

分子磁学——一个新兴的前沿研究领域*

高恩庆 廖代正

(南开大学化学系 天津 300071)

摘要 分子磁学是一个新兴的前沿交叉学科.文章简要介绍了该学科的主要研究内容,并对近年来发展最快的几个研究热点,即分子内磁耦合作用与分子磁工程、分子基铁磁体、单分子磁体、自旋转换配合物和生物体系内磁耦合作用,作一简要评述和展望.

关键词 分子磁学,磁耦合,分子基铁磁体,单分子磁体,自旋转换

MOLECULAR MAGNETISM: A NEW RESEARCH FRONTIER

GAO En Qing LIAO Dai Zheng

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract Molecular magnetism is a new interdisciplinary frontier of research which has been of increasing interest in recent years. A brief introduction to the main facets of the field is presented, and several recent topics, including intramolecular magnetic coupling and molecular magnetic engineering, molecular-based ferromagnets, single-molecular magnets, spin-transition complexes and magnetic coupling in biological systems, are briefly reviewed.

Key words molecular magnetism, magnetic coupling, molecular-based ferromagnets, single-molecular magnets, spin-transition complexes

近年来,在材料科学及生命科学的推动下,以开壳层分子(含有未成对电子的分子)及开壳层分子聚集体的磁性质为研究对象的交叉学科——分子磁学进入了一个蓬勃发展的崭新时期,成为跨越物理、化学、材料科学和生命科学等诸多学科的最为活跃的前沿研究领域之一^[1,2].本文拟对该新兴学科近年来的主要研究内容及发展状况进行较系统的介绍和评述.

1 分子磁学的研究内容

磁学本身并不是一个新的研究领域,它是物理学中较为古老的主要分支学科之一.物理磁学的研究对象主要是合金与金属氧化物等非分子化合物的宏观磁性,而分子磁学是处于物理磁学与化学之间的交叉领域,它以开壳层分子化合物为研究对象,开壳层分子中至少含有一种自旋载体(含未成对电子的顺磁金属离子或自由基),如大多数过渡金属配合物、有机自由基化合物.分子磁学的基本内容就是研

究这些开壳层分子体系的磁行为,包括分子的微观磁性及分子聚集体的宏观磁性.

微观磁性是分子中自旋载体与其周围环境之间协同作用的结果,如由于晶体场对轨道角动量的淬灭程度不同,Co(II)的八面体和四面体配合物具有不同的分子磁矩.对于多自旋载体分子,微观磁行为还包括自旋载体间的磁耦合.两个自旋载体间磁耦合作用的类型和大小可以用交换常数 J 表征, $J > 0$ 代表铁磁耦合, $J < 0$ 则表明反铁磁耦合.分子聚集体的宏观磁性不仅取决于分子的微观磁行为,而且取决于分子间磁相互作用的大小和类型.分子间磁相互作用一般很弱.当分子间相互作用与 kT (k 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度) 相比可以忽略时,分子聚集体的宏观磁行为只是孤立的单个分子磁行为的统计平均,这是最常见的情况.当分子间相互作用不能忽略时,分子聚集体在一定临界温度下发生三

* 国家自然科学基金“九五”重点资助项目

1999-06-17 收到初稿,1999-09-06 修回

维长程磁有序化(即磁相变).此时,若分子间为铁磁相互作用,就呈现自发磁化作用,得到分子基铁磁体;若分子间为反铁磁相互作用,则可能呈现宏观的反铁磁性、弱铁磁性或变磁性.

事实上,化学家很早就涉及到了分子磁学的内容,过渡金属化合物的磁性研究在配位化学,尤其是配合物化学键理论的发展中曾起到了极大的推动作用,磁性测量至今仍然是配位化学的重要研究手段之一.但分子磁学作为一个相对独立的、较为系统的学科分支引起各国科学家的广泛关注,则是最近20年来发展的结果.

近年来分子磁学的发展动力和研究兴趣主要来自于材料科学和生命科学.这两大学科的飞速发展,为分子磁学开辟了新的研究领域和应用途径,也大大丰富了分子磁学的研究内容.在材料科学领域,具有特殊的光、电和磁学性质的各种新型分子功能材料发展异常迅猛,有机非线性光学材料、分子导体等已经或正在进入应用阶段.设计与合成具有特殊磁性质的分子材料是当前分子磁学及其相关领域面临的巨大挑战,也是分子磁学研究的核心内容.在生命科学领域,多金属耦合体系广泛存在于生物体内金属蛋白和金属酶的活性部位,它们参与了金属的储存与转移、载氧及酶催化等重要生命活动.研究生物体多金属耦合体系及其模拟体系中金属离子之间的磁相互作用及其与结构、生物活性之间的关系,是分子磁学的又一个挑战性内容.

2 分子磁学的研究热点与展望

2.1 分子内磁耦合作用与分子磁工程

1952年, Bleany 和 Bowers 对一水合醋酸铜磁性的研究是磁耦合研究史上的第一个里程碑.此后几十年来,各种磁耦合体系,包括多核金属配合物、自由基和金属自由基配合物,都得到了广泛的研究,在大多数体系中可以获得表征磁交换作用类型与大小的磁参数(J).磁耦合研究的目的在于体系的表征,更重要的是了解耦合机理,寻找磁性与结构之间的关系,以指导分子磁工程的实施,即设计与合成具有预期耦合作用的磁性分子.为达到这一目的,目前已提出多种基于量子化学的近似理论模型^[3].基于这些模型和大量实验,在磁性与结构关系的研究中取得了一定进展.例如在双核铜配合物中,磁交换作用与桥联体系的对称性、电子结构及键角、二面角等参数之间存在一些经验的或定量的关系,根据

这些关系,可以进行磁性分子设计.

分子磁工程的一个最重要的内容是高自旋分子设计,其意义在于高自旋分子可以作为分子基磁体(2.2节)的构筑元件或作为单分子磁体(2.3节).目前已提出几种对高自旋分子设计有指导意义的模型和方法,如磁轨道正交^[1]、自旋极化^[4]、电荷转移^[5]模型和异金属反铁磁耦合方法^[1].在这些理论的指导下,合成了许多高自旋分子.就我们所知,迄今所得到的最高基态自旋为 $s = 33/2$ (一种多核铁配合物)^[6].

尽管已取得种种进展,但要完全了解分子内磁耦合与结构之间的关系和有效地实施分子磁工程,还需要进行更深入的理论和实验研究.

2.2 分子基铁磁体

分子基铁磁体是指在一定临界温度(T_c)下具有自发磁化作用的分子性化合物.分子基铁磁体有别于传统的合金或氧化物磁体.前者以分子为构件, T_c 温度下三维磁有序化的推动力来自分子间的磁相互作用;而后者以单原子或离子为构件,三维磁有序化的推动力来自通过化学键传递的磁相互作用.

第一个分子基铁磁体是1967年发现的,但直到1986年以后才引起广泛关注,并成为近年来最为活跃的研究课题之一.获得分子基磁体的途径主要有3种:(1)无机途径:以金属离子为自旋载体,如 $[N(n-C_4H_9)_4][CuCr(C_2O_4)_3]$.这方面的研究最为深入,在以草酰胺根、草胺酸根、草酸根、二肟基和氰离子等为桥联配体的异核配合物中,均得到了一些分子基铁磁体^[2].(2)金属-自由基途径:将金属离子和自由基两种自旋载体组装到化合物中.如以 $[Fe(C_5Me_5)_2][TCNE]$ 为代表的层状金属有机电荷转移化合物($TCNE =$ 四氰基乙烯)^[4]和以 $Mn(hfa)_2(NITMe)$ 为代表的金属氮氧自由基配合物(hfa 为六氟乙酰丙酮负离子, $NITMe$ 为2-甲基-4,4,5,5-四甲基咪唑啉-1-氧基-3-氧化物自由基)^[7].(3)自由基途径:以稳定自由基为自旋载体,如图1所示的硫氮自由基($T_c = 36 K$)^[8].

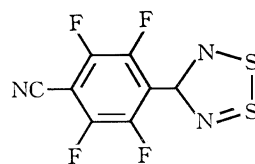


图1 一种纯自由基铁磁体

在分子基磁体的实际应用方面,关键是如何提高磁相变临界温度 T_c . T_c 在很大程度上取决于分

子间(或链间、层间)磁相互作用的大小,而分子间磁相互作用一般较弱,因而目前已得到的分子基磁体的 T_c 温度较低.具有三维结构的普鲁士蓝类配合物中三维磁相互作用都是通过化学键传递的,因而往往具有较高的 T_c 温度(如 $V_{0.4}^{II} V_{0.6}^{III} [Mn^{III} (CN)_6]_{0.86} \cdot 3 H_2 O^{91}$, $T_c = 315 K$).但不幸的是,三维结构使普鲁士蓝类化合物失去了一些分子特性.如何在提高 T_c 温度的同时保持材料的分子特性,是分子基磁体领域的挑战性课题.

显然,分子基磁体的设计与合成以分子磁工程为基础,并涉及晶体磁工程,即将高自旋分子单元以铁磁耦合的方式组装在晶格中.目前已经发现,通过脱溶剂化处理、改变抗衡离子或改变配体等途径,可以改变某些体系中分子(或链、层)间磁相互作用的类型或大小,从而得到不同的三维磁性^[10].但就目前来说,要控制分子在晶格中的堆砌方式,有目的地调控分子间磁相互作用,不论在理论上还是在实验上都是非常困难的.

2.3 单分子磁体

1993年以来,科学家们发现一些纳米级的金属离子簇配合物分子具有异常的磁弛豫效应,开辟了分子磁学的一个崭新领域——单分子磁体(single-molecular magnets SMM)^[6].单分子磁体是一种可磁化的分子,其分子磁矩的取向发生反转时需要克服一个较大的势垒(图2).这种势垒来自于高自旋基态的负的磁各向异性,这种磁各向异性是由零场分裂产生的.由于势垒较大,分子的磁矩或自旋在低温下的反转相当缓慢,因而产生慢的磁弛豫,在一定温度下可观察到单个分子的异相(out-of-phase)交流磁化率信号和磁滞回线,而且异相交流磁化率达到最大值的温度依赖于交流磁场的振荡频率.尤其引人注目的是,一些单分子磁体的磁滞回线或退磁曲线出现台阶形的跳跃变化^[11],这种现象可归因于磁化量子隧道效应,即分子磁矩通过量子力学隧道穿过势垒,导致磁化强度发生较快的变化.单分子

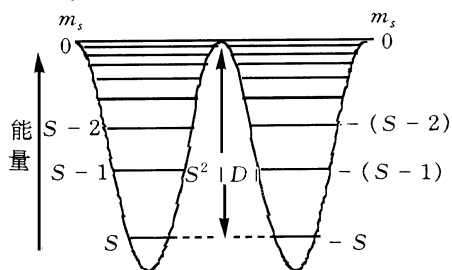


图2 基态自旋为 S 的单分子势能图
(D 为基态的零场分裂参数)

磁体的慢磁弛豫效应和宏观量子隧道效应是90年代以来分子磁学最重要的发现之一,其意义在于:(1)在理论上,单分子磁体可作为量子力学与经典力学之间存在的所谓“灰区”的探针,研究在宏观尺度上量子力学行为与经典力学行为的转换;(2)在应用上,有可能利用单分子磁体研制存储密度极高的量子存储元件,用于未来的量子计算机.

单分子磁体是一种新型纳米磁体,它与通过粉碎块状磁体所得的传统纳米磁体有所不同:(1)传统纳米磁体的粒子大小有一个分布范围,影响材料的性能,而单分子磁体中的分子有确定的组成和大小,便于研究和应用;(2)单分子磁体一般能溶于普通有机溶剂,容易制备和纯化,且可通过化学方法调控组成和性质.单分子磁体与分子基磁体也有本质区别:前者的磁弛豫等行为是单个分子的内禀性质,而后的磁行为是分子间协同作用的结果.

目前所发现的 SMM 主要有如下几类^[12]:(1) Mn_{12} 和 Mn_4 离子簇,如 $[Mn_{12} O_{12} (O_2 C Me)_{16} (H_2 O)_4]$ 和 $[Mn_4 O_3 Cl (O_2 C Me)_3 (dbm)_3] (dbm^- =$ 二苯甲酰甲烷阴离子);(2) Fe_8 离子簇 $[Fe_8 O_2 (OH)_{12} (tacn)_6]^{8+}$ ($tacn = 1, 4, 7$ -三氮杂环壬烷);(3) V_4 离子簇,如 $[V_4 O_2 (O_2 C Et)_7 (bpy)_2] ClO_4$ ($bpy = 2, 2'$ -联吡啶).这些单分子磁体呈现磁弛豫效应的温度都很低(小于 $10 K$),使其应用受到很大限制.要提高这一温度,必须增大分子磁矩反转的势垒,这就要求分子基态具有更高的自旋和更大的负零场分裂,此外,还要保证在工作温度下只有高自旋基态有热布居.设计与合成完全符合上述要求的单分子磁体是一项极富挑战性的课题.

2.4 自旋转换配合物

某些金属配合物(如 $d^4 - d^7$ 离子的八面体配合物)具有高自旋(HS)和低自旋(LS)两种状态,在适中的配位场中,二者的能量差与 kT 相当,此时在一种适当的外界微扰下,体系可发生高低自旋态间的相互转换,这种现象称为自旋转换(spin-transition)或自旋交叉(spin-crossover)现象.引发自旋转换的外界微扰可以是光辐射、变化温度或变化压力,相应的配合物分别称为光致、温致和压致自旋转换配合物(图3).

早在1931年,化学家就发现了温致自旋转换效应,但未引起足够注意.直到80年代中后期以来,由于这种特殊的双稳态体系可望在分子水平上实现信息存储,其研究才变得异常活跃.用于信息存储的温

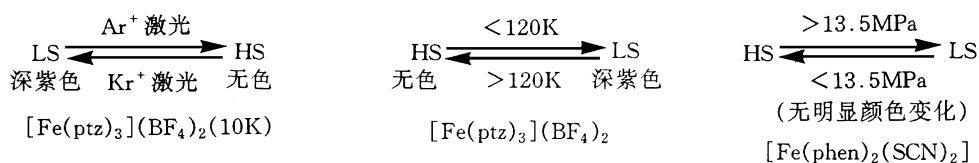


图3 自旋转换配合物举例
(ptz = 1 - 丙基四唑, phen = 邻菲罗啉)

致自旋转换配合物应具备一定条件,如转换温度在室温附近、转换是突跃性的、有热滞后和变色效应等。自旋转换行为不仅取决于配合物分子本身的性质,还与活性金属离子间或分子间的协同性有关。由于分子间相互作用一般很弱,不足以产生较强的协同效应,而且实验上几乎无法控制,因此研制满足上述要求的基于自旋转换的信息存储材料决非易事。提高协同效应的一种方法是将活性金属离子用 1, 2, 4 - 三唑类 ($R\text{trz}$, $R = \text{H}$ 或 4 位取代基) 桥联配体连接成多核聚合体系,如具有链状结构的 $[\text{Fe}(\text{trz}) \cdot (\text{Htrz})_2] \text{BF}_4$ 呈现出滞后宽度较大的突跃式自旋转换行为,并伴有明显变色 (HS 白色, LS 紫色), 可用于显示材料的研制,其缺点是转换温度偏高^[13]。调节转换温度的一种有效方法是将两种三唑配体组装在同一配合物中,得到组成为 $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_{3-x}(\text{R}'\text{trz})_x] \text{X}_2$ 的所谓“分子合金”,通过调节 x 值,有可能得到转换温度在室温附近的配合物,如 $[\text{Fe}(\text{Htrz})_{2.55}(\text{NH}_2\text{trz})_{0.45}][\text{ClO}_4]_2$ ^[14]。

自 1984 年 Decurtins 等发现 $[\text{Fe}(\text{ptz})_3](\text{BF}_4)_2$ 在 10 K 下具有光致自旋转换效应以来,已经在许多 Fe(II) 配合物中观察到了这种现象。以 $[\text{Fe}(\text{ptz})_3] \cdot (\text{BF}_4)_2$ 为例,光致自旋转换的机理可描述如下^[15]: 分子在 Ar^+ 激光照射下由低自旋基态 1A_1 激发到 1T_1 态,然后弛豫到高自旋亚稳态 5T_2 , 由于低温下热弛豫很慢,分子被冻结在 5T_2 态,这一过程称为“光致激发自旋态捕获”(light - induced excited spin state trapping, LIESST), 冻结在 5T_2 态的配合物在 Kr^+ 激光照射下激发到 5E 态,而后再通过弛豫回到低自旋基态,这称为逆 LIESST 现象。这种基于光磁转换的双稳态转移现象有可能在光开关和光信息记录技术中得到应用,因而受到广泛关注。目前最关键的问题是如何提高实现光致自旋转换温度。

2.5 生物体系内的磁耦合作用

目前,在生物体系及其模拟体系中,金属离子间的磁相互作用及结构 - 磁性 - 活性关系的研究仍处于开创阶段。美国 Solomom 等研究了血蓝蛋白及氧

合血蓝蛋白模型化合物的磁性 - 结构关系,并实现了 Cu(II) - Cu(II) 之间的磁耦合调控^[16];对含非血红素双核铁的蚯蚓血红蛋白及其模型化合物的研究表明,氧合蚯蚓血红蛋白中氧离子桥联的 Fe(III) - Fe(III) 有较强的反铁磁耦合,而脱氧蚯蚓血红蛋白中存在羟基桥联的双核 Fe(II) 单元,反铁磁耦合较弱^[17]。Wieghard 等发现非血红素过氧化氢酶 (MnCATS) 的双核锰模型化合物中磁相互作用的大小与电子转移速度有相关性^[18]。由于金属离子间磁相互作用的影响因素很多,尤其是由于生物体系的复杂性,结构 - 磁性 - 活性关系的研究极富挑战性。我们相信,随着分子磁学和生命科学的不断发展,该领域的研究必将取得重大突破。

3 结束语

分子磁学是一个正在发展中的比较年轻的跨学科前沿领域,其研究不仅有很高的理论价值,而且在材料、生命科学等领域中有着极为广阔的应用前景。尽管目前已在许多方面取得了可喜的成绩,但不论在理论上还是实验上还需要各相关领域的科学家继续进行不懈的努力,以期取得突破性进展,从而推动分子磁学及相关科学技术的发展。

值得强调的是,许多分子材料的性能(如铁磁相变温度、自旋转换的突跃性和热滞后效应)不仅取决于分子本身的结构和性质,还取决于分子间的协同性和分子聚集体的有序高级结构,因此分子材料的合成不仅涉及分子设计,还涉及到晶体工程,即将分子以特定方式组装在晶格中,构筑成具有有序高级结构和预期性能的分子聚集体。分子体系的晶体工程是材料科学对现代物理和化学的挑战,生物学和环境科学也极其需要物理学家和化学家从分子以上层次来研究分子聚集体高级结构的形成及其与功能或效应的关系,这种新层次上的物理和化学研究已经成为国际上的热点领域。最近我国国家自然科学基金委员会适时地推出一项题为“有序高级结构分子聚集体的结构、构筑与性能研究”的“九五”重大项目

目.这类研究无疑会推动分子磁学的发展,尤其是对研制有实用价值的磁性分子材料有极其重要的意义.

参 考 文 献

- [1] Kahn O. *Molecular Magnetism*. New York: VCH, 1993
- [2] Kahn O. *Adv. Inorg. Chem.*, 1996, 43: 179—257
- [3] 崔建中,程鹏,廖代正等.化学通报,1998,(9):1—10[CUI Jian Zhong, CHENG Peng, LIAO Dai Zheng. *Chemistry*, 1998,(9):1—10(in Chinese)]
- [4] Miller J S, Epstein A J. *Angew. Chem. (Int. Ed. Engl.)*, 1994, 33: 385—415
- [5] Andruh M, Raunade I, Codjovi E *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115: 1822—1829
- [6] Aubin S M J, Wemple M W, Adams D M *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118: 7746—7754
- [7] Caneschi A, Getteschi D, Sessoli R. *Acc. Chem. Res.*, 1989, 22: 392—398
- [8] Palacio F. *Phys. Rev. Lett.*, 1997, 79: 2336—2339
- [9] Ferlay S, Mallah T, Ouahes R *et al.* *Nature*, 1995, 378: 701—703
- [10] Re N, Crescenzi R, Floriani C *et al.* *Inorg. Chem.*, 1998, 37: 2717—2722
- [11] Thomas L, Lioni F, Ballou R. *Nature*, 1996, 383: 145—147
- [12] Castra S L, Sun Z, Grant C M *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120: 2365—2375
- [13] Kahn O, Krober J, Jay C. *Adv. Mater.*, 1992, 4: 718—727
- [14] Kahn O, Codjovi E. *Phil. Trans. R. Soc. London A*, 1996, 354: 395—406
- [15] Poganiuch P, Decurtins S, Glutlich P. *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112: 3027—3037
- [16] Solomon B I, Wilcox D B. *Magneto-Structural Correlations in Bioinorganic Chemistry*. In: Willett R D. *Magneto-Structural Coorelation in Exchange Coupled Systems*. Netherland: Dordrecht, 1985. 463—496
- [17] Pulver S, Froland W A, Fox B J *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115: 12409—12422
- [18] Weighardt K. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1989, 28: 1153—1172

功能梯度材料研究的现状与将来发展*

王 豫 姚凯伦

(华中理工大学物理系 武汉 430074)

摘 要 功能梯度材料是近年来材料科学的研究热点之一.文章评述了 FGM 的基本概念、制备技术、理论研究和应用情况等发展现状,同时对可能的发展进行了讨论,强调了对电磁性能研究的重要性.

关键词 功能梯度材料,制备技术,理论模型

STATE— OF— THE— ART AND FUTURE DEVELOPMENT OF FUNCTIONALLY GRADED MATERIALS

WANG Yu YAO Kai-Lun

(Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

Abstract In recent years functionally graded material have attracted considerable attention. The basic concepts, processing technology, theoretical mechanism and potential applications are reviewed. Future developments are discussed, with special emphasis on the electromagnetic properties of such materials.

Key words functionally graded materials, processing technology, theoretical model

近 10 年来,材料科学获得了突飞猛进的发展.究其原因,或者是与物理、化学、计算机等学科的交叉渗透,引入了新理论方法及实验技术,或者是实际应用的迫切需要而对材料提出了新的要求.功能梯度材料(functionally graded material, FGM)即是这方面一个很好的事例.它是近年来在材料科学中涌

现出的研究热点之一.目前,它的研究领域迅速扩大,引起了世界范围的普遍关注,其中存在的众多材料物理问题更是为物理学工作者提供了一个显露身手的机会.本文综述了这方面的研究现状,同时对其

* 激光技术国家重点实验室开放课题资助项目
1999 - 06 - 22 收到