

分子磁性的量子化学研究进展

任 杰 陈志达*

(北京大学化学与分子工程学院, 稀土材料化学及应用国家重点实验室, 北京 100871)

本文概述了研究分子磁性的量子化学方法和研究进展。首先介绍分子磁性研究中的量子化学原理和所使用计算方法, 总结了有代表性的自由基、自由基-金属配合物、桥联多核过渡金属配合物等分子磁性的研究情况, 并对今后研究分子磁性的量子化学方法作了展望。

关键词: 分子磁性 量子化学
分类号: O641.12*1

0 引言

磁性现象从远古时代就已经被人们所认识。当时的希腊、中国和罗马人发现了天然磁石(铁氧化物)有吸引含铁物质的现象^[1]。公元前 800 年, 古希腊就记载了铁矿中有天然磁体存在的现象。由于时代的局限, 那时的科学家只是认为天然磁体是一种具有灵魂的物质。随着时代的发展, 众多科学家包括 Faraday、Marie 和 Oersted 等为揭开磁性这一自然现象之谜进行了开拓性工作。1928 年, Heisenberg 首先提出物质的磁性是一种量子效应^[2]。至此, 人们才真正奠定现代分子磁性的量子理论基础。如今, 分子磁性理论在材料科学和生命科学等领域得到了广泛的应用。可以预料, 分子磁性理论的每一步跨越都将给材料科学、生命科学甚至计算机的发展带来革命性的影响。比如, 在微电子领域, 以色列科学家把 NiCl₂ 簇化合物分子用作存储器的分子开关。在生物医药领域, 科学家进一步设想把磁性分子附着在病原体上, 并通过外加磁场把病原体去掉。由此看出, 未来分子磁性理论的应用必将深远地影响着我们的生活。

分子磁性所涉及的理论包括了从化学到物理的多个交叉学科, 涉及面广。由于篇幅所限, 在此不作

一一讨论。作者想就自己研究的领域, 对量子化学在分子磁性研究中的应用作一概述。

1 分子磁性的量子化学研究概况

目前分子磁性的量子化学研究主要分为定性研究和定量研究两大类。

定性研究主要集中在磁交换的通道上, 人们试图给出半经验的磁性预测。比如图 1 通过价键(VB)方法对铁磁和反铁磁通道作了直观的描述^[3]。现阶段定性研究的不足在于对不同类型的磁性分子不能

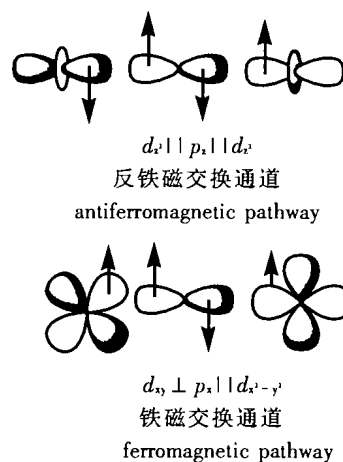


图 1 磁交换通道分析

Fig. 1 Antiferro- and Ferro-magnetic pathway^[3]

收稿日期: 2002-02-21。收修改稿日期: 2002-04-16。

国家自然科学基金资助项目(No. 29831010, 20023005)和国家重点基础研究发展规划基金资助课题(No. G1998061305)。

* 通讯联系人。E-mail: zdchen@pku.edu.cn

第一作者: 任 杰, 男, 30 岁, 博士研究生; 研究方向: 应用量子化学。

给出统一和准确的预测, 并且理论的预测经常落后于实验的发展。

定量研究主要集中在磁偶合常数的计算以及分子自旋密度的分析。因为磁偶合常数的符号不仅表示了分子中磁中心之间相互作用的特征(铁磁和反铁磁), 而且其绝对值还表示了这种磁相互作用的大小。同时, 磁偶合常数直接与磁转变温度相关联, 所以计算磁偶合常数是一项十分重要而有意义的工作。理论工作者不同于实验工作者的一点是, 他们容易通过理论模型的建立对一类磁性分子进行磁性的系统研究, 而实验工作者在这方面往往是比较困难的。例如作者曾经系统地研究了不同形态 $[\text{Cl}_3\text{FeOFeCl}_3]^{2-}$ 离子(图 2)的磁学性质^[4], 给出了磁偶合作用随键长(Fe-O)和键角(Fe-O-Fe)的变化规律, 表明磁偶合常数对 Fe-O 键长的变化非常敏感, 而 Fe-O-Fe 角度的变化对磁偶合常数影响不大的结论。文献^[4]还从分子轨道理论出发, 对不同模型分子 Fe-O 之间的自旋重叠布居与磁偶合常数的关系给以描述。由此可以对一系列分子的磁相互作用有一个比较清晰的认识。然而, 在实验工作中要总结这样的规律还是比较困难的。

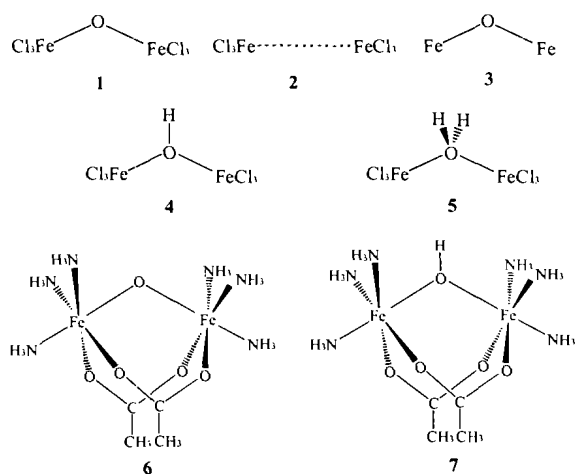


图 2 $[\text{Cl}_3\text{FeOFeCl}_3]^{2-}$ 的不同模型化合物示意图

Fig. 2 Several model magnetic systems of $[\text{Cl}_3\text{FeOFeCl}_3]^{2-}$ ^[4]

现在, 定量计算的主要困难是, 磁偶合常数是作为两个多重态的能量差被计算出来的, 其中磁偶合常数一般只有几个波数到几百个波数(相当于 $10^{-4} \sim 10^{-2}\text{eV}$), 而不同自旋态的总键能在几百至上千 eV。这样做就产生了一个难题, 即需要比较两个大数的微小差别, 因而对计算精度提出了很高的要求, 在现阶段的量子化学计算中还很难达到。如果通过

直接计算相关能来达到计算磁偶合常数的目的, 在从头算的计算中, 则需要用高等级的扩展基组, 同时考虑微扰作用和组态相互作用。对于一般的磁性分子, 例如具有过渡金属顺磁阳离子为磁性中心的多核配合物, 或者过渡金属顺磁阳离子和自由基形成的配合物, 还必须考虑到相对论效应(包括自旋-轨道偶合效应)。目前这种直接相关能计算方法还不是一个普遍可行的方法。另外一点需要指出, 在目前普遍应用的单行列式计算中, 每个自旋态能量的计算要用到非限制自洽场方法, 进行开壳层计算, 这样必然存在高自旋态波函数对低自旋态波函数的混入, 如何减小这种波函数的混入是一个研究中难以避免的问题。

2 分子磁性的理论基础

当前, 应用量子化学研究分子磁性的理论基础来自于 Heisenberg 模型^[2]。这是一个唯象的理论, 基本公式是:

$$\hat{H} = \sum -2 J_{AB} \hat{S}_A \cdot \hat{S}_B \quad (1)$$

其中 J_{AB} 表示 A 和 B 两个磁中心的各向同性自旋偶合常数, 它的符号和绝对值标志相互作用的性质和大小。 $J > 0$, 表示顺磁离子间为铁磁相互作用; $J < 0$, 表示顺磁离子间为反铁磁相互作用, 而 \hat{S}_A 和 \hat{S}_B 表示相互作用的 A 和 B 两个磁中心的自旋算符。该式由 Heisenberg 提出来, 经 Dirac 和 Van Vleck 做了进一步发展, 也叫做 HDVV Hamiltonian^[5], 其本征值为:

$$E(S, S_A, S_B) = -J[S(S+1) - S_A(S_A+1) - S_B(S_B+1)] \quad (2)$$

可以进一步得到,

$$E(S) = -JS(S+1) \quad (3)$$

$$E(S) - E(S-1) = 2JS \quad (4)$$

根据公式 4, 分别计算相邻两个态的能量差, 可以求得 J 值。

70 年代中期, Hay^[6]等人提出了桥联双核金属化合物的分子轨道相互作用理论, 即通过简单分子轨道来半定量的解释双核金属化合物的磁中心交换偶合作用。然而, Hay 的理论仅能对简单的同系列反铁磁体系进行解释。不久, Kahn 和 Briat 提出了分子磁性的价键理论^[7,8]。该理论对于交换现象的解释类同于 Heitler-London 的化学键观点。Kahn 和 Briat 应用了自然磁轨道来解释交换偶合作用, 但其应用范

围仍是有限的。随后 Noodleman 等人提出了一种称为对称性破损的方法^[9], 这一方法力图通过使用对称性破损和自旋投影技术来统一 Kahn 的价键理论和 Hay 的简单分子轨道理论。Noodleman 构造了一种自旋对称性破损态, 来描述由两个定域磁中心组成的体系在 $M_s = 0$ 时的状态。这种对称性破损态不是一个纯自旋本征态, 而是自旋本征态的混合态, 其波函数的对称性低于分子核构型的空间对称性。Noodleman 用破损态的前线轨道重新表述了自然磁轨道。Hay, Kahn 和 Noodleman 的理论都是在“活性电子”的水平上来处理自旋偶合作用, 也就是说仅仅考虑磁轨道参与交换偶合作用(所有其他双占据/空轨道被认为在交换偶合作用是“非活性的”)。近年来, 人们突破“活性电子”近似, 进一步考虑其他双占据/空轨道在交换偶合作用的贡献^[10-12]。

到现在为止, 在分子磁性领域内还没有一个理论能够对磁中心间的偶合作用做出统一、完美的解释。但是, 有一点是共识的, 即磁相互作用不能只由不考虑组态相互作用(CI)的简单分子轨道理论做出解释, 尽管简单分子轨道理论在化学的其它领域取得了很大的成功。这也说明了分子轨道理论在 Hartree-Fock 自洽场(SCF)水平的局限性。如果考虑组态相互作用(CI), 问题就变得复杂。同时对于较大分子体系, 特别是包含多个金属离子的配合物, CI 方法极大的计算量也往往超越了现今计算机的承受能力。正是在这种进退两难的情况下, 化学家们从不同角度提出了不同的方法, 我们将在下一节对时下流行的一些方法作一简要的介绍。

3 几种分子磁性的量子化学计算方法

在偶合常数的计算中, 需要对磁偶合体系的不同单电子占据组态所产生的各个自旋态的能级进行计算。本质上, 这一点要求进行多行列式波函数形式的计算。另外, 由于多重态的能量变化范围只在 kT 数量级, 所以电子相关起到非常重要的作用。理论上, *ab initio*-MRCI 方法可以解决这方面的问题, 但其计算时间的很高要求又使这一努力限制在一些小的体系上。实质上, 上述的对称性破损方法是一种近似的组态相互作用方法。该方法可以和密度泛函方法很好地结合在一起应用于较大分子体系磁性的研究。根据文献报导, 对称性破损方法已经比较成功地用于双核 Cu(II) 化合物以及其他异核化合

物^[13-15]、F-S 簇体系^[16-18]等 J 值的计算。

3.1 对称性破损方法

这是 Noodleman^[9]提出的一种计算磁偶合常数的方法。首先用只有两个未配对电子的简单体系(图 3)来介绍对称性破损态(BS)^[17]。它是由具有相反自旋(α 和 β)两个正交轨道 a 、 b 组成, 波函数可表示为:

$$\Psi_{BS} = A(aba\beta) \equiv |aba\beta\rangle$$

简单模型的自旋本征函数 $\Psi(S, M_s)$ 可表示为:

$$\Psi(1, 1) = |ab\alpha\alpha\rangle, \quad \Psi(1, -1) = |ab\beta\beta\rangle,$$

$$\Psi(1, 0) = 1/\sqrt{2}(|ab\alpha\beta\rangle + |ab\beta\alpha\rangle),$$

$$\Psi(0, 0) = 1/\sqrt{2}(|ab\alpha\beta\rangle - |ab\beta\alpha\rangle)$$

由此, 破损态的波函数

$$\Psi_{BS} = 1/\sqrt{2}[\Psi(1, 0) + \Psi(0, 0)]$$

可以看出, 对称性破损态是一个自旋混合态(有来自 $S=1$ 和 $S=0$ 的贡献), 不是总自旋量子数平方算符(S^2)的本征态。能量表达式是:

$$E_{BS} = (1/2)[E(S=1) + E(S=0)]$$

$$E(S=1) - E(S=0) = 2[E(S=1) - E_{BS}]$$

$$\equiv -2J$$

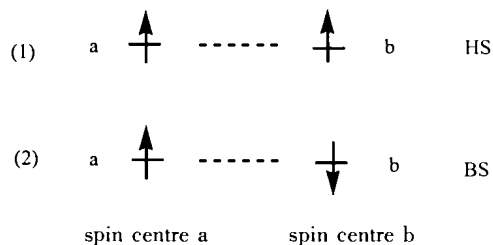


图 3 最高自旋态(HS)和对称性破损态(BS)轨道电子排布示意图

Fig. 3 Orbital diagrams of High Spin(HS) state and Broken Symmetry(BS) state

然后, 通过计算分子的最高自旋态(HS)与对称性破损态(BS)的能量差, 可以得到磁中心之间的磁偶合作用常数 J 值。

同样, 该方法也可以应用于每个自旋中心具有多个未成对电子的体系^[19]。并且, 在三核和多核体系也取得了同样的成功^[16-18]。以下是在双核磁性分子中, 最高自旋态、对称性破损态能级与磁偶合常数关系的一般表达式:

$$E_{HS} - E_{BS} = [-S_{\max}(S_{\max} + 1) + \sum_s A_1(S) \cdot S(S + 1)] J \quad (5)$$

其中 S 表示自旋量子数, S_{\max} 表示最高自旋量子数, $A_1(S)$ 表示 Clebsch-Gordan 系数的平方, J 表示自旋磁偶合常数。

3.2 电子相关方法

因为磁性分子体系是具有不同自旋态和简并态的多重态结构, 计算不同自旋态能量的差值(几个到几百个波数 cm^{-1}) 本身是一项对计算精度要求非常高的工作, 另外自旋多重态的计算要求多行列式的描述。同时, 现阶段的简单密度泛函理论还只是一种单行列式方法, 它不能直接提供不同多重态的能量。对于磁偶合常数的计算要涉及到对近简并能级差的计算, 如果单从计算方法和精确度来看, 现在的密度泛函理论方法的确面临着困难。应该看到, *ab initio* 电子相关方法, 在考虑了电子静态和动态相关能之后, 目前仍然是小的磁性分子计算中颇为流行和可靠的计算方法。直接计算每个自旋多重态的能级, 根据公式 4 可以得到磁偶合常数 J 值。现在应用得比较多的电子相关方法有 DDCI^[20]、CASSCF、MRCI 和 CASPT2^[21] 等。其中 DDCI (Difference Dedicated Configuration Interaction) 可以直接计算不同自旋态之间的能量差, CASPT2 是基于完全活性空间 (CAS) 的二级微扰方法, 它结合组态相互作用和多体微扰理论来解释电子相关效应。这两种方法适合于描述电子相关效应和计算激发能, Illas 使用这两种方法在分子磁性的研究中做了许多卓有成效的工作^[20]。在本文的 4.3 部分铁硫配合物 $[\text{Fe}_2\text{S}_6]^{6-}$ 的计算就是采用了电子相关方法。

4 典型分子磁性的量子化学计算

目前量子化学计算主要是研究磁性分子中不同磁性中心之间的相互作用。磁矩的载体可以是过渡金属离子, 稀土离子或有机自由基。由此而产生几类具有代表性的磁性分子: (1) 模型化合物, 如: H-He-H 等; (2) 有机自由基, 如氮氧化合物等; (3) 顺磁金属配合物, 包括多核金属配合物, 如 $[\text{Fe}_2\text{Cl}_6\text{O}]^{2-}$ 等; (4) 有机自由基-金属配合物。在这一部分, 我们将结合实例介绍一些量子化学对磁性分子的研究结果。

4.1 模型化合物

目前研究最多也是最简单的模型化合物是 H-He-H^[22-24], 虽然它不是真实的化学物质, 但其所具有的独特的电子结构却是研究分子磁性最好的模

型。两边的 H 原子可以看成两个自旋中心, 而 He 原子正好是一个磁惰性桥, 对两个 H 原子的自旋电子起超交换作用。它的另一个特点是可以进行 Full-CI 计算。各种其他的计算方法可以与 Full-CI 进行比较, 从而筛选出好的计算方法应用于其他较大体系分子磁性的计算。

4.2 有机自由基

自由基最大的优势是容易形成一维或多维的化合物, 有可能成为铁磁单元, 因此可作为铁磁体的先驱物。然而, 这种自由基的多聚物绝大部分是反铁磁化合物, 只有极少数是稳定的铁磁性自由基多聚物。因此, 设计合成这种铁磁性自由基聚合物在有机分子磁体的研究中很活跃。其中在实验上和理论上广泛研究的有氮氧自由基^[25-28]。量子化学研究主要集中在以下几个方面: 结构参数对磁偶合常数的影响, 比如在不同环上的自由基磁中心随环与环之间扭角不同磁性的变化^[29-30] (图 4); 磁单元堆积方式对磁偶合常数的影响^[30-31]; 在同一环上自由基磁中心不同相对位置对磁性的影响^[32] 等。

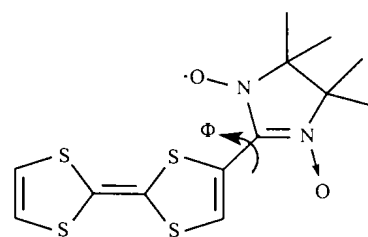


图 4 四硫富瓦烯-氮氧自由基化合物中 NCN 基团随 Φ 角转动示意图

Fig. 4 Internal rotation (Φ) of the NCN group in TTF-NN (tetrathiafulvalene-nytronyl nitroxide)^[30]

4.3 顺磁金属配合物

顺磁金属配合物的研究主要集中在桥联多核金属配合物。这类分子的特点是自旋偶合作用是通过抗磁性的桥联配体, 未配对电子主要集中在金属磁中心上, 金属之间形成一种弱的偶合相互作用。

例如 $[\text{Fe}_2\text{S}_6]^{6-}$ 顺磁金属配合物 (图 5)^[21]。被研究的分子采用 D_{2h} 点群。从表 1 可以看到, 活性电子方法 (CASSCF) 可以定性地解释实验结果。但是, 由于 CASSCF 缺乏对诸如双自旋极化和轨道弛豫等动态相关的校正, 所以计算值比实验值小 4 倍。而考虑了动态相关的 MRCI 和 ACPF 可以给出满意的结果。这里需要指出的是, 由于磁性分子通常是包括过渡金属等重原子的化合物, 所以过分强调使用高等

表 1 铁硫配合物 $[\text{Fe}_2\text{S}_6]^{6-}$ 磁偶合常数的计算值与实验值
 Table 1 Calculated and Experimental Coupling Constant J (in cm^{-1})^[21]

transition ($S \rightarrow S + 1$)	theory			experiment	
	CASSCF	MRCI	ACPF	RT*	500°C
$^9\text{Ag} \rightarrow ^{11}\text{B}_{1u}$ (4 \rightarrow 5)	-18.79	-52.09	-64.98		
$^7\text{B}_{1u} \rightarrow ^9\text{Ag}$ (3 \rightarrow 4)	-22.17	-61.46	-76.67		
$^5\text{Ag} \rightarrow ^7\text{B}_{1u}$ (2 \rightarrow 3)	-25.09	-69.55	-86.77		-92.26
$^3\text{B}_{1u} \rightarrow ^5\text{Ag}$ (1 \rightarrow 2)	-27.32	-75.71	-94.44	-95.79	-86.56
$^1\text{Ag} \rightarrow ^3\text{B}_{1u}$ (0 \rightarrow 1)	-28.75	-79.70	-99.42	-92.55	-84.76

* RT denotes Room Temperature

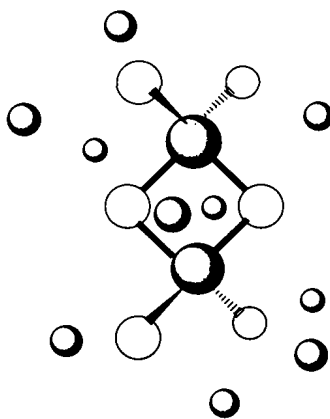


图 5 铁硫配合物 $[\text{Fe}_2\text{S}_6]^{6-}$ 和 10 个相邻 Na 原子
 Fig. 5 Ball-and-stick model of the thioferrate complex $[\text{Fe}_2\text{S}_6]^{6-}$ with the ten next-nearest Na atoms

The Fe-S bonds are represented by the sticks^[21].

级计算方法在目前的量子化学研究中还是不现实的。同时, 由于密度泛函方法比较好地处理交换能和相关能, 使它成为目前最为流行的一种计算分子磁性的方法。

4.4 有机自由基 - 金属配合物

到目前为止, 对有机自由基 - 金属配合物的量子化学研究还很少, 人们更多地集中在多核金属配合物上。但由于有机自由基 - 金属配合物的特殊磁结构, 正在引起越来越多的注意。有机自由基 - 金属配合物的特点是一个磁轨道主要定域在过渡金属中心, 另一个磁轨道定域在顺磁自由基配体中心, 自由基直接或间接地配位到金属离子上。这种情况与多核金属配合物有很大的不同。并且, 在自由基所形成的磁中心, 自旋离域要比金属离子大, 自旋电子同时分布在自由基的几个原子上。

$[(\text{acac})_2\text{Cu}-\text{ONH}_2]$ ^[3] 是氮氧自由基 - 过渡金属配合物的一个模型化合物。金属 Cu 离子被乙酰丙酮配位。在这里, 使用简单的模型自由基 $\text{H}_2\text{NO} \cdot$ 代替氮氧自由基。金属 Cu 离子形成一个变形的四方锥。在氮氧键相对于 CuO_4 平面逆时针转动过程中

(图 6), 分别计算 $\Phi = 0^\circ$ 、 45° 和 90° 时 (当 O-N 键平行于 Cu-O 键时, $\Phi = 45^\circ$) 三重态和单重态的能量差, 见表 2。

表 2 不同角度 $[(\text{acac})_2\text{Cu}-\text{ONH}_2]$ 的三重态和单重态能量差

Table 2 Triplet State-Singlet State Energy Difference (cm^{-1}) Calculated for $[(\text{acac})_2\text{Cu}-\text{ONH}_2]$ at Different Φ angles^[3]

method of calculation	$E(S=1) - E(S=0)$		
	$\Phi = 0^\circ$	$\Phi = 45^\circ$	$\Phi = 90^\circ$
	<i>ab initio</i>		
CAS(2,2)/ROHF	-53.0	-49.2	-52.4
	DFT		
X α -SD*	-184	-190	-180
LDA-SD	-174	-179	-171
BP-SD	-173	-178	-169
experimental value	-10 ~ -70		

* SD denotes Single Determinant Formalism

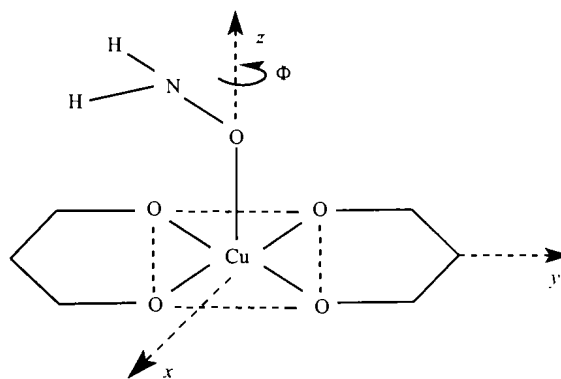


图 6 $[(\text{acac})_2\text{Cu}-\text{ONH}_2]$ 模型配合物示意图
 Fig. 6 A schematic view of the $[(\text{acac})_2\text{Cu}-\text{ONH}_2]$ model complex^[3]

这个分子有两个自旋态, 即单重态和三重态。实验发现, 不论 Φ 为何值, 三重态总是基态, 即为铁磁性。密度泛函和多组态自洽场方法计算结果见表 2, 不同方法得到与实验一致的定性结论。图 7 是这个分子的单占据轨道 SOMO-1 和 SOMO-2 轨道图, SOMO-1 轨道是 Cu-O 的反键轨道, 主要是 Cu 的 $3d_x$ 轨道指向周围的四个 O 原子。SOMO-2 轨道是

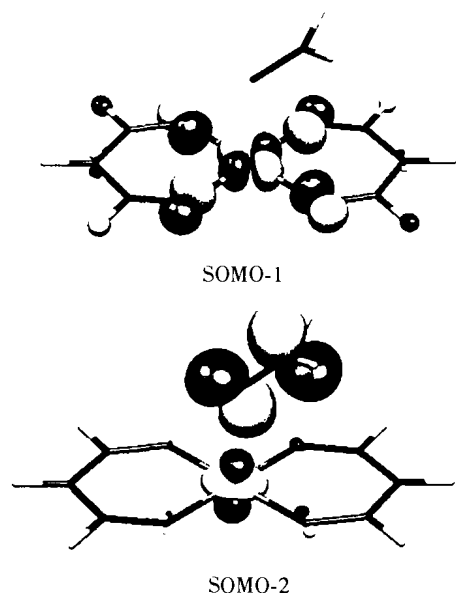


图 7 [(acac)₂Cu-O-NH₂]两个磁轨道的等密度面
Fig. 7 Isodensity surfaces corresponding to the two magnetic molecular orbitals of [(acac)₂Cu-O-NH₂]^[31]

由 N-O 的 π^* 轨道和 Cu 的 $3d_z$ 轨道组成。这两个 SOMO 轨道是这个分子的磁轨道。可以看到, 该分子的磁轨道相互正交, 即分子的铁磁通道是: $3d_z \perp 3d_z \parallel \pi^*$ 。

5 分子中磁交换机理的量子化学分析

除了磁偶合常数 J 外, 分子内自旋密度的分布对我们研究磁偶合作用的机理是很重要的, 并且这种自旋密度分布现在可以用非弹性中子散射实验直接获得。理论计算的自旋密度分布是量子化学研究分子磁性的一个重要方面, 计算的自旋密度分布不仅可以得到实验的验证, 而且可以帮助实验分析复杂分子的测量结果。一些机理被提出来解释磁中心间的偶合作用, 其中自旋离域和自旋极化机理已经成功地解释了单核和同核双核化合物的磁偶合现象^[33]。分子内自旋密度的分布常常是自旋离域和自旋极化共同作用的结果。尽管这两个机理主要是定性解释分子中自旋密度的分布, 对我们研究磁偶合作用机理很有启发性。

图 8, 9 是由密度泛函理论结合对称性破损方法计算的 LGdCu(NO₃)₃ · Me₂CO (L 为配体) 的 HS 态和 BS 态的自旋密度分布图^[34, 35]。由图 9 可以看到, 在 BS 态, Cu(II) 的自旋电子 (虚线表示) 明显地离域到周围配体上, 包括桥配体 O1, O2 和端基配体 N1、

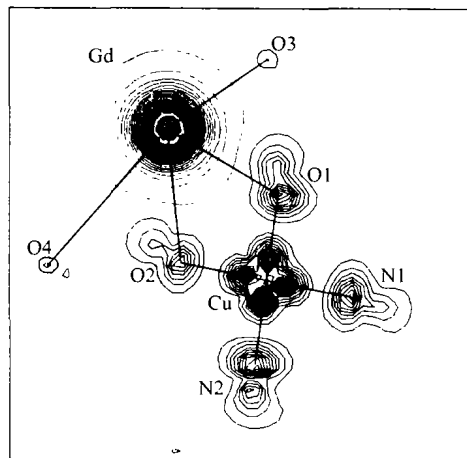


图 8 HS 态自旋密度分布图
Fig. 8 Spin density map for HS state

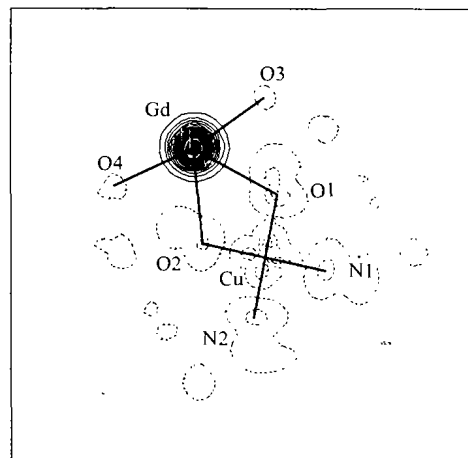


图 9 BS 态自旋密度分布图
Fig. 9 Spin density map for BS state

N2。而 Gd(III) 的自旋电子主要是定域在半充满的 f 轨道上, 自旋密度呈球型分布, 并诱导周围配体 (O1, O2, O3 等) 的自旋极化。这种自旋极化的结果使周围配体的自旋密度符号与 Gd(III) 的自旋密度符号相反。可见, 桥配体 O1, O2 必然受到自旋极化和自旋离域的共同作用。由图 8, 9 可以看到, 桥配体 O1, O2 的符号无论在 HS 态 (图 8) 或 BS 态 (图 9) 均与 Cu(II) 的自旋电子符号相同, 这说明 Cu(II) 的自旋离域作用大于 Gd(III) 的自旋极化对桥氧的影响。在化合物 LGdCu(NO₃)₃ · Me₂CO 中, Cu(II) 表现了自旋离域作用, 而 Gd(III) 表现出自旋极化作用。实验测量的磁化率表明高自旋态是基态。在高自旋态下, Gd(III) 的自旋极化作用与 Cu(II) 的自旋离域作用是相抵触的。显然, 当我们决定磁偶合作用的类型时, 不仅要考虑自旋极化和自旋离域作用机理, 还要考虑这

两者之间的互补性或抵触性。可以看出, 综合考虑自旋极化和自旋离域作用对磁偶合作用的理解是非常有帮助的。

6 结束语

随着磁性分子体系越来越复杂, 比如混合价的磁性分子; 某些化合物中的自旋阻挫作用以及一维乃至多维磁性分子的研究, 目前量子化学对分子的磁性研究还是很初步的。正确认识并研究不断出现的新型的磁性分子, 将是对量子化学提出的强有力的挑战, 也必将促进量子化学的不断发展。从量子化学的角度讲, 两个方面应该是量子化学追求的主要目标: (1) 找到合理磁通道, 对分子磁性做出非经验的预测。(2) 正确描述磁性和结构的关系。当然, 这也是实验化学家非常关心的问题。

二十世纪八十年代后期, Miller^[36]首次合成了第一个分子铁磁体(由二茂铁 [Fe(Cp*)] 与四氟基乙烯 (TCNE) 形成的电荷转移复合物), 分子磁体真正成为了在溶液中合成的磁体。现在越来越多的实验和理论化学家的目光被吸引到对新型的铁磁性分子材料的不断探索中。相信在理论化学家和实验化学家的共同努力下, 不久的将来, 分子铁磁性材料必将成为在计算机上设计“合成”的磁体。

致谢: 本文作者感谢美国的 Noodleman 教授和黎健博士在破损态理论研究中的帮助和有益讨论, 作者同时感谢闫峰和张磊所作的系统的理论工作^[37]。

参 考 文 献

- [1] Miller J. S. *Inorg. Chem.*, **2000**, **39**, 4392.
- [2] Heisenberg W. Z. *Phys.*, **1928**, **38**, 411.
- [3] Bencini A., Totti F., Daul C., Doelo K., Fantucci P., Barone V. *Inorg. Chem.*, **1997**, **36**, 5022.
- [4] Chen Z. D., Xu Z. T., Zhang L., Yan F., Lin Z. Y. *J. Phys. Chem. A*, **2001**, **105**, 9710.
- [5] Kahn O. *Molecular Magnetism*, VCH publishers: New York, **1993**.
- [6] Hay P. J., Thibault J. C., Hoffmann R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, **97**, 4884.
- [7] Kahn O., Briat B. *J. Chem. Soc. Trans. Rev. 2*, **1976**, **72**, 268.
- [8] Kahn O. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1985**, **24**, 834.
- [9] Noodleman L., Norman J. G. Jr. *J. Chem. Phys.*, **1979**, **70**, 4903; Noodleman L. *J. Chem. Phys.*, **1981**, **74**, 5737; Noodleman L., Davidson E. R. *Chem. Phys.*, **1986**, **109**, 131.
- [10] Daudey J. P., de Loth P., Malrieu J. P. *Magneto-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems*, Reidel Publishers: Dordrecht, **1985**, p87.
- [11] Tuzek F., Solomon E. I. *Inorg. Chem.*, **1993**, **32**, 2850.
- [12] Tuzek F., Solomon J. *Am. Chem. Soc.*, **1994**, **116**, 6916.
- [13] Zhang L., Chen Z. D. *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, **345**, 353.
- [14] Hu H. Q., Zhang D. J., Chen Z. D., Liu C. B. *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, **329**, 255.
- [15] Ruiz E., Alemany P., Alvarez S., Cano J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, **119**, 1297; Ruiz E., Alemany P., Alvarez S., Cano J. *Inorg. Chem.*, **1997**, **36**, 3683; Ruiz E., Alemany P., Alvarez S., Ruiz E., Verdagner M. *Chem. Eur. J.*, **1998**, **4**, 476.
- [16] Noodleman L., Case D. A., Aizman A. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, **110**, 1001.
- [17] Li J., Noodleman L., Case D. A. *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy*, John Wiley and Sons, Inc., **1999**, p661.
- [18] Noodleman L., Case D. A. *Adv. Inorg. Chem.*, **1992**, **38**, 423.
- [19] Dai D. D., Whangbo M. H. *J. Chem. Phys.*, **2001**, **114**, 2887.
- [20] Mödl M., Povill A., Rubio J., Illas F. J. *Phys. Chem. A*, **1997**, **101**, 526.; Sousa C., de Graaf C., Illas F., Pacchioni G. *Progr. in Theor. Chem. and Phys. B 7*, **2001**, 227.
- [21] Mödl M., Dolg M., Fuld P., Stoll H. *J. Chem. Phys.*, **1997**, **106**, 1836.
- [22] Soda T., Kitagawa Y., Onishi T., Takano Y., Shigeta Y., Nagao H., Yoshioka Y., Yamaguchi K. *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, **319**, 223.
- [23] Liu C. B., Hu H. Q., Yang X. H. *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, **349**, 89.
- [24] Hu H. Q., Zhang D. J., Liu Y. J., Liu C. B. *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, **340**, 370.
- [25] Mukai K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1969**, **42**, 40.; Kinoshita M. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1989**, **176**, 163.
- [26] Nogami T., Tomioka K., Ishida T., Yoshikawa H., Yasui M., Iwasaki F., Iwamura H., Takeda N., Takeda N., Ishikawa M. *Chem. Lett.*, **1994**, 29.
- [27] Awaga K., Inabe T., Nakamura T., Matsumoto M., Maruyama Y. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. A*, **1993**, **232**, 69; Awaga K., Inabe T., Nakamura T., Matsumoto M., Maruyama Y. *Synth. Met.*, **1993**, **56**, 3311.
- [28] Chiarelli R., Novak M., Rassat A., Tholence J. L. *Nature*.

- 1993, **363**, 147.
- [29] Castell O., Caballol R., Subra R., Grand A. *J. Phys. Chem.*, **1995**, **99**, 154.
- [30] Matsuoka F., Yamashita Y., Kawakami T., Kitagawa Y., Yoshioka Y., Yamaguchi K. *Polyhedron*, **2001**, **20**, 1169.
- [31] Kawakami T., Yamanaka S., Yamaki D., Mori W., Yamaguchi K. *Molecule-Based Magnetic Materials Theory, Techniques, and Applications ACS Symposium Series 644*, **1996**, p30.
- [32] Cui M., Feng J. K., Zhang H. X., Ge M. F., Sun C. C., Zhang J. P. *Synthetic Metals*, **1999**, **100**, 261.
- [33] Cano J., Ruiz E., Alvarez S., Verdaguier M. *Comments Inorg. Chem.*, **1998**, **20**, 27.
- [34] YAN Feng (闫峰), CHEN Zhi-Da (陈志达) *Beijing Daxue Xuebao (Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis)*, **2000**, **36**, 873.
- [35] Yan F., Chen Z. D. *J. Phys. Chem. A*, **2000**, **104**, 6295.
- [36] Miller J. S., Calabrese J. C., Epstein A. J., Bigelow R. W., Zhang J. H., Reiff W. M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1986**, 1026.
- [37] YAN Feng (闫峰) *Thesis for the Masterate of Peking University (北京大学硕士学位论文)*, **2000**; ZHANG Lei (张磊) *Thesis for the Masterate of Peking University (北京大学硕士学位论文)*, **2001**.

Progress in Quantum Chemistry Studies on Molecular Magnetism

REN Jie CHEN Zhi-Da*

(State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Applications,
College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

The recent progress in quantum chemistry studies on molecular magnetism is outlined. The relative theoretical background on molecular magnetism is briefly introduced. Two convenient computational methods in quantum chemistry for theoretical studies on magnetic coupling interaction, i. e. Broken Symmetry Approach combined with Density Functional Theory and Post-HF method are reviewed. Theoretically investigated results for several typical magnetic molecular systems are enumerated. Finally, prospect of theoretical studies on molecular magnetism is presented.

Keywords: molecular magnetism quantum chemistry