

文章编号: 1007-4627(2002)02-0269-06

关于分子磁性理论的研究*

邝小渝, 周康巍, 芑清泉

(四川大学物理学院原子分子物理研究所, 四川 成都 610065)

摘要: 已建立的一种研究过渡族元素化合物分子磁性的 DSF 理论方法, 在一定范围内解决了分子磁性理论研究中如何将物理模型付诸理论计算的问题, 由此研究了一些弱共价的同核分子体系, 首次揭示了这些分子的铁磁性是起源于分子内相邻过渡金属离子轨道间的交叉相互作用, 反铁磁性则源于平行相互作用. 通过发展 GJK 模型, 又建立了能描述异核分子和共价分子的磁性理论, 并由此分析和解释了多种无机、有机化合物和生物蛋白分子中的磁性起源; 特别是对核糖核酸还原酶中的强共价体系的强反铁磁现象给出了合理的理论解释.

关键词: 分子团簇; 反铁磁性; 核糖核酸还原酶

中图分类号: O561 **文献标识码:** A

1 引言

——分子磁性理论研究历史与存在的问题

对于分子磁性理论的研究, 从居里定律开始, 经过海森伯、海特勒-伦敦、安德森、霍夫曼等人的工作, 直到 GJK 模型的建立, 每次都对物理模型作出了重大发展. 现综述如下.

1.1 直接交换相互作用^[1]

1894 年, 居里(Curie)定律揭示了磁性与温度之间的关系. 随后, 朗之万(1905 年)和外斯(1907 年)分别在经典统计力学和分子场近似方法的基础上推出了居里定律和居里-外斯定律, 从而给出了物质铁磁性和顺磁性的唯象解释. 然而经典磁性理论无法解释原子磁矩和分子场的起源, 因为磁性的本质是物质的一种量子特性.

1927 年, 海特勒和伦敦(Heitler-London)(HL)用量子力学方法研究氢分子的结合能, 发现当电子波函数相互重叠时, 泡利不相容原理和电子交换不变性会导致一个新的静电作用项, 正是这一作用项使得电子自旋在相对取向不同时会产生能量差, 从而导致电子自旋取向的有序性. 这项附加的能量被称为交换相互作用能.

1928 年, 海森伯(Heisenberg)以交换能观点建

立了局域电子自发磁化的理论模型. 在海森伯交换相互作用模型中交换相互作用的哈密顿量可写成

$$\hat{H}_{\text{ex}} = -2J(\mathbf{S}_a \cdot \mathbf{S}_b), \quad (1)$$

其中 J 称为交换相互作用参量, 它具有以下特点:

(1) $J > 0$ 时, 电子自旋趋于平行, 物质呈铁磁性;

(2) $J < 0$ 时, 自旋趋于反平行, 物质呈反铁磁性或亚铁磁性;

(3) 如果 J 的符号和大小可变, 物质将出现螺磁性或其它更复杂的自旋结构.

从交换相互作用模型的观点看, 经典理论中的分子场实质上是各原子中电子自旋相互作用的平均效果. 用海森伯模型可将磁性特征按 J 值分类, 这既便于根据实验 J 值来确定物质的磁性, 又便于通过 J 值的计算来寻求磁性现象的微观机理. 从这个意义上讲, 海森伯交换相互作用模型对物质铁磁理论的发展具有决定性的意义. HL 的氢分子成键模型首先被用于分子磁性的理论研究. 用 HL 模型导出的磁性公式可写成

$$2J(\text{HL}) = \frac{4tS + 2(j - kS^2)}{1 - S^4}, \quad (2)$$

收稿日期: 2002-03-05; 修改日期: 2002-05-09

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10074047)

作者简介: 邝小渝(1962—), 男(汉族), 广东河源人, 教授, 从事原子分子物理研究.

这里, $t = \beta - \alpha S$, β , α , S 是双中心单电子积分, j 是交换积分, k 是库仑积分.

1961 年, Freeman 和 Watson 以 HL 模型(2)式为基础, 用自由离子 Hartree-Fock 波函数计算 ($\text{Co}^{2+} \cdots \text{Co}^{2+}$) 离子对中 $3d$ 轨道间的交换相互作用, 结果, 理论值远远小于实验值. 他们由此推测, 这种以轨道间直接交换相互作用为基础模型, 也许不足以解释物质铁磁现象的本质^[2]. 我国学者曾琴(1964 年)用单 Slater 型经验波函数对稀土金属 Gd 的交换相互作用进行计算, 得出了一些定性合理的结果^[3], 但直接交换相互作用模型的局限性依然存在.

1.2 超交换相互作用

1934 年, 克喇末(Kramers)最先提出超交换相互作用的观点. 1959 年, 安德森(Anderson)提出了超交换相互作用模型^[4]. 安德森认为: 一个磁离子的磁性壳层通过交换相互作用导致其相邻的非磁性离子极化, 这种极化效应又通过交换相互作用传递给另一个磁性离子, 从而使两个磁性离子的自旋发生关联, 并由此形成磁有序. 按照这种观点, 安德森推出了描述固体磁性的理论公式:

$$2J = 2j' - \frac{a'^2}{U'} \quad (3)$$

式中第二项与电子在磁性离子间的迁移能 U' 有关, 称为动态交换相互作用或超交换相互作用.

1975 年, 霍夫曼(Hoffmann)等^[5]以正交分子轨道为基础, 用微扰论方法在分子轨道理论框架上推出了如下的与安德森模型完全相同的磁性公式, 后来称为安德森-霍夫曼(AH)公式:

$$2J = 2j' - \frac{(2t' + 2l')^2}{U'} \quad (4)$$

霍夫曼的工作表明安德森的固体磁性理论同样适用于分子磁性. 霍夫曼还注意到分子的磁性与分子中电子的基组态和激发组态之间的相互作用密切相关.

1981 年, Girerd-Journaux-Kahn (GJK)以非正交分子轨道为基础^[6], 用求解行列式 $|H_{ij} - ES_{ij}| = 0$ 的方法推出了自然磁轨道基下的分子磁性理论公式:

$$2J(\text{GJK}) = \frac{4tS + 2(j - kS^2)}{1 - S^4} -$$

$$\frac{[2t + 2l - 2(k + j)S]^2}{U} \approx [4tS + 2(j - kS^2)] - \frac{a^2}{U} \quad (5)$$

我们发现 GJK 公式(5)中的第一项与 HL 公式(2)完全相同, 因而指出 GJK 模型包含了 HL 模型(或常说的直接交换相互作用项), 又因为 GJK 公式的第二项在物理意义上与 AH 公式(4)中的超交换相互作用项相同, 故得出结论: AH 模型是正交空间基下的分子磁性理论, 而 HL 模型和 GJK 模型则是在非正交空间基下的分子磁性理论, GJK 模型与 AH 模型在物理意义上是等价的.

然而, 如何用这些物理模型来进行理论计算, 却遇到重大困难. 虽曾有过一些尝试, 但都因采用的波函数过于简单而得不到合理的结果. 1992 年, 法国 Girerd 和德国 Wiegardt 在他们的综述报告中描述了当时分子铁磁性理论研究所面临的困境^[7]. 他们指出: “十分清楚, 我们不能指望通过如此简单的计算来求得 J 值. 尤其是对激发能 U 值的计算是非常困难的”. 事实上前人一直未能通过 J 值的定量计算来判断各种磁性理论模型是否合理, 而且许多基本问题一直都没有得到满意的解决, 例如: (1)已有的磁性理论模型(如 HL 模型、AH 模型和 GJK 模型等)是否能正确地描述物质的磁性起源? (2)在铁氧体中, 物质的磁性主要是起源于直接交换相互作用还是超交换相互作用? (3)在磁性离子之间, 轨道间的何种相互作用能产生铁磁性, 何种能产生反铁磁性? (4)铁氧体中, 磁性离子间相互作用的途径是金属离子间的直接电子相互作用(即 $d-d$ 相互作用), 还是金属阳离子-配体阴离子-金属阳离子之间的间接电子相互作用(即 $d-p-d$ 相互作用)?

综上所述, 对于分子磁性理论的研究, 从居里定律开始, 经过海森伯、海特勒-伦敦、安德森、霍夫曼等人的工作, 直到 GJK 模型的建立, 每次都对物理模型作出了重大发展. 但如何将物理模型付诸理论计算却一直未能解决, 因而无法验证这些模型, 也难以进一步发展理论. 此外, 这些模型都有很大的局限性. 即便是最近的 GJK 模型, 我们发现它也只是针对具有对称性的、同核的、弱共价的分子体系, 对于非对称的、异核的、强共价的分子体系(这关系到生物大分子的磁现象), 前人的理论尚

未触及。

近年来我们建立了一种研究过渡族元素化合物分子磁性的 DSF 理论方法，在一定范围内解决了分子磁性理论研究中如何将物理模型付诸理论计算的问题，由此研究了一些弱共价的同核分子体系，首次揭示了这些分子的铁磁性是起源于分子内相邻过渡金属离子轨道间的交叉相互作用，反铁磁性则源于平行相互作用。通过发展 GJK 模型，我们又建立了前人尚未触及的异核分子和共价分子的磁性理论，并由此研究和解释了多种无机、有机化合物和生物蛋白分子中的磁性起源；特别是对核糖核酸还原酶催化活性中心的强反铁磁现象作出了合理的解释。这些工作将在下一节进行介绍。

2 对分子磁性理论的研究

实际的理论计算，无论采用何种物理模型，都必须先找到合适的波函数和势函数才能进行。我们的研究是以 GJK 模型为基础而展开的。这是因为尽管 AH 模型与 GJK 模型在物理意义上等价，但我们认为以非正交分子轨道为基础的 GJK 模型在具体的研究中将比 AH 模型有更广泛的适用范围，而且用 GJK 模型更有利于将我们的理论结果与前人的工作进行对比分析。

2.1 双 Slater 型径向波函数与等效势函数

以 Slater 型函数为基础来计算多中心情况下的各种电子积分一直是量子化学理论工作中一个重要的课题。Miller 等^[8] (1959 年) 和 Kotani 等^[9] (1955 年) 分别详细总结了在以单 Slater 型函数为径向波函数的情况下，双中心体系中 s 、 p 和 d 电子的各种电子积分的计算公式和计算结果。随后的研究表明，由于单 Slater 型函数的形式过于简单，用它通常不能很好地描述 $3d$ 轨道的形态并求出合理的交换能 J (如 Freeman 和 Watson 1961 年的工作所表明的那样)。1962 年 Richardson 等^[10] 发现，自由离子的自洽场 $3d$ 轨道可以用下述形式的双 Slater 型波函数来描述：

$$R_d(r) = B_1 r^2 e^{-\zeta_1 r} + B_2 r^2 e^{-\zeta_2 r}. \quad (6)$$

然而络合物中的过渡金属离子处于束缚态，情况要复杂得多。按晶体场理论，这些离子的 d 电子受到的各种相互作用可以分解成中心场与非中心场两个

部分。中心场导致 d 轨道沿径向延伸 (即电子的重排效应)；非中心场则引起 d^n 组态内的能级分裂 (产生 $d-d$ 跃迁谱)。通常中心场部分起主导作用。 d 电子在中心场 $V(r)$ 中的径向波函数 $R_d(r)$ 应满足径向波动方程

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{3}{r} + V(r) - E \right] r R_d(r) = 0. \quad (7)$$

Gerloch (1973 年) 等^[11] 指出，描述过渡金属 d 轨道一般须用多个 Slater 函数的线性组合，但在多数情况下双 Slater 型函数便已足够。1983 年 Zhao 等^[12] 在研究某些络合物的光谱和 EPR 谱时也发现双 Slater 函数比单 Slater 函数更好，通常能得到合理的计算结果。

由于双 Slater 型函数在单中心体系的光谱分析中已显示出其合理性，因此，我们对多中心体系铁磁现象的理论研究也就以双 Slater 函数 $R_d(r)$ 为基础。参照 Zhao 等^[12] 的方法，从 (6, 7) 式推得相应的等效势函数 $V(r)$ 为

$$V(r) = E + \frac{\frac{3}{r} \sum_{i=1}^2 B_i \zeta_i e^{-\zeta_i r} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 B_i \zeta_i^2 e^{-\zeta_i r}}{\sum_{i=1}^2 B_i e^{-\zeta_i r}}. \quad (8)$$

为便于研究铁磁性，我们将 (8) 式按 $e^{-\rho r}$ 展开，利用条件 $\lim_{r \rightarrow \infty} V(r) = 0$ ，并略去高阶项，得到

$$\begin{aligned} V(r) &= -\frac{Q_1}{r} + \left(-\frac{Q_2}{r} + Q_3 \right) e^{-\rho r}, \\ Q_1 &= 3\zeta_2, \quad Q_2 = 3 \left(\frac{B_1}{B_2} \right) (\zeta_1 - \zeta_2), \\ Q_3 &= \frac{1}{2} \left(\frac{B_1}{B_2} \right) (\zeta_1^2 - \zeta_2^2). \end{aligned} \quad (9)$$

这个 $V(r)$ 比库仑势要复杂得多，它能描述过渡金属离子 d 电子在络合分子中受到的多种相互作用而形成的等效势。在此基础上，我们便可以计算磁性公式中的各种电子积分。对于其中形如 $\langle \alpha(i) b(j) | 1/r_{12} | c(k) d(l) \rangle$ 的双中心双电子积分的计算须先将 $1/r_{12}$ 按椭球坐标系进行展开^[8, 9]：

$$\begin{aligned} \frac{1}{r_{12}} &= \frac{2}{R} \sum_{\tau=0}^{\infty} \sum_{\nu=0}^{\tau} D_{\tau\nu} Q_{\tau}^{\nu}(\lambda_{>}) \cdot \\ &P_{\tau}^{\nu}(\mu_1) P_{\tau}^{\nu}(\mu_2) \cos \nu(\phi_1 - \phi_2). \end{aligned} \quad (10)$$

显然, 当 $R_d(r)$ 取为双 Slater 型函数(6)式时, 每个双中心双电子积分将按 ζ_1 和 ζ_2 组合成的指数展开成 16 个不同的项. 所以, 计算积分的工作量是采用单 Slater 函数时的 16 倍.

2.2 同核分子的磁性理论

1999 年, 我们以上述双 Slater 型函数和有效势为基础, 建立了计算双中心体系的各种单电子积分和双电子积分的理论公式, 并编写了计算程序. 将这种计算方法与 GJK 模型相结合, 形成了一种分析分子磁性理论的方法, 我们简称为 DSF 理论方法^[13, 14]. 据此, 先后对绝缘磁性化合物(或称铁氧体) $\text{KMgF}_3 \cdot \text{Mn}^{2+}$ 和 $\text{KZnF}_3 \cdot \text{Mn}^{2+}$ 中的 Mn-F-Mn 团簇以及 $\text{KMgF}_3 \cdot \text{Ni}^{2+}$ 和 $\text{KNiF}_3 \cdot \text{Ni}^{2+}$ 中的 Ni-F-Ni 团簇的交换相互作用进行了定量的计算与分析, 并得出如下一些结论:

(1) 用 GJK 模型算出的 J 值大约是用 HL 模型算出的 J 值的两倍, 而且仅 $J(\text{GJK})$ 值能与实验相符. 这表明, 采用 GJK 模型比采用 HL 模型能更好地描述物质的磁现象.

(2) 我们的计算表明, 铁氧体产生的磁现象的两个主要物理机制是直接交换相互作用和超交换相互作用, 二者同等重要. 例如在 Mn-F-Mn 和 Ni-F-Ni 中, 这两种相互作用项的贡献几乎各占一半.

(3) 通过详细计算, 我们发现轨道间电子相互作用的不同类型存在明显的差异, 其中交叉相互作用 J_{a_i, b_j} ($i \neq j$) 产生铁磁性贡献, 平行相互作用 J_{a_i, a_i} 则产生反铁磁性贡献; 在 Mn-F-Mn 和 Ni-F-Ni 团簇中, 由于平行相互作用远强于交叉相互作用, 故二者在整体上都呈现出反铁磁性特征.

(4) 我们根据计算结果得出了铁氧体铁磁现象物理机制的基本图像: 在绝缘磁性化合物的分子中, 过渡金属离子的未满 $3d$ 壳层由于受到配体球壳势的作用而产生沿径向的延伸(电子重排效应), 正是这种延伸使相邻金属离子的 $3d$ 轨道产生直接的重叠作用, 这种直接的 $d-d$ 相互作用使物质产生铁磁性或反铁磁性. 我们的这一结论完全不同于 Kramers 和 Anderson 等人的观点. (Kramers 和 Anderson 等人认为铁氧体中物质的铁磁性是由金属阳离子-配体阴离子-金属阳离子之间的 $d-p-d$ 间接相互作用引起的.)

2.3 异核分子的磁性理论

由于 GJK 模型采用了分子对称性假设, 因此 GJK 的磁性公式(5)仅适用于同核分子体系. 对于普遍存在的异核分子体系, 则需要建立更普遍适用的异核分子磁性公式. 为此, 在 2000 年, 我们研究了正交基下的 AH 模型与非正交基下的 GJK 模型间的联系, 从微扰论公式出发, 并利用从正交基到非正交基的各种电子积分的变换关系, 提出了积分计算的 3 个平均近似关系: $k_0 = (k_{A0} + k_{B0})/2$, $l = (l_A + l_B)/2$, $\alpha = (\alpha_A + \alpha_B)/2$. 由此得出了在非正交基下描述异核分子磁性的理论公式^[15]:

$$2J = [4tS + 2(j - kS^2)] - a^2 \left(\frac{1}{2U_A} + \frac{1}{2U_B} \right) + 2G \left(\frac{aS - S^2U}{2} \right), \quad (11)$$

$$G = \frac{[2(\alpha_A - \alpha_B) + (k_{A0} - k_{B0})]^2}{4U_A U_B}.$$

在我们的异核分子磁性理论公式(11)中, 前两项当 $U_A = U_B = U$ 时与 GJK 公式(5)相同, 第三项则是我们给出的附加项, 该项反映了在异核 A-B 分子体系中因轨道能 α_A 与 α_B 以及电子间库仑排斥作用 k_{A0} 与 k_{B0} 之间的差异而产生的对分子磁性的贡献. 由于 G 为正而 aS 为负, 故该附加项恒为负. 由此我们得出一个重要的结论: 在异核分子体系中, A 和 B 离子 d 轨道的差异将对分子磁性产生一个反铁磁性贡献. 用这一异核分子磁性公式, 我们对绝缘磁性化合物 $\text{KZnF}_3 \cdot \text{Mn}^{2+} - \text{Ni}^{2+}$ 中的 $\text{Mn}^{2+} - \text{F}^- - \text{Ni}^{2+}$ 异核团簇进行了定量的计算, 理论结果与实验值相符合.

2.4 共价分子的磁性理论

如上所述, 对于典型离子键的过渡金属团簇, 无论是同核还是异核结构, 我们都成功地算出了交换相互作用能. 然而, 在计算核糖核酸还原酶催化活性中心 $\text{Fe}^{3+} \cdots \text{Fe}^{3+}$ 间的磁交换相互作用时, 发现求出的理论值 J 仅约为实验值的一半. 尽管可以通过改变波函数 $R_d(r)$ 形状的经验方法来改进计算结果, 但理论与实验之间的明显偏差依然得不到根本性的改变. 这说明 GJK 模型本身还有很大的局限性. 通过对大量络合分子磁性的计算与分析, 发现 GJK 模型仅适合于典型离子键化合物或弱共价的分子体系, 这是因为它未考虑配位环境与中心金属

离子间的共价效应.

为了分析生物大分子中过渡金属离子对(pair)所产生的铁磁现象,我们认为有必要建立一种能包含配位环境与中心金属离子间共价效应在内的更为普遍的分子磁性理论公式.

通过分析 Cuire(1974 年))等^[16]的共价理论研究,我们将共价效应的强弱用共价因子 N 来描述.因而各个单电子积分与双电子积分须分别乘上因子 N^2 和 N^4 .由此得出 GJK 公式中的 7 个积分 $\alpha, \beta, S, k_0, k, j$ 和 l 的下述变换关系:

$$\left. \begin{aligned} (\alpha, \beta, S) &\rightarrow (\alpha N^2, \beta N^2, S N^2) \\ (k_0, k, j, l) &\rightarrow (k_0 N^4, k N^4, j N^4, l N^4) \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

将(12)式代入(5)式,我们便求得了能包含分子内共价效应这一物理机制的更为普遍的分子磁性理论公式^[17]:

$$2J = \frac{2[2tS + (j - kS^2)]N^4 + 2[2\alpha + k(1 + N^2)]S^2N^4(1 - N^2) - 4[t + lN^2 - (k + j)SN^4 + \alpha S(1 - N^2)]^2}{U} \quad (13)$$

对弱共价体系,特别是典型的离子键分子体系, $N = 1$, 公式(13)便退化成 GJK 公式(5). 我们用公式(13)对核糖核酸还原酶催化活性中心及其 TPA 系列模型分子中的 $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$ 团簇的磁性进行了计算,结果都能与实验符合.这表明,包含共价效应的公式(13)是比 GJK 公式(5)更为普遍、合理的分子磁性公式.

通过大量计算分析,我们还发现,交换能 J 与共价因子 N 之间存在近似的线性关系,且 $|J|$ 随 N 之减小而增大.由此得出结论:过渡金属离子与其配位环境之间的共价效应越强,则相邻金属离子间

的磁耦合作用也越强.

3 结论

我们的工作首先是建立了 DSF 磁性理论计算方法,把只是针对同核、对称、弱共价分子体系的 GJK 理论模型发展成为一种能同时适用于异核、强共价分子体系并能具体计算生物大分子磁性的理论方法.通过我们的理论分析,得出如下一些重要的结论:

(1)前人的各种模型中仅 GJK 模型能适用于描述弱共价、同核分子体系的磁性.

(2)铁氧体中直接交换相互作用和超交换相互作用对分子铁磁性的贡献同等重要.

(3)磁性分子中的铁磁性起源于金属离子间未满足壳层轨道间的交叉相互作用项,而反铁磁性则源于轨道间的平行相互作用项.

(4)绝缘磁性化合物铁磁现象的主要机理是:过渡金属离子的 $3d$ 轨道受配位环境的影响而沿径向延伸(或称为电子重排效应),不同金属离子的 $3d$ 电子之间因这种轨道延伸而产生直接的轨道重叠,正是这种金属离子间的直接 $d-d$ 电子相互作用导致铁氧体物质的铁磁性.

(5)异核分子体系中不同金属离子间轨道能 α_A 与 α_B 的差异会产生反铁磁性贡献.

(6)建立了共价分子体系的磁性理论,发现了分子磁性随共价效应的增强而增强的规律,并发现磁性参量 J 与分子的共价参量 N 之间存在一种近线性的关系.

(7)对核糖核酸还原酶催化活性中心的强反铁磁现象进行了计算和分析,证明了这种强反铁磁现象起源于其中的 $Fe^{III} \cdots Fe^{III}$ 离子间的直接交换相互作用、动态交换相互作用与分子共价性的综合效应.

参 考 文 献:

- [1] 戴道生,钱昆明.铁磁学[M].上册,北京:科学出版社出版,1998.
- [2] Freeman A J, Watson R E. Theory of Direct Exchange in Ferromagnetism[J]. Phys Rev, 1962, 127 : 1 439.
- [3] 曾琴.稀土金属 Gd 的交换作用理论[J].吉林大学自然科学学报,1982,1: 71.
- [4] Anderson P W. New Approach to the Theory of Superexchange Interaction[J]. Phys Rev, 1959, 115: 2.
- [5] Hay P J, Thibault J C, Hoffmann R. Orbital Interaction in Metal Dimer Complexes[J]. J Am Chem Soc, 1975, 97: 4 881.
- [6] Girerd J J, Journaux Y, Kahn O. Natural or Orthogonalized Magnetic Orbitals: Two alternative ways to describe the exchange interaction[J]. Chem Phys Lett, 1982, 82 : 534.

- [7] Hotzelmann R, Weighardt K, Florke U, *et al.* Spin Exchange Coupling in Asymmetric Heterodinuclear Complexes Containing the μ -oxo-bis(μ -acetato) Dimetal Core[J]. *J Am Chem Soc*, 1992, **114**: 1 681.
- [8] Miller J, Gerhauser J M, Matsen F A. *Quantum Chemistry Integrals and Tables* [M]. Austin: University of Texas, 1959, 1.
- [9] Kotani M, Amemiya A, Ishiguro E, *et al.* *Table of Molecular Integrals*[M]. Tokyo: Maruzen Co Ltd, 1955. 2.
- [10] Richardson J W, Nieuwpoort W C, Powell R R, *et al.* Approximate Radial Functions for First-row Transition-metal Atoms and Ions[J]. *J Chem Phys*, 1962, **36**: 1 057.
- [11] Gerloch M, Slade R C. *Ligand-field Parameters*[M]. Cambridge University Press, 1973, 112.
- [12] Zhao M G, Xu J A, Bai G R, *et al.* *d-orbital Theory for Mn²⁺-complex Ions in Crystals*[J]. *J Phys*, 1982, **C15**: 5 959.
- [13] Kuang X Y, Zhou K W. Study of Antiferromagnetic Interaction of Mn-F-Mn Cluster in $\text{KMgF}_3 : \text{Mn}^{2+}$ and $\text{KZnF}_3 : \text{Mn}^{2+}$ Systems [J]. *Phys Lett*, 1999, **A262**: 389.
- [14] Kuang X Y, Zhou K W. Study of Exchange Interaction of Ni^{2+} Pairs in $\text{MgO} : \text{Ni}^{2+}$, $\text{KMgF}_3 : \text{Ni}^{2+}$ and KNiF_3 Crystals [J]. *Physica*, 2001, **B305**: 169.
- [15] Kuang X Y, Zhou K W, Zhao J Z. Theory of Exchange Interaction for Heterodinuclear Mn-Ni in $\text{KZnF}_3 : \text{Mn}^{2+} - \text{Ni}^{2+}$ System[J]. *Phys Lett*, 2001, **A285**: 177.
- [16] Curie D, Barthou C, Canny B. Covalent Bonding of Mn^{2+} Ions in Octahedral and Tetrahedral Coordination[J]. *J Chem Phys*, 1974, **61**: 3 048.
- [17] Kuang X Y, Gou Q Q, Zhou K W. Theory of Covalent Magnetic Exchange Interaction for Diiron(III) Core in the Active Site of Ribonucleotide Reductase [J]. *Phys Lett*, 2002, **A293**: 293.

Research for Molecular Magnetic Theory*

KUANG Xiao-yu, ZHOU Kang-wei, GOU Qing-quan

(*Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

Abstract: Recently, we have established a DSF theoretical method suitable for researching molecular magnetism of the compounds consisting of transition group elements. By this method, we have revealed that the ferromagnetism of molecules is due to the cross-interaction between *d* orbitals of adjacent transition-metal ions, and that the antiferromagnetism is due to the parallel interactions. Further more, we have also established a magnetism theory for heterodinuclear molecular systems and covalent molecular systems, respectively. With these theoretical methods, a systematical studies are performed for the magnetism origin and the magnetism variation rule of transition metal complex molecules in various inorganic compounds, organic compounds and biologic proteins, and a reasonable explanation is presented for the strong antiferromagnetic coupling phenomenon in the catalysis active center of ribonucleotide reductase. This indicates that the main physical mechanisms are the combined effect of the direct-exchange, kinetic exchange and the molecular covalent property.

Key words: molecular cluster; antiferromagnetism; ribonucleotide reductase

* **Foundation item:** National Natural Science Foundation of China (10074047)