

## 草酸根桥联双核铜(II)体系的磁耦合机理

胡海泉<sup>a,b</sup> 刘成卜<sup>a\*</sup> 刘永军<sup>a</sup> 张冬菊<sup>a</sup> 毕思玮<sup>a</sup>

(<sup>a</sup> 山东大学理论化学研究所 济南 250100)

(<sup>b</sup> 山东聊城师范学院物理系 聊城 252059)

**摘要** 应用密度泛函理论,采用对称性破损方法分析了草酸根桥联双核铜(II)体系的磁耦合机理.在该双核体系中,两铜(II)原子的自旋布居大小相等,符号相反,磁中心间的作用为反铁磁耦合.草酸根桥配体向磁中心的电子转移使得铜(II)原子的自旋显著离域,这种离域有利于反铁磁耦合.草酸根桥配体中的碳原子上出现自旋极化.当铜(II)原子的配位环境由平面四方向四面体或四方锥变化时,反铁磁耦合的强度减弱.体系的沿前轨道主要由铜(II)原子 d 轨道和配体原子 p 轨道构成,这种构成利于草酸根桥配体与磁中心之间的电子转移.

**关键词** 密度泛函理论,对称性破损方法,磁耦合,草酸根桥联双核铜(II)体系

## Magnetic Coupling Mechanism for an Oxalato-bridged Cu(II) Dimer

HU Hai-Quan<sup>a,b</sup> LIU Cheng-Bu<sup>a\*</sup> LIU Yong-Jun<sup>a</sup> ZHANG Dong-Ju<sup>a</sup> BI Si-Wei<sup>a</sup>

(<sup>a</sup> Institute of Theoretical Chemistry, Shandong University, Jinan, 250100)

(<sup>b</sup> Physics Department, Liaocheng Teachers' University, Liaocheng, 252000)

**Abstract** The magnetic coupling mechanism for an oxalato-bridged Cu(II) dimer has been analyzed using the density functional theory and the broken symmetry approach. The spin densities on two Cu(II) atoms have the same values but with the opposite signs. The coupling between the two magnetic centers is antiferromagnetic, and the spin delocalization from the center toward its neighbors is significant. The strength of the coupling reduces while the environment around Cu(II) atom changes from planar to tetrahedral geometry or square pyramid. The frontier orbitals are mainly composed of d-like orbitals of Cu(II) atom and p-like orbitals of ligand. This constitution of the frontier orbitals favors the electron transfer from the oxalato ligand to the magnetic centers, leading to a strong antiferromagnetic coupling.

**Keywords** density functional theory, broken symmetry approach, magnetic coupling, an oxalato-bridged Cu(II) dimer

自 1986 年 Miller<sup>[1]</sup>报道第一个分子铁磁体以来,分子铁磁体因其优越的性能而受到实验和理论工作者的关注<sup>[2-5]</sup>.过渡金属多核体系是重要的一类磁性分子.在这类体系中,作为磁性中心的过渡金

属离子通过桥配体产生超交换作用(金属离子之间的距离一般在 0.3 ~ 0.5 nm),体系的构效关系比较复杂.如羟基桥联双核铜(II)体系,尽管磁中心只有一个未成对电子参与磁耦合作用,但该体系磁耦合

\* E-mail: cbliu@sdu.edu.cn

收稿日期:2000-11-17,修回日期:2001-02-01,定稿日期:2001-03-23,山东省自然科学基金(Z2000B02)和厦门大学固体表面国家重点实验室资助课题

(Received November 17, 2000. Revised February 1, 2001. Accepted March 23, 2001)

性质根据其几何构型的不同即可表现为铁磁性也可表现为反铁磁性<sup>[6,7]</sup>. 实验和理论上已对草酸根桥联双核铜(II)体系进行了研究<sup>[8,9]</sup>, 但对该类通过扩展螯合配体桥联的双金属核体系, 仍有必要分析其磁耦合机理. 特别是近年来许多工作表明, 草酸根桥联的金属耦合体系更易于实现二维, 三维磁耦合<sup>[10,11]</sup>. 为此, 本文应用 Noodleman<sup>[12~14]</sup> 在密度泛函理论水平下提出的对称性破损理论, 对草酸根桥联双核铜(II)体系的磁耦合机理进行了分析.

## 1 理论方法与模型

应用 Heisenberg 模型哈密顿算符  $\hat{H} = -2J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$ , 可以得到:  $E(S) - E(S-1) = -2JS$  (1)

对双核铜(II)体系, 有:

$$E(S=1) - E(S=0) = -2J \quad (2)$$

其中,  $J$  为磁耦合常数,  $J$  的正负号分别表示铁磁作用与反铁磁作用,  $J$  的绝对值大小反映了相互作用

的强弱. 同时还直接与临界温度 ( $T_c$ ) 相关联.  $J$  值的大小和性质成为合成或设计磁性分子的关键. 在金属磁耦合体系中,  $S$  值比较大, 即体系可能存在的电子自旋态比较多. 一方面体系含有的原子较多 (一般都含有 40 个原子以上), 另一方面电子之间存在弱耦合, 使得不同自旋态的能量差不易准确计算. 1981 年 Noodleman<sup>[12~14]</sup> 提出了对称性破损方法, 应用到这类体系的磁交换理论研究中, 取得了一定成功<sup>[15,16]</sup>. 我们也应用这种方法研究了甲氧基桥联双核铜(II)体系, 得到了与实验一致的结果<sup>[17]</sup>.

为了分析草酸根桥联双核铜(II)体系的磁耦合机理, 本文选择了单核体系和双核体系 (图 1)<sup>[8]</sup>, 端基配体用氨分子代替, 单核体系具有  $C_{2v}$  对称性, 双核体系具有  $D_{2h}$  对称性. 表 1 给出了双核体系的构型参数, 除中性氨分子的构型参数外, 其它取实验数据<sup>[8]</sup>. 还研究了双核体系在保持其它原子构型参数不变时金属原子的配位环境由平面四方配位 ( $D_{2h}$  对称性) 分别向四面体配位 ( $D_2$  对称性) 和四方锥配位 ( $C_2$  对称性) 变化时磁耦合常数的变化.

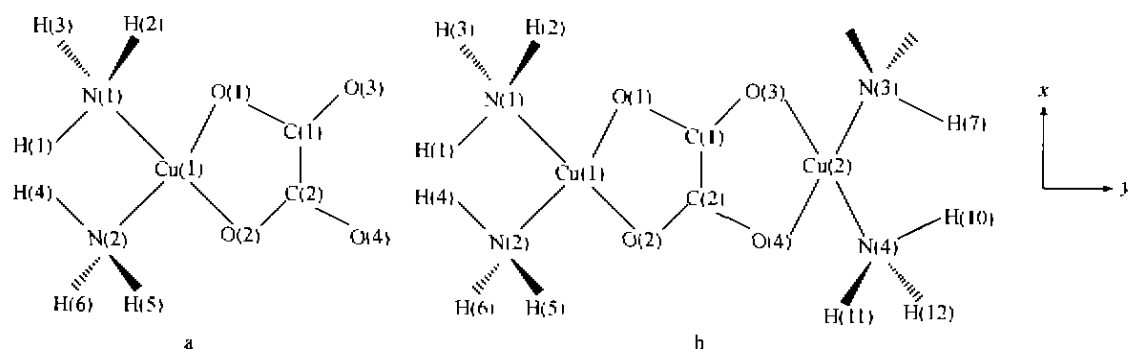


图 1 单核体系和双核体系示意图和坐标系

a—单核体系; b—双核体系

Fig.1 The scheme of the monomer (a) and dimer (b) and coordinate system

表 1 双核体系的构型参数\*

Table 1 The structural parameters of the dimer

键长 (nm)		键角 (°)		两面角 (°)	
O(1)Cu(1)	0.1977	O(1)Cu(1)O(2)	84.25	H(1)N(1)Cu(1)N(2)	0.0
N(1)Cu(1)	0.2008	N(1)Cu(1)N(2)	87.55	H(2)N(1)Cu(1)H(1)	120.0
O(1)C(1)	0.1242	C(1)O(1)Cu(1)	111.52	H(3)N(1)Cu(1)H(1)	-120.0
C(1)C(2)	0.1550	C(2)C(1)O(1)	116.36		
H(1)N(1)	0.1000	H(1)N(1)Cu(1)	109.50		
H(2)N(1)	0.1000	H(2)N(1)Cu(1)	109.50		
H(3)N(1)	0.1000	H(3)N(1)Cu(1)	109.50		

\* 只列出了 N(1)原子上的三个氢原子的几何参数.

本文应用(2)式计算了草酸根桥联双核铜(II)体系的磁耦合常数.全部计算应用DFT程序(ADF 2.0.1)进行,Vosko等<sup>[18]</sup>函数用于定域自旋计算,Becke<sup>[19]</sup>函数和Perdew<sup>[20]</sup>函数分别用于交换和相关部分的梯度校正,使用3 $\zeta$ 基组加一个极化函数(铜原子未加极化函数),采用冻结内核轨道近似(铜原子2p内的轨道和碳、氮、氧原子的1s轨道被冻结),对计算结果进行了准相对论校正,SCF收敛限为 $10^{-6}$ .

## 2 计算结果与分析

### 2.1 单核铜(II)体系

表2给出了单核体系中非氢原子Mulliken自旋布居和原子电荷.铜(II)原子上的电荷为0.48,自旋布居为0.36,铜(II)原子的自旋显著离域,使得配体中的氧原子和氮原子上存在 $\alpha$ 自旋布居,这可能是在形成单核体系时配体原子上的 $\beta$ 电子向铜(II)原子上转移的结果,铜(II)原子更趋向于与周围配体以共价键的形式键合.草酸根配体碳原子上出现 $\beta$ 自旋布居,即碳原子上产生了自旋极化.

表2 单核体系中非氢原子自旋布居和原子电荷

Table 2 The spin populations and gross atom charges on nonhydrogen atoms in the monomer

原子	自旋布居	原子电荷
C(1)C(2)	-0.02	0.68
O(1)O(2)	0.14	-0.63
O(3)O(4)	0.15	-0.54
Cu	0.36	0.48
N(1)N(2)	0.04	-0.06

比较配体原子上的自旋布居大小,距离铜(II)原子较远的O(3),O(4)原子的布居最大,O(1),O(2)原子的次之,故铜(II)原子的自旋更倾向于向O(3),O(4)原子离域[与N(1),N(2)原子相比],草酸根作为配体具有较强的传递磁中心上的未成对电子的能力.

可见,在单核体系中存在自旋离域和自旋极化效应.体系中的自旋分布正是这两种效应相互作用的结果.根据分子轨道理论<sup>[2,21]</sup>,自旋离域可解释为未成对电子由磁中心向配体原子转移,而自旋极化产生于电子交换作用和库仑作用的优化,并在相继连接的配体原子上诱导出交替符号的自旋分布.

### 2.2 双核铜(II)体系

表3,4分别给出了铜(II)原子处在四面体和四

方锥配位构型时的磁耦合常数和铜(II)原子的自旋布居.由计算结果可知,该模型反映了草酸根桥联双核铜(II)体系中反铁磁耦合的性质.与实验结果的偏差可能起因于对实验构型的简化,文献[8]的实验构型中两个四甲基乙二胺配体分别与两个铜(II)原子配位,水分子位于四方锥的顶点,同时含有两个高氯酸根阴离子.在图1b模型中,未考虑水分子和高氯酸根离子,端基配体用中性的氨分子代替.氨分子替代后对磁耦合常数的影响使其增大<sup>[22]</sup>,同时模型具有严格的对称性.另外,阴离子的存在对磁耦合作用也有一定影响<sup>[8]</sup>.

表3 磁耦合常数 $J(\text{cm}^{-1})$ 和铜(II)原子自旋布居 $\rho^*$

Table 3 The magnetic coupling constants  $J(\text{cm}^{-1})$  and spin populations on Cu(II) atoms

$\theta(^{\circ})$	$J$	$\rho$
0.0	-755.3	0.4482
10.0	-732.8	0.4507
20.0	-675.1	0.4574
30.0	-584.0	0.4670

\*  $\theta$ 为N(1)Cu(1)N(2)与O(1)Cu(1)O(2)平面,N(3)Cu(2)N(4)与O(3)Cu(2)O(4)平面之间的夹角.

表4 磁耦合常数 $J(\text{cm}^{-1})$ 和铜(II)原子自旋布居 $\rho^*$

Table 4 The magnetic coupling constants  $J(\text{cm}^{-1})$  and spin populations on Cu(II) atoms

$Z(\text{nm})$	$J$	$\rho$
0.00	-755.3	0.4482
0.010	-737.9	0.4491
0.015	-714.6	0.4498
0.020	-686.8	0.4502

\*  $Z$ 为铜(II)原子到草酸根配体平面的距离.

当铜(II)的配位环境由平面四方形向四面体或四方锥变化时,耦合常数的绝对值减小,反铁磁耦合作用减弱.随着反铁磁耦合作用减弱,铜(II)原子的自旋布居绝对值增大,即磁中心的自旋离域程度减小.可见,磁中心的自旋离域有利于反铁磁耦合.

表5 双核体系中非氢原子自旋布居和原子电荷

Table 5 The spin populations and gross atom charges on nonhydrogen atoms in the dimer

原子	自旋布居	原子电荷
C(1)C(2)	0.0	0.83
O(1)O(2)	-0.07	-0.56
O(3)O(4)	0.07	-0.56
Cu(1)	-0.45	0.55
Cu(2)	0.45	0.55
N(1)N(2)	-0.10	-0.03
N(3)N(4)	0.10	-0.03

表5给出了 $\theta = 0.0^\circ$ 时双核体系中非氢原子的自旋布居和原子电荷.两铜(II)原子上的电荷为0.55,而自旋布居分别为0.45和-0.45,说明两铜(II)原子的自旋方向相反,两者之间的耦合为反铁磁性耦合.在形成双核体系的过程中,草酸根桥上的 $\alpha, \beta$ 电子分别向Cu(1), Cu(2)原子转移,铜(II)原子的自旋向其周围配体离域,使得O(1), O(2), N(1), N(2)原子和O(3), O(4), N(3), N(4)原子的自旋布居分别与Cu(1), Cu(2)原子的自旋布居具有相同符号.

与单核体系中各原子自旋布居相比,双核体系

中氧原子的自旋布居小得多,一方面是由于双核体系中铜(II)原子的自旋离域程度减小,更重要的是两磁中心的 $\alpha, \beta$ 自旋分别向草酸根桥配体离域导致的.两磁中心的自旋离域在碳原子上引起的自旋极化,使得碳原子的自旋布居趋于0.

改变铜(II)原子的配位环境,即可改变铜(II)原子的自旋离域程度,从而影响耦合作用.可见,和单核体系相似,在双核体系中也存在自旋离域和自旋极化效应,自旋离域有利于反铁磁耦合,自旋极化则有利于铁磁耦合,但自旋极化效应较弱,体系呈现反铁磁耦合.这一结论和实验结果<sup>[22]</sup>是一致的.

表6 双核体系的部分前沿轨道及能级(eV)\*

Table 6 The frontier orbitals and energy levels of the dimer

自旋	能级	轨道
$\alpha$	-12.845	$-0.2442 O_3(p_x) - 0.2444 O_4(p_x) + 0.2592 Cu_1(d_{xy}) - 0.5680 Cu_2(d_{xy}) + 0.2513 N_3(p_x) + 0.2414 N_3(p_y) + 0.2512 N_4(p_x) - 0.2414 N_4(p_y)$
$\alpha$	-14.006	$0.3499 O_1(p_x) - 0.3497 O_2(p_x) - 0.3270 O_3(p_x) + 0.3269 O_4(p_x) + 0.6251 Cu_1(d_{xz}) - 0.3343 Cu_2(d_{xz})$
$\alpha$	-14.185	$0.2810 O_1(p_x) - 0.2814 O_2(p_x) - 0.2700 O_3(p_x) - 0.2704 O_4(p_x) + 0.7075 Cu_1(d_{yz}) + 0.3586 Cu_2(d_{yz})$
$\beta$	-12.845	$-0.2442 O_1(p_x) - 0.2444 O_2(p_x) + 0.5680 Cu_1(d_{xy}) - 0.2592 Cu_2(d_{xy}) + 0.2513 N_1(p_x) - 0.2414 N_1(p_y) + 0.2512 N_2(p_x) + 0.2414 N_2(p_y)$
$\beta$	-14.006	$-0.3270 O_1(p_x) + 0.3269 O_2(p_x) + 0.3499 O_3(p_x) - 0.3497 O_4(p_x) - 0.3343 Cu_1(d_{xz}) + 0.6251 Cu_2(d_{xz})$
$\beta$	-14.185	$0.2700 O_1(p_x) + 0.2704 O_2(p_x) - 0.2810 O_3(p_x) - 0.2814 O_4(p_x) + 0.3586 Cu_1(d_{yz}) + 0.7075 Cu_2(d_{yz})$

\* 只列出主要项;价原子轨道系数为内外壳层之和

表6给出了 $\theta = 0.0^\circ$ 时双核体系的部分前沿轨道及能级.体系的前沿轨道主要由氧原子,氮原子的p轨道和铜(II)原子的d轨道构成,这种构成使得草酸根桥配体与磁中心之间易于发生电子转移,使得两磁中心通过草酸根桥配体产生较强的磁耦合作用.这是这类通过扩展的螯合配体桥联的双核铜(II)体系存在较强反铁磁耦合的本质.

本文应用密度泛函理论,采用对称性破损方法研究了草酸根桥联双核铜(II)体系,分析了这一体系的磁耦合作用产生机理.在该双核体系中,铜(II)原子的自旋布居大小相等,符号相反,两者之间的作用为反铁磁耦合.与磁中心相联的配体原子具有与其同符号的自旋布居,磁中心的自旋具有显著的离域效应.这种离域有利于反铁磁耦合.改变铜(II)原子的配位环境,即改变磁中心的自旋离域程度,引起反铁磁耦合的强度发生变化.体系的前沿轨道主要由铜(II)原子d轨道和配体原子p轨道构成,这种构成有利于磁中心与草酸根桥配体之间的电子转移,使得两磁中心之间产生了较强的耦合.我们期望以上结果能对理解草酸根桥联双核体系的磁耦合机

理和合成分子磁体的研究起到一定作用.

## References

- 1 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.
- 2 Kahn, O. *Molecular Magnetism*, VCH, New York, **1993**.
- 3 Astheimer, H.; Haase, W. *J. Chem. Phys.*, **1986**, 85, 1427.
- 4 Ruiz, E.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Cano, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 1297.
- 5 Ruiz, E.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Cano, J. *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 3683.
- 6 Hodgson, D. J. *Prog. Inorg. Chem.*, **1975**, 19, 173.
- 7 Crawford, V. H.; Richardson, H. W.; Wasson, J. R.; Hodgson, D. J.; Hatfield, W. E. *Inorg. Chem.*, **1976**, 15, 2107.
- 8 Julve, M.; Verdaguer, M.; Gleizes, A.; Pholoché-Levisalles, M.; Kahn, O. *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 3808.
- 9 Charlot, M. F.; Verdaguer, M.; Journaux, Y.; de Loth, P.; Daudey, J. P. *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 3802.
- 10 Zhuang, Z. J.; Matsumoto, N.; Okawa, H.; Kida, S. *Chem. Lett.*, **1990**, 87.
- 11 Mortl, K. P.; Sutter, J. -P.; Golben, S.; Ouahab, L.; Kahn, O.

- Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 1626.
- 12 Noodleman, L. *J. Chem. Phys.*, **1981**, 74, 5737.
- 13 Noodleman, L.; Davidson, E. R. *Chem. Phys.*, **1986**, 109, 131.
- 14 Noodleman, L.; Case, D. A. *Adv. Inorg. Chem.*, **1992**, 38, 423.
- 15 Hart, J. R.; Rappe, A. K.; Gorun, S. M.; Upton T. H. *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 6264.
- 16 Ruiz, E.; Cano, J.; Alvarez, S.; Alemany, P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 11122.
- 17 Hu, H.; Zhang, D.; Chen, Z.; Liu C. *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, 329, 255.
- 18 Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.*, **1980**, 58, 1200.
- 19 Becke, A. D. *Phys. Rev. A*, **1988**, 38, 3098.
- 20 Perdew, J. P. *Phys. Rev. B*, **1986**, 33, 8822.
- 21 Cano, J.; Ruiz, E.; Alvarez, S.; Verdaguer, M. *Comments Inorg. Chem.*, **1998**, 20, 27.
- 22 Baron, V.; Gillon, B.; Plantevin, O.; Cousson, A.; Mathoniere, C.; Kahn, O.; Grand, A.; Ohlstrom, L.; Delley, B. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 11822.

(Ed. XIE Hu - Qin)

(ZHENG Guo - Cheng)