

# 有机强磁性研究进展<sup>1)</sup>

方忠 姚凯伦 刘祖黎

(华中理工大学物理系, 武汉 430074)

**摘要** 在对有机强磁性体的概念、来源及其所特有的物理和化学特性作简要介绍的基础上, 阐述了有机材料的强磁性研究的重要意义以及有机强磁体作为新材料可能具有的应用前景。评述了国内外目前有机强磁性的理论和实验研究现状, 讨论了有机强磁体的获取途径和分子设计方法, 并着重讨论了纯有机强磁性体的模型设计和结构分析等方面的工作。

**关键词** 有机强磁性, 分子设计, 电荷转移复合物,  $\pi$ -共轭交替烃

**Abstract** Recent progress in designing organic ferromagnetic materials is reviewed. A short resume of the principle approaches currently followed to synthesize organic ferromagnets is given. Particular attention is devoted to the theoretical studies on organic ferromagnets. Further, the foreseeable advantages of this new class of materials are discussed.

**Key words** organic ferromagnet, molecular design, high-spin polymer, organic free-radicals

## 1 从无机磁体到有机磁体

从指南针的发现到现在, 磁学研究经历了十几个世纪的漫长道路, 各种各样的磁性材料迅速发展并在实际中得到了广泛应用。新近出现的各种新型稀土永磁材料、磁记录材料等都已经或将要对人们的生活产生更大的影响。所有这些磁性材料的一个共同特点是它们都是主要由过渡金属元素、稀土元素等无机元素构成的无机物, 密度大, 不易加工合成, 满足不了许多特殊用途。

近年来随着各种有机功能材料, 如有机导体、有机超导体、有机光学非线性材料等的合成和广泛应用, 人们逐步发现了有机功能材料具有许多无机物所无法取代的优点, 例如密度小、重量轻、不易氧化、易于加工成型等等。受此启发, 人们提出设想, 有机体能否具有强磁性呢? 若我们能合成出有机的强磁性材料, 以其

特有的各种优点, 必将给科技发展带来不可忽视的影响。

另一方面, 随着科技的进步, 人们开始对以人体为代表的各种生命现象进行探索, 发现了许多生物之谜与磁现象有关, 例如脑磁场, 鸽子远飞之后的返巢等等, 这些都是典型的有机磁性现象。要解开这些生物之谜首先要对有机强磁性的机理、结构等作一个详细的研究。

此外, 若我们从磁相互作用基本原理、磁矩起源研究的角度出发, 至少有以下四个方面的因素激励着我们研究有机强磁体: (1) 在有机磁体中我们能够较容易地获得各种不同的自旋相互作用; (2) 能够获得具有高自旋基态的大的自旋族; (3) 能够获得一维的磁性结构; (4) 能够方便地靠分子设计、化学合成或选择不同的自旋相互作用等来调整材料的磁性和磁各向异性。这最后一点同时给我们提供了一个深入研究

1) 1994年9月27日收到初稿, 1994年11月9日收到修改稿。

究磁相互作用本质的反馈过程。我们可以“定制”各种各样的磁性材料以帮助研究磁学基本原理，而对各种磁学机理的深入研究又反过来使得我们可能合成出更新的材料。所有这些因素都使得有机强磁性在当今的磁学领域具有越来越重要的地位。

从60年代起，科学家们就开始了有机强磁性的研究工作，特别是最近几年关于有机强磁性的研究迅速发展<sup>[1-6]</sup>。美国IBM埃尔梅登研究中心、俄罗斯莫斯科化学物理研究所、日本冈崎分子研究所、英国伦敦玛丽王后学院以及中国科学院磁学开放实验室等都相继开展了分子强磁体的设计原理、合成方法、模型制备、结构分析等方面的研究工作。尽管到目前为止仍未获得较理想的有机强磁体，但已经出现的一些探索性研究已引起了科学界的广泛注意。

## 2 有机强磁体获取途径和分子设计

磁性材料的磁性主要来自电子自旋。通常的铁磁性材料多为具有未抵消的3d或4f电子的金属、合金和化合物等，这些原子可以存在稳定的未满电子壳层，提供稳定的磁矩源。可是C、H、O、N等有机元素只有s或p电子，电子层一般是闭壳层，呈现抗磁性。因而以碳为主体的有机化合物虽有约500万种，但其中呈顺磁性的却很少。想要制造以有机元素为主的有机强磁体，首先要引入具有未配对电子的顺磁中心，它们可以是各种过渡金属离子、有机自由基、极化子等有自旋的准粒子，或者是它们的组合等等。我们把不含金属离子的有机强磁体称为纯有机强磁体，由于它不含任何无机元素，因而其合成具有更大的难度，当然也具有更大的探索价值。其次是要以某种方式来引入顺磁中心间的相互作用，使得相邻的顺磁中心间自旋平行，从而使得所有顺磁中心自旋趋于一致，这样才可能获得有机强磁体。这里也存在一个困难，那就是各种顺磁中心一般都比较活泼，当它们彼此靠近时很容易相互作用而使电子配对，这种现象必须避免。

根据以上有机强磁体设计原则，科学家们提出了多种获取有机强磁性的途径，其中最主要的是以下四种：(1) Heitler-London 自旋交换<sup>[7]</sup>；(2) 电荷转移复合物<sup>[8]</sup>；(3) 高自旋多重态的分子或聚合物<sup>[9]</sup>；(4) 开壳层单体的聚合<sup>[10]</sup>。这些都只是提出了一些设想的获取途径，还需要结合具体材料加以实现。

下面我们将结合国内外目前发展状况，详细介绍几种主要的有机强磁体及其分子设计。

### 2.1 高分子金属络合物有机强磁体

这是一种含有金属离子的有机强磁体。由于高分子金属络合物含有多种的顺磁基团，且其合成一般比较容易，科学家从很早以来就对其磁性进行了许多研究。然而，这些高分子金属络合物的化学结构及纯度并不十分明确，对其磁性的研究仍处于初级阶段。在分子金属络合物中，由于过渡金属离子被体积较大的配位体所包围，金属离子间的直接相互作用较小，只能靠超交换作用来产生铁磁或反铁磁相互作用。这种高分子金属络合物有机强磁体又可分为以下三种类型：

#### 2.1.1 在主链中含有金属离子的配位高分子

对于此种有机磁体，在研究的初期，多以含有一种金属离子并按一定间隔排列的高分子络合物为研究对象，进行一维系统磁性理论的探讨。最近，Kahn等人利用了金属离子间易产生反铁磁性相互作用的特点，设计了具有不同自旋多重态金属离子交替排列的高分子络合物，并在Mn(II)和Cu(II)等络合物中得到了三维的强磁体<sup>[11]</sup>。其基本概念示于图1中。这种积极利用离子间的反铁磁性来合成强磁性高分子络合物的方法引起了材料科学家的瞩目。

#### 2.1.2 高分子链上结合着许多金属离子的配位键络合物

在分子链上结合许多含未成对电子的过渡金属离子而形成的一大类高分子金属络合物中，由于络合物以高浓度存在，所以可望观察到低分子络合物中观察不到的相互作用。较典型

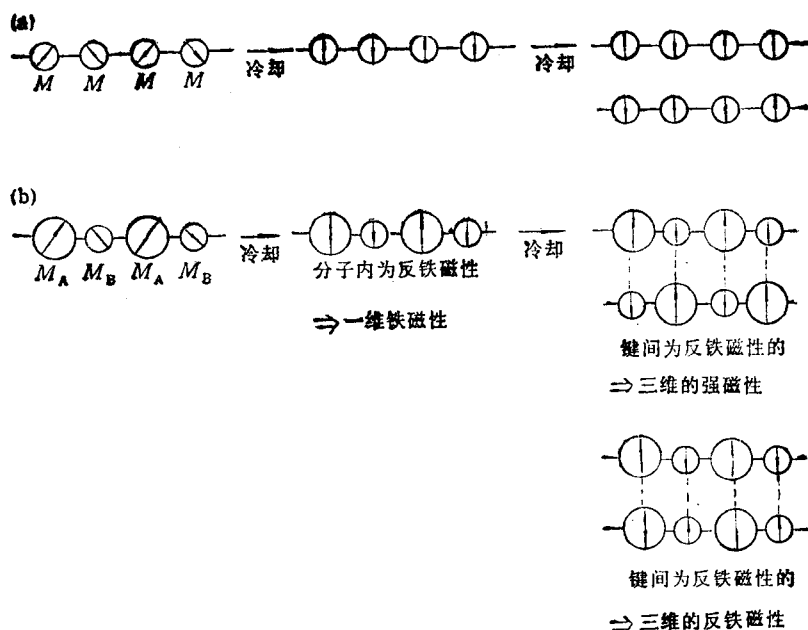


图1 高分子金属络合物中的自旋间相互作用  
 (a) 由自旋多重态相等的金属离子形成的高分子络合物；(b) 由自旋多重态不同的金属离子交替排列形成的高分子络合物

的有，Gd(III) 和聚丙烯酸所形成的络合物是顺磁性的，而与此相应的 Fe(III) 的络合物则为多核络合物，显示出反铁磁性的相互作用<sup>[12]</sup>。然而，即使在高分子链上高密度键合着过渡金属离子的场合，也没有观察到强的磁相互作用。

### 2.1.3 卟啉等的共轭平面络合物

卟啉络合物配位体的  $\pi$  共轭体系遍及整个卟啉环，在卟啉环或侧链上导入自由基后，可以观察到卟啉环共轭体系参与的磁相互作用。在该种络合物中，由于高自旋金属离子和卟啉环上的自由基共存，因此磁相互作用的有无及种类的不同使得络合物整体的磁性表现有多种可能。

Reed 等通过化学氧化铁(III) 络合物而得到两种  $\pi$  阳离子自由基<sup>[13]</sup>，其中一种中心离子和卟啉环上的自由基之间存在着较强的反铁磁性相互作用，整个络合物分子处于  $S = 2$  的基态。另一种在室温下有  $6.50 \mu_B$  的磁矩，表明络合物中的金属离子和自由基之间存在强磁性相互作用。它们的磁化率都显示出 Currie-

Weiss 型的温度变化，在分子之间存在着反铁磁性的相互作用。

### 2.2 电荷转移复合物的磁性

利用电荷转移现象来开发有机强磁体的设想是由 McConell 最先提出来的，Breslow、Tonance 以及 Wudl 分别提出了 McConell 模型的变体，示于图 2 中<sup>[6]</sup>。经过完善和充实，已合成出了许多模型化合物，其中有的复合物具有三维的强磁性自旋排列。

在电荷转移形成的复合物晶体中一般存在着象  $D^+A^-D^+A^- \dots$  的线性序列。如果电子施体 D 和电子受体 A 皆为处于基态的单线态分子(图 2(a))，则经过电荷转移后成为双线态的自由基 ( $D^+$  和  $A^-$ )，两者间相互作用后转化为单线态和三线态。该电荷转移是由原来的单线态贡献的，但在能量上单线态要比三线态稳定。与此相反，由三线态的 D 和单线态的 A (或相反) 所形成的电荷转移复合物(图 2(b)) 时，因有基态 ( $D^0A^0$ ) 参与，使得三线态较稳定，并且电子的自旋可以相互平行。当这种电子的相互作用扩展到整体时，即成为强磁体。此机理通

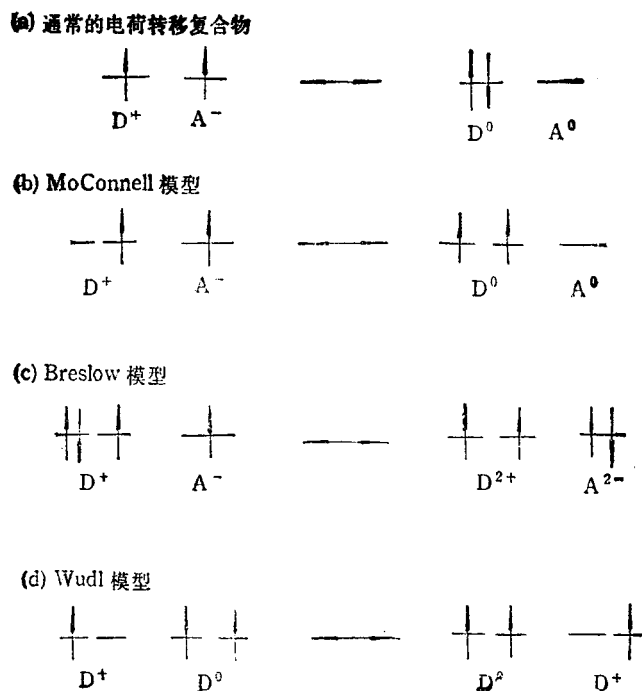


图2 电荷转移复合物的自旋排列模型

常形式也可表示为(图2(c))所示的离子自由基(Breslow模型)。这种离子化的化合物之间若靠静电作用而相互作用,则有可能形成ADAD...交替排列的层状结构。最近,还提出了D和A为同一化合物的Wudl模型,在这种场合下,由于电子是在D内传递,除了自旋的强磁性排列外,也有可能产生导电性。这样由中性自由基的模型而发展到离子自由基的模型,是由于稳定存在的基态三线态中性分子较少的缘故。

Breslow等合成了一系列的基态三线态的双阳离子。Miler, Epstein等的研究组利用过渡金属离子具有简并轨道的特点,合成了具有三维强磁性的电荷转移复合物<sup>[9]</sup>。供体部分的中心部含有Fe(II)(发生电荷转移后成为Fe(III))。以TCNE为受体分子时,所形成的复合物在极低温下(2K)成为强磁体,显示出强磁体特有的磁滞回线。而以TCNQ为受体分子时,复合物在1.53K时显示准磁体特征的S型磁化曲线。改变施体分子中的金属离子或者改变受体分子可得到许多有趣的电荷转移

复合物。

### 2.3 纯有机强磁体

这种有机强磁体中不含有任何无机金属离子,其磁性机理及材料合成中有很多新概念、新方法,因而具有很高的研究价值。目前国内外有几个研究小组取得了一些可喜的成绩<sup>[14-19]</sup>,合成出了几种纯有机强磁体,但其产率低,可重复性差,有待进一步研究提高。下面主要讲述三种纯有机强磁体的获取及分子设计。

#### 2.3.1 高自旋多重态的高分子或聚合物

早在1968年Mataga就提出,由于分子轨道的拓扑特性,某些大的 $\pi$ -共轭高分子体系,通过Hunds规则将具有铁磁耦合的高自旋基态。若这些大分子足够大,大到本身构成铁磁畴,则我们将会观察到宏观强磁性。随后,Ovchinnikov又进一步研究了图3所示的具有线性或平面结构的 $\pi$ -共轭交替烃,整个体系可分为两个亚晶格,彼此间隔。他指出其基态总自旋为 $S = (n - n^*)/2$ ,其中 $n^*$ 和 $n$ 分别是两亚晶格的格点数<sup>[9]</sup>。

Iwamura等制备了图3中(a)型的高聚物,

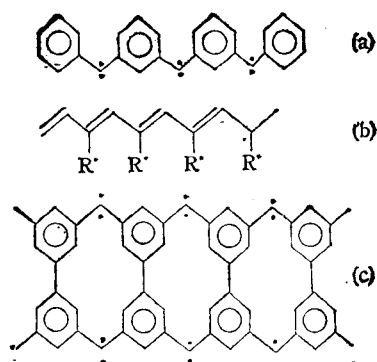


图3 具有高自旋基态的交替烃和具有铁磁性的体系

并观察到高自旋态, Nasu 等<sup>[15]</sup>从理论上研究了该聚合物的磁性基态、激发态等。

### 2.3.2 由有机自由基构成的有机强磁体

有机自由基是一种极活泼的游离基, 在固态下很难存在稳定的分离出来的有机自由基。即使存在这样的稳定有机自由基, 往往由于在自由基中心的周围存在着体积较大的基团, 而使得分子间的磁相互作用较小。针对这种情况, Ovchinnikov<sup>[10]</sup>提出了解决途径, 即把含自由基的单体加以聚合, 这样一方面可以使各自由基稳定存在, 另一方面又可以通过主链的传递耦合作用使得各自由基的未配对电子之间产生铁磁的自旋耦合, 由此则可能获得宏观强磁性。

这种思想在 1985 年由 Ovchinnikov 本人实现<sup>[16]</sup>, Ovchinnikov 的实验影响很大, 他通过聚合带氮氧自由基的丁二炔的单体的方法, 成功地合成了一种在室温下显铁磁性的聚合物(其结构如图 3(b)所示), 居里温度高达 150—190℃。随后, 我国的曹镛<sup>[17]</sup>等人又成功的重复了 Ovchinnikov 的实验, 也观察到铁磁性, 并首次测定了磁滞回线。尽管这些实验的产率都很低, 重复性也较差, 但推动了越来越多的探索。方忠、姚凯伦等<sup>[18]</sup>在考察了一维体系中强的电子-电子关联和电子-声子耦合的基础上提出了一个理论模型来描述该聚合物。

### 2.3.3 由极化子等准粒子构成的有机强磁体

上述纯有机强磁体中引入了有机自由基作

为顺磁中心, 而这些自由基是很活泼的, 不稳定的。为了克服这个困难, Hideo Fukutome 等<sup>[19]</sup>提出了一种新的设计方案, 即把高聚合物中产生的各种极化子等有自旋的准粒子作为顺磁中心, 依靠  $\pi$ -共轭体系的传递耦合, 以及特定的排列方法, 实现它们间的铁磁耦合, 他给出了多种分子设计方法, 但有关的实验还未见报道, 还需进一步努力。

## 3 前景和展望

综上所述, 有机强磁性的研究已形成一个新的交叉学科。强磁性有机材料的发现终于证明, 有机材料可以具有曾被认为是无机物所特有的三项电磁特性, 即金属传导性、超导电性和铁磁性。这一成就可以和十几年以前发现的一系列具有各种电性的有机材料相比较, 就象发现导电聚合物一样, 发现有机强磁性的存在开辟了一个新的研究领域, 具有广阔的应用前景。

首先, 有机强磁性的研究是对磁矩起源及交换作用等磁学基本问题的挑战, 同时也有助于揭示许多生物之谜。今后一段时间内的主要任务应该是进一步搞清楚各种相互作用的本质、来源及各种有机磁性材料的结构等等。具体说来, 对一些含金属离子的有机磁体而言, 目前已在极低温下观察到铁磁性, 今后要努力提高它们的居里温度, 而对一些纯有机磁体而言, 着重点要放在提高产率和稳定性上。

从应用前景来看, 有机强磁性体具有许多特有的特性, 可用在许多特殊的场合。例如有机强磁性体一般是绝缘体, 且在很多情况下是透明的, 因此可用作光磁开关以及用在集成光设备中。并且我们可以通过典型的化学方法来控制材料的磁、电、光特性等。另外有机强磁性体一般可溶于通常的有机溶剂中, 很容易处理, 并可能最终导致介观体系的磁聚集。当然, 从目前情况来看, 有机强磁性体不可能代替现存的强磁体, 因为有机强磁性体中的自旋密度还比较小。

总之,有机强磁性的研究在国内外还刚起步不久,还要经过相当长的时间,才能实现塑料强磁体、新型磁记录材料等一些可能的应用。然而,不容置疑的是,科学家在这个新领域里已取得了一些重大进展。

### 参 考 文 献

[1] J. S. Miller (ed.), *Extended Linear Chain Compounds*, Vol.1-3, Plenum Press, New York and London, (1983).  
 [2] D. Gatteschi, O. Kahn, J.S. Miller et al. (eds.), *Magnetic Molecular Materials*, NATO ASI Series Vol. 193 (Kluwer, Dordrech, 1991).  
 [3] D. Gatteschi & R. Sessoli, *J. Magn. Magn. Mater.*, **104-107** (1992), 2092.  
 [4] H. Iwamura and J.S. Miller (eds.), Proc. INT. Symp. Chemistry and Physics of Molecular Based Magnetic Materials, Tokyo, Japan, *Mol. Cryst., Liq. Cryst.*, **232** (1993), 1-360; **233** (1993), 1-366.  
 [5] J. S. Miller, A. J. Epstein and W. M. Reiff, *Chem. Rev.*, **88**(1988), 201; *Science*, **240**(1988), 40.  
 [6] K. Yoshizawa, M. Hatanaka, A. Ito et al., *Chem.*

*Phys. Lett.*, **202**(1993), 483.  
 [7] H.W. Kroto, J. E. Fischer, D. E. Cox. (eds.), *The Fullerenes*, Pergamon Press, (1993), 279, and references therein.  
 [8] T. Lepage and R. Breslow, *J. Am. chem. Soc.*, **109**(1987), 6412, and references therein.  
 [9] K.Yoshizawa, K. Tanaka and T. Yamabe, *Synth. Meta.*, **60**(1993), 279, and references thereir.  
 [10] A. A. Ovchinnikov and V. N. Spector, *Synth. Met.*, **27**(1988), B615.  
 [11] O. Kahn, Y. Pei, M. Verdagner et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **110**(1988), 782.  
 [12] H. Nishide, T. Izuashi, H. Arai et al., *J. Macromol. Sci. Chem.*, **24**(1987), 343.  
 [13] P. Gans, G. Buisson, E. Duee et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **103**(1986), 1223.  
 [14] M. Takahashi, P. Turek, Y. Nakazawa et al., *Phys. Rev. Lett.*, **67**(1991), 746.  
 [15] K. Nasu, *Phys. Rev.*, **B33**(1986), 330.  
 [16] Y.V. Korshak, T. V. Medvedeva, A. A. Ovchinnikov et al., *Nature (London)*, **326**(1987),370.  
 [17] Y. Cao, P. Wang, Z. Hu et al., *Synth. Met.*, **27**(1988), B625.  
 [18] Z. Fang, Z. L. Liu and K.L. Yao, *Phys. Rev. B*, **49**(1994), 3916.  
 [19] H. Fukutome, A. Takahashi and M. Ozaki, *Chem. Phys. Lett.*, **133**(1987), 34.

## 发现 111 号和 110 号新元素

德国重离子研究中心 GSI 的 S. Hofmann 和 P. Armbruster 等人组成的国际合作研究组(成员有 GSI, 俄罗斯杜布纳核研究所, 斯洛伐克的 Comenius 大学和芬兰 Jyvaskyla 大学),于 1994 年 12 月 17 日(GSI 25 周年纪念日)在 UNILAC 重离子加速器上用  $^{64}\text{Ni}$  轰击  $^{209}\text{Bi}$  靶,发现 3 个  $^{272}111$  核,其半衰期为  $1.5^{+0.2}_{-0.1}$  ms。它的  $\alpha$  级联衰变产物  $^{268}109$  和  $^{264}107$  也都是新发现的重同位素。

稍早一些时间,即 1994 年 11 月 9 日,该组用 311 MeV 的  $^{62}\text{Ni}$  轰击  $^{209}\text{Pb}$  靶,发现了  $^{269}110$  核,其半衰期为  $270^{+220}_{-100}$   $\mu\text{s}$ 。无可怀疑地测到了  $\alpha$  级联衰变  $^{269}110 \rightarrow ^{265}108 \rightarrow ^{261}106 \rightarrow ^{257}104 \rightarrow ^{253}102$ 。它们的半衰

期分别为几百  $\mu\text{s}$  到几百 ms 之间。

比这更早半年左右,美国贝克莱实验室的 A. Ghiorso 曾在 Super HILAC 加速器上用  $^{59}\text{Co}$  轰击  $^{209}\text{Bi}$ ,发现  $^{267}110$  核素,但是没有测到衰变  $\alpha$  系列,不如现在 GSI 的实验那样令人信服。

GSI 曾为发现 107, 108, 109 号新元素作出了巨大贡献,现在又发现了更重的 110 和 111 号元素,在世界上遥遥领先。

(孙汉城编译自 *Physics Today* 1995 年 1 月号, 2 月号与 CERN COURIER 1995 年第 1 期)

(上接第 576 页)

许多方面,不但已经取得大量重要的成果,而且还显示许多引人注目的发展前景。

### 参 考 文 献

[1] D. M. S. Bagguley (Ed.), *Pulsed Magnetic Resonance: NMR, ESR and Optics*, (1990).  
 [2] С. А. Альтшулер и др., *Электронный Парамагнитный Резонанс*, Гос. Издат. Физ.-Матем. Лит., (1961).

[3] 陈贤铭,电子自旋共振实验技术,科学出版社,(1986).  
 [4] Е. Завойский, *ЖЭТФ*, **15** (1945), 344.  
 [5] Я. Френкель, *ЖЭТФ*, **15**(1945), 409.  
 [6] R. L. Cummrow et al., *Phys. Rev.*, **70** (1946), 433.  
 [7] D. M. S. Bagguley et al., *Nature*, **160** (1947), 532.  
 [8] P. R. Weiss et al., *Phys. Rev.*, **72** (1947), 975; **74** (1948), 1478.  
 [9] 李国栋,磁性材料及器件,**25-2**(1994),35.  
 [10] 李国栋,中华物理医学杂志,**16-1**(1994),49.