

# 新型“分子合金”类磁性材料\*

## ——光诱导磁极翻转现象及透明彩色磁性薄膜材料

孙英姬 程鹏 廖代正

(南开大学化学系 天津 300071)

**摘要** 文章介绍一种新型“分子合金”类磁性材料.通过调控铁磁-亚铁磁混合分子比例得到的这种新型分子基材料呈现了许多有趣的和有重大应用前景的磁性质,如光诱导磁极翻转现象等.

**关键词** 分子合金,铁磁-亚铁磁混合分子磁性,光诱导磁极翻转现象,透明彩色磁性薄膜,类“普鲁士蓝”化合物

### A NOVEL TYPE OF MAGNETIC MATERIAL:“MOLECULAR ALLOYS” ——PHOTOINDUCED MAGNETIC POLE INVERSION, AND TRANSPARENT AND COLORFUL MAGNETIC FILMS

SUN Ying-Ji CHENG Peng LIAO Dai-Zheng

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

**Abstract** A novel type of magnetic material molecular alloys is described. Such molecular base materials exhibit many interesting magnetic properties such as photoinduced magnetic pole inversion and transparent colorful magnetic films.

**Key words** molecular alloys, ferro-ferri magnet, photoinduced magnetic pole inversion, transparent colorful magnetic films, Prussian blue analogs

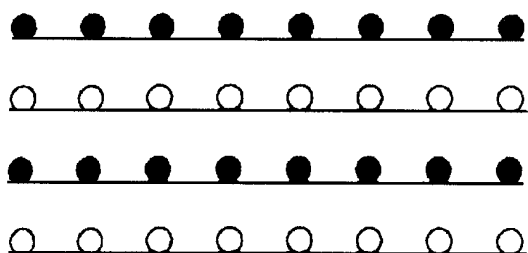
21 世纪的磁性材料的发展趋势之一是与其它学科的交叉,从而获得一些具有特殊功能的新材料.分子磁体即是高分子科学和磁学交叉的产物,具有很好的学术价值和潜在的应用前景.由于分子基铁磁体易溶于有机溶剂,使以往只有在特殊条件下才能获得的磁性材料有可能在通常条件下的溶液化学中得到.而且分子基铁磁体具有粒度小、比重轻、结构多样和易于加工成型等特点,有可能用于制作航天材料、微波吸收材料、电磁屏蔽材料和信息储存材料.分子基铁磁体与传统的磁性材料不同,可通过交换自旋载体和配体的种类来调控自旋间相互作用,所以有可能在分子水平上设计磁性等功能.但一般的分子基铁磁体的磁相变温度  $T_C$  远低于室温,使其实际应用受到限制.因此,提高分子铁磁体的  $T_C$  是分子铁磁体研究的难点.1997 年,日本的桥本和仁(K. Hashimoto)等提出的“分子合金”构思为解决这一难题提供了一种新的途径<sup>[1]</sup>.本文以铁磁-亚铁磁混合分子合金为中心,简单介绍由此引发出的新性质和新现象.

## 1 分子合金

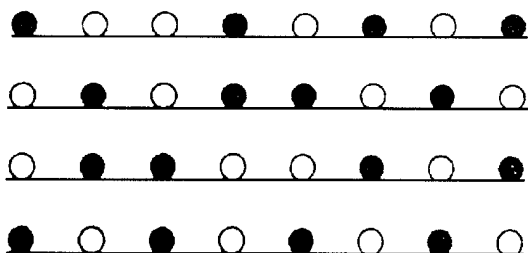
分子合金是两种或两种以上不同的分子在原子水平上化学混合而形成的一种新的化合物,它与粒子水平上物理混合的混合物完全不同,显示完全不同的性质,如光谱、磁性等,而且其性质可通过改变合金的组合比来控制<sup>[1]</sup>.例如,两种配合物  $[\text{Fe}(\text{R}_1\text{trz})_3]\text{X}_2$  和  $[\text{Fe}(\text{R}_2\text{trz})_3]\text{X}_2$  分别为两种不同的 4 位取代的 1,2,4-三唑配体的一维链配合物,都有自旋转换行为,即其自旋转换温度  $T_i$  分别为  $T_{i1}$  和  $T_{i2}$ .当等摩尔混合  $[\text{Fe}(\text{R}_1\text{trz})_3]\text{X}_2$  和  $[\text{Fe}(\text{R}_2\text{trz})_3]\text{X}_2$  固体时,得到含有 50%  $[\text{Fe}(\text{R}_1\text{trz})_3]\text{X}_2$  和 50%  $[\text{Fe}(\text{R}_2\text{trz})_3]\text{X}_2$  的混合物.这种混合物表现出两步自旋转换行为,分别发生在

\* 国家自然科学基金(批准号:29831040)、教育部“优秀青年教师教学科研奖励计划”和天津市自然科学基金资助项目  
2000-07-20 收到初稿,2000-09-04 修回

$T_{11}$  和  $T_{12}$  附近, 但当将等摩尔的  $R_1\text{trz}$  和  $R_2\text{trz}$  溶于同一溶剂, 再与  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]$  反应时, 得到分子合金, 在分子合金中, 每一个链都既含有  $R_1\text{trz}$  配体, 又含有  $R_2\text{trz}$  配体. 由于链中  $\text{Fe}(\text{II})$  离子间的相互作用, 分子合金表现出突跃式的自旋转换, 且其  $T_1 = 1/2 (T_{11} + T_{12})$ , 而且可通过改变  $x$  值来调节分子合金  $[\text{Fe}(R_1\text{trz})_{3-3x}\text{Fe}(R_2\text{trz})_{3x}]X_2$  的自旋转换行为<sup>[2]</sup> [如图 1 (a)、(b) 及图 2 所示]. 又如, 配合物  $\text{Ni}_{1.5}^{\text{II}}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Mn}_{1.5}^{\text{II}}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  分别为铁磁体和亚铁磁体, 其饱和磁化强度  $I_s$  分别为  $I_{s1}$  和  $I_{s2}$ . 当等摩尔混合  $\text{Ni}_{1.5}^{\text{II}}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$



(a)



(b)

图 1 具有相同组成的(50:50)混合物 (a) 和分子合金 (b) 之间的结构差异 (●— $R_1\text{trz}$ , ○— $R_2\text{trz}$ )

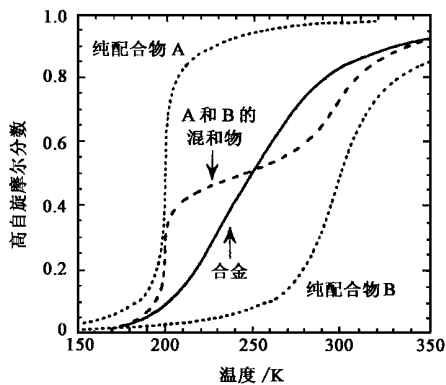


图 2 具有相同组成的(50:50)混合物和分子合金的磁滞回曲线

和  $\text{Mn}_{1.5}^{\text{II}}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  时得到混合物, 其混合物的  $I_s$  随着混合比  $x$  增大而在  $I_{s1}$  和  $I_{s2}$  之间线性变化. 但当把  $\text{NiCl}_2$  和  $\text{MnCl}_2$  与  $\text{K}_3[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$  同时反应得到组成为  $[\text{Ni}_x\text{Mn}_{(1-x)}]_{0.5}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  的分子合金时, 其  $I_s$  先随着  $x$  增大而线性减小, 达到极小值后又线性增大, 而且可通过改变  $x$  值来调节分子合金的磁性质等<sup>[3]</sup> (如图 3 所示).

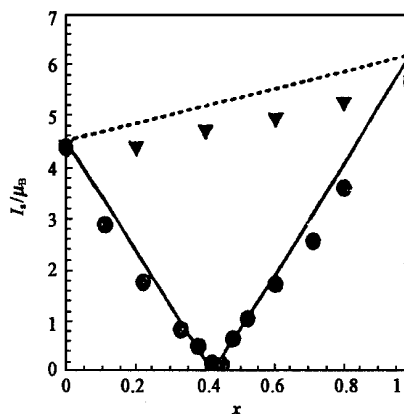


图 3 分子合金和混合物的  $I_s$  随着组合比  $x$  的变化曲线 (●—分子合金, ▽—混合物)

## 2 铁磁体 - 亚铁磁体混合分子合金

当铁磁体和亚铁磁体化合物在粒子水平上物理混合时, 由于正负交换作用复杂交错而往往产生自旋阻挫现象(自旋不能整齐排列的状态)而不能形成铁磁体. 1997 年, 日本京都大学教授 Hashimoto 等巧妙地将铁磁性和亚铁磁性的类普鲁士蓝化合物在原子水平上化学混合制备成三金属分子合金  $[\text{Ni}_x\text{Mn}_{(1-x)}]_{0.5}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ <sup>[3,4]</sup> 时, 并未引起自旋阻挫而显示出非常有趣的磁特性. 合金的磁性随其组成  $x$  而剧烈变化, 即可通过改变  $x$  来控制饱和磁化强度  $I_s$ 、居里-外斯常数  $\theta$ 、矫顽场  $H_C$ 、 $T_C$ 、补偿点温度  $T_{\text{comp}}$  等磁性参数(如表 1 所示). 当磁场强度为 10 G 时, 饱和磁化强度随  $x$  的变化曲线表明, 当  $0 < x < 0.45$  时,  $I_s$  直线下降. 而当  $x = 0.43$  时,  $I_s$  达最低值. 当  $0.45 < x < 1$  时,  $I_s$  直线上升(如图 3 所示). 这是因为  $\text{Ni}(\text{II})$  和  $\text{Cr}(\text{III})$  的自旋被与其方向相反的  $\text{Mn}(\text{II})$  自旋相抵消的缘故. 没有引起自旋阻挫的原因可能是因为类普鲁士蓝化合物骨架  $A_1^{\text{II}}[B^{\text{III}}(\text{CN})_6]$  中  $A^{\text{II}}$  被多种不同  $A^{\text{II}}$  取代时仍保持其原有的立方面心结构, 而且第二最近邻位置间的超交换相互作用可忽略. 在  $T < T_C$  (40 K) 时的饱和磁化强度随温度变化曲线表明, 当  $x = 0$

表1 分子合金 $[Ni_x^{II}Mn_{(1-x)}^{II}]_{0.5}[Cr^{III}(CN)_6] \cdot 7.5H_2O$ 的磁性参数

$X_{mix}$	$x$	$I_s(\mu_B)$	$T_C(K)$	$\theta_C(K)$	$H_C(G)$
0	0.00	4.38	67	-54	6
0.1	0.11	2.90	67	-45	50
0.2	0.21	1.77	66	-44	120
0.3	0.33	0.84	63	-34	340
0.36	0.38	0.51	66	-28	650
0.4	0.42	0.18	68	-15	680
0.43	0.45	0.15	68	-4	540
0.5	0.52	1.06	68	1	370
0.6	0.62	1.74	69	31	160
0.7	0.71	2.59	69	42	140
0.8	0.81	3.62	70	68	120
1	1.00	5.65	72	88	120

和1时,随着温度的升高,  $I_s$  只是单方面地减小.在1000 G 磁场下,当  $x=0.45$  时,出现一个极小值,而  $x=0.38$  时,出现两个极小值.尤其有趣的是,在10G 磁场强度下,在  $x=0.38$  时,39K 以下的磁饱和强度变负出现一个最小值,这表明磁极(磁化强度的方向)可翻转.当  $0.33 < x < 0.43$  时,磁化强度在某一温度下发生方向逆转,即其磁极的方向与外部磁场相反,具有1个补偿点(当磁化强度变为0时的温度即补偿点温度, compensation temperature 即  $T_{comp}$ ),而且  $T_{comp}$  也随着  $x$  的增大而从  $T_C$  减小到0(如图4所示).磁化强度随温度变化显示如此复杂的温度变化的原因是因为各亚晶格的磁化强度随温度变化不同所致,即在高温区,  $Ni(II)$  的磁化强度比  $Mn(II)$  大,而在低温区,相反符号的  $Mn(II)$  的磁化强度比  $Ni(II)$  大,因而总磁化强度的符号逆转.居里-外斯常数也随着  $x$  而从 -54K 到 88K 依次增加.矫顽场  $H_C$  随着  $x$  的增大而出现一个极大值,而且与饱和磁化强度  $I_s^{-1}$  成正比.如当  $x=0$  时,矫顽力为6 G,当  $x=0.42$  时为680 G,当  $x=1$  时为120 G.当  $x$  为中间混合比时,矫顽力可相差数十倍[如图5(a)和5(b)所示].当  $T > T_{comp}$  时,  $M > 0$ ,

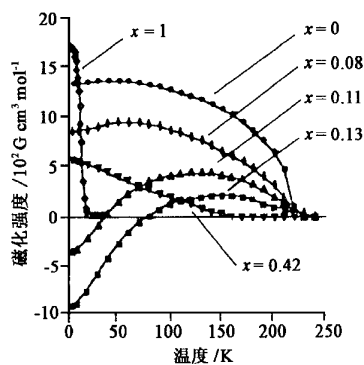


图4 分子合金在不同组合比时磁化强度对温度的变化曲线

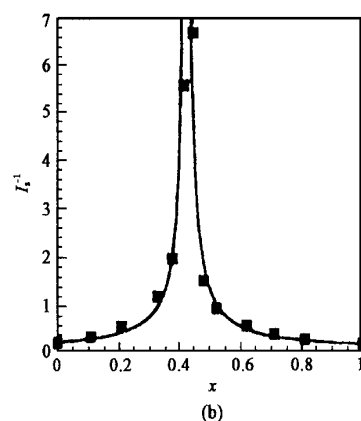
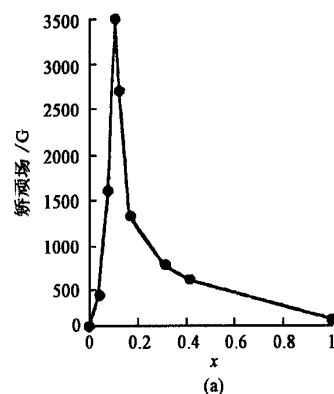


图5

(a) 矫顽场  $H_C$  随着组合比  $x$  的变化曲线;

(b) 饱和磁化强度  $I_s^{-1}$  随组合比  $x$  的变化曲线

$T < T_{comp}$  时,  $M < 0$ . 当  $T = T_{comp}$  时, 若  $H > H_C$  时,  $M > 0$ ,  $H < H_C$  时,  $M < 0$ . 当  $T < T_{comp}$  时,  $M$  随  $H$  的增大而升高. 这样的磁特性可用考虑正负交换作用的分子场理论(molecular field theory)来解释<sup>[3]</sup>.

最近, Hashimoto 等根据分子场理论计算, 设计制备了组成为  $[Ni_{0.22}Mn_{0.60}Fe_{0.18}]_{1.5}[Cr^{III}(CN)_6] \cdot 7.5H_2O$  的四元金属的分子合金类铁磁体, 由于4种不同自旋载体间的不同相互作用导致了此分子合金具有两个补偿点(分别为35K和53K), 即随着温度的变化总磁化强度的方向翻转两次<sup>[5]</sup>.

### 3 光透磁极(N极和S极)翻转现象

一般的磁体的磁化强度  $M$  随着温度的变化不会改变其方向, 而 Hashimoto 等根据分子场理论计算设计合成了组成为  $[Fe_x^{II}Mn_{(1-x)}^{II}]_{1.5}[Cr^{III}(CN)_6] \cdot 7.5H_2O$  的系列铁磁-亚铁磁混合分子合金, 光照时发现磁极发生了翻转<sup>[6-8]</sup>. 如组成为  $[Fe_{0.40}Mn_{0.60}]_{1.5}[Cr^{III}(CN)_6] \cdot 7.5H_2O$  的分子合金, 在16K被高压汞灯辐射时, 原来  $T_{comp}$  温度以下为负的

磁化强度变为正,磁极发生翻转.当把光照后的材料进行热处理(加热到 80 K)后,磁极又翻转回复,而且此两个过程能够反复进行(如图 6 所示).铁磁-亚铁磁混合物的分子合金磁性材料建立在符号相反的铁磁体和亚铁磁体磁化平衡之上.当光照后如某一方变化,则磁化平衡就被破坏,有可能产生磁极翻转.

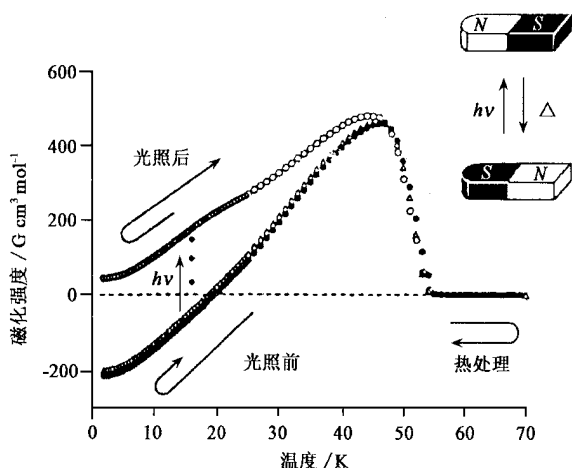


图 6 光诱导磁极翻转现象示意图

#### 4 控制颜色和磁性的透明彩色磁性薄膜

普通磁体一般都为黑色或具有金属光泽,对可见光不透明. Hashimoto 等用电化学方法将  $K_3Cr(CN)_6$ ,  $FeCl_3$  和  $CrCl_3$  的混合水溶液中的  $Fe(III)$  和  $Cr(III)$  同时还原,得到组成为  $[Fe_x^{II}Cr_{(1-x)}^{III}]_{1.5}[Cr^{III}(CN)_6] \cdot zH_2O$  的可透过可见光的透明彩色磁性薄膜<sup>[9,10]</sup>. 薄膜的组成随混合溶液比  $x_{mix} [= Fe^{III}/(Fe^{III} + Cr^{III})]$  和所加电压而变化,而薄膜的颜色随其组成而变化. 当  $x = 0$  时为无色透明,当  $x = 0.20$  时为紫色,当  $x = 0.42$  时为红色,当  $x = 1$  时为黄色. 吸收光谱也随混合比而连续变化. X 射线粉末衍射结果表明,晶格常数随着  $x$  从 10.39 到 10.62 Å 之间连续变化. IR 光谱结果表明,  $CN^-$  伸缩振动波数  $\nu_{C=N}$  也随混合比而在  $Fe_{1.5}[Cr^{III}(CN)_6]$  的 2189  $cm^{-1}$  到  $Cr_{1.5}[Cr^{II}(CN)_6]$  的 2161  $cm^{-1}$  之间变化. 所观察到的可见光区强吸收可归属为  $Fe(II)$  和  $Cr(III)$  间价态间电荷转移带 (intervalence transfer band, IT 带).

薄膜的磁性也随其组成  $x$  而剧烈变化,通过改变  $x$  和电化学参数可控制饱和磁化强度  $I_s$ , 居里-外斯常数  $\theta$ , 磁化强度  $M$ , 矫顽场  $H_C$ ,  $T_C$ ,  $T_{comp}$  等

磁性参数. 饱和磁化强度在  $x = 0 - 0.11$  之间为线性减小,在  $x = 0.11$  时几乎为 0,而在  $x = 0.11 - 1$  之间为线性增加,在  $x = 0.11$  时出现一个最小值. 当磁场强度为 10 G 时,磁化强度随温度变化曲线表明,  $x = 0.11 - 0.15$  间的薄膜伴随着补偿点而显示负的磁化强度. 尤其是当  $x = 0.15$  时,补偿点温度达 120 K,是补偿点温度最高的分子铁磁体. 矫顽场  $H_C$  随着  $x$  的增大而出现一个极大值,而且与饱和磁化强度  $I_s^{-1}$  成正比. 如当  $x = 0$  时,矫顽力为 90 G;当  $x = 0.11$  时为 3600 G;当  $x = 1$  时为 200 G;当  $x$  为中间混合比时,相差数十倍. 如上所述,通过各种普鲁士蓝类化合物特有的颜色和各种铁磁-亚铁磁的组合可能制备出各种颜色和磁性的薄膜. 这种薄膜有望在光化学或光诱导磁记录器件等方面得到实际应用.

#### 5 展望

Hashimoto 等的分子合金类铁磁体可透过可见光,预期能够自由控制磁光法拉第效应或具有特殊的导电性和光磁效应. 本文中所介绍的分子磁性材料的  $T_C$  均在室温以下,但 Hashimoto 等最近成功研制了以 V-NC-Cr 为基的、 $T_C$  达 340 K 的磁性薄膜<sup>[11]</sup>. 因此分子合金类磁性材料在彩色光磁器件、光磁数据存储材料和磁光数据存储介质等方面的实际应用似乎也并不是梦. Miller, Girolami 和 Verdaguer 等也用各种不同的方法制备了  $T_C$  接近或高于室温的分子合金类铁磁体<sup>[11-15]</sup>,而且 Verdaguer 等用所制备的  $T_C$  为 42 °C 的分子合金成功地制备了用光照使材料顺磁-铁磁转化的装置,巧妙地使光能转化为机械能<sup>[16]</sup>.

#### 参 考 文 献

- [ 1 ] 大越慎一. 化学と工业, 1999, 52(2):124 [ Ohkoshi S-I. Chemistry and Industry, 1999, 52(2):124 (in Japanese) ]
- [ 2 ] Kahn O, Codjovi E. Phil. Trans. R. Soc. Lond. A., 1996, 354:359
- [ 3 ] Ohkoshi S-I, Yorozu S, Sato O *et al.* Phys. Rev. B, 1997, 56:11642
- [ 4 ] Ohkoshi S-I, Sato O, Iyoda T *et al.* Inorg. Chem., 1997, 36:268
- [ 5 ] 大越慎一等. 日本磁学会会志, 1997, 21:1127 [ Ohkoshi S-I *et al.* Bull. Mag. Soc. Jpn., 1997, 21:1127 (in Japanese) ]
- [ 6 ] 大越慎一等. 日本特许公开公报, 平成 9 年 - 275003, 平成 10 年 - 32111 [ Ohkoshi S-I *et al.* Nippon Tokukai 1998, 275003; 1999, 32111 (in Japanese) ]

- [ 7 ] Ohkoshi S I , Yorozu S, Sato O *et al.* Appl. Phys. Lett., 1997,70 :1040
- [ 8 ] Sato O, Iyoda T, Fujishima A *et al.* Science,1996,271 :49
- [ 9 ] Ohkoshi S I , Einaga Y, Fujishima A *et al.* J. Electroanal Chem.,1999,473 :245
- [ 10 ] Ohkoshi S I , Abe Y, Fujishima A *et al.* Phys. Rev. Lett., 1999,82 :1285
- [ 11 ] Millar J S *et al.* Science, 1991,252 :1415
- [ 12 ] Holmes S M, Girolami G S. J. Am. Chem. Soc.,1999,121 : 5593
- [ 13 ] Hatlevik Q, Buschmann W E, Zhang J *et al.* Adv. Mat., 1999,11 :914
- [ 14 ] Ferlay S, Mallah T, Ouahes R *et al.* Nature, 1995,378 :701
- [ 15 ] Verdaguer M *et al.* J. Am. Chem. Soc.,1998,120 :11347
- [ 16 ] Verdaguer M, Bleuzen A, Marvaud V *et al.* Coord. Chem. Rev.,1999,190 ~192 :1023

## 双光子吸收三维数字光存储\*

张学如 陈历学

(哈尔滨工业大学应用物理系 哈尔滨 150001)

**摘要** 双光子吸收三维数字光存储是实现超高密度光存储的一种重要方法.双光子吸收几率与作用光强的平方成正比,使得只有位于焦点小范围内的记录介质受到激发.双光子吸收激发的光致聚合作用、光致变色作用、光致荧光漂白、光折变等效应,引起这一小范围内记录介质的光学性质发生改变.结果能将信息写到亚微米尺度的体积单元中,实现三维数字光存储.这种双光子吸收三维数字光存储的存储密度可达 $10^{12}$  Bits/cm<sup>3</sup>.文章介绍了双光子吸收三维数字光存储的原理和进展.

**关键词** 双光子吸收,三维光存储,聚合物

### THREE DIMENSIONAL DIGITAL OPTICAL DATA STORAGE BY TWO PHOTON ABSORPTION

ZHANG Xue-Ru CHEN Li-Xue

(Department of Applied Physics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

**Abstract** An important way to realize super high density optical storage is by three-dimensional digital optical storage based on two-photon absorption. The rate of two-photon excitation is proportional to the squared intensity of the incident light. This produces excitation only within a small region of the focus spot of the recording medium. The effects of two-photon excitation, such as photopolymerization, photochromic, photobleaching and photorefractive effects, change the optical properties of the excited fraction of the recording medium. As a result, information can be written as submicrometer volume elements, and three-dimensional digital optical data storage is achieved, the bit density of which may be as large as  $10^{12}$  Bits/cm<sup>3</sup>.

**Key words** two-photon absorption, three-dimensional optical storage, polymer

## 1 引言

由于信息的多媒体化,我们需要处理和存储的数据量正以指数形式增长,到2001年预期超过 $10^{20}$ 位,其中大约40%需要数字化存储<sup>[1]</sup>.高密度光存储以其低价格、长寿命、易运输、大容量的特点而倍受重视<sup>[2,3]</sup>.但在衍射效应的制约下,光存储点的尺寸大约只能降低到光波波长的一半,限制了存储密

度的进一步提高.目前传统的两维光存储几乎达到了这一极限.

两维光存储的堆积或多层两维光存储构成了三维光存储.三维光存储能将两维光存储的存储密度提高2—4个数量级.实现三维光存储的主要困难在于如何有效消除相邻数据层之间的相互干扰.利用

\* 哈尔滨工业大学校基金资助项目

2000-01-19 收到初稿,2000-07-24 修回