

## 分子磁体\*

王天维 游效曾†

(配位化学国家重点实验室 南京大学化学化工学院 南京微结构国家实验室 南京 210093)

**摘要** 分子基材料是化学和材料科学中的重要分支. 分子磁体有着与传统块材磁体不同的特性和用途. 文章简要介绍了分子磁体的基本原理、主要研究领域和当前的进展.

**关键词** 分子基材料, 分子磁体, 多功能材料

## Molecular magnets

WANG Tian-Wei YOU Xiao-Zeng†

(State Key Laboratory of Coordination Chemistry School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing National Laboratory of Microstructures, Nanjing 210093, China)

**Abstract** The study of molecule-based materials is an important branch in chemistry and materials science. Molecular magnets have different properties and applications from bulk magnets. In this paper, the basic principle, main research aspects and current development of molecular magnets will be briefly addressed.

**Keywords** molecule-based materials, molecular magnets, multifunction materials

## 1 引言

磁性材料有着悠久的历史. 古代中国就发现了磁石并应用于指南针. 磁性的理论研究则开始于数百年前欧洲法拉第等科学家. 传统的磁性材料为  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  之类的合金和  $\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  之类的金属氧化物. 根据其组成以离子或原子为基础的特征, 可称之为原子基磁体, 其特点是在高温下合成以金属键或离子键结合的无机磁体. 随着高新技术的发展, 出现了以  $[\text{FeCp}_2^*]$  ( $\text{Cp}^*$  表示五甲基茂基  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CH}_3)_5$ ) 之类含有  $\text{Cp}^*$  等有机成分分子为基块 (building block) 的所谓分子基磁性材料, 其特点是在低能耗的低温条件下合成, 易于通过分子裁剪来调节其结构和功能, 并易于和生物体系相容. 虽然磁能密度较低, 但质量密度也较小. 分子磁体由于其独特的性质, 很快成为研究的热点<sup>[1, 2]</sup>.

由于大多数化合物通过其组成单元间电子转移而形成离子键或通过电子共享而形成共价键物质

时, 其自旋相反的电子 (自旋量子数  $s$  的磁分量  $m_s$  为  $+1/2$  和  $-1/2$ , 分别标记为  $\uparrow$  和  $\downarrow$ ) 配对而不产生净自旋  $S$  及相应的磁矩, 故常不呈现磁性. 反之, 当物质是由含有未成对电子的分子所组成, 则由于分子中净自旋的存在而导致物质的磁性. 可以将每个原子自旋或分子总自旋  $S$  所引起的磁矩  $\mu$  看成一个小磁铁 (常称为磁子). 通常, 对于这种分子磁子系统, 定义含有 1 摩尔分子的物质所产生的宏观磁矩记为磁化强度  $M$ . 在没有外磁场  $H$  和高温  $T$  时, 由于磁子的无序取向而不呈现宏观磁性, 但磁化强度  $M$  会随着温度  $T$  的降低和磁场强度  $H$  的增强而

\* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2006CB806104, 2007CB925102, 2007CB925103)、国家自然科学基金 (批准号: 20721002) 资助项目

本文部分内容曾在全国第七次材料会议 (2007 年, 武汉) 上作为大会报告

2008-03-31 收到初稿, 2008-06-10 收到修改稿

† 通讯联系人. Email: youxz@nju.edu.cn

升高. 从统计力学可以近似地导出其平均磁矩  $\bar{\mu}$  的居里近似公式:

$$\bar{\mu} = \frac{\mu^2 H}{3kT} \quad (1)$$

其中  $k$  为玻尔兹曼常数. 根据样品在外磁场  $H$  (通常将外磁场方向定义为  $z$  方向) 下所呈现不同  $M$  值变化这类宏观实验结果, 可以将磁性物质分为几种类型: 抗磁性 (diamagnetic, 也称为反磁性, 无净自旋, 由楞次定律感应产生与外场相反的弱感应磁场), 顺磁性 (自旋无序), 铁磁性 (自旋平行,  $\uparrow\uparrow$ ), 反铁磁性 (自旋反平行,  $\uparrow\downarrow$ ), 亚铁磁性 (自旋反平行, 但方向相反的两个自旋值不相等,  $\uparrow\downarrow$ ), 倾斜铁磁性 (自旋反平行, 但结构因素迫使两个自旋不能达到方向完全相反, 以致于留下剩余净自旋,  $\nearrow\searrow$ ) 和变磁性 (metamagnetic, 反铁磁性到铁磁性的转变) 磁体 (见图 1)<sup>[2,3]</sup>.

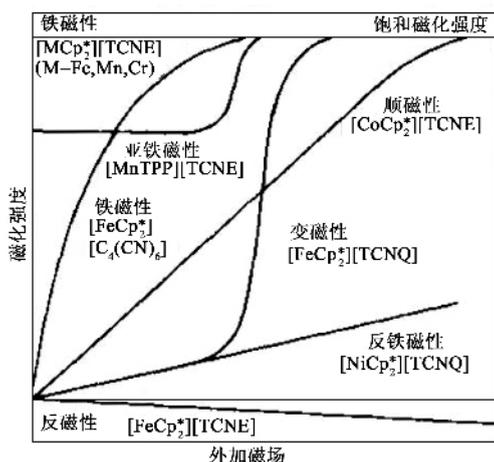


图 1 不同磁性物质磁化强度  $M$  和外加磁场  $H$  关系示意图 (其中 TCNE 为四氰基乙烯, TCNQ 为四氰基苯醌)

目前的分子磁体按其组成大体可以分为 3 类:

(1) 有机化合物: 大多为含有未成对电子的共轭大环结构的有机自由基, 例如图 2 所示的第一个磁性有机化合物 Galvinoxyl<sup>[1]</sup>. 其特点是密度小, 但基态自旋  $S$  不可能很高, 否则不稳定, 因此其磁性都很弱.

(2) 分子聚合物: 主要是  $C_{60}$  衍生物等低维聚合物. 这类化合物的磁性可能是源自离域电子, 磁性也很弱, 而且不够稳定. 已经证实, 曾经报道的  $C_{60}$  的强磁性实际上来自于  $C_{60}$  合成时产生的  $Fe_3C$ <sup>[4]</sup>.

(3) 配合物: 图 1 中所选示例均为配合物, 它是由有机配体围绕金属而形成的一类化合物. 这类材料兼具无机和有机材料特点, 只要分子设计合理, 通

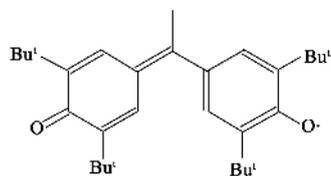


图 2 第一个磁性有机化合物 Galvinoxyl

过调控不同的配体, 可以调控磁体的结构和性质. 配合物的磁性主要来自于带有较大自旋  $S$  的中心金属离子, 它可以提供比纯粹有机材料强得多的磁性, 是分子基磁性材料研究的重点<sup>[5]</sup>.

通常, 处理在磁场  $H$  下的分子磁性体系中具有自旋量子数  $S_i$  的组分之间的相互作用问题时, 在物理上采用唯象的自旋等效算符的方法, 将其哈密顿算符表示为

$$\hat{H}_s = g\beta\hat{S} \cdot \mathbf{H} + \hat{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \hat{S} + \sum J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j \quad (2)$$

其中第一项为磁场  $H$  下的塞曼 (Zeeman) 效应,  $g$  是朗德因子,  $\beta$  为玻尔磁子, 第二项为由自旋-轨道耦合或低对称场引起的零场分裂,  $D$  称为零场分裂参数, 第三项为分子中自旋组分  $S_i$  和  $S_j$  之间的磁耦合作用,  $J_{ij}$  称为耦合常数.

分子基磁性材料的研究领域非常广泛, 本文将结合我们的工作简要介绍国际上发展迅速的配位化合物磁体.

## 2 分子磁体的主要研究方向和进展

在当前分子磁体的研究中, 有 3 个研究方向受到人们的重视, 现分别介绍如下.

### 2.1 高 $T_c$ 磁性材料

高  $T_c$  磁性材料的研究在理论上和应用上倍受重视. 由于应用需要, 人们希望铁磁性材料的  $T_c$  在室温以上. 而分子磁性材料的  $T_c$  一般比较低, 所以这种具有相对较高  $T_c$  的分子磁性材料被称为高  $T_c$  磁性材料. 理论上一维分子材料一般不具有铁磁性, 从而实用的高  $T_c$  铁磁材料要求自旋  $S_i$  在固体三维空间中作三维有序排列. 作为近似, 三维铁磁体考虑的主要是 (2) 式中的右边第三项, 高  $T_c$  要求相邻自旋耦合常数  $J$  为大的负值. 早期的分子磁体的  $T_c$  很低, 只有几 K 到十几 K<sup>[6]</sup>, 这就极大地限制了它的实际应用. 因此, 获得更高居里温度是分子磁体走向实用的基本要求. 为了提高  $T_c$ , 要求增加协同效应.

亚铁磁性的表观性质和铁磁性类似,表现出宏观铁磁性的分子磁体中实际上有相当大的一部分是亚铁磁体.所以在分子基磁性材料的研究中,按磁性种类和用途区分研究方向时,对于铁磁性和亚铁磁性经常不严格区分.对于亚铁磁体, $J$ 的符号与铁磁体相反,提高 $T_c$ 也依赖于更强的协同效应,但更强的磁性则要求两种磁性中心间有尽可能大的自旋差值.

按化学的观点,分子的铁磁性来源于金属中心之间的电子交换,这一交换是通过桥键的电子云来进行的.桥键越短,电子云的密度越大,其交换作用就越强,分子的磁性就越强,其居里温度也越高.那么,短的氰根 $CN^-$ 、叠氮根 $N_3^-$ 等电子云密度大的分子基团,应是很好的桥基.现在已经有了 $T_c$ 高于 $100^\circ C$ 的分子磁体,如 $KV^{III}[Cr^{III}(CN)_6] \cdot 2H_2O \cdot 0.1K(OTf)$ ( $T_c = 376K$ ,OTf代表三氟甲基磺酸根)<sup>[7]</sup>(亚铁磁体), $V(TCNE)_x(CH_2Cl_2)$ ( $T_c > 400K$ )<sup>[8]</sup>(铁磁体),但它们的结构不太明确.我们合成了一个结构明确同时又含有EE和EO型 $N_3^-$ 桥联的二维铁磁性配合物 $[Cu(L)(N_3)_2]_n$ (其中L是苯甲胺),并且从磁性实验求出了它的分子内和分子间的 $J$ 值<sup>[9]</sup>.

具有百年历史的普鲁士蓝( $Fe[Fe(CN)_6]$ )大概是最早也是受到最广泛研究的分子基磁性材料<sup>[10]</sup>.目前,成功的高温有序分子磁体大多都属于该类型<sup>[11]</sup>,或者是使用结构类似的聚氰配体的配合物<sup>[12]</sup>.通过改变参与类普鲁士蓝网状结构的金属中心和改变多维结构,可以调控其磁性<sup>[13,14]</sup>,直到现在仍然有新的研究成果发表<sup>[15]</sup>.由此推广,直接使用Cu,Ag等非六配位氰合金属,可以直接得到与普鲁士蓝不同的网格结构,并具有不同的磁性<sup>[16]</sup>.控制结晶过程,形成不同缺陷,掺杂不具有磁性的Ca等金属离子,这些方法都可以用来调控磁性.

由量子力学的严格计算,考虑分子间所含有的几百对电子相互作用显然存在困难.而且太复杂的计算对于实际的合成化学很难起到指导作用.为了指导分子磁性物质的设计,简化是不可避免的.简化通常是应用轨道正交耦合、组态相互作用和偶极-偶极交换这3种机理<sup>[2]</sup>.我们根据Davidson和Clark所建立的分子定域自旋理论,经过进一步简化后,对 $O_2$ ,NO和简单的范德瓦尔斯配合物HHeH及双核金属配合物( $Fe_2Cl_6O$ )<sub>2</sub>的耦合常数 $J$ 进行了计算<sup>[17]</sup>.陈志达教授等提出了对多核磁性体系用量子化学不可约张量法计算 $J$ 的新方法<sup>[18]</sup>,结果和实验较为一致.

## 2.2 自旋转换磁体

自旋转换磁体习惯上也称为自旋交叉磁体,通常是由过渡金属离子和配体所形成的一类特殊化合物,它易于受热或光的激发而从低自旋(LS)的基态激发到高自旋(HS)的激发态(相当于离子内的电荷转移,见图3).

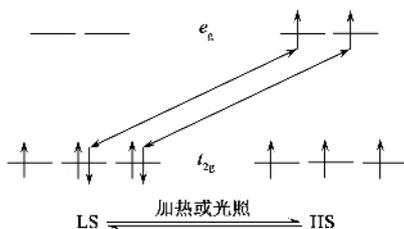


图3  $Fe^{III}$ 在八面体配体场下,LS和HS态之间的转换

目前可以用配体场理论对这种采取不同自旋状态的实质作出阐明.理论分析表明,当 $\Delta > \pi$ 时为低自旋基态, $\Delta < \pi$ 时为高自旋基态( $\Delta$ 为配体场分裂能, $\pi$ 为电子成对能)<sup>[19]</sup>.当该过程可逆时,这就成为一个开关,相当于计算机中一个可用的位(bit).而且金属配合物在不同的自旋态下有着诸如颜色不同等不同的宏观物理性质,这就使这个bit上的信息可以用某种方式表达,比如用不同颜色加以显示.当对分子施加高压时,分子中的键长会被压缩.键长的改变会导致能级的改变,从而导致 $\Delta$ 的变化,并最终也会反映在其宏观性质——自旋转换跃迁温度的改变<sup>[20]</sup>.

最常见的六配位自旋转换配合物中的金属中心是Fe离子,也有Mn,Co,Co离子的例子.在Fe离子中,最常见的是 $[Fe^{II}(SCN)_2L_n]$ 体系.其他还有二氨体系,氮唑体系等<sup>[21]</sup>.

目前已经合成了一些转换温度接近室温的分子磁体,但大多结构不明确.我们合成了结构明确的顺、反式-三唑铁(II)衍生物( $T_c \sim 250K$ ).研究表明,配体的顺反异构定位对结果影响很大<sup>[22]</sup>.

作为信息记录材料,除了自旋突变外,还可借助滞后效应.为此对自旋转换配合物 $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot Py$ 的介稳态的快速协同效应进行了研究<sup>[23]</sup>.

一开始研究的自旋转换分子是单核,后来又发现某些双核、簇和1维、2维、3维的配位聚合物也有自旋转换性质<sup>[21]</sup>.多核自旋转换的原理要比上述复杂一些,可能是在光和热的诱导下,电子在两个金属离子之间的传递所导致(见图4)<sup>[24]</sup>.

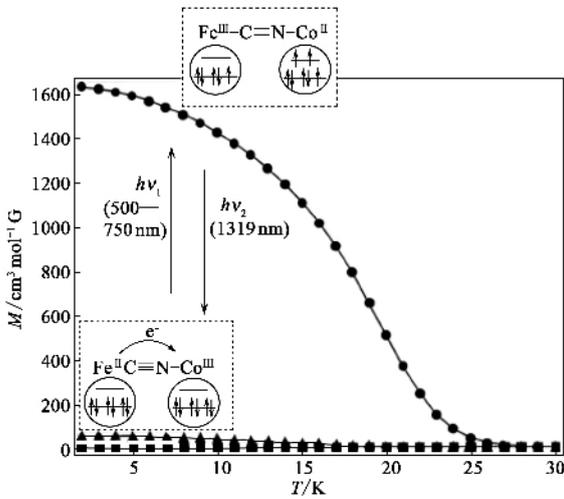


图4  $\text{Cd}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 的光致自旋转换磁性曲线及电荷迁移示意图

### 2.3 纳米单分子磁体

铁磁性物质的特征是其晶格上全部磁矩或磁畴自发地平行排列。对于块材磁体来说,这是一个协同效应。如果在一个大的金属簇合物分子中,每个磁性金属离子的自旋都定向排列,就有可能使一个分子具有与块材磁体类似的磁结构。在如图5所示的 $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$ 简称为 $\text{Mn}_{12}\text{Ac}$ 簇合物分子中,外围8个 $\text{Mn}^{3+}$ 离子( $d^4, S_i = 2$ )为自旋向上,中心4个 $\text{Mn}^{4+}$ 离子( $d^3, S_i = 3/2$ )为自旋向下,分子总自旋值 $S = 10$ 。各个Mn离子之间有短程相互作用,就像是块材亚铁磁体中的一个磁畴,尽管尺寸上要小得多,但仍然能够具有磁滞回效应,从而有望作为高密度信息材料。这就是单分子磁体(single molecular magnets, SMM)<sup>[25]</sup>。

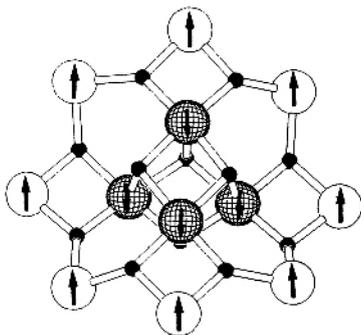


图5  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$ 簇合物结构示意图(略去部分有机原子,仅保留金属和 $\mu_3\text{-O}$ 桥原子,箭头 $\uparrow$ 和 $\downarrow$ 分别表示分子中金属离子磁矩和外磁场的相对取向)

单分子磁体的磁性产生机理不同于传统的块材磁体。对于具有 $n$ 个自旋组分的簇合物,当 $n$ 小时,

其磁性为简单的顺磁性,当 $n \rightarrow \infty$ 时,在某临界温度 $T_c$ 下,则成为铁磁性、亚铁磁性或反铁磁性。当将这种材料粉碎而使 $n$ 变小到类似磁畴的颗粒时,一般呈现和该粒子体积成正比的磁各向异性,由此引起在无外磁场下磁化作用的各向异性。在外磁场下相对于简单的顺磁体,其磁化作用很快增加而成为超顺磁体,这是磁性纳米簇合物必然出现的宏观性质的信号之一。其磁化强度 $M$ 的弛豫时间 $\tau$ 可以表示为指数规律:

$$\tau = \tau_0 \exp(KV/kT), \quad (3)$$

其中 $V$ 为粒子的体积, $K$ 为体积各向异性, $k$ 为玻尔兹曼常数, $\tau_0$ 为没有各向异性时的弛豫时间。

对单分子磁体的研究,重要的是考虑(2)式右边第二项所引起的零场分裂 $DS_z^2$ 所引起的能量变化 $\Delta E$ 。在磁场中,零场分裂能级有两个简并的能量( $DM_s^2$ )最低态 $M_s = +S$ 和 $M_s = -S$ (见图6),如要使样品自旋从 $M_s = +S$ 跃迁到 $M_s = -S$ ,需要越过一个势垒 $DS_z^2$ 。实验表明,这个势垒比按热激发算出的势垒要低,这就表明在这两个等价的状态之间具有量子隧穿效应<sup>[26]</sup>。它的两个自旋态可以视作计算机中的0和1,从而使它可能成为信息器件。这类簇合物分子大小(1—5 nm)已达到纳米尺寸范围,以其特殊的磁滞回效应、慢弛豫性质和量子隧穿效应而备受关注。近几年来已经连续召开了数次单分子磁体国际会议。它的量子效应也使之可能成为将来建造量子计算机的材料<sup>[27]</sup>,并在基础研究中成为磁学经典理论和量子理论之间的桥梁。

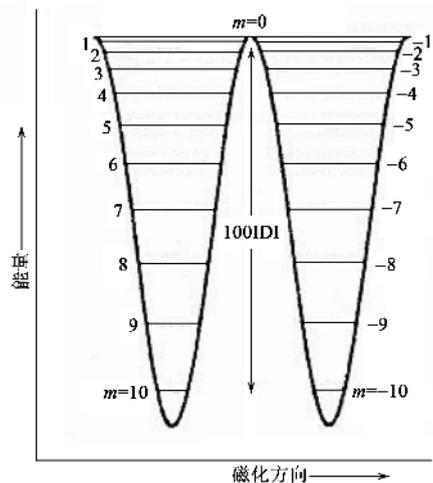


图6  $\text{Mn}_{12}\text{Ac}$ 中自旋双稳态能级示意图

对于具有上述特性的单分子磁体目前仍无严格的定义,它在分子磁体中是一个较新的课题,寻找和合成单分子磁体目前还有一定的偶然性。根据(2)

式,通常要求有以下几个条件(1)分子必须具有高自旋基态  $S$ 。一般来说,自旋值越大,磁性越强。(2)金属具有较大的负值零场分裂常数  $D$  值,负值使多重态比单重态能量低, $D$  的绝对值越大,磁性也越强。

用单分子磁体的冻结溶液或单分子磁体分散在聚合物中的样品测得的磁滞回线和交流磁化率与固体样品的结果类似,表明这些都是孤立分子短程有序的性质,而不象一般的合金和金属氧化物那样源于长程有序。

目前研究的单分子磁体有以下几类(1)羧基桥联金属 V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni 的簇合物,包括最经典的  $Mn_{12}Ac^{[25]}$ (2)氰根桥联金属簇合物。我国北京大学和南开大学在这方面做了很好的工作<sup>[28,29]</sup>。南京大学合成的几个典型氰基桥联配合物( $Tp$ )<sub>8</sub>( $H_2O$ )<sub>6</sub>Cu<sub>6</sub>Fe<sub>8</sub><sup>III</sup>(CN)<sub>24</sub><sup>[30]</sup>、 $[Tp_2(Me_3tacn)_3Cu_3Fe_2(CN)_6]^{4+}$ <sup>[31]</sup>和 $[Co_9\{M^V(CN)_8\}_6 \cdot (CH_3OH)_{24}]^{32}$ 也属于此种类型。化学家们仍在寻找新的具有单分子磁体性质的簇合物体系。

Glauber 早在 1963 年就从理论上预言了一维 Ising 磁体系在低温下具有磁弛豫现象<sup>[33]</sup>,于是单分子磁体的研究很快又扩展到单链磁体(single chain magnets, SCM)领域。单链磁体要求磁性交换作用只在一维链上传递,而在链间没有磁性作用,其磁性质与单分子磁体类似<sup>[34-36]</sup>。因为这种相似性,它和被视为零维的单分子磁体一起被称为低维纳米分子磁体,以区别于传统的三维磁结构的分子磁体。

### 3 多功能材料

前面介绍的是研究和利用其磁性质的分子材料。由于分子的易裁剪特性,现在人们开始追求在一种材料上表现多种性质和用途的所谓多功能分子材料。

这种多功能性质可以分为两类:一类是兼具光、电、热、磁物理性质的光控自旋转换、导电磁体、铁磁性材料等;另一类是结构和空间性质与磁性结合的多孔磁体、手性磁体等<sup>[37]</sup>。

多功能材料有两种实现方式:一种是一种成分具有多种性质;另一种是含两种或更多成分的混合物,每种成分具有各不相同的性质。前一种方法在分子设计和合成上困难较多,因为不同的性质对于分子的要求也不同,甚至可能正好相反,要平衡这些不同

的需求有很大难度。但这样的材料有一个很大的优点,就是两种性质有很大的相关性,这样,通过改变一种性质所处的环境,就会影响到另一种性质。这正是现在热门的量子调控。后一种方法在设计和合成上相对比较简单,但两种性质之间基本是孤立的,如果需要让两种性质能够互相影响,则需要形成特殊的结构,而在分子水平上形成这种特殊结构,相对于制作微电子元件来说,还是相当困难的。

#### 3.1 导电磁体

在分子基磁性材料中,由于分子之间轨道相互作用太弱,所以大都为非导体。1983年,法国 Cassoux 合成了第一个分子型导电配合物  $TTF[Ni(dmit)_2]^{38,39}$ 。目前,一般按 BCS 理论,磁性和超导是不能共存的。2000年,报道了第一例分子基铁磁导电层状材料<sup>[40]</sup>,分子磁体的出现,使人们有可能用 RKKY 振动模型加以阐明,从而为磁性和超导的关联提供了一个新途径。导电分子材料一般不是导体,而是半导体。分子磁性材料的导电性,多半是来自有机大共轭体系,它又是很好的配体,而金属离子可以提供磁性中心,因此配合物是一类便于设计磁性半导体材料的体系。还有一种方法是直接将磁性颗粒掺杂到导电的高分子材料中。

自旋电子学(spintronic, spinelectronic)是一门将电子的自旋特性和电荷特性联系起来跨分支学科,它的发展必将在不久的将来导致导电磁体的研究取得重要的突破<sup>[41]</sup>。单分子磁体是通往该领域的一个新途径<sup>[42]</sup>。

#### 3.2 手性分子磁体

手性分子的产生及其所引起的效应在材料科学及生命科学中有着重要的理论意义及实际应用,在许多高新技术领域可能具有重要的潜在应用前景,并对探索生命科学、药学及生命起源中的手性问题提供重要的参考和启示。

目前仍不清楚为什么天然的蛋白质都是由 L-氨基酸组成,而核酸则是由 D-核糖形成的,是否与地球的自转、磁性和阳光的手性偏振有关。由此产生了一系列化学和物理交叉的新领域。磁手性效应(magneto-chiral effect)的机理是:当作为具有左偏振和右偏振的自然光和具有手性的物质相互作用时,会对物质的性质产生调控作用。这种磁手性各向异性效应(MCA)可以看作是自然光活性(用光的波向量  $k$  表示)和磁光学活性(用磁场  $B$  表示)相互作用

而引起手性介电常数  $\varepsilon$  的附加项 ( $k \times B$ ) 的一种交叉作用. 自从 1971 年 Rikken 和 Raupach 第一次实验观察到手性顺磁物质存在弱的磁手性圆二色效应以来, 对结合了磁性和光学活性的多功能金属配合物材料的研究引起了各国科学家的极大兴趣. 而且, 由旋光对映体的左右偏振二元性, 对应于信息技术中信号表示的“0”和“1”. 将来有可能通过精确调控两种对映体之间的相对数量, 而使手性磁体成为一种更有效的信息存储材料. 非中心对称铁磁体是一类新型的多功能材料, 在理论上它破坏了时间反演对称性和空间中心对称性, 从而在高新技术中有一系列潜在应用. 例如, 定向双折射、电磁手性效应、磁诱导非线性光学等<sup>[43]</sup>.

具有手性结构的分子磁体已经有了不少例子. 可以是手性的 1 维 2 维 3 维聚合物, 可以具有螺旋链等特殊结构. 已经合成了一系列新型手性聚合物. 通过圆二色谱证实了右旋和左旋对映体的光学活性. 对它们的结构和磁性进行了研究. 对于常见的  $[M_x(L)_y(N_3)_z]_n$  结构的磁性配位聚合物, 当 L 选用合适的前手性配体时, 生成的聚合物是手性的, 并且仍然具有磁性<sup>[44]</sup>. 用含平面型辅助配体的三氰基构筑基块, 与其他平面金属配合物作用合成了异金属的一维链聚合物. 如  $[(bpca)Fe^{III}(CN)_3 Cu(bpca)(H_2O)_2]_n$ , 由于反应过程中发生的自我拆分作用, 得到的是一个具有右手螺旋形状的手性配合物. 在链内杂金属间表现为铁磁相互作用, 这个结果表明, 通过自我拆分过程也可能获取手性铁磁体<sup>[36]</sup>. 直接以手性的席夫碱类配体形成的配合物为基础, 已成功地制备了具有铁磁性的手性一维螺旋链聚合物  $Mn_3((R,R)\text{-Salcy})_3(H_2O)_2 Fe(CN)_6 \cdot 2H_2O$ <sup>[45]</sup>.

目前报道的大多数手性磁体 R 构型和 S 构型的磁性是一样的, 只有极少数文献报道了它们的磁性不同<sup>[46]</sup>. 这种手性和磁性的相关性, 才是严格意义上的手性磁体. 这种相关性源自分子中的自旋手性而不仅仅是结构手性<sup>[47, 48]</sup>.

### 3.3 多孔磁体

多孔材料是一个传统的、被广泛研究的材料领域. 纯无机多孔材料主要利用其孔道进行吸附、分离应用, 充当催化剂载体等. 而对金属有机骨架 (MOF) 多孔分子材料, 人们也进行了不少研究. MOF 过去主要用于催化领域, 实际上相当于把催化剂和多孔载体结合在一起, 金属提供了催化活性中

心, 而多孔结构可以提供比网状和颗粒状材料更大的比表面, 并且孔道形状具有空间选择性, 这样, MOF 在化学合成上显示了很大的应用价值. 现在, 由于发现一些大孔配合物也具有铁磁性, 可能有一些新的用途. 比如, 磁性多孔材料对于磁性气体 (氧) 的吸附能力应该比无磁性气体 (氮) 强一些, 可以把空气中的氧富集起来.

目前的困难在于, 当加热除去孔道中填充的溶剂后, 即使孔道骨架没有破坏, 但由于金属离子间的距离改变和交换介质的减少, 铁磁性质会丧失<sup>[49]</sup>. 为了增强铁磁性, 必然有其他途径来传递交换作用, 例如在孔内加入共轭填充物, 或者使网格节点或桥基本身就有铁磁性. 单分子磁体满足了这一需求, 如果能够得到一个以单分子磁体为节点, 用细长共轭配体连接起来的三维结构, 就可能得到优质的多孔磁体. 实际上, 以不同的磁性中心充当 MOF 中的结构节点, 可以得到有着特殊磁性的多孔磁体, 比如已经报道过的多孔单链磁体<sup>[50]</sup>、多孔自旋交叉磁体等<sup>[51]</sup>.

## 4 结束语

和较为成熟的原子基磁体相比, 对于结构较为复杂的分子磁体, 还有很多理论及应用研究有待深入进行. 期望它具有像无机磁体那样的强磁性或者高温磁性还不现实. 但是, 现实生活中, 对磁体的需求是多种多样的, 不仅仅是需要高饱和磁化强度和高温矫顽力的永磁体. 比如磁记录材料需要高剩磁和中等矫顽力, 磁头需要低矫顽力和高饱和磁化强度. 分子磁体有自己的特性, 在器件的小型化、低能耗、高速响应、生物联结的相容性方面都有其独特的优势. 这些优势使其在磁性信息材料、纳米机器人和药物磁性导入方面有很大的应用前景.

分子磁体在化学方面的研究主要在于开发具有预期性质的分子, 但分子的合成只是得到了材料, 要想将其做成器件, 还有很多工作要做. 对于化学家来说, 器件化的工作是一个难点. 最理想的方法是通过自组装等方法, 直接合成具有特定结构和形貌的器件, 这个方面已经有很多尝试, 但是, 到目前为止, 只能制备简单的器件, 例如膜<sup>[52, 53]</sup>, 实际上并没有制成如集成电路那样有实用价值的复杂器件的能力. 另一方面, 就是先制备好分子基材料, 然后用物理手段, 像处理金属材料一样把他们通过成膜、蚀刻等手段做成器件. 由于分子基材料相对较差的热稳定性

等方面的不足,面对这个领域的机遇和挑战,更多的工作则有待于化学家和物理学家以及材料学家和生物学家的强力合作,为我们开创出一个新的前景。

致谢 对左景林教授和宋友教授为完成本文所给予的帮助表示感谢。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Miller J S. *Adv. Mater.*, 2002, 14 : 1105
- [ 2 ] 游效曾. 分子材料——光电功能化合物. 上海 : 上海科学技术出版社, 2001 [ You X Z. *Molecular-based Materials——Opto-electronic Functional Compounds*. Shanghai : Shanghai Scientific and Technical Publishers, 2001 ( in Chinese ) ]
- [ 3 ] Kahn O. *Molecular Magnetism*. New York : VCH, 1993
- [ 4 ] Makarova T L, Sundqvist B, Hohne R *et al.* *Nature*, 2006, 440 : 707
- [ 5 ] Miller J S, Epstein A J. *Mrs. Bulletin*, 2000, 21
- [ 6 ] Miller J S, Epstein A J, Reiff W M. *Chem. Rev.*, 1988, 88 : 201
- [ 7 ] Holmes S M, Girolami G S. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121 : 5593
- [ 8 ] Pokhodnya K, Epstein A J, Miller J S. *Adv. Mater.*, 2000, 12 : 410
- [ 9 ] Shen Z, Zuo J L, Gao S *et al.* *Angew. Chem. Intl. Ed.*, 2000, 39 : 3633
- [ 10 ] Bozorth R M, Williams H J, Walsh D E. *Phy. Rev.*, 1956, 103 : 572
- [ 11 ] Ruiz E, Rodriguez-Fortea A, Alvarez S *et al.* *Chem. Eur. J.*, 2005, 11 : 2135
- [ 12 ] Miller J S, Manson J L. *Acc. Chem. Res.*, 2001, 34 : 563
- [ 13 ] Yang J Y, Shores M P, Sokol J J *et al.* *Inorg. Chem.* 2003, 42 : 1403
- [ 14 ] Lescouzec R, Vaissermann J, Ruiz-Perez C. *Angew. Chem. Intl. Ed.*, 2003, 42 : 1483
- [ 15 ] Roy X, Thompson L K, Coombs N *et al.* *Angew. Chem. Intl. Ed.*, 2008, 47 : 511
- [ 16 ] Cernak J, Orendac M, Potocnak I *et al.* *Coord. Chem. Rev.*, 2002, 224 : 51
- [ 17 ] Wei J C, Ju G Z, You X Z. *Chem. Phys. Lett.*, 2004, 391 : 226
- [ 18 ] Wang F, Wang B W, Wang M W *et al.* *Chem. Phys. Lett.*, 2008, 454 : 177
- [ 19 ] 游效曾. 配位化合物的结构和性质. 北京 : 科学出版社, 1992 [ You X Z. *The Structure and Property of Coordination Compounds*. Beijing Science Press, 1992 ( in Chinese ) ]
- [ 20 ] Gutlich P, Ksenofontov V, Gaspar A B. *Coord. Chem. Rev.*, 2005, 249 : 1811
- [ 21 ] Gutlich P, Goodwin H A. *Top Curr. Chem.*, 2004, 1
- [ 22 ] Zhu D R, Xu Y, Yu Z *et al.* *Chem. Mater.*, 2002, 14 : 840
- [ 23 ] Yu Z, Liu K, Tao J Q *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 74 : 4029
- [ 24 ] Sato O. *Acc. Chem. Res.* 2003, 36 : 692
- [ 25 ] Sessoli R, Gatteschi D, Caneschi A *et al.* *Nature*, 1993, 365 : 141
- [ 26 ] Thomas L, Lioni F, Ballou R *et al.* *Nature*, 1996, 383 : 145
- [ 27 ] Leuenberger M N, Loss D. *Nature*, 2001, 410 : 789
- [ 28 ] Ma B Q, Gao S, Su G *et al.* *Angew. Chem. Intl. Ed.*, 2001, 40 : 434
- [ 29 ] Kou H Z, Liao D Z, Cheng P *et al.* *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1997, 1503—1506
- [ 30 ] Wang S, Zuo J L, Zhou H C *et al.* *Angew. Chem. Intl. Ed.*, 2004, 43 : 5940
- [ 31 ] Wang C F, Zuo J L, Bartlett B M *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128 : 7162
- [ 32 ] Song Y, Zhang P, Ren X M *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127 : 3708
- [ 33 ] Glauber R J. *J. Math. Physics*, 1963, 4 : 294
- [ 34 ] Bogani L, Sangregorio C, Sessoli R *et al.* *Angew. Chem. Intl. Ed.*, 2005, 44 : 5817
- [ 35 ] Wang S, Zuo J L, Gao S *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126 : 8900
- [ 36 ] Wen H R, Wang C F, Zuo J L *et al.* *Inorg. Chem.*, 2006, 45 : 582
- [ 37 ] Coronado E, Palacio F, Veciana J. *Angew. Chem. Intl. Ed.*, 2003, 42 : 2570
- [ 38 ] Goze F, Lauxkin V N, Cassoux P *et al.* *Europhys. Lett.*, 1994, 28 : 427
- [ 39 ] Coronado E, Galán-Mascarós J R, Gómez-García C J. *Synt. Metal.* 1999, 102 : 1
- [ 40 ] Coronado E, Galán-Mascarós J R, Gómez-García C J *et al.* *Nature*, 2000, 408 : 447.
- [ 41 ] Sankar D S. *American Scientist*, 2001, 89 : 516
- [ 42 ] Bogani L, Wernsdorfer W. *Nature Materials*, 2008, 7 : 179
- [ 43 ] Rikken G L J A, Raupach E. *Nature*, 1997, 390 : 493
- [ 44 ] Gao E Q, Bai S Q, Wang Z M *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125 : 4984
- [ 45 ] Wen H R, Wang C F, Li Y Z *et al.* *Inorg. Chem.*, 2006, 45 : 7032
- [ 46 ] Higashikawa H, Okuda K, Kishine J *et al.* *Japanese Chem. Lett.*, 2007, 36 : 1022
- [ 47 ] Bode M, Heide M, von Bergmann K *et al.* *Nature*, 2007, 447 : 190
- [ 48 ] Kishine J, Inoue K, Kikuchi K. *J. Mag. Mag. Mater.*, 2007, 310 : 1386
- [ 49 ] Wang Z, Zhang B, Kurmoo M *et al.* *Inorg. Chem.*, 2005, 44 : 1230
- [ 50 ] Zhang X M, Hao Z M, Zhang W X *et al.* *Angew. Chem. Intl. Ed.*, 2007, 46 : 3456
- [ 51 ] Neville S M, Moubaraki B, Murray K S *et al.* *Angew. Chem. Intl. Ed.* 2007, 46 : 2059
- [ 52 ] Clemente-Leon M, Soyer H, Coronado E *et al.* *Angew. Chem. Intl. Ed.* 1998, 37 : 2842
- [ 53 ] Phark S H, Khim Z G, Lim J M *et al.* *J. Mag. Mag. Mater.*, 2007, 310 : e483