

纯有机聚合物磁性的第一性原理研究^{*}

傅荣堂[†] 王晓东 孙 鑫

(复旦大学物理系, 上海 200433)

川添良幸

(东北大学金属材料研究所, 仙台 980-77, 日本)

(1998 年 3 月 9 日收到; 1998 年 4 月 21 日收到修改稿)

基于全电子势线性缀加平面波的第一性原理计算, 针对在聚乙炔的侧链上挂有有机自由基团(CH_2)的典型纯有机磁性聚合物体系的能带结构、带自旋的总的和分的电子态密度、劈裂能量、磁矩等物理量进行了定量分析, 发现自旋能带劈裂发生在布里渊区边界上, 定量说明了这一体系是反铁磁的, 同时说明有机聚合物中只有共轭 π 电子对磁性有贡献.

PACC: 6140K; 3120D; 7510

80 年代以来, 有机功能材料取得了重大进展, 已研究成功有机导体、高分子电致发光材料、有机超导体和有机半导体等, 但对有机铁磁体材料的研究则是进入 90 年代才开始. 有机铁磁体材料有一系列优点: 重量轻、有柔性、加工温度不高、结构易变便于分子设计、透明、绝缘、可与生物体系和高分子相容、成本低等. 因此, 人们都在力争首先制成有机铁磁体来占有市场.

除了上述应用价值之外, 有机铁磁体对凝聚态理论的发展有重要意义. Heisenberg 曾断言, 没有 d, f 壳层的轻元素不能有铁磁性. 而有机材料只有 s 和 p 电子, 它们能不能形成自旋排列的长程序呢? 这是一个物理学的基本问题. 80 年代中期, 首批合成有机铁磁体 $\text{polyBIPO}^{[1,2]}$, 但重复性差, 样品中磁性成分很低. 90 年代终于研制出重复性能确定的有机铁磁体.

目前, 有机铁磁体可分为两大类: 第一类是以碳、氮、氧和氢组成的纯有机磁体. 1991 年, Kinoshita 研究组首先制成重复性好的 P-NPNN($\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_4$)^[3], 其 T_c 只有 0.6 K. 1993 年, Rassat 研究组制成另一类含 NO 基的有机磁体, 使 T_c 提高到 1.48 K^[4]. 随后, 屡有报道制成室温纯有机磁体, 但不确定; 第二类是以过渡金属离子为中心的电荷转移络合物^[5], 例如, $[\text{MCP}_2^*]^+[\text{TCNE}]^-$ ($T_c = 8.8 \text{ K}^{[6]}$), $\text{CsNi}[\text{Cr}(\text{CN})_6]2\text{H}_2\text{O}$ ($T_c = 90.0 \text{ K}^{[7]}$), $\text{V}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0.86}2.8\text{H}_2\text{O}$ ($T_c = 315.0 \text{ K}^{[8]}$) 等.

由此可见, 纯有机铁磁体离实用阶段还相差很远, 如何提高其 T_c 和饱和磁性呢? 除了用经验寻求新配方外, 还必须对有机铁磁体系的机理进行研究, 从微观分子结构上提出

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 19777101)和国家攀登计划资助的课题.

[†] 电子邮件地址: furt @ fudan. ac. cn

理论依据.

铁磁体是通过电子间相互作用而形成的自旋定向排列,有机磁体与无机磁体不同,后者具有未充满壳层的 d 或 f 电子,前者只有 s 和 p 电子,只有通过特殊的微观分子结构,才能形成未配对的电子,并通过电子间相互作用,使它们的自旋定向排列起来.在有机自由基团和高分子的共轭键结构之间发生有效电荷转移,使得有机自由基团中形成净自旋定向排列,有可能实现有机材料的铁磁性.已有大量的报道介绍这方面的理论研究^[9-11].

在理论计算方法方面,就我们所知,对于非磁性材料的基态构型,电子态乃至声子态的研究,许多第一性原理计算,如赝势平面波(PW)法、线性 muffin-tin 轨道(LMTO-ASA)法、变分法(DVM)、全电子势线性缀加平面波(FLAPW)法等,已普遍被采用,在理解材料的性能方面,提供了很有价值的理论指导.而磁性材料多了自旋自由度,除了应超越局域密度近似(LDA),用自旋局域密度近似(LSDA)取而代之外,对第一性原理计算提出了更高的和更复杂的要求:在研究磁性结构时,芯电子的贡献(特别是有机分子中内壳层缺乏 p 轨道)往往显得较为重要.冻结芯电子的 PW 法在这方面的处理显得较粗糙.而 LMTO-ASA 和 DVM 只是在处理含有 d 轨道的过渡金属的磁性问题时,才显得较为有利.对有机高分子的磁性研究,用 FLAPW 法是一条较为精确和切实可行的研究途径.

对材料的组成,有机分子的晶体构型较之体材料,往往空间对称性很低而变得较为复杂,这实际上带来了一个问题:第一性原理计算变得大为复杂而耗费大量计算机时,使得对有机分子的磁性研究还没有足够的实际依据和可操作性进行展开.目前只是在某些情况下作了计算^[12,13],多数还是以量子化学的组态相互作用方法,甚至 Hartree-Fock 近似为前提展开研究,难以给出可靠的结果.

在有机聚合物中,反式聚乙炔是一种具有最为简单晶格结构的一维体系.以反式聚乙炔的主链为骨架,在反式聚乙炔的侧链上用有机高自旋自由基团(CH_2)取代氢原子,这就形成了最为简单的挂有有机高自旋自由基团的典型纯有机磁性聚合物(见图 1)体系.取这样的简单假想纯有机分子晶体作为我们的研究对象,一方面可以节省大量计算机时,对结果的分析较为容易和直观,更为重要的是,它对指导建立纯有机聚合物体系的唯象模型起着非常重要的作用.

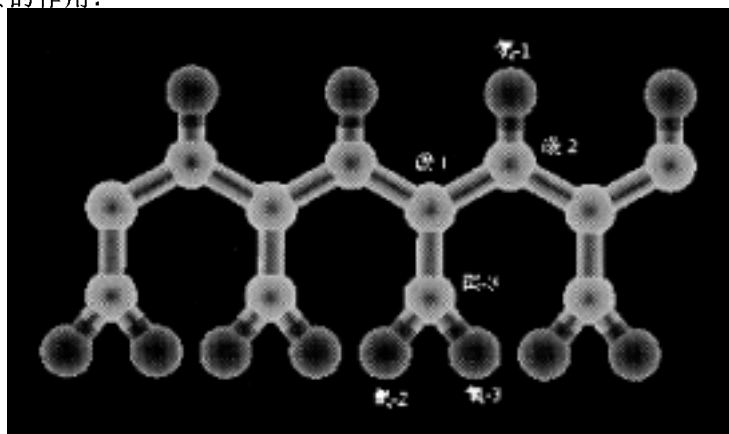


图 1 具有高自旋自由基团的纯有机分子晶体(C_3H_3)结构

在讨论和分析纯有机聚合物磁性之前,在我们的计算中,辅以晶格弛豫的赝势(改进的 Troullier 和 Martins)^[14]平面波的头计算方法确定了由高自旋自由基团修饰过的纯有机磁性聚合物晶格(C₃H₃)的构型(见图 1),由于碳和氢缺乏 p 壳层的内核,这就决定了它们的赝势是非常硬的,需要更多的平面波来保证能量和力的收敛.据以往的经验^[15,16],在讨论一维体系的电子态结构时,往往采用超原胞(supercell)方法,即在垂直于链方向留出足够的空间,使得按照简单立方晶格排列起来的三维结构中的链间耦合可以忽略,同时,我们采用的是 700 eV 的平面波截止能量和 10 个链方向分布的特殊 K 点在动量空间求和的计算方案,可以保证体系能量和力在准完备平面波基(平面波截止能量范围内)的水平上的收敛.最优化的有机分子晶格结构列于表 1,与聚乙炔的长短链结构相比较,现在的主链结构中碳—碳键是均匀分布的(约 0.1399 nm),亦即像反式聚乙炔那样,靠主链上键序波(长短键交替排列)在布里渊区边界上打开能隙的可能性是不存在的,但是侧链上的碳—碳键与主链上碳—碳键存在明显的差别,即短键(0.1355 nm)是侧链上存在非饱和和共价键(高自旋自由基团 CH₂)所致.

表 1 第一性原理计算的有机分子优化晶格结构(C ₃ H ₃)		
原子类型	等价原子数	第一性原理的优化结构位形(以晶格常数为单位)
碳-1	1	0.999265,0.998057,0.000000
碳-2	1	0.499326,0.066611,0.000000
碳-3	1	0.998900,0.862519,0.000000
氢-1	1	0.499898,0.174838,0.000000
氢-2	1	0.719659,0.777628,0.000000
氢-3	1	0.281831,0.778319,0.000000

基于第一性原理的赝势 PW 法优化键结构

赝势类型: Improved Troullier-Martin Pseudopotentials

关联类型: LDA with parameterization of Ceperly-Alder data

原子构型: C(1s² 2s² 3p²);H(1s¹)

晶格常数: 4.611(轴向优化)×18.898×13.229(a. u.)

平面波能量: 700 eV

特殊 K 点数目: 10 个

力的收敛标准: 0.001 eV/Å

在经过优化后的晶格构型下,我们以 FLAPW 法来讨论这一体系的磁性结构.关于 FLAPW 法的介绍,可参阅文献[17]及其相关文献,也可从 WIEN95 程序软件的说明书中获得详细的技术说明^[18].计算中我们取了 250 eV 的缀加平面波截止能量和 100 个特殊采样 K 点(用改进的四面体方法产生的)在动量空间求和,尽管在这种情况下不足以保证能量和力的收敛,但对电子能态的描述足够正确.下面就我们得到的体系能带结构、带自旋的总的和分的电子态密度、劈裂能量、磁矩等对体系磁性有重要影响的物理量给出定量的分析.

1) 电子态密度

图 2 给出体系总的电子态密度和各个碳原子上的电子态密度分布.在费密面附近,明

显出现正自旋电子态密度和负自旋电子态密度分布的劈裂,这表明这一体系中,由于挂接了高自旋的自由基团,有序电子自旋排列在电子交换和关联的作用下^[19]有条件地(特定的有机分子晶体)出现了.更为重要的是,各个碳原子上的电子态密度分布表明,主链上碳-1对磁性几乎没有任何贡献(碳-1的电子态密度在费密面的贡献几乎为零),而碳-2和碳-3完全控制了体系有机磁性的贡献,在主链和侧链间跨过碳-1交替形成电子自旋的有序排列.这与诸多有机磁性分子的自旋分析^[13,20]很类似,跨过碳原子形成交替的电子自旋的有序排列是有机磁性材料的特征之一.

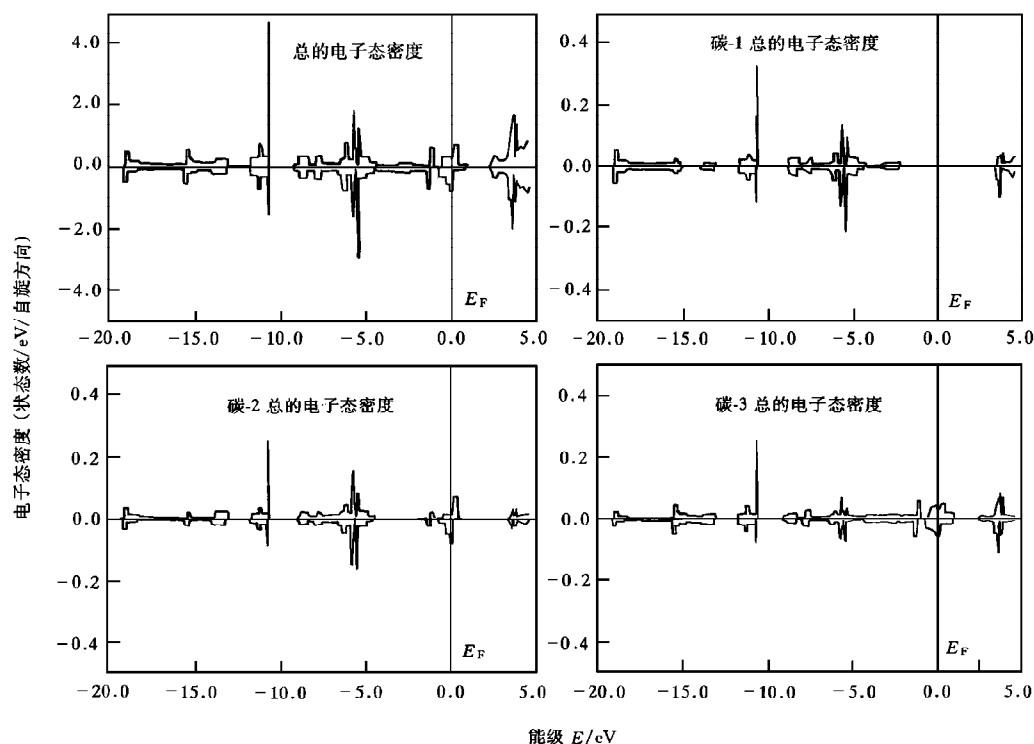


图2 体系总的电子态密度和各个碳原子上的电子态密度

图3和图4分别示出各个碳原子上p轨道和 π 轨道的分电子态密度的分布情况,与总的电子态密度给出的信息一致,即在主链和侧链间跨过碳-1交替形成电子自旋的有序排列;与此同时,只有 π 轨道完全控制了体系有机磁性的特性,费密面附近电子态密度几乎完全来自于 π 轨道.这是有机聚合物中的电子的重要特征,在有机磁性聚合物(挂接了高自旋自由基团)中同样显现出来.

2) 体系磁矩和劈裂能量

从表2的结果来看,体系中的单个原胞提供的磁矩来源于原胞中正自旋电子占据数和反自旋电子占据数的不同,体系磁矩为 -0.29 电子磁矩单位/原胞/自旋,而由电子交换和关联作用在费密面附近引起的正自旋电子态密度和负自旋电子态密度的劈裂能量为

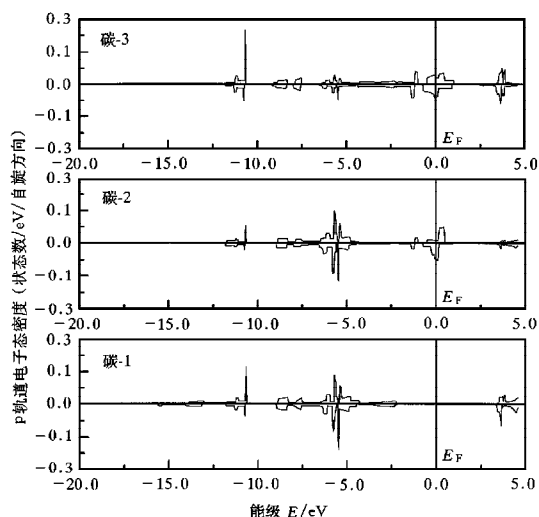
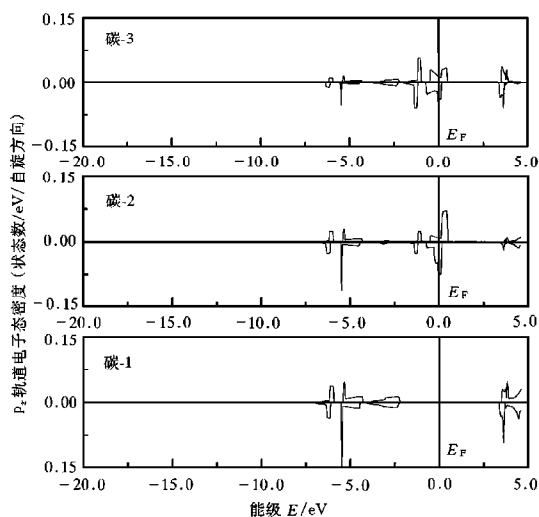


图3 碳原子上 p 轨道分的电子态密度

图4 碳原子上 π 轨道分的电子态密度

0.25 eV, 它能直接反映自旋的交换作用的大小, 也是决定磁性材料居里转变温度的重要物理参量之一, 对寻找实现高居里转变温度的磁性材料有很直接的理论指导意义。

3) 能带结构

沿着主链方向(从 $\Gamma(0,0,0)$ 点至 $X(0.5,0,0)$ 点)划出了体系的能带结构(见图 5 所示), 正自旋能带和反自旋能带中只有一条子能带 **WX** 在布里渊区边界附近存在明显的不同, 其他子能带在整个布里渊区几乎没有任何区别。从电子态密度的分析可知, 子能带 **WX** 是碳原子的 π 轨道组合形成的其中一支, 它反映了主链和侧链间跨过碳-1 交替形成

电子自旋的有序排列情况. 另外, 正自旋能带和反自旋能带只在布里渊区边界(X 点)附近存在不同, 说明了体系中的电子自旋间的交换和关联作用是短程作用, 如果使原胞扩大一倍, 它将使得反铁磁排列在这一体系中形成长程序.

表 2 有机分子晶格体系 C ₃ H ₃ 的磁矩和劈裂能量	
基于第一性原理的 PLAPW 法的磁性分析	
晶格常数:	4.611(轴向优化)×18.898×13.229(a. u.)
关联类型:	LSDA with parameterization of Ceperly-Alder data
平面波能量:	250 eV
K 点求和:	100 个(改进的四面体方法)
自旋向上的电荷分布(单位原胞)	自旋向下的电荷分布(单位原胞)
7.353811	7.646090
单位原胞内的磁矩: -0.2923(以电子磁矩为单位)	
劈裂能量:	0.25 eV

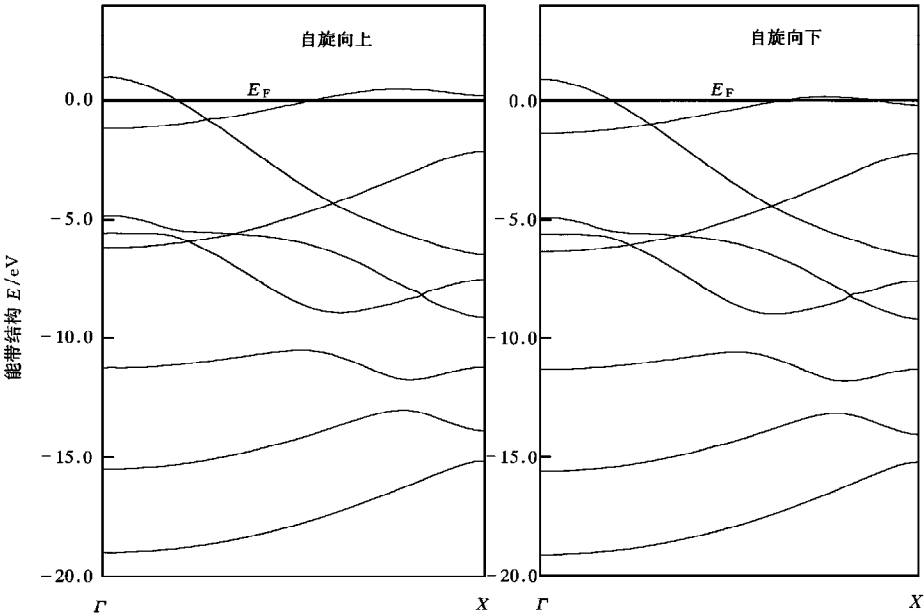


图 5 沿着主链方向(从 $\Gamma(0,0,0)$ 点至 $X(0.5,0,0)$ 点)的能带结构

综上所述, 我们定量讨论了在聚乙炔的侧链上挂有有机自由基团(CH₂)的典型纯有机磁性聚合物体系的能带结构、带自旋的总的和分的电子态密度、劈裂能量、磁矩等物理量进行了定量的分析, 发现自旋能带劈裂发生在布里渊区边界上, 给出了这一体系是反铁磁的结论, 同时指出有机聚合物中的共轭 π 电子的特定轨道对有机磁性的贡献最大.

感谢奥地利 Technical University Vienna 的 Peter Blaha 研究组提供了 FLAPW 的第一性原理计算软件 WIEN95.

- [1] Y. V. Korshak *et al.*, *Nature*, **326**(1987), 370.
- [2] Y. Cao *et al.*, *Synthetic Metals*, **27**(1988), 655.
- [3] M. Takahashi *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **67**(1991), 746.
- [4] R. Chiarelli *et al.*, *Nature*, **363**(1993), 147.
- [5] J. Miller, A. Epstein, *Chem. Industry*, **2**(1996), 37.
- [6] G. T. Yee *et al.*, *Adv. Mater.*, **3**(1991), 308.
- [7] W. R. Ently, G. Girolami, *Science*, **268**(1995), 397.
- [8] S. Ferlay *et al.*, *Nature*, **378**(1995), 378.
- [9] A. Aovchinnik *et al.*, *Synthetic Metals*, **27**(1988), 645; **71**(1995), 1777; **85**(1997), 1775.
- [10] P. S. Bague *et al.*, *Phys. Rev.*, **B39**(1989), 7501.
- [11] Z. Fang *et al.*, *J. Phys.*, **C7**(1995), 8429.
- [12] A. P. West *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**(1996), 1452.
- [13] A. Ito *et al.*, *Synthetic Metals*, **85**(1997), 1777.
- [14] N. Troullier, J. L. Martins, *Phys. Rev.*, **B43**(1991), 1993.
- [15] C. Q. Wu, R. T. Fu, Z. Q. Li *et al.*, *J. Phys.*, **C9**(1997), L351.
- [16] R. T. Fu, M. Shuiter, C. Q. Wu *et al.*, Submitted to *Synthetic Metals*.
- [17] D. Singh, *Plane Waves, Pseudopotentials and the LAPW Method* (Kluwer Academic, 1994).
- [18] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek *et al.*, "User's Guide Book of WIEN95 (A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties)", April, 1995.
- [19] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev.*, **B45**(1992), 13244.
- [20] J. Miao, X. D. Wang, R. T. Fu *et al.*, Submitted to *Synthetic Metals*.

AB INITIO INVESTIGATIONS IN ORGANIC FERROMAGNET *

FU RONG-TANG WANG XIAO-DONG SUN XIN

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

Y. KAWAZOE

(Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-77, Japan)

(Received 9 March 1998; revised manuscript received 21 April 1998)

ABSTRACT

"A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave" scheme is applied to the study of the electronic and magnetic features on a simple organic ferromagnet modified by an organic high-spin segment (CH_2) to trans-polyacetylene. Some physical quantities, i. e., band structure, the total and partial spin densities of states, magnetic moment and splitting energy, are shown quantitatively in our report. An anti-ferromagnetic order is expected and a specific π orbital is announced to be important for the magnetic features in an organic ferromagnet.

PACC: 6140K; 3120D; 7510

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19777101) and by the National Climbing Program, of China.