреляция)



Необходимы многоэлектронные методы
для адекватного описания
низкотемпературных свойств
квазиодномерных систем

Молекулярные магнетики (новый тип магнитных материалов)

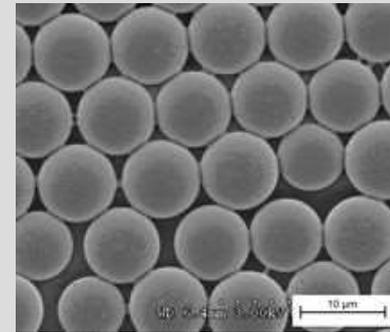
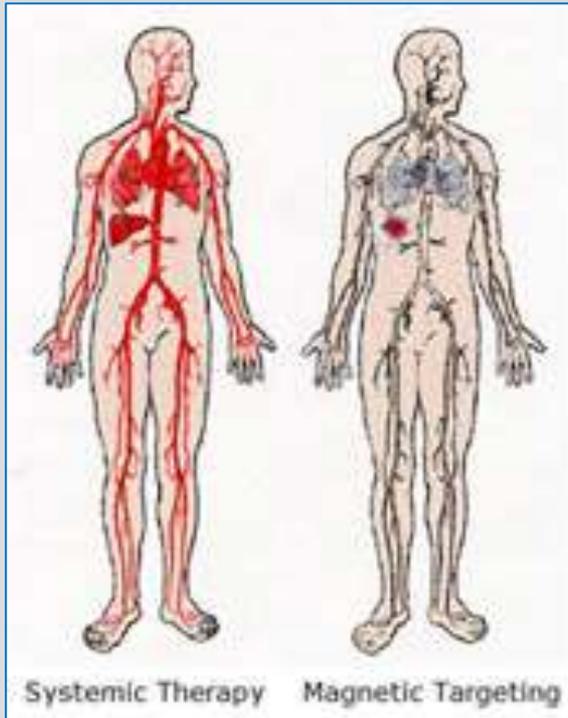
Молекулярные ферромагнетики – магнитные материалы, построенные из высокоспиновых блоков – полирадикалов или комплексов, включающих ансамбли парамагнитных ионов, армированных органическими молекулами- лигандами.

(А.Л.Бучаченко)

Мотивация – уменьшение размеров магнитных элементов памяти. Высокоточная доставки доз лекарств в определенные места живого организма.

Молекулярные магнетики - диэлектрики, не токсичны и устойчивы к коррозии. Плотность в 5-7 раз меньше плотности обычных магнетиков. Могут быть оптически прозрачными.

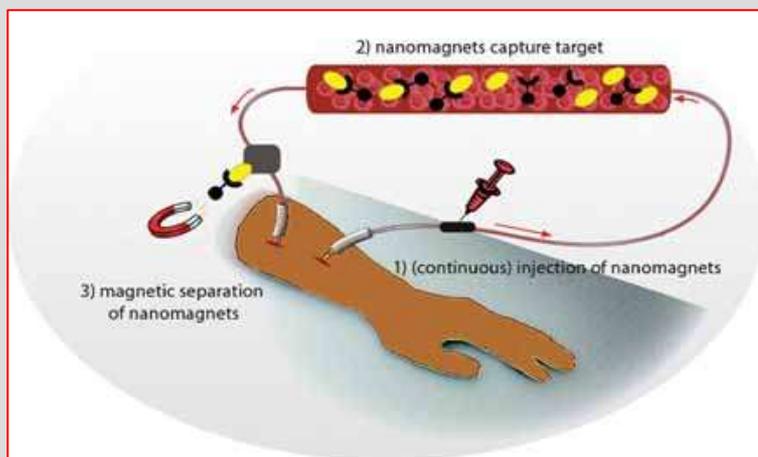
Magnetic targeting of drugs



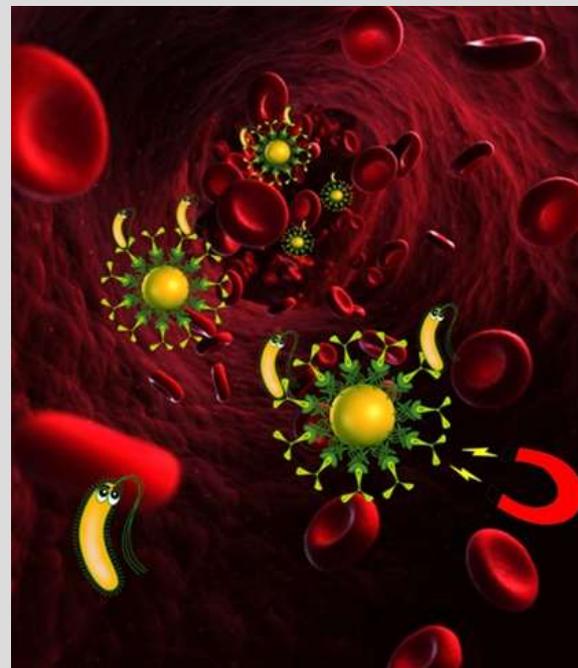
The main problem of cancer therapy is not the lack of efficient drugs, but that these drugs are very difficult to concentrate in the tumour tissue without leading to toxic effects on neighbouring organs and tissues

www.magneticmicrosphere.com

Очистка крови с помощью функционализированных наномангнетиков



Inge K. Herrmann *et al* *Small*
Vol.6, Issue 13, pp 1388–1392, 2010



Carbon-coated iron carbide Fe_3C ; mean diameter ~ 30 nm)
Injection of functional nanomagnets in human blood enables selective removal of disease-causing metals, overdosed drugs, and proteins

Неорганические ферримагнетики



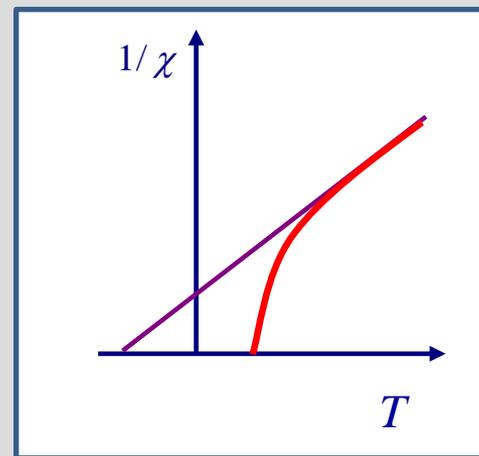
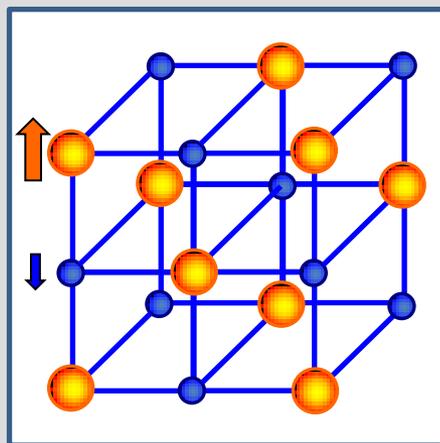
Ферро-



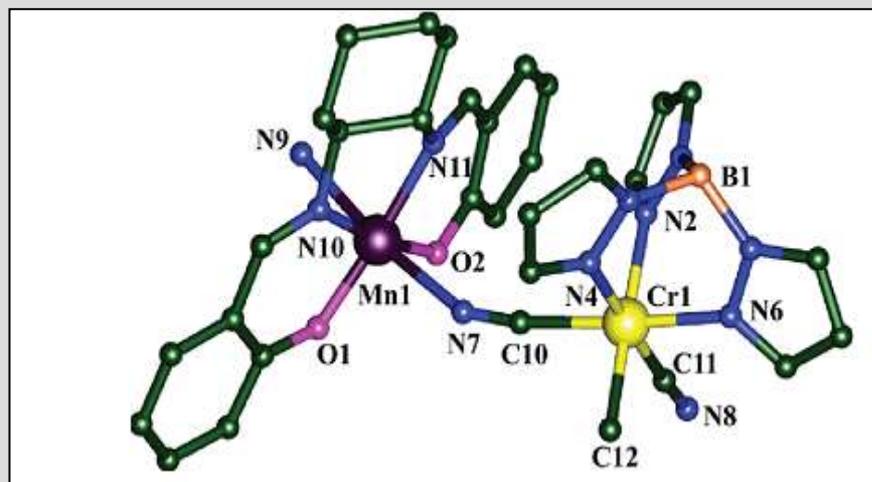
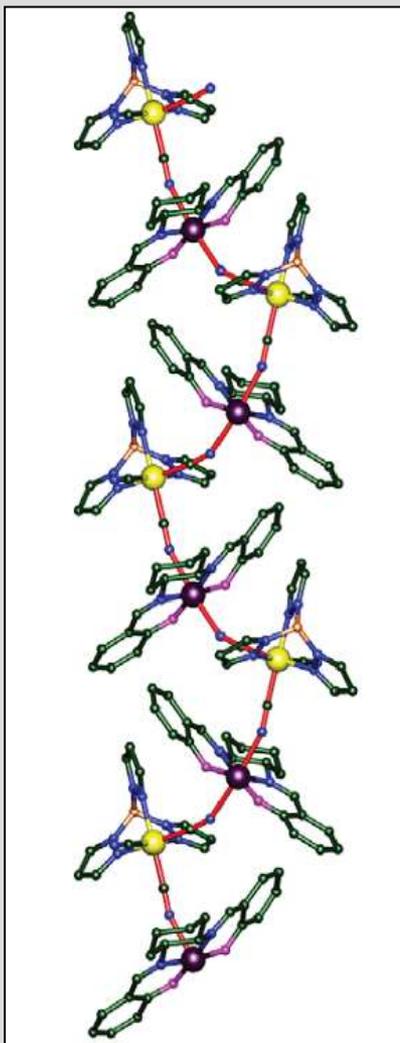
Антиферро-



Ферри-



Квазиодномерные ферромагнетики на основе комплексов переходных металлов



● S=2

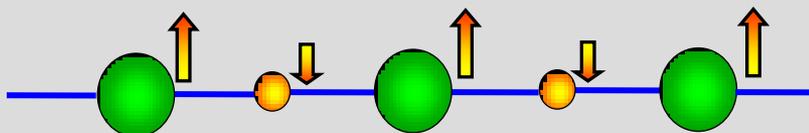
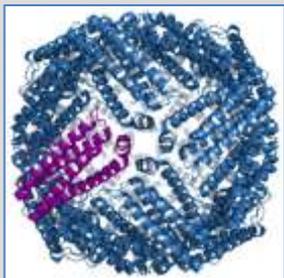
● S=3/2



R (Mn⁺³-Cr⁺³)~5.3Å, J~ 1.95 cm⁻¹

Yao M-X et al., *Inorg. Chem.* 51, 2140 (2012)

Магнитные подрешетки: цепочки ионов переходных металлов двух типов



$$S_{\text{Cu}} = 1/2, \quad S_{\text{Ni}} = 1$$



$$S_{\text{W}} = 1/2, \quad S_{\text{Mn}} = 2$$



$$S_{\text{Cr}} = 3/2, \quad S_{\text{Mn}} = 2$$

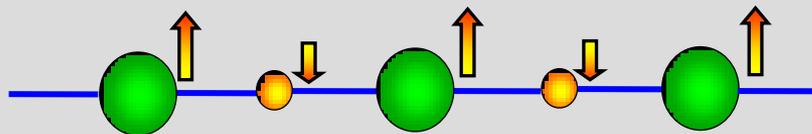


Гейзенберговский спиновый гамильтониан

$$\mathbf{H} = \sum_{i < j} J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j, \quad J_{ij} > 0$$

$$\mathbf{H} = \sum_{i=1}^N J \mathbf{S}_{1,i} (\mathbf{S}_{2,i-1} + \mathbf{S}_{2,i})$$

Теорема Либя – Овчинникова – Клейна



$$S_0 = |s_2 - s_1| N$$

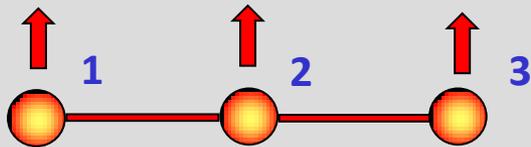
Параметризация модели Гейзенберга

1. Выбор параметров взаимодействий из сравнения экспериментальных данных с результатами моделирования этих данных в рамках модели

2. Прямая квантовохимическая оценка параметров магнитных взаимодействий (теория возмущений, метод конечных решеточных кластеров и др.)

Многоатомные гомеополлярные молекулы

$$\mathbf{H}_{eff} = \sum_{i,j} J_{ij} (\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j - 1/4), \quad J_{i,j} = \frac{1}{2} \left[U \pm \sqrt{U^2 + 16(\beta_{i,j})^2} \right]$$



$$\mathbf{H}_{eff} = J (\mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_2 \mathbf{S}_3)$$

$$\mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2 = \mathbf{S}_1^z \mathbf{S}_2^z + \frac{1}{2} (\mathbf{S}_1^+ \mathbf{S}_2^- + \mathbf{S}_1^- \mathbf{S}_2^+)$$

$$\mathbf{H}_{eff} = J (\mathbf{P}_{1,2} + \mathbf{P}_{2,3} - 1) / 2$$

$$S^z = 1/2$$

$$\Omega_1 = \alpha(1) \alpha(2) \beta(3)$$

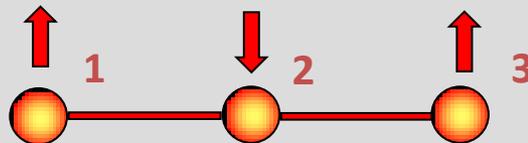
$$\Omega_2 = \alpha(1) \beta(2) \alpha(3)$$

$$\Omega_3 = \beta(1) \alpha(2) \alpha(3)$$

$$S^2 = (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3)^2 = \mathbf{P}_{1,2} + \mathbf{P}_{1,3} + \mathbf{P}_{2,3} + 3/4$$

$$S^2 (2\alpha\beta\alpha - \alpha\alpha\beta - \beta\alpha\alpha) = 3/4 (2\alpha\beta\alpha - \alpha\alpha\beta - \beta\alpha\alpha)$$

Энергетические уровни аллильного радикала



$$\mathbf{H} = J (\mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_2 \mathbf{S}_3) = J \mathbf{S}_2 (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_3)$$

$$\mathbf{S}^2 = (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3)^2 = (\mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_a)^2 = (\mathbf{S}_2)^2 + (\mathbf{S}_a)^2 + 2\mathbf{S}_2 \mathbf{S}_a$$

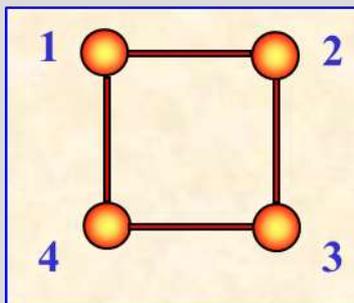
$$E = \frac{1}{2} J \left(S(S+1) - S_a(S_a+1) - \frac{3}{4} \right)$$

$$E_0 = -J, \quad S = 0.5$$

$$E_1 = 0, \quad S = 0.5$$

$$E_2 = 0.5J, \quad S = 1.5$$

Метод ВС для молекулы циклобутана



$$\mathbf{H} = J (\mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_2 \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_3 \mathbf{S}_4 + \mathbf{S}_1 \mathbf{S}_4)$$

$$\mathbf{H} = J (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_3)(\mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_4) = JS_a S_b$$

$$E = \frac{1}{2} J (S(S+1) - S_a(S_a+1) - S_b(S_b+1))$$

$$L = 2^N$$

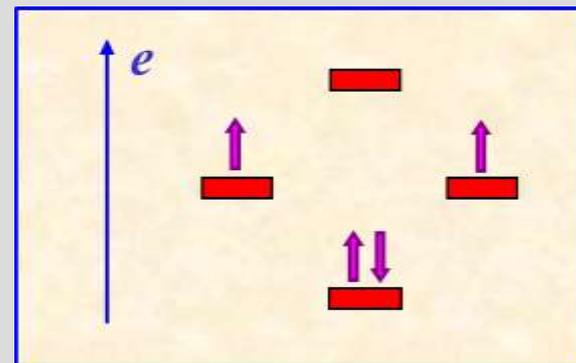
$$E_0 = -2J, \quad S = 0$$

$$E_1 = -J, \quad S = 1$$

$$E_3 = 0J, \quad S = 0, 1$$

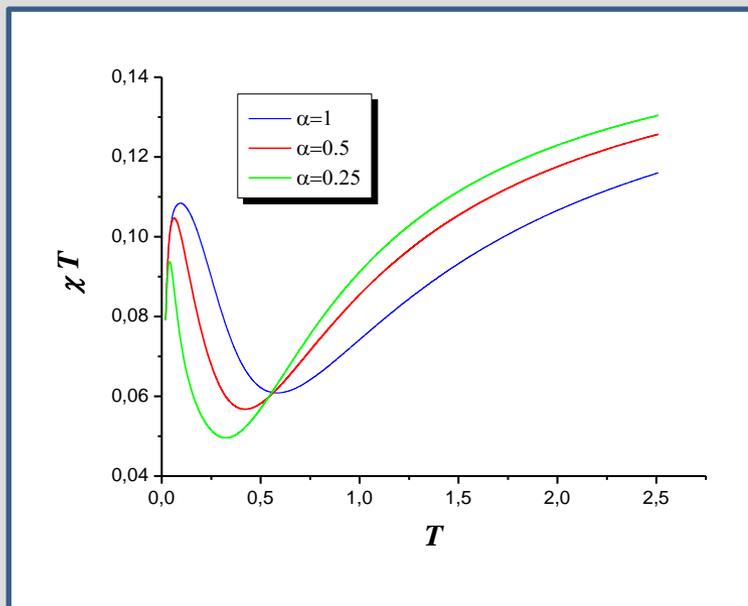
$$E_4 = J, \quad S = 2$$

Метод Хюккеля



$$E_0 = 4\alpha + 4\beta, \quad S = 0, 1$$

Температурная зависимость магнитной восприимчивости конечного решеточного кластера из 12 спинов



$$J_0 = 1, h = 0.01$$

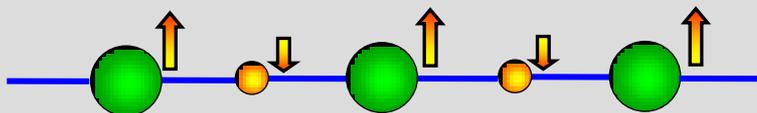
$$J_0 = J_1 \rightarrow T_{\min} = 0.59J_0 / k$$



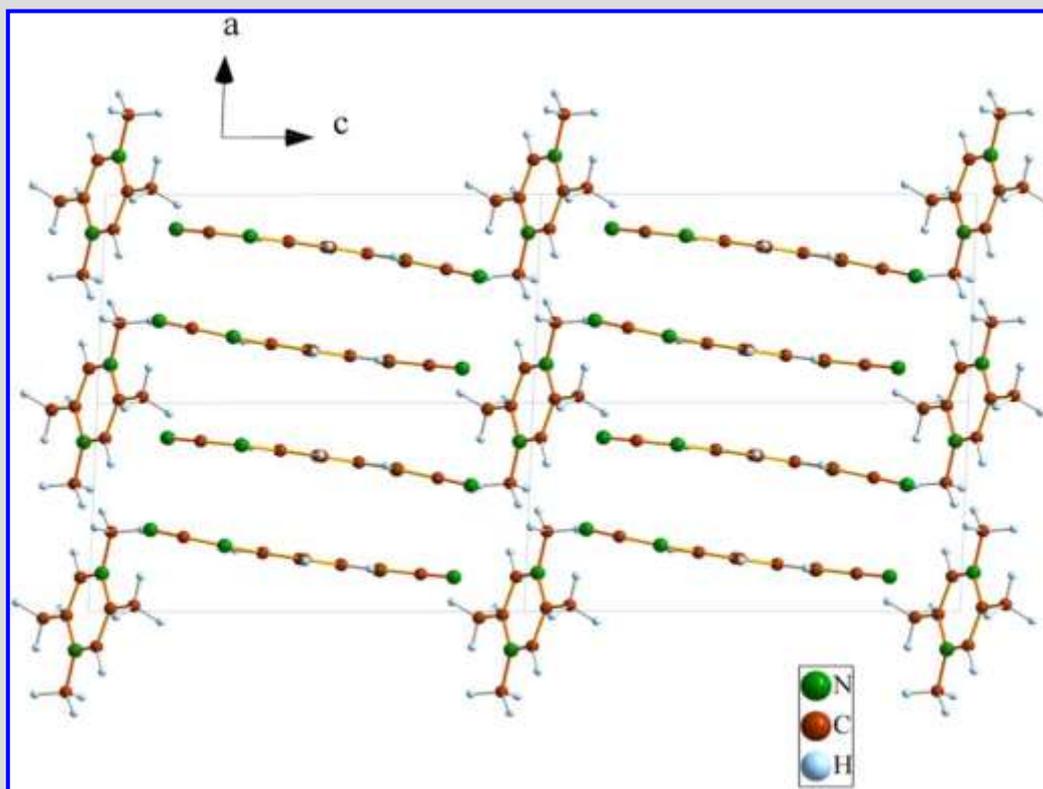
$$T_{\min} = 80K \rightarrow J_0 = 94cm^{-1}$$

S.K.Pati, S.Ramasesha, D.Sen cond-mat/9610080v1 $J_0 = 100cm^{-1}$

P.J.Koningsbruggen, *et al.* Inorg.Chem. 29, 3325 (1990) $J_0 = 81cm^{-1}$

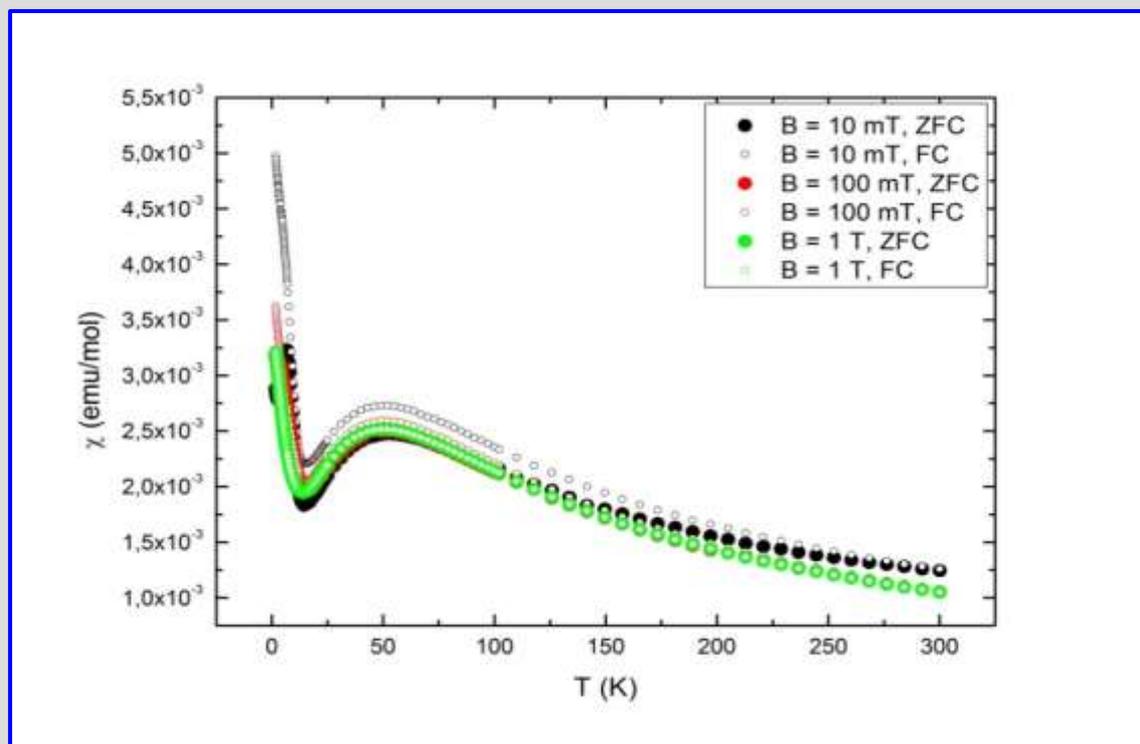


Фрагмент кристаллической структуры (N-Me-2,5-di-Me-Pz)(TCNQ)₂

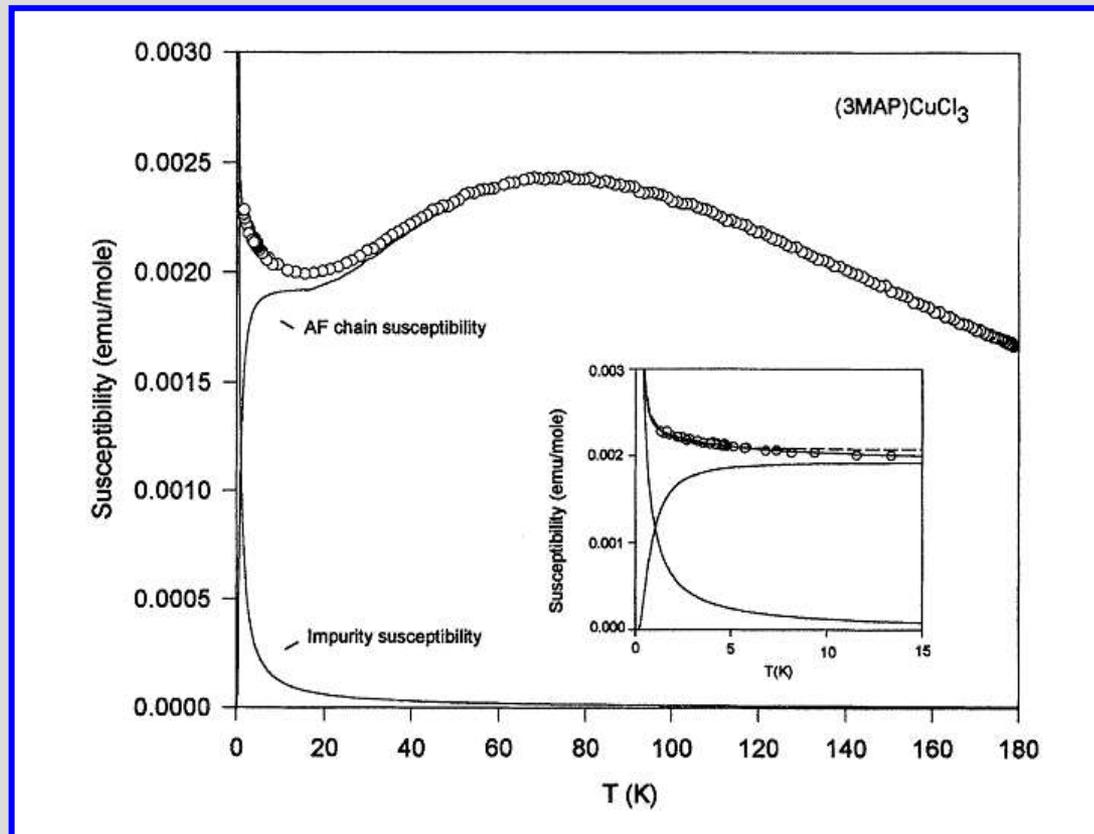


A.Radvakova, *et al*, J. Phys. Chem. Solids, 70 (2009) 1471.

Экспериментальная температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$



$\chi(T)$ для спиновой цепочки с парамагнитными примесями



Y. Liu, J.E. Drumheller, R.D. Willett, Phys. Rev. B 52 15327(1995)

Free spin + dimer

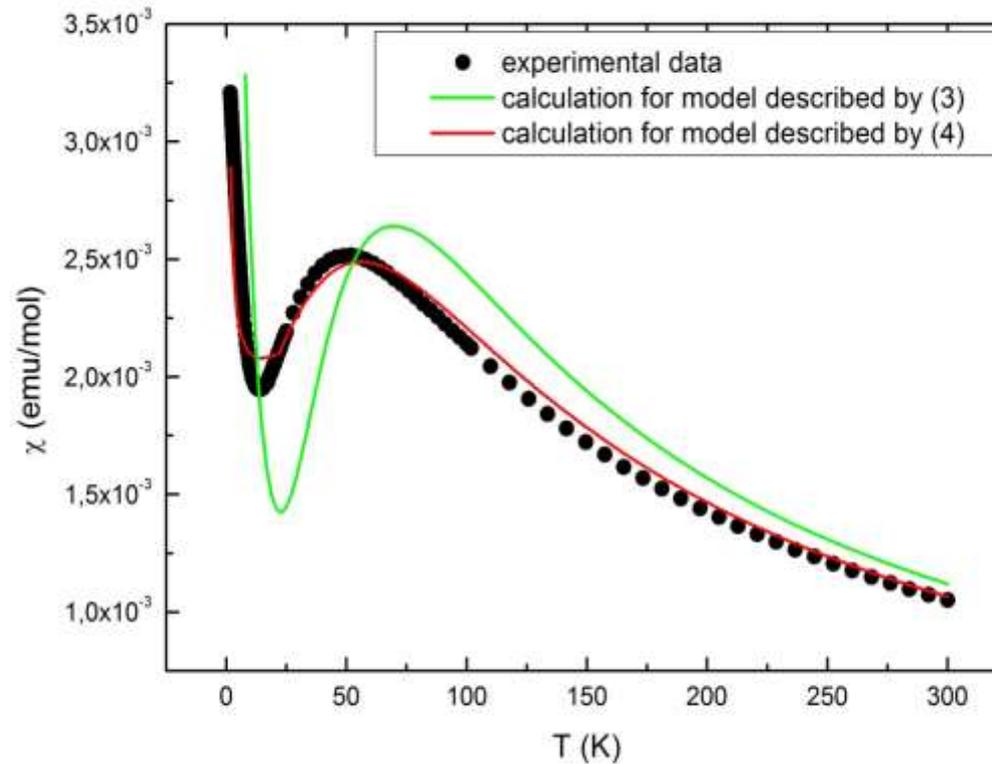
$$\mathbf{H}_r = -g\mu_B H S_0^z, \quad \mathbf{H}_d = J(\mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2 - 1/4) - g\mu_B H (S_1^z + S_2^z) \quad (1)$$

$$\mathbf{Z}(H, T) = \left[\exp\left(\frac{J}{kT}\right) + 1 + 2 \cosh\left(\frac{g\mu_B H}{kT}\right) \right]^m \left[2 \cosh\left(\frac{g\mu_B H}{2kT}\right) \right]^n$$

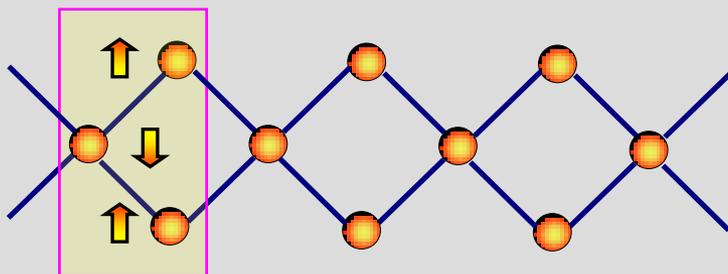
$$\chi = N_A (\xi \chi_r(T) + (1 - \xi) \chi_d(T) / 2), \quad \xi = \frac{n}{n + m} \quad (2)$$

$$g = 2 \quad t = \frac{kT}{J}, \quad h = \frac{2\mu H}{J}$$

$\chi(T)$: эксперимент и теория

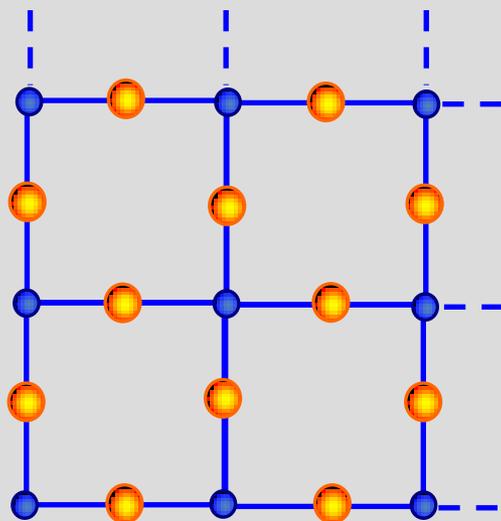


Спиновая лестница-”ожерелье”



H.Akagi, N.Uryû. Physics Letters,
86A, 248 (1981).

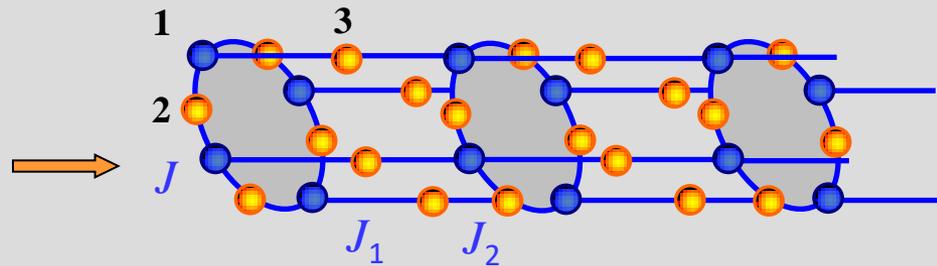
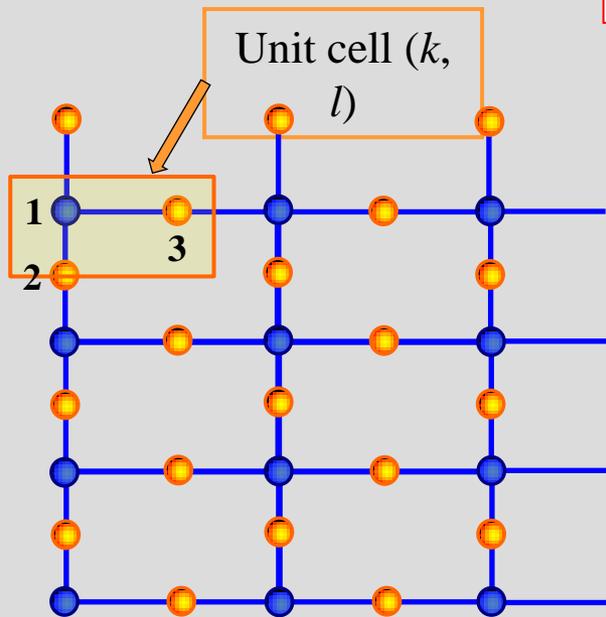
Квази-2D ферримагнетик



M.Ohba, H.Okawa, T.Ito, A.Ohto, J.Chem.Soc.,
Chem.Commun. 15, 1545 (1995)

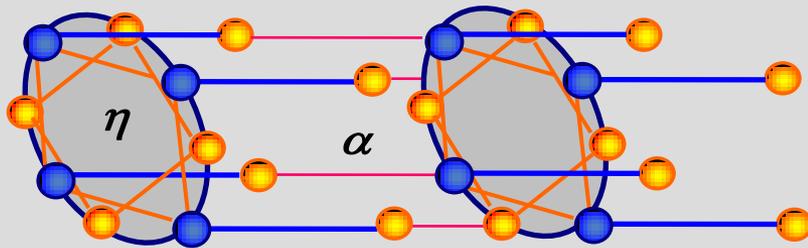
Неуглеродные “ферромагнитные нанотрубки”

Тубулярная структура, полученная сворачиванием конечного фрагмента декорированной прямоугольной спиновой лестницы



V.O.Chernovskii, E.V.Ezerskaya, D.J.Klein,
A.A.Kravchenko. JMMM., 323, P.1636 (2011).

Появление дополнительного плато промежуточной намагниченности для модели спиновой трубки Гейзенберга-Изинга

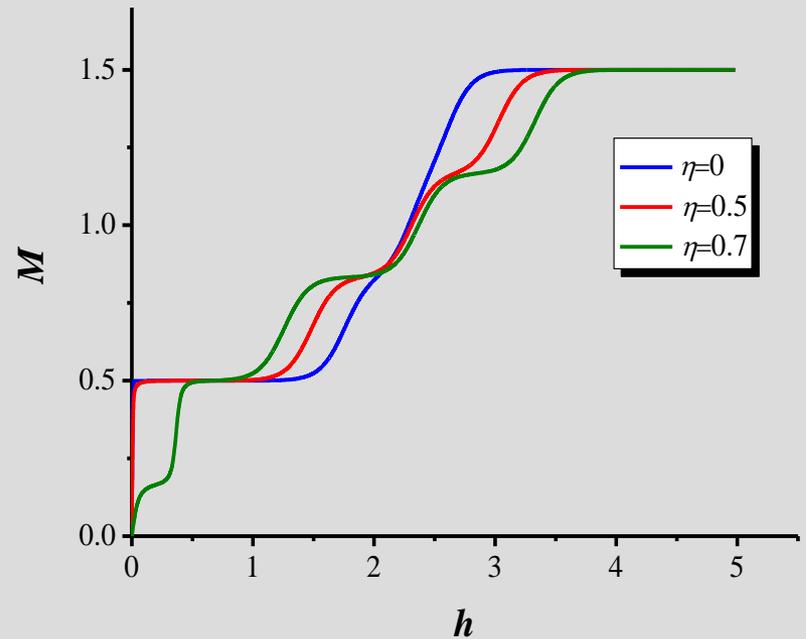


$$\mathbf{H} = \sum_{l=1}^L (\mathbf{H}_{0,l} + \mathbf{V}_{l,l+1})$$

$$\mathbf{H}_{0,l} = \sum_{k=1}^n \mathbf{S}_{1,k,l} (\mathbf{S}_{2,k,l} + \mathbf{S}_{2,k-1,l} + \mathbf{S}_{3,k,l})$$

$$+ \eta \sum_{k=1}^n \sum_{i=1}^2 \mathbf{S}_{i,k,l} \mathbf{S}_{i,k+1,l}$$

$$\mathbf{V}_{l,l+1} = \alpha \sum_{k=1}^n \mathbf{S}_{1,k,l+1} \mathbf{S}_{3,k,l}$$



$$M = \langle \mathbf{S}_{tot}^z \rangle / L,$$

$$h = 2\mu\mathbf{H} / J$$

$$n = 3, \alpha = 0.5,$$

$$k_B T = 0.1J$$