



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

中外物理学精品书系

前沿系列 · 43

有机磁理论、 模型和方法

姚凯伦 编著



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

中外物理学精品书系

前沿系列 · 43

有机磁理论、 模型和方法

姚凯伦 编著



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

有机磁理论、模型和方法 /姚凯伦编著. —北京: 北京大学出版社, 2014. 12
(中外物理学精品书系)

ISBN 978-7-301-25157-7

I. ①有… II. ①姚… III. ①磁性材料—研究 IV. ①O482.54

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 277447 号

书 名: 有机磁理论、模型和方法

著作责任者: 姚凯伦 编著

责任编辑: 黄庆生

标准书号: ISBN 978-7-301-25157-7/O · 1042

出版发行: 北京大学出版社

地 址: 北京市海淀区成府路 205 号 100871

网 址: <http://www.pup.cn>

新浪微博: @北京大学出版社

电子信箱: zpup@pup.cn

电 话: 邮购部 62752015 发行部 62750672 编辑部 62752021 出版部 62754962

印 刷 者: 北京中科印刷有限公司

经 销 者: 新华书店

730 毫米 × 980 毫米 16 开本 19.25 印张 350 千字

2014 年 12 月第 1 版 2014 年 12 月第 1 次印刷

定 价: 68.00 元

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有,侵权必究

举报电话: 010-62752024 电子信箱: fd@pup.pku.edu.cn

“中外物理学精品书系” 编委会

主 任：王恩哥

副主任：夏建白

编 委：（按姓氏笔画排序，标*号者为执行编委）

王力军	王孝群	王 牧	王鼎盛	石 兢
田光善	冯世平	邢定钰	朱邦芬	朱 星
向 涛	刘 川*	许宁生	许京军	张 酣*
张富春	陈志坚*	林海青	欧阳钟灿	周月梅*
郑春开*	赵光达	聂玉昕	徐仁新*	郭 卫*
资 剑	龚旗煌	崔 田	阎守胜	谢心澄
解士杰	解思深	潘建伟		

秘 书：陈小红

序 言

物理学是研究物质、能量以及它们之间相互作用的科学。她不仅是化学、生命、材料、信息、能源和环境等相关学科的基础，同时还是许多新兴学科和交叉学科的前沿。在科技发展日新月异和国际竞争日趋激烈的今天，物理学不仅囿于基础科学和技术应用研究的范畴，而且在社会发展与人类进步的历史进程中发挥着越来越关键的作用。

我们欣喜地看到，改革开放三十多年来，随着中国政治、经济、教育、文化等领域各项事业的持续稳定发展，我国物理学取得了跨越式的进步，做出了很多为世界瞩目的研究成果。今日的中国物理正在经历一个历史上少有的黄金时代。

在我国物理学科快速发展的背景下，近年来物理学相关书籍也呈现百花齐放的良好态势，在知识传承、学术交流、人才培养等方面发挥着无可替代的作用。从另一方面看，尽管国内各出版社相继推出了一些质量很高的物理教材和图书，但系统总结物理学各门类知识和发展，深入浅出地介绍其与现代科学技术之间的渊源，并针对不同层次的读者提供有价值的教材和研究参考，仍是我国科学传播与出版界面临的一个极富挑战性的课题。

为有力推动我国物理学研究、加快相关学科的建设与发展，特别是展现近年来中国物理学家的研究水平和成果，北京大学出版社在国家出版基金的支持下推出了“中外物理学精品书系”，试图对以上难题进行大胆的尝试和探索。该书系编委会集结了数十位来自内地和香港顶尖高校及科研院所的知名专家学者。他们都是目前该领域十分活跃的专家，确保了整套丛书的权威性和前瞻性。

这套书系内容丰富，涵盖面广，可读性强，其中既有对我国传统物理学发展的梳理和总结，也有对正在蓬勃发展的物理学前沿的全面展示；既引进和介绍了世界物理学研究的发展动态，也面向国际主流领域传播中国物理的优秀专著。可以说，“中外物理学精品书系”力图完整呈现近现代世界和中国物理科学发展的全貌，是一部目前国内为数不多的兼具学术价值和阅读乐趣的经典物

理丛书。

“中外物理学精品书系”另一个突出特点是，在把西方物理的精华要义“请进来”的同时，也将我国近现代物理的优秀成果“送出去”。物理学科在世界范围内的重要性不言而喻，引进和翻译世界物理的经典著作和前沿动态，可以满足当前国内物理教学和科研工作的迫切需求。另一方面，改革开放几十年来，我国的物理学研究取得了长足发展，一大批具有较高学术价值的著作相继问世。这套丛书首次将一些中国物理学者的优秀论著以英文版的形式直接推向国际相关研究的主流领域，使世界对中国物理学的过去和现状有更多的深入了解，不仅充分展示出中国物理学研究和积累的“硬实力”，也向世界主动传播我国科技文化领域不断创新的“软实力”，对全面提升中国科学、教育和文化领域的国际形象起到重要的促进作用。

值得一提的是，“中外物理学精品书系”还对中国近现代物理学科的经典著作进行了全面收录。20世纪以来，中国物理界诞生了很多经典作品，但当时大都分散出版，如今很多代表性的作品已经淹没在浩瀚的图书海洋中，读者们对这些论著也都是“只闻其声，未见其真”。该书系的编者们在这方面下了很大工夫，对中国物理学科不同时期、不同分支的经典著作进行了系统的整理和收录。这项工作具有非常重要的学术意义和社会价值，不仅可以很好地保护和传承我国物理学的经典文献，充分发挥其应有的传世育人的作用，更能使广大物理学人和青年学子亲身体会我国物理学研究的发展脉络和优良传统，真正领悟到老一辈科学家严谨求实、追求卓越、博大精深的治学之美。

温家宝总理在2006年中国科学技术大会上指出，“加强基础研究是提升国家创新能力、积累智力资本的重要途径，是我国跻身世界科技强国的必要条件”。中国的发展在于创新，而基础研究正是一切创新的根本和源泉。我相信，这套“中外物理学精品书系”的出版，不仅可以使所有热爱和研究物理学的人们从中获取思维的启迪、智力的挑战和阅读的乐趣，也将进一步推动其他相关基础科学更好更快地发展，为我国今后的科技创新和社会进步做出应有的贡献。

“中外物理学精品书系”编委会 主任
中国科学院院士，北京大学教授

王恩哥

2010年5月于燕园

内 容 简 介

本书介绍有机磁的理论、模型和方法。主要反映作者及其合作者在此领域的研究成果。

书中内容包括有机磁、有机分子磁体的自旋输运、有机多铁、有机自旋电子学理论、自旋塞贝克效应及热自旋电子学等；采用的方法包括平均场理论、基于密度泛函理论的能带结构计算、密度矩阵重整化群方法、量子格林函数方法，以及密度泛函理论和非平衡态格林函数相结合的量子输运方法等，内容丰富、体系较完整。

本书对于概念和方法的叙述力求较为详实。读者需要具备量子力学和固体物理的基本知识。

本书可供凝聚态物理及相关领域的教师、研究人员参考；也可作为大专院校研究生和高年级学生的教学参考书。

前 言

二十世纪九十年代初，有机磁的理论和实验成为国际上凝聚态物理和材料科学的热点和难点之一。我当时在做两个课题的研究。先后获得国家自然科学基金的资助。一个是自旋玻璃，另一个是高分子链的物性的研究。正好一个是磁性，一个是有机分子，两者结合就是有机磁性。所以我自然对有机磁的理论很有兴趣。相当长的时间里高分子材料被认为是绝缘体，直到二十世纪七、八十年代发现有机导体和有机超导体，特别是导电高分子聚乙炔，其导电率甚至可以和金属铜、铝比拟。因此人们很自然会问：既然可以有有机导体、有机超导体，那么是否可能有有机磁体呢？于是，在一个会议上，我把想做有机磁理论的想法和当时著名的磁性理论物理学家蒲富恪院士讨论了一下。他说，这是一个很有意义、很有挑战性的研究方向，很支持我去做此方面的研究。他还和我说，他也对此很有兴趣，但当时他主要在做磁性理论的严格解，精力不够。希望我在此方面有所建树。于是，我决定继续调研和思考。

那时候在中国的理论物理学家中，做高分子理论研究的还有中科院理论物理所的于渌研究员，以及上海复旦大学的孙鑫教授。于渌研究员八十年代中在意大利的德里雅斯特国际理论物理中心主持凝聚态理论的工作。我也去访问了几次。他曾邀请我在那儿做了高分子理论的学术报告。孙鑫教授一直做高分子的电、光特性的理论研究。他们两位后来都当选为中科院院士了。当初他们对我的工作也很支持。

我的博士生中第一个做有机磁理论的，就是现在在物理所任职、参与获得了国家自然科学基金一等奖、国家973项目首席科学家、在国际国内凝聚态物理界有重要影响的方忠研究员。他本来是我们华中理工大学（现华中科技大学）物理系的本科生。因为成绩优异，被免试推荐为我的硕博连读的研究生。第一次讨论他的博士论文题目时，我将我对有机磁的感兴趣的想法和他说了，并说，这将是一个有挑战性的、有很大难度的课题。他当即表示有兴趣在此方面研究，并以此作为他的博士论文题目。这使我很高兴。因为，实际上，在方忠之前，我曾经希望另一位博士生做有机磁的理论工作。当时这位研究生脱口而出的第一句话我至今记忆犹新：“有机怎么会有磁性？”我没有勉强他。因为确实有过一位国际理论物理学权威曾断言，高分子材料不会有磁性。这位博士生后来做了其他课题，也成为高校的一名教授。

方忠很能干，也很勤奋，还很有创新精神。我和他讨论、合作一直十分愉快。大概工作了一年左右，就完成了理论模型的提出和部分计算工作。论证了有机磁存在的可能性。记得第一篇文章写成后谁署名第一作者，我们相互推让了几次。方忠要我署名第一作者，我让方忠署第一作者，因为我希望年轻人努力工作，攀登高峰，在科学发展的路上留下脚印。最后方忠拗不过我，文章署名他为第一作者。因为第一篇论文写得较长，就投了美国的物理评论 B，文章很快被接受了。此后，我们关于有机磁的工作一发而不可收拾。接下来的博士生：王为忠、赵黎、罗时军、邹卫东、段永法、刘青梅、傅华华、朱琳、高国营、李艳丽、闵意、张德华、丁林杰、姚巍、倪昀、朱思聪、李瑞雪、罗博、俎凤霞、王淑玲等都先后做了很好的工作。至今在此领域已经发表学术论文过百篇。令人欣慰的是，美国 JACS 在一篇论文中，一开始谈到有机磁的理论研究时，总共引用了六篇论文，其中前面的四篇即是我们课题组发表的。接着方忠做博士论文的是王为忠，令人欣慰的是，王为忠的博士论文还获得了 2000 年全国百篇优秀博士论文奖（方忠获得博士学位时，还没有评全国百优的事）。后来朱琳的博士论文也获得了 2012 年全国百篇优秀博士论文提名奖。她主要做的是有机磁的自旋输运的研究。在这期间，还有好几个博士生如段永法、孙国才、方国家、傅华华、高国营、李艳丽等都获得了湖北省优秀博士论文奖。我们课题组也获得了省自然科学一等奖。在此，我要感谢我的这些博士生，是他们的辛勤工作使得我们的研究工作不断向前推进，也才使此书得以撰写完成。我想，如果有一天，塑料芯片、有机存储器、可折叠有机显示器等诞生并大量被应用，这将对对我们做此领域的基础研究工作者的最大鼓励和告慰。

从本书的内容可以看出我和我的学生们的研究足迹。这几年，我们的研究内容逐步拓宽，先是有有机磁、分子量子磁体，接着是量子自旋输运和有机自旋电子学，再接着是有磁电耦合的有机多铁。同时，近两年我们也做了些石墨烯的工作。一方面石墨烯可以归入有机一类，另一方面，边缘氢化的石墨烯也具有磁性，所以第八章就写了石墨烯的自旋塞贝克效应及热自旋电子学，作为全书的最后一章。实际上本书多数内容在学校研究生班上或者研讨会上讲过，这次进一步做了整理、归纳和扩充。

中科院半导体所的夏建白院士一直鼓励我将有机磁理论写成一本书，由北京大学出版社出版。为此，北京大学出版社先是顾卫宇，后来陈小红多次与我联系，直到书稿初成。在本书出版之际，我要感谢夏建白院士，感谢北京大学出版社的陈小红、顾卫宇。同时，也要感谢几年来一直鼓励我从事这方面研究的我母校复旦大学的陶瑞宝、王迅、孙鑫，以及中科院物理所于泳、王鼎

盛、向涛、南京大学邢定钰、清华大学的朱邦芬等院士；还有复旦大学的侯晓远、吴长勤、山东大学的谢士杰和河北师范大学的安忠教授。还要感谢我团队从事凝聚态理论的同事，傅华华、吕京涛、高国营、朱琳、高锦华、张月胜等老师和我进行的有益讨论；同时，还要感谢为课题组发展做过贡献的易林、郁伯铭、李占杰、田巨平、胡慧芳、安忠、熊元生、王宇青、孙国才、邢彪、方国家、王豫、魏合林、卢强华、项林川、杜桂焕、贾丽慧、商育民、喻力华、王忠龙、陈敏、樊帅伟、孙照宇、李能、张静、李兴鳌、刘红日、刘娟、李彦超、涂海波、赵明、韩思恩、刘喜微、王立强、刘娜、彭莉、喻莉等。王淑玲通读了全书，高国营校阅了第三、四章，傅华华校阅了第五、六章，朱琳校阅了第七、八章，倪韵校阅了第八章，喻莉校阅了第三、四、六章，他们分别提出了宝贵意见。还特别要感谢华中科技大学及物理学院，以及国家（武汉）脉冲强磁场科学中心，感谢多年来对我工作的支持。

本书的出版得到北京大学出版社基金的资助，在此表示感谢。

最后，谨以此书献给多年来默默支持我从事研究的妻子刘祖黎教授、我们的女儿姚珂佳和女婿童群。

姚凯伦

2014年7月 于武汉 华中科技大学

目 录

第一章 绪 论	(1)
1.1 有机分子磁性材料的研究背景及意义	(1)
1.2 铁磁性和磁有序	(2)
1.3 分子磁性材料的设计原则	(7)
1.4 分子基铁磁体	(13)
参考文献	(16)
第二章 准一维有机磁的理论模型：平均场理论	(18)
2.1 链间耦合有机磁模型：基态、自旋结构及二聚化	(20)
2.2 侧基电子为局域自旋的有机铁磁体	(29)
2.3 波矢空间中的有机铁磁系统	(37)
参考文献	(43)
第三章 密度泛函理论与有机磁的能带结构	(44)
3.1 Born-Oppenheimer 绝热近似	(44)
3.2 Hartree-Fock 方程与 Hohenberg-Kohn 定理	(46)
3.3 纯有机铁磁体的电子结构和磁性质	(48)
3.4 非纯有机铁磁体 $Mn^{II}Cu^{II}$ 双金属链的电子结构和磁性质	(56)
3.5 高分子有机物 p-NPNN 的电子结构和半金属磁体	(64)
参考文献	(72)
第四章 密度矩阵重整化群在有机磁中的应用	(74)
4.1 密度矩阵重整化群方法	(74)
4.2 量子转移矩阵重整化群方法	(78)
4.3 单链多侧基有机铁磁系统的重整化群方法	(83)
4.4 准一维有机 π -共轭系统高自旋态的重整化群方法	(91)
4.5 分子磁体反丁烯二酸桥和铜的聚合物的磁性	(99)
4.6 分子基亚铁磁体的磁性和相变	(104)
参考文献	(114)
第五章 有限温度下有机磁的磁学和热力学性质——量子格林函数方法	(116)
5.1 格林函数理论方法	(116)

5.2	有机分子亚铁磁体的磁学和热力学性质(XY模型)	(123)
5.3	反铁磁阻挫菱型链的磁学和热力学性质	(135)
5.4	有机分子亚铁磁体的磁学性质和热力学性质——Heisenberg模型	(147)
	参考文献	(161)
第六章	低维有机多铁系统及其量子调控	(163)
6.1	低维有机量子磁体	(163)
6.2	低维有机量子自旋系统的自旋-派尔斯相变	(169)
6.3	一维有机量子磁体的铁电序及电磁耦合	(180)
6.4	DM相互作用下多铁材料的电磁学性质	(188)
	参考文献	(197)
第七章	有机分子磁体的自旋量子输运特性	(200)
7.1	引 言	(200)
7.2	金属反铁磁体 $\text{Fe}(\text{thiazole})_2\text{Cl}_2$ 的电子结构和输运性质	(201)
7.3	由单分子磁体组成的分子自旋阀和自旋过滤器	(206)
7.4	含NO自由基的有机磁性分子自旋二极管	(212)
7.5	有机金属磁性分子器件的负微分电阻效应	(227)
	参考文献	(237)
第八章	石墨烯和石墨炔的自旋塞贝克效应和热自旋电子学	(238)
8.1	基于石墨烯纳米带的 ZGNR-H 和 ZGNR-H ₂ 新型异质结	(238)
8.2	铁磁性异质结 ZGNR-H 和 ZGNR-H ₂ 的自旋塞贝克效应	(239)
8.3	石墨炔纳米带的输运性质	(248)
8.4	石墨炔纳米带异质结	(261)
8.5	基于6, 6, 12型石墨炔纳米带的热激发自旋电子学	(273)
8.6	α 型石墨炔纳米带的输运性质	(276)
8.7	双层石墨烯纳米带的输运性质	(284)
	参考文献	(293)

第一章 绪 论

1.1 有机分子磁性材料的研究背景及意义

无机材料具有三项电磁特性，即导电性、超导电性和铁磁性，有机材料是否也可以具有这三项特性呢？这是人们一直以来关注的。有机分子磁体的成功合成证明，有机材料的确也可以具有这三项特性。这就为材料科学开辟了一个新的研究领域。由于在有机磁体中我们能够较容易获得各种不同的自旋相互作用，因此能够方便地通过分子设计、化学合成等来调整材料的磁性和磁各向异性等；与此同时，纯的有机物是由碳、氢、氧、氮等有机元素组成，它们不象过渡族金属元素、稀土族元素那样，存在作为磁性起源的 d 电子或 f 电子，因此有机铁磁性机理也是对传统的铁磁学基本理论的挑战。显然，关于有机分子磁体中的磁性来源以及各种磁相互作用机理的研究，对铁磁学理论的发展有着重要的意义。

近年来，随着对有机导体和有机超导体研究的发展，美国、日本、法国等多个国家的大学和研究所都相继开展了磁性分子的设计、制备、结构分析等方面的工作，日本将此列为国家重点项目，并已成功合成出了几种具有铁磁性的自由基分子材料。Tamura 等在纯粹由轻元素 H、C、N、O 组成的有机晶体 p -NPNN [p -nitrophenyl nitronyl nitroxide ($C_{13}H_{16}N_3O_4$)] 的 β 相中观察到宏观铁磁性，这是首次被证实的具有三维铁磁序的纯有机铁磁体^[1-3]。1992 年，法国科学家 Chiarelli 等^[4]合成了一种新的具有双 NO 基的有机分子材料，即 DTDA (N, N' - dioxo - 1, 3, 5, 7 - tetramethyl - 2, 6 - diazaadamantane)，并在其中发现有铁磁相互作用；之后，Chiarelli 等又发现该系统中存在铁磁相变，其 Curie 温度为 1.48 K；2001 年 11 月，美国 Rajca 等在 Science 上发表文章^[5]，宣布合成了一种有机高聚物，在 3.5 K ~ 10 K 温度范围内，材料显示强磁性及磁有序，这些成果推动了对有机磁材料的更广泛深入的探索。国内的中科院物理所、北京大学、复旦大学、南京大学、中科大、山东大学、山西大学、河北师范大学、中科院固体所等对团簇、有机磁性材料做过一些好的工作。尽管如此，对有机高聚物磁性材料的研究还存在很大的困难，有许多理论问题需要解决，对于实验化学家定向磁性分子的设计尚缺乏理论指导。自由基金属准一维

链配合物，位于零维分子向多维聚合物过渡的结构区间，可能呈现出比三维磁性材料更为突出的量子效应，如在低温下显示出自旋液体，自旋梯子等许多有趣的集体行为。因为链间或层间之间的作用常常是反铁磁的，所以，要得到临界温度 T_c 较高的分子铁磁体，需要设计新的、具有强的顺磁离子间的相互作用的配合物。这就使得探索分子磁性材料中的磁相互作用机理，特别是低维磁性分子材料的磁性来源及其不同功能，比如磁性与半金属性和光学特性等之间的相互关联规律及其机理等，成为当前分子磁性材料研究中极需解决的问题。在实验上合成制备新的有机分子磁性材料，是和其基础理论研究相互推进共同发展的。近年来在开展理论研究的同时，通过寻找和调节不同分子构建单元，在传统的有机化学、无机化学基础上结合材料科学、超分子化学的研究成果，已经成功地设计合成出了一系列有机分子磁性化合物，其中有些分子磁体的物理特性可以和传统的无机磁性材料相匹敌。应该指出，有机铁磁体的研究具有许多特别之处：(1) 有机分子结构众多复杂，与此相应的合成方法日趋完善，因而，可以通过精心设计的有机合成方法，有目的地改善铁磁性材料的性能；(2) 有可能将材料的磁性能与力学、光、电等性能结合起来；(3) 有机材料易加工，特别是利用 L-B 膜或其他单分子膜技术，可以在分子层次上对有机材料进行加工和组装；(4) 有机材料大多具有透明性、绝缘性等特点，可以进一步扩大其应用范围。总之，有机分子磁性材料的研究是一个正在发展中的跨学科前沿领域，其研究不仅具有很重要的理论价值，且有着重要的应用前景。这些材料由于磁性表现在分子水平上，有可能发展成新的分子存储材料及分子器件，也可作为变压器内部的芯材料、低频磁场的磁屏蔽材料及新型自旋电子学材料；随着新材料包括液体磁、层状薄膜的研制与开发，还可用于磁致伸缩传感器、微波器件等。将来，也会有有机芯片诞生，给传统芯片行业带来革命，造福人类。这是我们做基础研究者的向往。目前，在分子磁性材料的应用方面取得一些进展的同时，尤其需要物理学家深入研究弄清其磁性机理、相变规律等基本问题，从而推动分子磁学及相关学科的发展，这也正是我们开展有机分子磁性材料研究的目的和意义之所在。

1.2 铁磁性和磁有序

铁磁性是物质宏观磁性的一种。基于分子设计的有机磁性材料是指具有磁铁一样性质的分子化合物。因此，我们首先总结一下铁磁性材料的基本特征和理论，以便为分子铁磁体的磁性机理研究提供基础。

1. 铁磁性的基本理论

对物质的磁性的研究具有悠久的历史，作为现代磁学研究的先驱者，

P. Curie 在 1895 年, 研究 O_2 气体的顺磁磁化率随温度的变化时, 得到顺磁磁化率与温度成反比关系这一实验规律, 即 Curie 定律。十年以后, Langevin 将经典统计力学应用到具有一定大小的原子磁矩体系, 从理论上说明了 Curie 的经验规律^[6]。在 Langevin 理论的基础上, Weiss^[7] 假定原子磁矩之间存在使磁矩相互平行的力, 称为分子场, 这种分子场使得原子磁矩作有序取向, 形成自发磁化, 从而推导出铁磁性物质满足的 Curie-Weiss 定律。Langevin 和 Weiss 的理论从唯象的角度说明了顺磁性和铁磁性行为, 促进了近代磁学理论的形成。

铁磁性物质自发磁化的微观理论是在量子力学诞生之后才真正建立起来。1928 年, Heisenberg 把铁磁物质的自发磁化归结为原子磁矩之间的直接交换作用, 建立了局域电子自发磁化的 Heisenberg 交换作用模型, 从而揭示了自发磁化的量子本质^[8]。这一理论不但成功地解释了物质存在铁磁性、反铁磁性和亚铁磁性等实验事实, 而且为进一步导出低温自旋波理论、铁磁相变理论及铁磁共振理论奠定了基础。海森堡 (Heisenberg) 交换作用仅在电子波函数有所交叠时才存在, 因此这是一种近距离作用; 而在绝缘磁性化合物中, 金属阳离子被具有抗磁性的阴离子所隔开, 导致磁性离子之间的距离较大, 其电子波函数不存在直接的交叠。因此, 这类化合物中的直接交换作用极其微弱, 不可能成为磁有序的主要原因。因此, Kramers 提出了超交换作用 (又称为间接交换作用) 模型, 来说明这类化合物中的磁有序状态^[9]。此后 Anderson 又对模型作了重要改进^[10]。这一模型认为: 磁性离子的磁性壳层通过交换作用引起非磁性离子的极化, 这种极化又通过交换作用影响到另一个磁性离子, 从而使两个并不相邻的磁性离子通过中间非磁性离子的极化而关联起来, 从而产生铁磁序; 对于稀土金属及其合金, 其原子磁矩来自未充满壳层的 d 电子或 f 电子。这些电子是内层电子, 外面有 $5s^2$ 电子和 $5p^6$ 电子作屏蔽。因此, 这些电子的波函数局限于原子核周围, 不同原子的电子波函数几乎不发生重叠, 这种情况下的磁关联是以传导电子为媒介而产生的, 这种间接交换作用称为 RKKY^[11] 作用。它实际上是借助传导电子的极化而实现了原子磁矩之间的交换作用。RKKY 交换作用成功地解释了稀土金属及其合金中的复杂的磁结构现象。

上述理论的一个共同出发点是, 假定承担磁性的 d 电子或 f 电子, 由于强烈的电子关联局域于各个原子之中, 从而产生固有的原子磁矩, 因此这一模型又称作局域电子模型。

与此相反, 另一种模型认为, 过渡金属的磁电子是在原子之间扩展的, 但又不同于自由电子, 它们只能在各原子的 d 轨道之间游移, 从而形成一窄能带。这样的电子应当采用能带理论描写, 同时还要考虑电子间的关联效应和交换作用。这种模型称为带模型, 或称为巡游电子模型, 它是由 Bloch、Mott、

Stoner 和 Slater 等人提出并发展起来的一种模型^[12]。这两种模型理论各自能解释一部分实验事实。1973 年, Moriya^[13]等人提出了自洽的重整化理论, 从弱铁磁和反铁磁极限出发, 考虑了各种自旋涨落模式之间的耦合, 同时自洽地求出自旋涨落和计入自旋涨落的热平衡态, 从而在自洽描述弱铁磁性、铁磁性和反铁磁性的许多特性上获得了突破, 这一工作是在局域模型和巡游模型之间寻求一种统一磁性的理论研究。

2. 自旋与自旋密度

物质的磁性来源于原子的磁矩, 原子的磁矩来源于电子磁矩和原子核磁矩。由于原子核的质量约为电子质量的上千倍, 原子核磁矩仅为电子磁矩的千分之一, 故电子是物质磁性的主要负载者, 而核磁矩在一般讨论中略去。电子磁矩又分为轨道磁矩和自旋磁矩两部分, 原子的磁矩是这两部分磁矩的总和。自旋来源于电子本身绕一定轴的旋转运动, 而电子位于原子或分子轨道上。按照泡利不相容原理, 每一个轨道上只能容纳两个电子, 其中一个电子的自旋向上, 即自旋顺着外加磁场的方向。而另一个电子自旋向下, 即自旋反向于外加磁场的方向, 因此, 净自旋为零。自由基是含有奇数电子或含有偶数电子的原子、离子或分子, 但这些电子分布于大于 $N/2$ 的轨道上。因此, 自由基具有未成对电子, 也就是说有净自旋。

未成对电子在空间的分布称之为自旋密度, 它不同于分子体系的电子和电荷密度。自旋离域和自旋极化两种效应决定有机分子的自旋密度。自旋离域通过共轭或超共轭效应使未成对电子分布于分子体系中; 自旋极化源于处于部分占据轨道上的未成对电子与成对电子之间的不同的相互作用。我们还可以从另一角度来考虑自旋极化, 即通过以下两个简单规则: (1) 同一个原子内的电子自旋首先倾向于平行, 这是原子内的洪德规则; (2) 形成化学键的自旋为反方向自旋。利用以上规则, 我们很容易解释自由基(CH_3)的自旋密度分布: 碳原子具有正自旋密度; 氢原子具有负自旋密度。由于未成对电子可以极化处于邻近的成对电子, 使得轨道中的一个电子更加靠近两个成键原子中的某一个原子, 造成两个成键原子都有一定的净自旋密度(总的正自旋密度与负自旋密度之差)。

通过理论计算可以确定(自由基)分子中各原子位置的自旋密度。最简单的方法是利用非限制的哈特里-福克模型, 分别计算出各原子位置的正自旋密度(S_{α})和负自旋密度(S_{β}), 然后计算出每个原子位置的过剩正自旋密度或负自旋密度($S_{\alpha} - S_{\beta}$), 即自旋密度。自旋密度也可以通过实验方法直接测定, 如通过仔细分析核磁共振的接触位移、顺磁共振的超精细分裂常数以及低温单晶极化中子衍射等现代物理手段加以测定。

3. 磁有序结构

磁有序是研究物质磁性的一个重要的方面。磁有序结构直接决定物质的电子结构和物质的磁性。宏观物体的磁性来源，从根本上说归因于两个因素：其一，物体中某些离子具有磁矩（含固有磁矩和感生磁矩）；其二，微观磁矩之间的相互作用，特别是交换相互作用。体系内各种相互作用的总哈密顿量，依赖于离子的状态、相互间距及几何排列；反过来，哈密顿量（特别是与磁性相关的哈密顿量）影响着磁矩的排列形式。物质内磁矩的空间取向具有长程有序规律的现象称为磁有序，它主要依赖于原子磁矩间的相互作用以及自旋-轨道耦合和晶体场效应等因素。实验上可以利用中子衍射技术，把原子磁矩空间取向的周期性显示出来，这与 x 光衍射技术确定晶格结构一样，所以，磁有序形式通常称为磁有序结构。已经发现的磁有序结构分述如下。

(1) 铁磁有序结构

图 1.1(a) 为铁磁有序结构。其特点是整个自旋平行排列，具有很强的自发磁化强度。铁族元素中铁、钴、镍，稀土族元素中钷、铽、镝及其合金都属此类。

(2) 反铁磁有序结构

图 1.1(b) 为反铁磁有序结构。其特点是两组相邻自旋反平行排列，方向虽然相反，但数量相等，净自发磁化强度等于零。例如 MnO ， NiO 和 FeS 等化合物的自旋排列形式均属此类结构。

(3) 亚铁磁有序结构

图 1.1(c) 的自旋排列方式是两组相邻自旋取向相反但不等量，其自发磁化强度等于两组反向自旋的差。亚铁磁的宏观磁性与铁磁性类似，但数值上比铁磁性的小，称为亚铁磁有序结构。铁氧体是亚铁磁有序结构的典型材料。

(4) 螺旋磁性有序结构

图 1.1(d) 表示出螺旋磁性有序结构。其特点是在一个原子面内，自旋为铁磁性取向。当原子面改变时，自旋方向跟着改变。从实验上证实每个原子面的旋转角为 $20^\circ \sim 40^\circ$ 范围。重稀土金属中如铽、镝、铽、铪和铪等，当处于铁磁居里温度 T_c 以下及奈耳温度 T_N 以上温度区时，均具有螺旋磁性有序结构。

(5) 正弦波模磁有序结构

图 1.1(e) 表示出自旋取向构成正弦波模的磁有序结构。其特点是自旋密度本身以正弦波调制形成。在铬金属及其合金中能够看到这种磁有序结构。

(6) 锥形磁有序结构

在非晶态磁体中，原子排列虽然没有平移对称性，但是，原子分布可以是短程有序。任一原子的最近邻原子数和原子间距的统计平均值同晶态合金的很