

强磁性聚合物的理论基础和展望

金 鹰 泰

(中国科学院长春应用化学研究所)

提要 介绍了强磁性聚合物的理论基础和新的研究结果以及将来的应用。

关键词 聚合物强磁性体、理论基础、聚苯胺、二聚乙炔、聚香芹烯

合成出一种高分子物质,使它具有某种无机物质的性质,是高分子科学的又一令人瞩目的课题。正如高分子导体一样,一种高分子磁性体的生产已不可避免。这些意味着“从电性角度看有机物是一种绝缘体,从磁性角度看有机物质是抗磁性体”这一概念的推翻。如果高分子强磁性体一旦成功,也就等于出现一种可任意加工的低密度“磁铁”诞生,使“药物定向输送”、“生物体中流动液体的控制”等便有可能。

在国外,美、日、苏三国开展研究工作十分活跃,有的国家已取得明显进展,但国内尚未见到有关报道。

现借《高分子通报》发表此文,希望高分子界人士特别是青年一代引起兴趣和注目。

一、理论基础

最早提出理论上存在有机强磁性体的可能性是由美国的 McConnell 于 1963 年提出的。以后于 1968 年和 1978 年由日本的又贺舜和苏联的 Ovchinnikov 又分别提出其可能性。现将其基础理论概述如下。

1. 一般有机物的抗磁性

从磁性角度看几百万种以上的有机物质,其中绝大多数(大约 98~99%)是抗磁性,其余的物质在室温附近有顺磁性。无论无机物还是有机物,这些磁性的承担者都是电子。电子具备它的属性:电荷和自旋(Spin)(相当于经典中的自转)。电子的轨

道运动看成电子的流动,产生环状电流。当它受到外部磁场的作用时,按照楞次定律抵抗磁力线的进入,这就是抗磁性,是来自电子轨道运动。一个自旋的电子即 Spin 有永磁矩,贡献于永磁性。

一个电子的自旋允许取两个值($\pm 1/2$),通常以向上的和向下的自旋来表示。现在让我们来考虑分别含有一个电子的两个原子(离子或分子也可以)相互接近的情况。两个原子接近到相互的电子云重叠位置时,就开始形成共价键。即形成要比电子处于各自原子上时的能量还要低的稳定的键轨道,并容纳二个成对电子。根据泡利不相容原理,一个轨道只能容纳二个电子,所以一个电子必须向上自旋,另一个电子必须向下自旋,同一个轨道中不能进入相同自旋方向的电子。因此,在共价键中电子自旋是方向相反且平行,磁矩相互抵消,对顺磁性无贡献。只剩下由于轨道运动而产生的抗磁性。大多数有机化合物分子都有共价键,抗磁性的。这种分子称闭壳结构分子。

2. 顺磁性分子的设计

所谓顺磁性有机分子究竟是什么?一种回答是简单的,是指由奇数个电子组成的分子,即由能量低的轨道开始按泡利原理两个两个填满最后的轨道中无论如何还有一个电子的分子,这就是生存磁矩。轨道中含有不成对电子的分子称为具有开壳结构的分子,或称作自由基、游离基等。起化学反应时首

先断裂化学键,然后重新组合,因此,在多数情况下,经过中间体-游离基状态起反应。多数的游离基是可以知道的,但它处于中间状态的缘故,一般不稳定,迅速和其它游离基、原子等结合使其稳定,并给出产物。在固体的磁性研究中,即使通过相互接近而形成的晶体也需要稳定的游离基。制备这种稳定的游离基有几个已知的经验方法。

制备含有不成对电子的分子的另一种方法是利用洪特的第一规则。这一方法虽然稍微复杂一些,但在偶数个电子的情况下也能使用。所谓洪特规则就是当个电子填入到几个能量相等的轨道(称为简并轨道)时,首先一个接一个的电子填入到各轨道,并使其方向一致。尤其当有剩余的电子时,这些电子以相反方向填入并和原来的电子一起成为电子对。过渡元素和稀土元素的化合物产生磁性的原因是它们具有简并的 d 或 f 电子轨道。洪特规则原来是根据原子和离子的经验提出的。如果我们进一步推敲这一原理的意义,有可能适用于分子,尽管有微小的差别,还有可能适用于能量并不相同的轨道。由此看来,电子虽然从低能量轨道依次按泡利原理填入,但填满最后一个电子时,如果存在满足洪特规则的简并轨道最为理想。

3. 抗强磁性的相互作用

如上所述,由生存的电子自旋构成的游离基,即使以固体形式捕获,仍有一般的顺磁性。正如在原子的场合中说明的那样,当两个游离基分子相互接近时,不成对电子轨道相互重叠(分子间的距离一般大于原子间的距离,故作用力较弱)而形成共价键。按照分子轨道理论,两个不成对电子相互接近时,形成两种轨道。按照泡利原理,不成对电子成对之后进入稳定轨道。若键比较弱,两个轨道能量差也很少。在常温下热能可使其中只有一个电子进入反键轨道。这时因为不适用于泡利原理,只有顺磁性。当温度下降的时候,低能量使电子成对地进入低能量

的成键轨道,因此,顺磁性减少,最后完成时表现出抗磁性。不成对电子之间的相互作用,最终形成方向相反而平行的电子对,因此,被称为抗强磁性相互作用,是由负交换力而形成的。

所谓交换力,一般认为当两个电子相互作用时,有这样一个力,使对方的自旋方向相反或者相同方向,其中相反方向的力称作负交换力,相同方向的力称作正交换力。即使这个力弱,但又能成键的时候,负交换力起作用。实际上,根据前面叙述的洪特规则,在电子之间的正交换力起作用。因此,首先使电子的自旋方向一致,然后一个接一个地进入简并轨道。

4. 强磁性有机物的可能性

顺磁性有机物是很少的,以固体的形式稳定地可以拿出的更少。这正是因为大多数有机物的交换力为零或负。要得到强磁性物质,首先需要正交换力,以使晶体中的不对称电子整齐地排列。

如果有正交换力,即所谓有强磁性相互作用的有机物存在,只要知道其条件,就有可能做出有机强磁性体。

二、聚合物强磁性体的展望

以上述理论为基础的强磁性聚合物的分子设计和模型实验于80年代才开始。近几年相继发表的一些论文中,以下3种强磁性聚合物为主要代表。

其一为美国IBM公司 Almaden 研究所 Torrance等^[1]发表的用碘聚合的1, 3, 5-三苯胺强磁性聚合物。在聚合反应中,碘不仅起着缩合反应的催化剂作用,且还起着电荷受体的作用。普遍认为该论文中提出的聚合物结构是不正确的。其次为苏联化学物理研究所 Ovchinnikov 等^[2,3]发表的用光聚合合成的强磁性二聚乙炔,其中强磁性部分成

分大约占0.1%。多数同行们认为这一聚合物的强磁性和结构是可信的。其三为日本分子科学研究所岩村等^[4]合成出的聚香芹烯,使一个分子含有4个自旋平行的电子,突破了迄今为止一个有机物分子不可能含有4个不成对电子的概念。有人称以上3种结果为可以与氧化物高温超导的发现匹敌的令人称快的事^[5]。最近岩村等^[5]又发表一个新的强磁性聚合物,饱和磁化率大约为2G/g,且观测到滞后现象。其合成方法是将2,4,6-三偶氮三苯酚晶体加热到大约200℃时发生爆炸性反应获得这一黑色粉状磁性聚合物。

目前认识到的聚合物强磁性体主要有以下的特性。如果聚合物强磁性体所含有的游离基数目与铁相同,按重量前者比后者大约大一倍,按体积大一个数量级。聚合物强磁性体的比重接近1,且可任意加工成型,还可与其它高聚物共混成型等。

如果一旦解决反生物体反应,即可很方便地使用于生物体中流动的各种液体的控制系统,如人工脏器。用强磁性聚合物做微型胶囊并在其中放入药物,然后用磁铁把它送到患处。还可用来做薄膜,做磁性记录片等。

强磁性聚合物迄今还没有得到实际应用,但由于它的独特的性质,企业界已经非常感兴趣,有的还迫切要求提供样品。值得提出的是从事于聚合物强磁性体领域里的日

本学者都很自信,一定要由日本来完成强磁性聚合物研究。

总之,在国内目前还没有人研究这一领域,希望高分子界人士应引起足够的重视,以便在这一全然新的领域里不致于落后的太远。

参 考 文 献

- [1] Torrance, J. B., Oostra, S. and Nazzari, A., "A New Simple Model Organic Ferromagnetism and the First Organic Ferromagnet", *Synthetic Metals*, 1987, 19, (1-3), 709-714.
- [2] Korshak, Yu. B., Ovchinnikov, A. A., Shapiro, A. M., Medvedeva, T. V. and Spector, V. M., "Organic Polymer Ferromagnet", *JETP Lett.*, 1986, 43, (5), 309-311.
- [3] Korshak, Yu. V., Medvedeva, T. V., Ovchinnikov, A. A. and Spector, V. N., "Organic Ferromagnet", *Nature*, 1987, 326, (6111), 370-372.
- [4] 岩村, 泉 岡, "高スピン有机分子および分子集合体—有机强磁性体へのアプローチ", *日本化学会志*, 1987, (4), 595-609.
- [5] *日经ニューマテリアル*, 1987, 31, 82.
- [6]* Salem, L., "Electrons in Chemical Reactions", John Wiley & Sons, New York, 1982, Chapte 7.
- [7]* Yamaguchi, K., Toyoda, Y. and Fuene, T., "Ab initio GTO calculations of intermolecular effective exchange integrals and designing of organic magnetic polymers", *Synthetic Metals*, 1987, 19, (1-3), 81-86.
- [8]* Friend, R., "Organic Ferromagnet: Polymers from the Soviet Union", *Nature*, 1987, 326, (6111), 335.

* 其它参考文献。

A Theoretical Basis and Outlook of Polymer Ferromagnet

Jin Yingtai

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

Summary A theoretical basis and new research results as well as future applications of the polymer ferromagnet were presented with 8 references.

Key words Polymer ferromagnet, Theoretical basis, Polyphenylene amide, Acetylene dimer, Polycarvene