

# 有机铁磁体<sup>1)</sup>

万梅香 胡忠营

(中国科学院化学研究所)

本文评述了有机铁磁性的来源,有机铁磁体的理论和典型实验结果及有机铁磁体的应用前景。

近年来,具有物理功能的有机高分子材料的研究受到学术界和产业界的广泛注意.美国、日本、英国、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中。

具有物理功能的有机高分子材料可分为三类:(1)有机光学材料;(2)有机导电材料;(3)有机铁磁材料,即有机铁磁体。最近,有机光学材料和有机导电材料的研究进展很快,其中有些已经或正在进入应用阶段。但是,关于有机铁磁材料的研究却较少。到目前为止,纯有机铁磁物质还未得到最后确认,但目前已经出现的一些探索性研究已引起了科学界的广泛注意。

任何物质在磁场 $H$ 下,其磁矩 $M = \chi H$ ,当 $M$ 与 $H$ 方向一致, $\chi$ 服从居里定律,即 $\chi = \frac{C}{T}$ 时,这类物质称为顺磁性物质。邻近自旋间的相互作用,有可能引起有效的平行或反平行的交换场,从而使物质具有铁磁性或反铁磁性。

$\chi$ 服从居里-外斯定律,即 $\chi = \frac{C}{T - \theta}$ <sup>[1]</sup>, $\theta$ 为相互作用因子。若 $\theta > 0$ ,则物质具有铁磁性,即为铁磁体;若 $\theta < 0$ ,则为反铁磁体。铁磁性材料具有如下四个基本特征:(1)居里温度;(2)磁化率 $\chi$ 服从居里-外斯定律;(3)磁饱和现象;(4)具有磁滞现象。典型的磁滞回线如图1所示,其中线段 $ob$ 和 $oc$ 分别表示剩余磁化强度和矫顽力。

通常,铁磁性材料多为具有3d或4f轨道的金属、合金、矿物等无机材料,而有机分子多物理

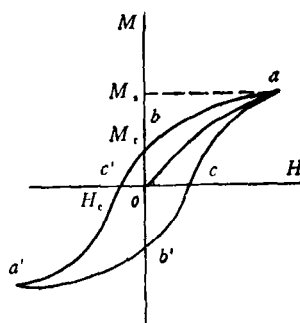


图1 典型铁磁体的磁滞回线

因具有闭壳层的电子结构而呈抗磁性,几乎与“铁磁性”无缘。但是近年来的—些研究表明,有些具有自由基的有机材料可通过分子自旋间的相互作用而使其自旋有序化,从而获得宏观铁磁性。精确的理论计算,分子设计和合成来获得铁磁性物质,以及其分子结构与性能关系的研究已成为化学界和物理界十分重视的研究课题。

## 一、有机铁磁体的来源及其理论

从1963年H. M. McConnell<sup>[2]</sup>第一次提出了有机化合物可能具有铁磁性以来,到目前已提出了四种有关有机铁磁体的模型,下面我们将逐一简单介绍。

### 1. Heitler-London 自旋交换<sup>[2]</sup>

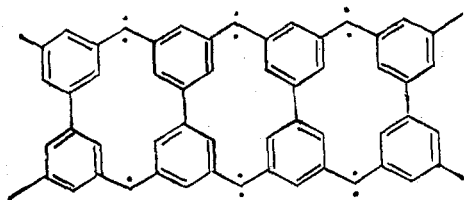
1963年,H. M. McConnell 提出在固体自由基化合物中,具有大的正或负原子 $\pi$ -自旋密

1) 国家自然科学基金和第三世界科学基金资助项目。

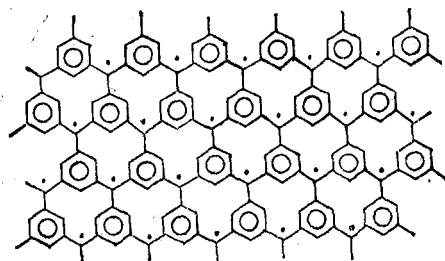
度的自由基一层层排列, 这样具有正自旋密度的原子与相邻的具有负自旋密度的原子交换耦合, 从而产生铁磁交换作用。这是一种成对方式的铁磁交换机制。要获得宏观铁磁体, 需要在三维方向上都有铁磁交换。在这种模型中, 要获得铁磁交换必须避免自旋成对, 即避免成键。稳定自由基化合物, 如 [TCNE]<sup>-</sup> 或 [TCNQ]<sup>-</sup> 或含有氮、氧自由基的共轭体系等, 因其具有不相等自旋密度, 因而也符合上述条件。人们正通过精心设计有适当固态排列的自由基化合物来检验这一模型。

## 2. 高自旋多重态的分子或聚合物

1968年, 基于二苯基卡宾的基态三线态行为, Mataga<sup>[3]</sup> 提出由间位取代的三线态二苯基卡宾组成的大的平面交替烃, 通过洪德规则将具有铁磁耦合的高自旋态。所提出的有机高自旋的分子模型见图2。整个固体的自旋有序, 即分子间和分子内的自旋耦合, 将产生宏观铁磁性。高自旋多重态自由基本身就是铁磁畴。



(a)



(b)

图2 高自旋多重态的分子、聚合物模型

## 3. 激发态与基态之间的混合交迭链<sup>[4-6]</sup>

这种混合交迭链用...D<sup>+</sup>A<sup>-</sup>D<sup>+</sup>A<sup>-</sup>D<sup>+</sup>A<sup>-</sup>...

表示, 其中D为电子给体, A为电子受体。

在这类线性交替的自由基正离子给体与自由基负离子受体的分子电荷转移复合物中, 高自旋激发态与基态的混合交迭作用稳定化合物中的铁磁耦合, 从而使其具有铁磁性。

## 4. 通过闭壳离子的超级交换<sup>[7]</sup>

这是通过无机的超级交换机制来产生有机铁磁性。这些模型从理论上阐述了有机化合物具有高自旋态从而产生铁磁性的可能性。但是具有高自旋态的有机物并不一定都显示宏观铁磁性。通常, 如果两个具有自旋矩为S<sub>A</sub>和S<sub>B</sub>的原子A和原子B相距为R, 那么这相邻原子之间的电子自旋有相互作用, 其交换的海森堡-密顿量为<sup>[8]</sup>

$$H_{\text{交换}} = I_{AB}(R)(S_A S_B),$$

这里的S<sub>A</sub>, S<sub>B</sub>是自旋矩(Spin operators), I<sub>AB</sub>为交换积分。从方程可看出, 交换积分I<sub>AB</sub>的符号决定了相互作用的类型。如果I<sub>AB</sub>(R) > 0, 相互作用是反铁磁性的, 在基态, 整个体系具有的自旋S = S<sub>A</sub> - S<sub>B</sub>, 假如S<sub>A</sub> = S<sub>B</sub>, 那么S = 0, 即体系不呈现磁性。如果I<sub>AB</sub> < 0, 则相互作用为铁磁性的, 在基态, 整个体系的自旋S = S<sub>A</sub> + S<sub>B</sub>, 整个体系的磁矩是所有单元磁矩之和。因此, 从上述方程我们不难看出, 要使物质具有铁磁性, 必须满足: (1) 体系中的原子或分子必须具有顺磁性, 即含有自由基; (2) 自由基之间的交换积分I<sub>AB</sub>(R) < 0, 即具有铁磁相互作用。

事实上, 对于具有d-或f-轨道电子的元素, 如过渡金属等, 满足上述条件, 故具有铁磁性。那么, 仅有s, p轨道电子的有机化合物能否具有铁磁性呢? 回答是肯定的<sup>[9]</sup>。通常两个邻近的有机自由基之间的交换作用呈反铁磁性, 但是当有机自由基的位置以某种确定的形式存在时, 那么两个有机自由基之间的相互作用可以是铁磁有序的。

现在我们考虑一种最理想的自由基位置的排列。设有一个含有多个自由基的高分子链, 如图3所示, 空心圆圈表示高分子链, 在其周围引入自旋相反的原子, 以实心点表示。

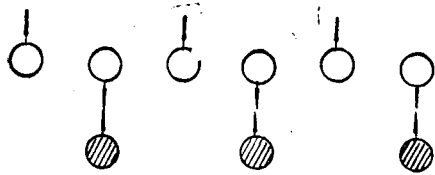


图3 含自由基的分子链

假如他们之间没有任何的化学连结,那么沿分子主链方向的自旋完全抵消而呈反铁磁性。但是,如果将黑色的原子与高聚物上的每第二个自由基发生相互作用,虽然“黑色”和“白色”自由基之间的相互作用还是反铁磁性的,但作用的结果,所有“黑色”自由基之间的自旋方向都有序化了。一个足够长的分子链的自旋不完全抵消,亦即存在一个附加的磁矩,因而呈现铁磁性。

最近的实验结果为上述设想提供了佐证。图4(I)为 Itoh, Iwamura<sup>[10]</sup> 在1985年制备的齐聚物,并观察到高自旋态。T. Sugano<sup>[11]</sup> 等获得如图4(II)所示的化合物,也观察到高自旋

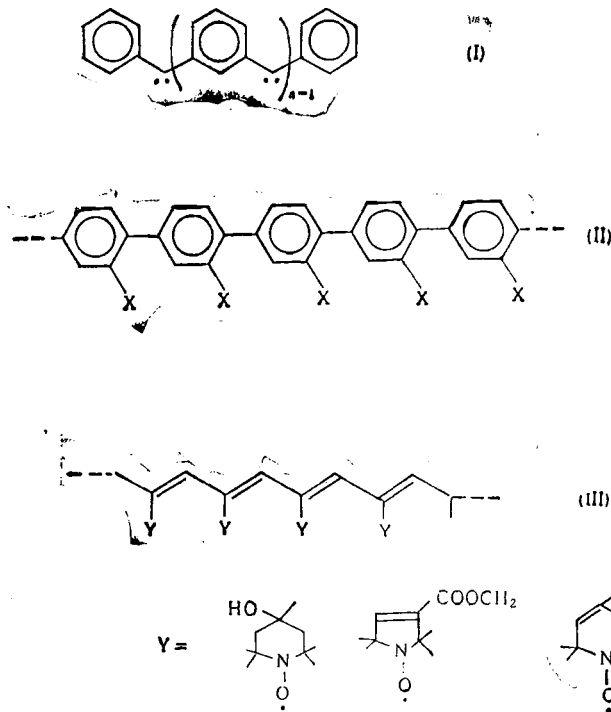


图4 高自旋或具有铁磁性的体系

态。图4(III)所示的高聚物在1986—1988年期间先后由 Korshak, Ovchinnikov<sup>[12]</sup> 和 Y. Cao<sup>[13]</sup> 独立地获得,并声称观察到了宏观铁磁性。

通过上述分析,我们清楚地看出,具有原子或分子自由基是有机固体呈现铁磁性的必要条件,而它们之间的交换积分  $I_{AB}(R) < 0$ , 是有机化合物具有铁磁性的充分条件。

## 二、典型的有机铁磁体系

到目前为止,已有近10种有机铁磁性材料作过报道,下面我们将某些有代表性的体系作一简单的介绍。

最有代表性的有机铁磁体是1986年苏联科学家 A. A. Ovchinnikov<sup>[12]</sup> 等报道的 Poly-BIPO 体系,其单体结构为图5(a)所示。Ovchinnikov 首次观测到了有机铁磁体的磁饱和现象,测得自发磁化  $M_s \approx 0.02\text{G/g}$ , 随后,日本分子科学研究所的 Kimura 对该样品用磁分离的方法获得  $M_s \approx 2.1\text{G/g}$ 。1988年,中国科学院化学研究所的曹镛教授等<sup>[13]</sup> 与中国科学院物理研究所合作,成功地重复了 Ovchinnikov 的结果,并首次测得了有机铁磁体的磁滞回线,获得  $M_s \approx 0.2\text{emu/g}$ ,  $M_r = 0.025 - 0.05\text{emu/g}$ ,  $H_c = 295 - 470\text{Oe}$ , 并在

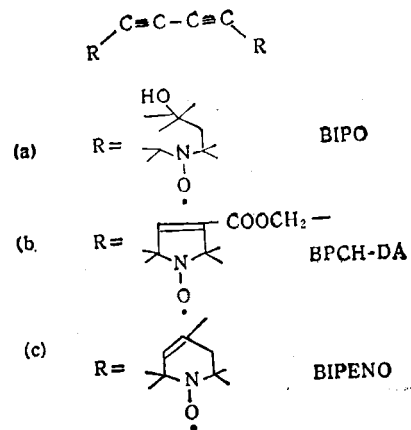


图5 有机铁磁体的单体结构

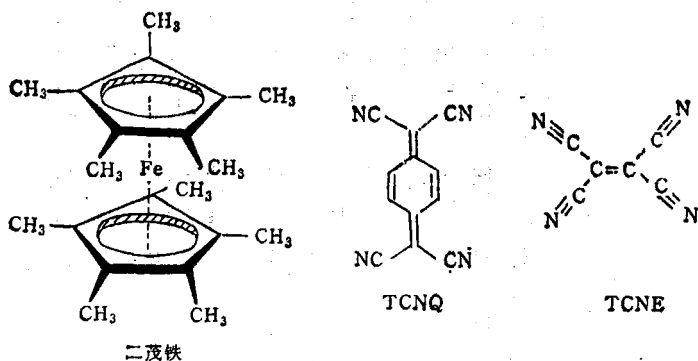


图6 二茂铁类电荷转移复合物

实验中发现,该体系的磁性能随聚合条件而变化。

随后, Ovchinnikov<sup>[14]</sup> 和曹镛<sup>[15]</sup>等人分别用如图 5(b), (c) 所示的 Poly-BIPENO 和 Poly-BPCH 等新的有机铁磁体,测得类似于 Poly-BIPO 体系的磁性能。

含二茂铁的电荷转移复合物是另一类型的有机铁磁体,其中二茂铁为电子给体,而 TCNQ 或 TCNE 等为电子受体,其结构如图 6 所示。实验结果表明<sup>[16-18]</sup>,其磁化率  $\chi$  服从居里-外斯定律,且其  $\theta > 0$ ,自发磁化强度  $M_s = 16300$  emu/g,  $T_c = 4.8$  K,同时观察到了具有矫顽力  $H_c = 1$  kG 的磁滞回线。实验表明,化学结构、金属元素、C<sub>5</sub>环上的取代基以及受体 TCNQF<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>(CN)<sub>6</sub>, TCNQ, TCNQI<sub>2</sub> 和 DDQ 等因素都强烈地影响磁性能。

将具有 sp<sup>3</sup> 杂化的碳原子取代石墨结构网点中的碳原子(sp<sup>2</sup> 杂化),从而形成一种石墨-金刚石的中间结构。在这种结构中,两个 sp<sup>2</sup> 杂化的碳自由基被一个 sp<sup>3</sup> 杂化的碳原子隔开,在这种体系中测到了铁磁性。典型的例子是 piro PAN 体系<sup>[19]</sup>,其  $M_s = 155$  G/g (具有石墨-金刚石结构的理论  $M_s = 230$  G/g),具有非常高的自旋密度(约为 10<sup>23</sup> spin/cm<sup>3</sup>),这对有机化合物来说是很不寻常的。剩余磁化为饱和磁化的 10%,  $H_c = 80-100$  Oe,  $T_c = 480-500$  °C。

虽然有机铁磁体的出现打破了人们对有机物与铁磁性无缘的概念,但是目前与无机铁磁体相比,它的铁磁含量太少而且重复性较差,因

此纯有机化合物的宏观铁磁性还有待进一步证实。

### 三、有机铁磁体的应用前景

有机铁磁体的研究已形成一门新的交叉学科,其应用前景是非常广阔的。

目前,无机铁磁体(如 CO- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)作为磁记录材料已在技术上得到广泛应用,但由于受无机

铁磁体粒度的限制,进一步提高记录密度受到限制,而有机铁磁体由于其结构和种类的多样化,有可能做成有机铁磁涂料,而成为新一代的磁记录材料,在亚分子水平上形成均质的有机磁性膜,将大大提高磁记录密度。

有机导电材料作为新型的微波吸收剂的研究已经开始。初步研究表明,这类材料均属于电损耗型的微波吸收剂<sup>[20]</sup>,而要发展宽频带,提高吸收率,必须兼具电和磁损耗,有机铁磁体与导电材料所形成的复合物将会大大改善吸波性能,从而可获得具有优异的吸波特性、比重轻、化学稳定性好和价格便宜的新型有机微波吸收剂。它将在航天、电磁屏蔽和隐身材料等方面具有应用前景。

有机铁磁体研究的发展和现状表明,有机铁磁体研究在理论上已有准备,在实验上也合成了一些高自旋甚至呈铁磁性的有机分子,分子间存在自旋间的铁磁相互作用已得到了肯定,但是否能获得具有宏观铁磁性的纯有机铁磁体还有待于进一步的证实。

有机铁磁体的研究不仅在科学上具有重大的学术意义,而且在技术上有着广阔的应用前景。预计有机铁磁体的研究将成为世界化学界和物理学界十分热门的研究领域。

作者致谢中科院物理研究所磁学开放实验室的有关讨论。

(下转第 470 页)