

# 非闭环结构下有机磁性材料中的 自旋密度波性质

赵俊卿 魏建华 王守国 解士杰 梅良模

(山东大学物理系, 济南 250100)

(1998 年 6 月 18 日收到; 1998 年 11 月 30 日收到修改稿)

研究了有机磁性聚合物 poly-BIPO 链的封闭和非封闭结构对体系自旋密度波(SDW)的影响. 在开链情况下, 自旋耦合与电子-电子相互作用对主链 SDW 的形成存在竞争, 自旋耦合有利于 SDW 的形成; 而电子-电子相互作用对 SDW 起到抑制作用. 闭环下, 没有得到这些结论.

PACC: 7510L; 7127; 7138

## 1 引 言

过渡元素中的 d 电子耦合是传统材料的磁性起源. 近十年来, 一些以 C, H, O, N 为主要元素合成的有机聚合物显示出铁磁现象, 一类是不含磁性金属元素的氮氧自由基铁磁性有机聚合物<sup>[1,2]</sup>; 另一类是含有磁性金属离子的有机强磁体<sup>[3,4]</sup>, 这类材料包括高分子金属络合物<sup>[3]</sup>和电荷转移复合物<sup>[4]</sup>. 对于第一类纯的有机强磁体, 由于不含任何无机金属离子, 其磁性机理以及材料合成中均出现很多新概念和新方法. 1985 年 Iwamura 等人合成一种新型聚合物 m-polydiphenylcarbene(m-PDPC)<sup>[5]</sup>, 该聚合物中的苯环通过一个碳原子搭桥, 形成一维聚合结构, 搭桥的碳原子含有一个  $\pi$  电子和一个未成键局域电子, 苯环内有六个  $\pi$  电子.  $\pi$  电子之间的相互关联使它们产生一种反铁磁序, 但由于每个基团单元内有七个  $\pi$  电子, 因此, 每个单元内将有一个未配对  $\pi$  电子存在. 各单元内未配对  $\pi$  电子之间的相互作用将可能导致体系呈现一种铁磁态. 进一步考虑到  $\pi$  电子与未成键电子之间的铁磁交换关联, 这种铁磁态将是稳定的. 目前合成的其他有机磁性材料还有 poly-BIPO<sup>[1]</sup>, pyro-PAN<sup>[6]</sup>等. 分子固体中出现铁磁性的物理机制不同于铁、钴、镍等传统磁性材料. 早在 1963 年 McConnell 就提出分子固体材料中自由基(radicals)对磁性的重要性, 并提出自由基之间正负自旋密度间的 Heitler-London 自旋交换耦合模型<sup>[7]</sup>, Ovchinnikov 和 Spector<sup>[8]</sup>则建议了一个准一维有机聚合物 poly-BIPO 的简单结构, 从而可以进行定量研究.

在 poly-BIPO 结构中, 主链是一简单的反式聚乙炔结构, 如图 1 所示. R 是自由基, 含

\* 山东大学杰出青年基金(批准号: Y64412)资助的课题.

有一个未配对电子.他们进一步假定主链上的  $\pi$  电子与自由基上的未配对电子存在反铁磁耦合,其最终结果是自由基之间通过  $\pi$  电子而导致一种铁磁序.实际上,由于主链上  $\pi$  电子趋向于一种反铁磁序,因此,不管  $\pi$  电子与自由基之间是铁磁耦合还是反铁磁耦合,最终结果都是使自由基之间趋向于一铁磁序.姚凯伦等人基于紧束缚模型对 poly-BIPO 进行了研究.他们强调了  $\pi$  电子沿主链的巡游行为,并考虑到主链上电子-声子耦合和 Hubbard 电子-电子相互作用.闭环结构下的计算显示,这类系统的基态是一稳定的铁磁态,即该状态下系统的总能量要比任何其他自旋位形下的总能量低.随后的一系列研究表明,他们的模型对于揭示材料的磁现象具有重要参考价值<sup>[9-13]</sup>.

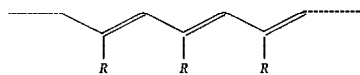


图 1 poly-BIPO 的基本结构

目前,基于一维链结构对有机磁性的研究都是考虑一无限长分子链或对有限链长采用周期性边界条件,每隔一个碳原子配有一自由基.这是一种理想的对称结构, $\pi$  电子的巡游性能够充分体现.Miller 等人<sup>[4]</sup>建

议的纯有机磁性材料结构中也是以环状封闭式结构为主.但是,实际材料中由于缺陷的存在或分子团尺寸的限制, $\pi$  电子的巡游将会严重受阻,从而会影响到铁磁态的稳定性.这一现象可归结为断键或有限链长的非封闭效应.本文将 poly-BIPO 链为例进行定量的探讨.

## 2 模型和公式

紧束缚近似下,描述准一维 poly-BIPO 链的哈密顿可写为<sup>[9]</sup>

$$H = H_{e-l} + H_{R-S} + H_{e-e}, \quad (1)$$

其中,  $H_{e-l}$  为主链上的  $\pi$  电子-晶格相互作用,

$$H_{e-l} = - \sum_{n,s}^{N-1} [t_0 - \alpha(u_n - u_{n+1})] (C_{n+1,s}^{\dagger} C_{n,s} + \text{h.c.}) + K/2 \sum_n^{N-1} (u_n - u_{n+1})^2 + 4\alpha/\pi \sum_n^{N-1} (u_n - u_{n+1}). \quad (2)$$

这里,我们针对一非封闭(开链)体系,上式最后一项起到稳定链结构的作用<sup>[14]</sup>.

$H_{R-S}$  为链上  $\pi$  电子与自由基上局域电子之间的自旋交换耦合项,采用 Heisenberg 模型,

$$H_{R-S} = J_f \sum_n \delta_{n,o} \mathbf{S}_{nR} \cdot \mathbf{S}_n, \quad (3)$$

$\delta_{n,o}$  表示链上奇数格点连接有自由基,  $\mathbf{S}_{nR}$  为自由基上电子自旋算符,  $\mathbf{S}_n$  为  $\pi$  电子自旋算符.

$H_{e-e}$  为电子-电子相互作用,采用 Hubbard 模型,

$$H_{e-e} = U \sum_n C_{n,\uparrow}^{\dagger} C_{n,\uparrow} C_{n,\downarrow}^{\dagger} C_{n,\downarrow} + V \sum_{n,s,s'}^{N-1} C_{n,s}^{\dagger} C_{n,s} C_{n+1,s'}^{\dagger} C_{n+1,s'}. \quad (4)$$

由  $\mathbf{S}_{nR} \cdot \mathbf{S}_n = S_{nR}^z S_n^z + 1/2 (S_{nR}^+ S_n^- + S_{nR}^- S_n^+)$ , 对电子产生算符  $C_{n,s}^{\dagger}$  (或湮没算符  $C_{n,s}$ ) 的四

次方项进行平均场处理,则可求得不同自旋的电子本征能量  $\epsilon_{\mu, s}$  和本征态  $Z_{\mu, n, s}$ , 它们由如下一组方程给出,

$$\begin{aligned} & - (1 - \delta_{n,1}) [1 + (-1)^{n-1} (\phi_{n-1} + \phi_n)] Z_{\mu, n-1, s} \\ & - (1 - \delta_{n,N}) [1 + (-1)^n (\phi_n + \phi_{n+1})] Z_{\mu, n+1, s} \\ & + \frac{1}{2} j (2\delta_{s,\uparrow} - 1) \langle S_{n,R}^z \rangle \delta_{n,0} Z_{\mu, n, s} + u \bar{n}_{n,-s} Z_{\mu, n, s} \\ & + v (1 - \delta_{n,1}) \bar{n}_{n-1} Z_{\mu, n, s} + v (1 - \delta_{n,N}) \bar{n}_{n+1} Z_{\mu, n, s} \\ & = \epsilon_{\mu, s} Z_{\mu, n, s} \end{aligned} \quad (5)$$

$$\phi_n + \phi_{n+1} = (-1)^n \pi \lambda \left( \sum_{\mu, s}' Z_{\mu, n, s} Z_{\mu, n+1, s} - \frac{2}{\pi} \right), \quad (6)$$

其中能量以  $t_0$  为单位,  $\bar{n}_{n, s} = \sum_{\mu}' Z_{\mu, n, s} Z_{\mu, n, s}$  为第  $n$  个格点上自旋为  $s$  的电子密度,  $\bar{n}_n = \bar{n}_{n,\uparrow} + \bar{n}_{n,\downarrow}$ ,  $\sum_{\mu, s}'$  表示对电子占据态求和,  $\mu$  为电子能级指标. 约化参数  $\lambda = 2\alpha^2/\pi K t_0$ ,  $\phi_n = (-1)^n (\alpha/t_0) u_n$ ,  $j = J_f/t_0$ ,  $u = U/t_0$ ,  $v = V/t_0$ . 方程(6) 给出了体系的稳定结构, 在弱耦合极限  $\lambda = 0$  下,  $\phi_n = 0$ . 一般情况下,  $\phi_n \neq 0$ , 即主链将呈现二聚化稳定结构.

联立求解方程(5)和(6), 迭代精度为连续两次位形  $\phi_n + \phi_{n+1}$  变化量小于  $10^{-5}$ , 可得到自由基上某一自旋位形  $\langle S_{n,R}^z \rangle$  下的  $\pi$  电子能谱  $\epsilon_{\mu, s}$ , 本征态  $Z_{\mu, n, s}$  和系统总能量. 通过能量最小要求, 找出自由基上局域电子的自旋位形  $\langle S_{n,R}^z \rangle$ .  $\pi$  电子与自由基之间自旋耦合  $j$  的存在导致电子能谱自旋不对称, 主链上呈现自旋密度波, 定义 SDW 序参量,

$$m_s = \frac{1}{N} \sum_n (-1)^n m_{s,n} = \frac{1}{N} \sum_n (-1)^n \sum_{\mu}' (Z_{\mu, n, \uparrow} Z_{\mu, n, \uparrow} - Z_{\mu, n, \downarrow} Z_{\mu, n, \downarrow}), \quad (7)$$

其中

$$m_{s,n} = \sum_{\mu}' (Z_{\mu, n, \uparrow} Z_{\mu, n, \uparrow} - Z_{\mu, n, \downarrow} Z_{\mu, n, \downarrow}), \quad (8)$$

代表格点  $n$  处的自旋密度.

当  $j=0$  时, 电子能谱和本征态与自旋无关,  $m_s=0$ , 主链上不存在 SDW, 即不会出现铁磁基态; 随着自旋耦合  $j$  的增加, 主链上出现 SDW, 自旋密度波序参量  $m_s$  不再为零, 体系呈现铁磁态; 当  $j \rightarrow \infty$  时, 主链上的  $\pi$  电子与自由基上的电子强烈耦合, SDW 振幅达到最大,  $m_s \rightarrow 1$ . 因此, 通过研究不同条件(边界、电子-电子相互作用等)下序参量  $m_s$  的行为, 可以进一步探讨有机磁性材料的磁性质.

### 3 计算和结果

紧束缚模型下, 影响有机磁性材料性质的参数有: 自旋耦合参数  $j$ , 电子-晶格耦合  $\lambda$  以及电子-电子相互作用强度  $u, v$ . 一维有机体系中, 电子-晶格耦合的存在导致体系发生二聚化, 电子沿主链呈现键序波(BOW), 但格点上没有 SDW.  $\pi$  电子与自由基之间的自旋耦合作用将使主链上自旋向上和自旋向下的电荷发生重排, 出现 SDW. 电子之间的库仑排斥作用将修正这些现象. 在下面的计算中, 取电子-晶格耦合参数  $\lambda=0.24$ . 图 2 给出了

不同链长下, 封闭和非封闭链的 SDW 序参量和二聚化位移随自旋耦合强度  $j$  的变化关系. 随着自旋耦合强度的增加, SDW 序参量增加. 在电子-电子相互作用强度 ( $u$ ) 与电声子强度 ( $t_0$ ) 相当的情况下, 当  $j \leq 1$  时, SDW 序参量随  $j$  的增强迅速增加; 当  $j \geq 1$  后, SDW 序参量随  $j$  的增加速度减慢, 并且在封闭链情况下, 晶格二聚化消失. 在这时, 分子链的长短没有本质区别, 分子链的封闭、非封闭虽然对 SDW 的影响没有太大区别, 但对

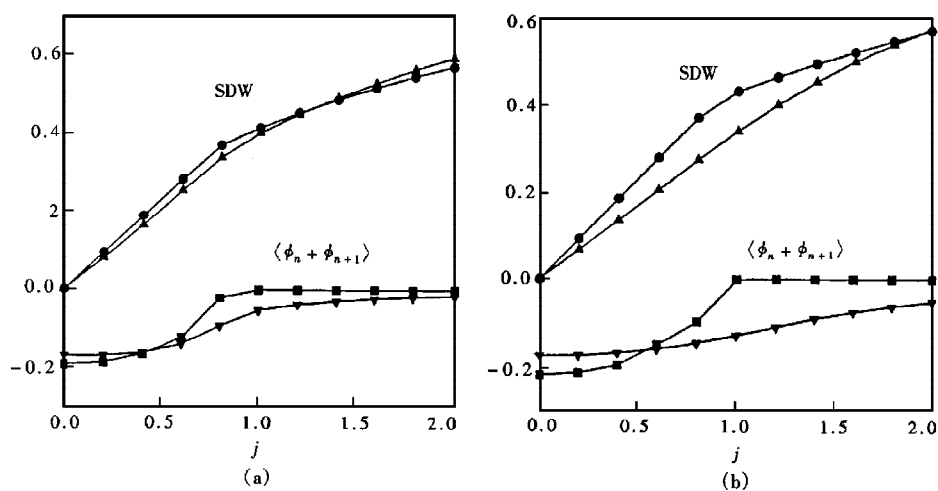


图2 闭环、开链情况下, SDW 序参量和晶格二聚化与自旋耦合  $j$  的关系 (a)  $N=40$ ,  $u=1.0$ ,  $v=0.75$ ; (b)  $N=12$ ,  $u=1.0$ ,  $v=0.75$

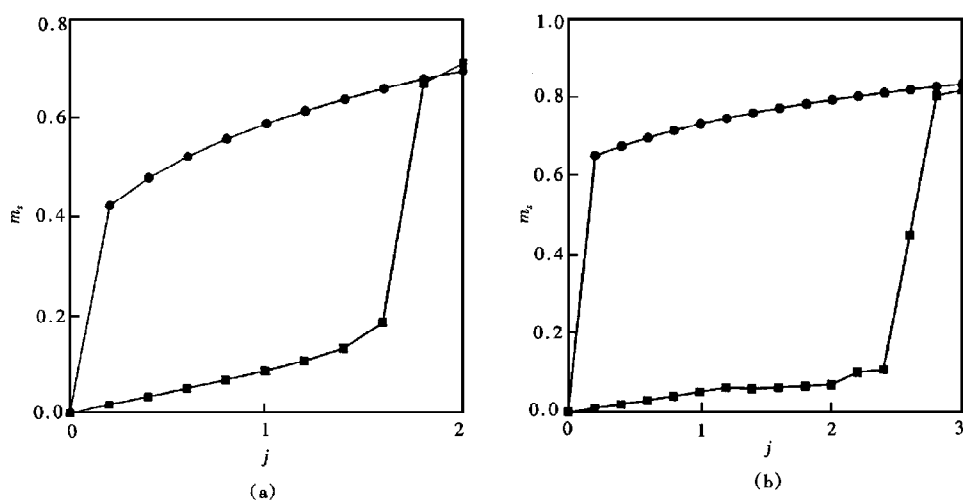


图3 闭环、开链情况下, SDW 序参量与自旋耦合  $j$  的关系 (a)  $N=40$ ,  $u=2.0$ ,  $v=1.5$ ; (b)  $N=40$ ,  $u=3.0$ ,  $v=2.25$

晶格二聚化的影响却有较明显的差异.

增加电子-电子相互作用强度, 我们发现封闭与非封闭结构下的结果区别越来越大,

图 3 给出了强电子-电子相互作用下的 SDW 序参量随自旋耦合的变化. 从图 3 可见, 在封闭链结构情况下, 由于电子-电子相互作用, 弱的自旋耦合即可导致链内形成较强的自旋密度波, 即电子-电子相互作用有助于 SDW 的形成; 而在非封闭链结构情况下, 弱的自旋耦合不能使链内形成自旋密度波, 只有在较强的自旋耦合下, 链内才能形成 SDW, 电子-电子相互作用抑制了链内自旋密度波的形成. 图中还显示, 在自由基- $\pi$  电子自旋耦合阈值以上, 即大于某个临界值后, 封闭和非封闭链结构下的 SDW 序参量随  $j$  的变化趋于一致. 为消除短链可能产生的影响, 我们将链长增加到  $N=80$  和  $160$ , 计算结果重复了图 2 和图 3 的规律. 由此可见, 端点对 SDW 的影响是一种长程行为, 非封闭链结构将会导致体系磁性有序的破坏. 为更仔细了解主链上的自旋密度波行为, 图 4 给出了不同边界条件下的 SDW 位形. 很明显, 在不考虑电子-电子相互作用的情况下, 闭环和开链下的 SDW 位形基本一致. 电子-电子相互作用的存在导致开链下 SDW 的消失. 但是我们的计算发现了一个新现象, 如图 4(b) 所示, 非封闭链结构下出现定域 SDW. 为验证这一现象是否由

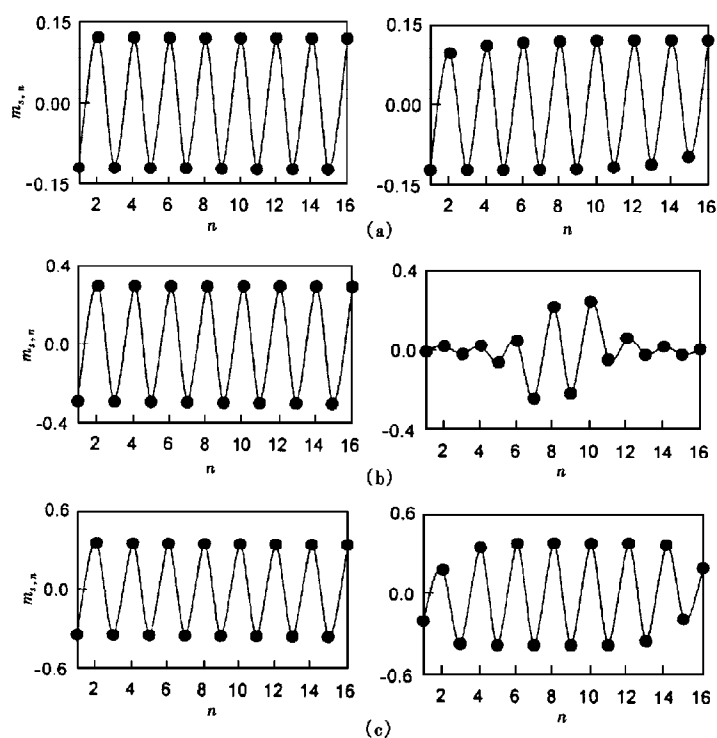


图 4 闭环(左边)和开链(右边)情况下的 SDW 位形 (a)  $u=0, v=0, j=1$ ;  
(b)  $u=2, v=1.5, j=1$ ; (c)  $u=2, v=1.5, j=2$

链长的有限性造成, 我们进行了长链 ( $N=160$ ) 下的计算, 发现定域的 SDW 与链长无关, 完全是由链端造成的, 周期性边界条件下的计算没有这一现象. 因此, 在一定的自旋和电子-电子相互作用情况下, 非封闭的链结构将会出现 SDW 定域态. 随着自旋耦合强度的增加, SDW 定域态变为扩展态.

主链上自旋密度波的出现是有机磁性聚合物呈现铁磁性的基本条件,我们选取了一组参数值  $\lambda=0.24$ ,  $j=1$ ,  $N=120$ , 计算了体系自旋激发态能量对铁磁基态能量的偏离. 当不考虑电子-电子相互作用时, 不论开链还是闭环, 自由基上任一自旋的反转都会导致体系能量增加  $\Delta E=0.01 t_0$ , 体系基态是一稳定铁磁态,  $m_s=0.12$ . 当电子-电子相互作用强度为  $u=2$ ,  $v=1.5$  时, 闭环情况下, 我们得到  $\Delta E(\text{闭环})=0.18 t_0$ , 基态仍为一铁磁态,  $m_s=0.50$ , 可见, 电子-电子相互作用使铁磁基态趋于稳定, 自旋密度波振幅增加; 但开链情况下,  $\Delta E(\text{开链})=-0.008 t_0$ ,  $m_s=0.03$ , 自旋反转几乎不改变体系能量, SDW 序参量明显减小. 进一步增加电子-电子相互作用强度到  $u=3$ ,  $v=2.25$ , 得到  $\Delta E(\text{闭环})=0.30 t_0$ ,  $m_s=0.68$ ;  $\Delta E(\text{开链})=-0.01 t_0$ ,  $m_s=0.01$ . 闭环结构下的基态更趋稳定, 自旋密度波振幅进一步增加. 但开链结构下, 自旋密度波已基本消失. 显然, 在强电子-电子相互作用下, 非封闭链结构的基态不再是稳定的铁磁态.

## 4 讨 论

本文选取的研究模型和研究方法是目前研究有机磁性材料所广泛采用的. 研究结果表明, 有机磁性聚合物链的封闭和非封闭结构对体系的 SDW 有明显的影响. 我们认为, 低维体系中的边界效应比高维体系中的要明显得多, 一维有机磁性聚合物中,  $\pi$  电子的巡游性是体系出现 SDW 的关键, 在非封闭链结构的情况下,  $\pi$  电子的巡游行为在边界处严重受阻, 进一步考虑到电子-电子相互作用, 导致了体系内的电子结构重排, 出现不同于闭环的现象; Mott 曾经指出, 强的电子-电子相互作用将会导致一维体系出现局域电子态, 尽管我们是在平均场下对电子关联部分做了处理, 但研究结果仍指出了有机磁性聚合物中的电子-电子相互作用的重要性. 封闭和非封闭的链结构为什么会对有机磁性产生如此大的区别, 我们将做进一步的分析研究. 但要强调的是, 宏观磁性的出现是自旋长程耦合的结果, 尽管高聚物具有明显的低维特性, 但对其磁性的理解必须考虑维度效应, 如链间耦合<sup>[15]</sup>, 才有可能对有机磁性的微观机理有一个较全面的认识.

- [1] V. Korshak, T. V. Medvedeva, A. A. Ovchinnikov, V. N. Spector, *Nature*, **326**(1987), 370.
- [2] Y. Cao, P. Wang, Z. Hu, S. Z. Li, L. Y. Zhang, J. G. Zhao, *Synth. Met.*, **27**(1988), B625.
- [3] H. O. Stumpf, L. Ouahab, Y. Pei, D. Grandjean, O. Kahn, *Science*, **261**(1993), 447.
- [4] J. S. Miller, A. J. Epstein, W. M. Reiff, *Science*, **240**(1988), 40; *Chem. Rev.*, **88**(1988), 201.
- [5] H. Iwamura, T. Sugawara, K. Itoh, T. Takui, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **125**(1985), 379.
- [6] A. Katulevskii, M. A. Magrupov, A. A. Muminov, *Phys. Status Solidi*, **A127**(1991), 223.
- [7] H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.*, **39**(1963), 1910.
- [8] A. A. Ovchinnikov, V. N. Spector, *Synth. Met.*, **27**(1988), B615.
- [9] Z. Fang, Z. L. Liu, K. L. Yao, *Phys. Rev.*, **B49**(1994), 3916.
- [10] Z. Fang, Z. L. Liu, K. L. Yao, *Phys. Rev.*, **B51**(1995), 1304.
- [11] W. Z. Wang, Z. L. Liu, K. L. Yao, *Phys. Rev.*, **B55**(1997), 12989.
- [12] S. D. Liang, Q. H. Wang, E. D. Wang, *Z. Phys.*, **B104**(1997), 27.
- [13] Z. Fang, K. L. Yao, Z. L. Liu, *Z. Phys.*, **B99**(1996), 425.
- [14] S. J. Xie, *J. Phys.*, **C8**(1996), 2185.

[15] W. Z. Wang, Z. L. Liu, K. L. Yao, *Phys. Rev.*, **B55**(1997- I ), 12989.

## **SPIN DENSITY WAVE OF ORGANIC FERROMAGNETS WITH OPEN ENDS**

ZHAO JUN-QING WEI JIAN-HUA WANG SHOU-GUO XIE SHI-JIE MEI LIANG-MO

(*Department of Physics, Shandong University, Jinan 250100*)

(Received 18 June 1998; revised manuscript received 30 November 1998)

### **ABSTRACT**

Spin density wave in organic ferromagnets with open ends was studied and the results were compared with that in a closed organic ferromagnet ring. It was found that an end-open chain structure is unfavorable for the formation of the ferromagnetic ground. The competition of electron-electron interactions and the  $\pi$ -electron-radical spin couplings and their different effect on the SDW in the main chain were discussed.

**PACC:** 7510L; 7127; 7138

---

\* Project supported by the Foundation of Shandong University for the Excellent Youth (Grant No. Y64412).