

一种新型的分子材料——分子铁磁体

A Novel Molecular Material——Molecular Ferromagnet

缪明明

(南开大学化学系, 博士研究生 天津 300071)

廖代正 王耕霖

(南开大学化学系, 教授 天津 300071)

近年来, 具有各种物理功能的新型分子材料的研究十分活跃, 受到了学术界和产业界的广泛关注。美国、日本、英国、前苏联、联邦德国等国均将这类材料的研究列入各自的高技术发展规划。所谓分子材料, 就是由分子单元组装成的三维物质。这一结构上的特点原则上使我们有可能通过选择适当的分子来展现材料的宏观电、磁和光学性质。具有物理功能的新型分子材料可以分为三类: 分子光学材料、分子超导材料和分子铁磁材料。分子光学材料和分子超导材料的研究进展迅速, 有些已经或正在进入应用阶段。而三维分子铁磁体的研究近几年才刚刚兴起。1986年, 美国、前苏联等国的研究小组几乎同时报道了几种具有铁磁性的化合物, 虽然许多学者对其真实性至今尚存疑问, 但这些工作为以后发现真正的分子铁磁体做出了开拓性的贡献。

目前, 分子铁磁体的研究已经成为化学和物理学领域十分热门的前沿课题。国际上相继举行了多次跨学科的专题学术讨论会议。1989年在美国召开了“铁磁性的高自旋分子材料”(Ferromagnetic and High Spin Molecular Based Material)会议; 1990年在意大利召开了“磁分子材料”(Magnetic Molecular Materials)会议; 1991年在美国召开了“有机固态材料的电子、光学和磁性”(Electron, Optical and Magnetic Properties of Organic Solid State Materials)会议; 1992年在日本召开了“分子磁性材料的化学及物理”(Chemistry and Physics of Molecular Based Magnetic Materials)会议。每年就同一专题召开一次国际会议, 这在化学史上尚属罕见。

本文介绍分子铁磁体的一般设计原则、种类、合成方法及其应用前景。

一、分子铁磁体的设计原则

根据构成物质的原子和电子的磁矩(或自旋)

排列方式不同, 固体的磁行为可以分为五类: 抗磁性、顺磁性、铁磁性、反铁磁性和亚铁磁性。后三类包含磁矩(或自旋)的相互作用。

在铁磁体中, 构成晶体的自旋载体(Spin Carrier)具有固有的磁矩, 而且磁矩趋于相互平行排列, 呈现出自发磁化的特性。如图1a所示。在反铁磁体或亚铁磁体中, 构成晶体的自旋载体同样具有固有的磁矩, 但相邻自旋载体的磁矩趋向于反方向排列。若相邻磁矩大小相同, 则构成反铁磁体(图1b); 若相邻磁矩大小不等, 有非零磁矩, 则为亚铁磁体(图1c)。

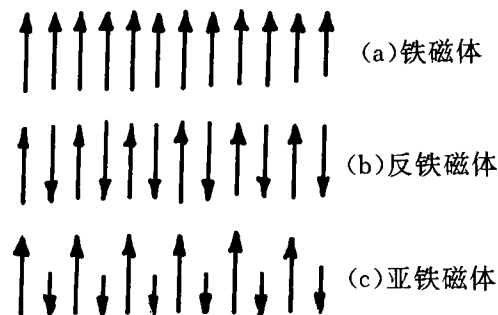


图1 磁矩的取向与磁性

所谓分子铁磁体是指用制备分子化合物的方法来合成出具有像磁铁一样性质的化合物, 使其在临界温度 T_c 下具有自发的磁化作用。在结构上, 分子铁磁体中自旋载体的顺磁中心间不像离子型、合金类铁磁体那样直接相连, 而是相隔一个或多个抗磁性原子。这一结构上的特点使有可能通过溶液化学来获得以往只能在特殊条件下才能得到的功能性铁磁体。

根据上述讨论, 可以得到设计分子铁磁体的一般原则:

第一,对于分子铁磁体而言,具有自旋载体(如含有自由基或顺磁性离子的分子)是分子固体呈现铁磁性的必要条件;而选择适当的桥联原子或基团使相邻自旋载体的磁矩之间形成平行排列则是分子化合物具有铁磁性的充分条件。

第二,对分子亚铁磁体,相邻自旋载体的磁矩大小不等是分子固体呈现亚铁磁性的必要条件;而选择适当的桥联原子或基团使自旋载体的磁矩之间构成反方向排列则是分子化合物具有亚铁磁性的充分条件。

二、分子铁磁体的合成方法

分子铁磁体的合成及设计是一项难度极大的工作,为了保持整个晶体中,特别是使自旋载体的磁矩平行排列,首先必须合成出自旋多重度尽量高的分子,一维链或二维片;然后再使其以铁磁偶合的方式集成宏观三维物质。前者属于分子磁工程,后者属于晶体磁工程。目前,对于化学家来说,欲控制晶体中分子堆积的方式几乎是不可能的。此外,分子铁磁体的设计及合成违背了“电子倾向于配对”的自然趋向。因此说,寻找常温下的分子铁磁体是自然界向化学家的挑战。

迄今,设计和合成分子铁磁体有以下几种途径:

1. 有机途径:用顺磁中心均为有机自由基的顺磁分子(自旋载体)组装成分子铁磁体的方法

这种分子铁磁体称为有机分子铁磁体。

自从1963年梅科内尔(H. M. McConnell)第一次提出有机化合物可能具有铁磁性至今,已报道了近10种有机铁磁性材料。最有代表性的有机分子铁磁体是1986年前苏联科学家奥夫钦尼科夫(A. A. Ovchinnikov)等人报道的Poly-BIPO体系,即在稳定的氮氧双自由基为侧基的聚合物中首次观察到了有机分子铁磁体的磁饱和现象。同时托兰斯(Torrance)等人报道了1,3,5-三氨基苯聚合物也具有铁磁性质。随后,日本分子科学研究所的木村(Kimura)和中国科学院化学所的曹镛教授等人也相继报道了类似聚合物中存在着铁磁相互作用。但是,由于这些体系均为结构未确定的聚合物,不溶于有机溶剂,产率低,重现性差,故难以获得应用。

令人欣喜的是1991年日本和法国的联合科研小组首次报道了结构和磁性均被完全表征了的有机分子铁磁体,即 β 相的邻硝基氮氧自由基,其 $T_c = 0.6\text{K}$ 。随后,拉萨特(Rassat)领导的法国科研组报道了一个双氮氧自由基(N, N' -双氧-1,3,5,7-四甲基-2,6-二氮金刚烷)在居里温度点 $T_c = 1.48\text{K}$ 处有铁磁相变存在。这是目前发现的纯有机分子、非离子型材料的最高相变温度。

此外,美国加利福尼亚大学的P. M. 阿利芒德(P. M. Allemand)等人于1991年报道了一种以 C_{60} 为基的离子型化合物 $C_{60}(\text{TDAE})$ 具有铁磁性。TDAE为四(二甲胺基-1,2-亚乙基)。磁性、结构测定表明 $C_{60}(\text{TDAE})$ 是一种新的有机分子铁磁体,其 T_c 约为16K。

2. 有机-无机途径:用顺磁中心为有机自由基和顺磁金属配合物的顺磁分子(自旋载体)组装成分子铁磁体的方法

这种分子铁磁体称为有机金属分子铁磁体。

1986年,以米勒(Miller)为首的美国科研组首次报道了一种具有铁磁性的有机金属化合物 $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2](\text{TCNE})$,其中 C_5Me_5 表示五甲基环戊二烯,TCNE是四氰基乙烯自由基。X射线结构分析表明此化合物中 $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]$ 和TCNE在空间成链状排列。磁性测量表明其居里温度 T_c 为4.5K。令人惊奇的是1991年米勒等人报道了一种溶解度差的无定形黑色固体 $\text{V}(\text{TCNE})_2 \cdot x\text{CH}_2\text{Cl}_2$,在常温下表现出铁磁性,其 T_c 超过300K。尽管目前还无法确定其结构,但对寻求常温下分子铁磁体的追寻者来说却是一种莫大的鼓励。

1987年,以加特斯奇(Gatteschi)为首的意大利和法国联合科研组报道了另一类有机金属分子铁磁体——金属氮氧自由基链状化合物。其合成方法就是将金属顺磁离子与稳定的氮氧自由基键合成一维铁磁链,再使一维链在晶格中以铁磁偶合的方式排列。如用稳定自由基2-取代-4,4,5,5-四甲基咪唑啉-1-氧基-3-氧化物(NIT)与 $\text{Ni}(\text{II})$ 和 $\text{Mn}(\text{II})$ 反应可得到一系列分子铁磁体。其中最具有代表性的是1989年报道的以五氟苯甲酸锰 $[\text{Mn}(\text{Pfbz})_2]$ 同氮氧自由基反应,得到组成为 $[\text{Mn}(\text{Pfbz})_2](\text{NIT})\text{R}$ 的化合物(R=甲基或乙基)。虽然未得到单晶样品,但磁性测量表明其三维铁磁转化温度 T_c 已高达24K(R为甲基)和20.5K(R为乙基)。

3. 无机途径:用顺磁中心均为顺磁金属配合物的顺磁分子(自旋载体)组装成分子铁磁体的方法。

这种分子铁磁体称为无机分子铁磁体。

以卡恩(kahn)为首的法国科研组设想把具有不同自旋态的两个顺磁金属离子(如自旋磁矩相差较大的 $\text{Cu}(\text{II})$ 和 $\text{Mn}(\text{II})$ 离子)用多原子桥基相联,由于两个金属离子间的反铁磁相互作用使相邻金属离子的磁矩恰好反平行排列,结果导致一维亚铁磁链。沿着这一思路,卡恩等人于1988年首次制得用2-羟基-1,3-亚丙基双草酸根阴离子 (PbaOH) 桥联的 $\text{Cu}(\text{II})-\text{Mn}(\text{II})$ 链状配合物 $[\text{MnCu}(\text{PbaOH})(\text{H}_2\text{O})_3]$,磁性测量表明其铁磁性转变温度 $T_c = 4.6\text{K}$ 。随后,1989年卡恩等人又制得 $\text{MnCu}(\text{obze})(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 配合物(其中obze表

示N-苯甲酰基-N'-乙酰基草酰胺阴离子),其 $T_c = 4.6\text{K}$;以及 $[\text{MnCu}(\text{PbaOH})(\text{H}_2\text{O})_2]$,其 $T_c = 30\text{K}$ 。其中 $[\text{MnCu}(\text{PbaOH})(\text{H}_2\text{O})_2]$ 是迄今通过各种途径取得的 T_c 最高的、结构和磁性均被完全表征的无机分子铁磁体。

日本九州大学的冈和(Okawa)领导的科研组报道了另一类具有铁磁性的草酸根(OX)桥联的 $\text{Cu}(\text{II})-\text{Cr}(\text{III})$ 配合物 $\{(\text{NBu}_4)[\text{CuCr}(\text{OX})_3]\}_x$,其中 NBu_4 表示四丁基胺。变温磁化强度测量表明该配合物是分子铁磁体,其 $T_c = 7\text{K}$ 。冈和认为,该配合物中每个 $\text{Cu}(\text{II})$ 与各方向相邻的 $\text{Cr}(\text{III})$ 均有相同的铁磁相互作用,具有更强的三维性。最近,该作者又报道了一系列类似的配合物 $\{(\text{NBu}_4)[\text{MCr}(\text{OX})_3]\}_x$,其中M表示 $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ 离子,均表现出铁磁性质,其 T_c 在 $6\sim 14\text{K}$ 之间。

三、分子铁磁体的应用前景

分子铁磁体的研究目前尚处于初始阶段,但由于在结构组成上的特殊性,它比以往的离子型、合金类铁磁体具有更优良的性质,从而表现出诱人的应用前景。

1. 与传统的铁磁体不同,分子铁磁体是绝缘体,而且在许多光谱区透明。因此可用来作光磁开关和积分光学仪器上的偏振光处理材料。通过选择适当的组成分子,使用经典的有机化学合成技术就可调节分子铁磁体的吸收性质。

2. 分子铁磁体溶于普通有机溶剂,而且易于加工成型,所以原则上可以制成大小介于宏观与微观尺寸之间、量子效应占主导地位的磁聚物。例如可以制得胶态分散体、薄膜、兰米尔-布洛吉特(Langmuir-Blodgett,简称L-B)膜超顺磁颗粒

(上接第12页)

的。当然,任何社会经济的大发展不付出一定的代价是不可想象的。但是,作为科学工作者,是否有义务有责任,尽可能使这种代价减少到最小程度?是否应尽可能吸取外国的经验教训,避免重蹈发达国家在农业常规现代化过程中的覆辙?答案应该是肯定的。近年来一些触目惊心的事件已经向人们敲起警钟,我们不能再对日益严重的生态环境问题采取熟视无睹、听之任之的态度。对所谓“作为发展中国家,只能是发展第一,生态、环境只能让路”等貌似有理的说法,绝不应随声附和。因为,如果不能很好地解决诸如资源退化、环境污染等问题,农业固然可以在一定时期内得到发展,但最终是不能持久的。近几年来,主要因为滥用农药而导致的棉铃虫大孳生;同江河严重污染、入海口水质恶化有密切关系的对虾等海

等。

3. 分子铁磁体是一种生物兼容材料。可用来作药物示踪剂和磁共振成像中的选择性造影剂等。

4. 由于分子铁磁体结构和种类的多样性,有可能做成分子铁磁体涂料来代替目前广泛使用的颗粒状无机铁磁体,成为新一代的磁记录材料,在亚分子水平上形成均质的分子磁性膜,从而大大地提高磁记录密度。

5. 分子导电材料属于电损耗型的微波吸收剂。若要发展宽频带,提高吸收率,材料就必须兼具电和磁损耗。可以预见分子铁磁体与分子导电材料所形成的复合物将会大大改善吸收性能,从而获得具有优异吸波特性、比重轻、化学稳定性好和价格便宜的新型分子微波吸收剂。它可用于航天、电磁屏蔽和隐身材料等领域。

四、结束语

分子铁磁体的研究是一个多学科交叉的前沿课题,它为化学、物理、材料科学、生物科学等学科开辟了一个崭新的研究领域。分子铁磁体的设计及合成不仅具有很高的学术价值,而且具有极其广阔的应用前景。其研究成果有可能使生物工程、分子元件材料的研制出现突破性进展。

目前,分子铁磁体的研究才刚刚起步,面临的主要挑战之一就是要提高磁有序的临界温度 T_c 。要达到这一目的,就必须增加晶体中铁磁性的维数。然而要将低维数铁磁单元以铁磁相互作用的方式组装在晶格上变成三维分子铁磁体,其难度是巨大的。尽管如此,我们依然坚信在各国跨学科科学家的共同努力下,合成出常温下真正分子铁磁体材料的设想终将成为现实。(责任编辑 孙立明)

产品的严重减产甚至绝收等事件,都对广大地区的地方经济造成沉重打击。至于夺命的“沙尘暴”、频繁发生的洪灾、日益严重的水土流失、由于流域内过量施用化肥而导致的“湖泊死亡”(如巢湖),以及由于乡镇造纸企业大量排污而造成的众多“死湖”、“死河”,无一不与不正确的农业思想和发展方式有密切关系。

当前,国家已制定了“中国21世纪议程”,明确提出:“中国今后不能走只注重数量发展,不考虑资源持续利用的发展模式和生活方式。”并且把持续农业作为第一批项目的九个优先领域之一。作为农业科技工作者,我们任重而道远,一定要倡导“生态道德观”,并体现到我们的言行中去。

(责任编辑 王宏章)