



有机铁磁体的探索

万梅香

(中国科学院化学研究所, 北京, 100080)

摘要 有机铁磁体是新型交叉的学科领域。它的出现打破了有机物与铁磁无缘的传统概念, 是对磁矩起源和磁相互作用等基本概念的挑战, 具有非常重要的科学意义。不仅如此, 它在电磁屏蔽和作为软磁盘和光盘记录介质等技术上呈现应用效果。

本文介绍有机铁磁体的理论、分子设计、实验探索、应用前景以及研究方向。

关键词 有机铁磁体, 自由基, 磁滞回线, 磁饱和强度

近十几年来, 具有物理功能(光、电、磁)的有机材料的研究领域十分活跃。目前, 该领域已涉及有机半导体、有机光导体、有机导体和超导体、导电聚合物、有机非线性光学材料、有机铁磁体等新型的功能材料及相关的电子过程。与其它材料研究相比, 虽然有机铁磁体的研究起步晚些, 但是, 近几年的研究发展充分显示该领域的发展潜力。

通常, 磁性材料多为具有 $3d$ 和 $4f$ 轨道的金属、合金、矿物等无机材料, 而有机分子多因具有闭壳层的电子结构而呈抗磁性。然而, 有机化合物能否存在铁磁相互作用和能否获得宏观铁磁体等问题一直是科学家所关注的。事实上, 从 60 年代初期就开始了有机铁磁体的理论研究, 但进展十分缓慢。直到 80 年代后期前苏联科学家 Ovchinnikov^[1] 首次报道 Poly-BIPO[1-4-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl-1-oxyl)-butadiyne] 具有宏观铁磁性以来, 有机铁磁体的研究领域才真正问世。它的出现打破了有机物质与铁磁无缘的传统观念, 是对磁矩起源和磁矩相互作用等基本概念的挑战, 具有非常重要的科学意义。因此, 尽管有机铁磁体姗姗来迟, 迷人的面纱尚未揭去, 却正因其朦胧而获得不少学者的青睐。

本文评述有机铁磁体的理论模型、分子设计、实验探索、应用前景以及研究方向。

计、实验探索、应用前景以及研究方向。

1 理论模型和分子设计

从 60 年代初期至今, 各种有机铁磁体的理论模型相继出现并不断完善。其中主要的理论模型有自旋交换模型、混合堆积模型、高自旋多重度模型和超级交换模型 4 类。

1.1 Heiter-London 自旋交换模型

早在 1963 年 McConnell^[2] 指出某些芳香族自由基和烯族自由基, 具有大的正原子自旋密度和负的原子自旋密度。通过分子自旋离域化和自旋极化, 这些自由基在晶体中形成正负自旋区域相间的自旋分布图, 当正自旋密度远大于负自旋密度时, 就可能出现铁磁偶合。



万梅香 于 1965 年毕业于中国科学技术大学物理系。现为中国科学院化学研究所研究员。研究领域是有机固体, 近 10 余年主要从事电、磁活性的有机和高聚物(导电高聚物和有机铁磁体), 着重研究光、电、磁物理性能、导电机理和铁磁来源等基础研究及其这些材料作为隐身材料的应用探索。发表学术报告及论文共 80 余篇, 发明专利 2 项, 获国家自然科学基金 2 等奖一项, 中国科学院技术进步 2、3 等奖各一项。

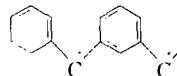
为隐身材料的应用探索。发表学术报告及论文共 80 余篇, 发明专利 2 项, 获国家自然科学基金 2 等奖一项, 中国科学院技术进步 2、3 等奖各一项。

1.2 混合堆积模型

1967 年 McConnell^[4] 又指出由电子给体(D)和电子受体(A)组成的离子晶体 D^+A^- 。如果以 $D^+A^-D^+A^-$ 线性排列,只要 D 或 A 中有一个的基态为三线态,那么通过电荷转移所产生的双自由基 DA 也为三线态,电子自旋呈平行排列,而获得宏观铁磁性。

1.3 高自旋多重度模型

1968 年 Metaga^[4] 提出由间位取代的三线态二苯卡宾组成的大平面交替烃,通过洪特规则,将出现铁磁偶合。已有许多实验事实证实上述设想的正确性。例如 E Wasserman^[5] 等人在

Y  Y, $Y = -\text{C}(\text{N}_2)=\text{C}_6\text{H}_5$ 或 $Y = \text{N}_3$ 的体系中获得 3 重态; Wasserman^[6] 和 Itoh^[7] 在芳香族碳氢化合物() 中获得 5 重态。

随后 Takui^[8] 等在该体系中又获得 7 重态。1987 年 Iwamura^[9] 利用相应的重氮盐的光解作用,而获得 9 重态,这是目前为止得到的自旋多重态最高的自由基。

1.4 超级交换模型

1987 年 Ovchinnikov^[10] 提出如图 1 所示的模型,即白球所示的链状分子体系,通常,由于相邻的未成对电子自旋之间反向排列,故整个链的自旋相互抵消,呈反铁磁相互作用。但是,如果通过化学方法将黑色球所示的自由基以每隔一个白球的间隔连接到白球所示的分子链上,尽管白球与黑球自由基间的相互作用也是反铁磁的,但是,当黑球所示的自由基的自旋处在同一方向时,则白球所示的分子链具有未被完全抵消的自旋,而获得铁磁相互作用。

从分析上述物理模型的实质不难看出,要使有机化合物具有宏观铁磁性必须满足:(1)体系中的原子或分子必须具有顺磁性,即含稳定的自由基,这是有机物具有铁磁相互作用的必要条件;(2)自由基之间的交换积分 $I_{AB}(R) < 0$,即自由基之间必须有铁磁相互作用,这是有机物获得宏观铁磁性的充分条件。所以,从分子设

计的角度来看,要使有机化合物呈现宏观的铁磁性,上述的必要和充分条件必须满足,缺一不可。

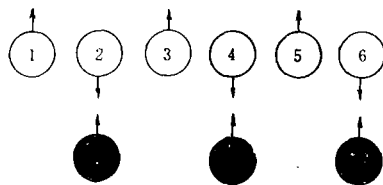


图 1 超级交换模型示意图

2 实验探索和典型体系

从已报道的有机铁磁体可归为仅含 N、C、H、O 元素的纯有机铁磁体和含过渡金属元素的结构型有机铁磁体两大类。前者一般磁含量和居里温度 T_c 较低、稳定性差;而后者通常磁含量和 T_c 较高。但若从材料的类型上有机铁磁体又可分为聚合物、分子晶体、电荷转移复合物、金属有机络合物等 4 类。

2.1 聚合物

Ovchinnikov^[11] 报道的 Poly-BIPO 是聚合物铁磁体的最典型的代表。它是以聚二炔为主链,稳定的氮氧自由基为侧基的聚合物,其单体结构如图 2 所示。Ovchinnikov^[11] 于 1987 年首次

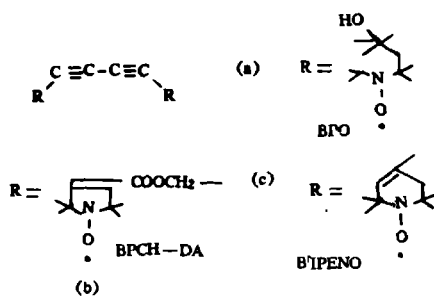


图 2 BIPO 及其衍生物的单体结构

报道 Poly-BIPO(图 2-a)具有宏观铁磁性。虽然它的饱和磁化强度 M_s 仅为理论值的 1/100 ($M_s = 0.02 \text{ G/g}$),但它宣告有机化合物可以成为宏观铁磁体,因而引起了许多科学家的兴趣。不久,日本分子科学研究所的 Kimura 对 Ovchinnikov 样品进行磁分离,获得 $M_s = 2.1 \text{ G/g}$,比 Ovchinnikov 的结果高 2 个数量级。中

中国科学院化学研究所曹镛^[11,12]等人于1988年重复了Ovchinnikov的实验结果并将 M_s 提高了一个数量级($M_s=0.20$ emu/g)。在1.5 K下首次观察到磁滞回线(见图3),测得剩余磁化强度 $M_r=0.025$ emu/g和矫顽力 $H_c=295$ Oe。用ICP方法排除铁杂质对所观察到的铁磁性的贡献。同时,曹镛等又设计了Poly-BPCH-DA(图2-b)并观察到类似的结果,即 $M_s=0.2$ emu/g,在1.5 K下的 $M_r=0.05$ emu/g, $H_c=455$ Oe,为有机铁磁体的存在提供了另一个例证。与此同时,美国的科学家Miller^[13~15]等人详

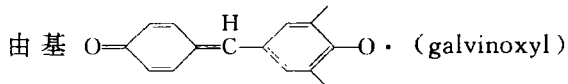
研究了 $[-CH_2-CH-]_n$ 在900~1100℃高温下热处理



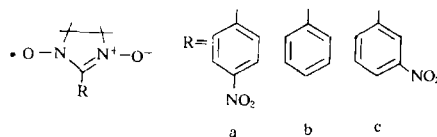
得到的黑色粉末的 M_s 高达150~200 G/g,与理论值230 G/g相接近。这是有机化合物所罕见的。

2.2 分子晶体

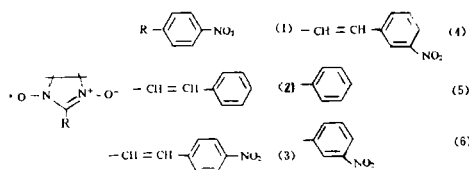
1986年Awaga^[18~21]系统地研究了醌类自由基



的磁学性能,发现当 $T>85$ K时,磁化率与温度的依赖关系服从Cure-Weiss定律且Weiss常数 $\theta=+19$ K,表明呈现铁磁相互作用。同时Awaga^[22~24]对氮氧自由基[2-(4-nitrophenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-4,5-dihydro-1H-imidazolyl-3-oxide](NTDIOO)



的磁学性能进行了系统的研究。发现只有a具有铁磁性($Q=+0.9$ K)而b和c却呈反铁磁性(b: $Q=-0.5$ K, c: $Q=-1.4$ K)。同时,Awaga^[24]和Wudl^[25]分别发现从不同溶剂下得到a化合物晶体结构虽然不同,但磁学性能却基本相似。作者^[26~28]对NTDIOO氮氧自由基晶体及其衍生物(结构如下):



细研究了Poly-BIPO及其类似物的晶体结构和聚合物的磁性而否定了铁磁性的存在,认为所观察到的铁磁性是来源于 5×10^{-6} 的铁杂质。北京理工大学^[16,17]发现将双侧自由基改为单侧和双侧无氮氧自由基,磁学性能呈规律性下降,说明自由基是磁性的载体。同时,还发现单体本身为顺磁性,但单体经光照聚合后却呈铁磁性,从而从实验上否定了Miller的观点。由于氮氧自由基是可靠的固有磁矩源,而且该聚合物可以从单体晶体直接聚合而得到聚合物晶体,因此它是结构与性能关系研究的对象之一。但是,由于聚合产率低、聚合度难于控制、磁讯号弱、重复性差,因而目前该体系是否存在铁磁性仍有争议。

除此之外,1988年Ovchinnikov^[11]对PAN

进行了深入的研究。成功地获得大尺寸高质量的(1)单晶;首次获得该晶体 $b-c$ 平面的原子力显微图象(AFM),其结果与X光衍射的结果相吻合;确证了(1)化合物的本征铁磁性;在1.5 K下首次观察到磁滞回线^[26]($M_r=0.29 \sim 0.38$ emu/g, $H_c=80 \sim 125$ Oe依赖于晶体结构)。与(1)化合物相比,虽然(2)、(3)和(4)的共轭性明显增强,但磁学性能却呈反铁磁相互作用^[27],这

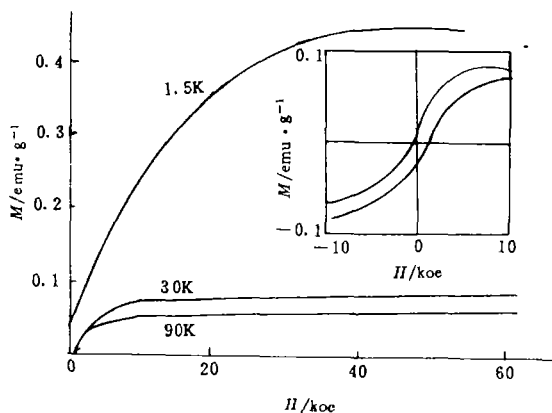
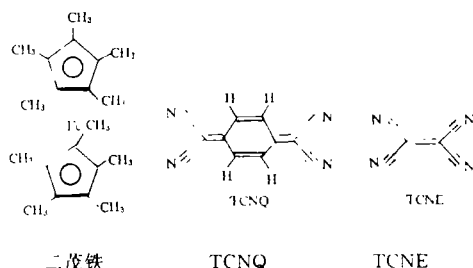


图3 Poly-BIPO在1.5,30和90 K下的磁化强度与磁场的关系

说明共轭效应不是导致 NTDOO 铁磁性的主要原因。(1)和(2)的 X 光晶体结构分析^[28]与磁学测试结果说明,尽量降低分子轨道的偶合而增加分子自旋间的相互作用才有利于铁磁的相互作用的出现。该体系由于易生长单晶,是结构与性能、铁磁起源研究的极好对象。但是,它的磁含量和居里温度都太低。因此,提高磁含量和居里温度仍是该体系研究的方向。

2.3 电荷转移复合物

二茂铁 $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]$ 与 TCNE 和 TCNQ 等电子受体的电荷转移复合物^[29~34]是典型的电荷转移复合物铁磁体,结构如下:



$\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2 \cdot 2 \cdot \text{TCNE}$ 在 $T > 60 \text{ K}$ 时,磁化率与温度的依赖关系服从 Cuire - Weise 定律,其中 $\theta = +30 \text{ K}$, $M_s = 8 \times 10^3 \text{ emu} \cdot \text{G/mol}$, $T_c = 4.8 \text{ K}$ 。在 2 K 和 4.7 K 下分别测得磁滞回线 H_c 分别为 1 kG 和 30 G。该体系的磁学性能强烈依赖于二茂铁上取代基的性质、受体的性质以及金属元素种类等。

1991 年 Manriquez^[35] 报道黑色的二苯钒 $[\text{V}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ 与 TCNE 的电荷转移复合物在 1.5~300 K 下磁化率与磁场成线性关系,在 4.2 K 及 300 K 的 $H_c \approx 60 \text{ G}$, $T_c > 350 \text{ K}$ 。但是它极易与氧反应而分解从而失去磁性。这是目前已报道的纯的室温有机铁磁体。

2.4 金属有机络合物

从 60 年代起科学家对由于过渡金属离子与有机配位体的偶合而引起的磁学问题相当感兴趣。因为围绕过渡金属离子的磁的相互作用是随配位体结构、聚合物链长以及过渡金属离子的性质而变化,因此,金属有机络合物有可能成为磁含量高的室温铁磁体。事实上,已有一系

列金属有机络合物表现铁磁行为,例如 BDDC $\cdot \text{FeCl}_3 [(\text{bis} - \text{diethyl} - \text{dithiocarbamate})\text{iron}(\text{II})\text{chloride}]$ ^[36,37] ($T_c = 4.5 \text{ K}$), BDDC $\cdot \text{FeBr}$ $[(\text{bis} - \text{diethyl} - \text{dithiocarbamate})\text{ironbromide}]$ ^[40] ($T_c = 1.52 \text{ K}$) 和 MP[manganese(II)phthalocyanine]^[38~40] ($T_c = 8.6 \text{ K}$)。特别是 Lions^[41] 首次报道含硫酸铁(II)的席夫碱聚合物 $[(\text{FeC}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_3)_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]_n$ ——PPH $\cdot \text{FeSO}_4$ 在室温下呈现异常高的磁化率而引起科学家的极大兴趣。Jugano^[42,43] 和 Palacio^[44,45] 对该体系进行了进一步的深入研究,但是他们对该体系的磁性归属却有分歧,而且铁杂质对磁性能的贡献以及磁性来源等一系列基本问题尚不清楚。作者^[46] 发现复合物温度强烈地影响其磁学性能,只有在高温下复合的产物才呈现室温铁磁性,其室温下的磁滞回线如图 4 所示,其中 $M_r = 1.48 \text{ emu/g}$, $H_c = 200 \text{ Oe}$, 并且在室温下可被磁铁吸引。Mausbauer 谱、XPS(电子能谱)、X 光衍射、元素分布图以及相关的计算证实了所观察到的铁磁性是本征的,并提出该体系的铁磁性与高自旋态的 Fe^{3+} 离子的存在有关。

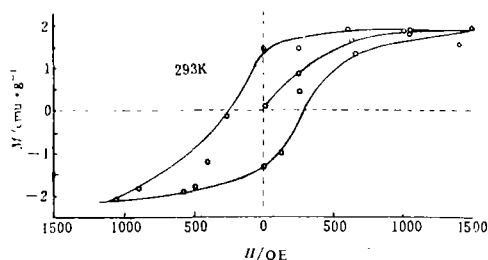
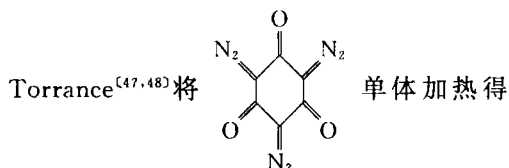


图 4 室温下的 PPH $\cdot \text{FeSO}_4$ 复合物的磁滞回线

2.5 其它



到褐色物质,在 4.6 K 下测得 $M_s = 2.0 \text{ G/g}$, $M_r = 0.6 \text{ G/g}$ 和 $H_c = 650 \text{ Oe}$ 。但是,该体系的重复性极差。

最近,Allemand^[49] 报道 $\text{C}_{60} \cdot \text{TDAE}_{0.86}$ 在 5

K 以下得到的 $M-H$ 曲线呈铁磁体的典型 S 形曲线,但是无磁滞效应,即 H_c 和 M_r 几乎为零,是一种少见的有机软磁体。

3 应用前景及研究方向

目前,通讯存贮介质通常是在有机的基片上涂敷无机磁性材料($\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$),其存贮的密度受 $\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒的粒径限制。而有机铁磁体具有结构多样化、密度小、易加工等特点,有可能省去基片,而且磁性“颗粒”可在亚分子水平上实现,因而可大大提高存贮密度。所以有机铁磁体可望作为软磁盘的存贮介质或光磁盘存贮用的磁光材料。

另外,雷达探测是目前军事侦破的主要手段。现在所用的微波吸收剂多为无机的铁氧体,但因其密度大难于在飞行器上应用。因此,探索轻型、宽频带、吸收率高的新型微波吸收剂是隐身材料领域攻克的难点之一。作者^[50~52]等已发现一类导电高聚物在 3cm 波段具有很好的微波吸收。但是,由于它属电损耗型的,从而限制了带宽的展宽。根据电磁波理论,只有兼具电、磁损耗才有利于展宽频带和提高吸收率。因此,有机铁磁体与导电聚合物的复合有可能获得轻质、宽频带、高吸收的新型的有机微波吸收剂,它将在隐身技术和电磁屏蔽上有应用前景。

虽然已有有机铁磁体的理论模型并不断完善,有机分子自旋间的铁磁相互作用已经得到肯定,某些室温铁磁体也相继出现,但是该领域仍处在实验现象观察、数据积累的研究初期阶段,而有机铁磁体的磁性起源、过渡金属杂质对磁性的贡献、提高磁含量、改善稳定性和重复性以及室温铁磁体的探索等一系列基本问题仍是今后相当时期内科学家的研究课题。至于技术上的应用目前还有相当的距离。但是,由于该领域的科学意义和技术上的应用前景,将会成为化学界、物理学界以及产业界热门的研究领域。

4 参考文献

1 Korshak Y V, Ovchinnikov A A, et al. *Nature*, 1987,

326, 370

2 McConnell H M. *J. Chem. Phys.*, 1963 39: 1910

3 McConnell H. *Proc R A Welch Found. Chem. Res.*, 1967, 11: 144

4 Meraga N T. *Chim. Acta*, 1968, 10: 372

5 Trozzolo A M, Murray R W, Smolinsky G, Yager W A and Wasserman E. *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, 85: 2526

6 Wasserman E, Murray R W, Yager W A Trozzolo A M, Smolinsky G. *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, 89: 5076

7 Itoh K. *Chem. Phys. Lett.*, 1967, 1: 235

8 Takui T and Itoh K. *Chem. Phys. Lett.*, 1973, 19: 120

9 Murata S, Sugawara T, Iwamura H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109: 66

10 Ovchinnikov A A and Spector V N. *Synth. Met.*, 1988, 27: B615

11 Cao Y, Wang P, Hu Z G, Li S Z, Zhang L Y and Zhao J G. *Synth. Met.*, 1988, 27: B625

12 Cao Y, Wang P, Hu Z G, Li S Z, Zhang L Y. *Solid State Commun.*, 1988, 68: 817

13 Miller J S, Glatzhofer D T. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1988, 322

14 Miller J S, Epstein J A, Zhang J H. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1989, 176: 271

15 Wiley D W, Miller J S. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1989, 176: 277

16 王振国. 北京理工大学博士论文, 1990 年

17 赵见高, 万梅香, 王振国. 自然科学进展—国家重点实验室通讯, 1991, 3: 265

18 Awaga K, Sugano T and Kinoshita M. *J. Chem. Phys.*, 1986, 85(4): 2211

19 Awaga K, Sugano T and Kinoshita M. *Chem. Phys. Lett.*, 1986, 128 (4, 5): 587

20 Awaga K, Sugano T and Kinoshita M. *Chem. Phys. Lett.*, 1987, 141(6): 540

21 Awaga K, Sugano T and Kinoshita M. *Synth. Met.*, 1988, 27: B631

22 Awaga K and Maruyama Y. *Chem. Phys. Lett.*, 1989, 158 (6): 556

23 Awaga K and Maruyama Y. *J. Chem. Phys.*, 1989, 91(4): 2743

24 Awaga K, Inable T, Nagashima V and Maruyama Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989, 1617

25 Allemand P M, Fite C, Canfield P, Srdanov G, Keder N and Wuld F. *International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals*, Vol. 1, 437, Tubingen (FRG), Sept. 2-7, 1990

- 26 Meixiang Wan, Hailiang Wang and Jiango Zhao. *J. Magn. Magn. Mat.*, 1992, 104~107, 2096
- 27 Hailiang Wang, Meixiang Wan and Tongzhen Jin *Solid State Commun.*, 1992, 84(4): 487
- 28 Hailiang Wang, Deqing Zhang, Meixiang Wan and Daoben Zhou. *Solid State Commun.*, 1993, 85(8): 685
- 29 Miller J S, Chittipeddi S. *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109 : 769
- 30 Chittipeddi S, Cromack K. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, 58 : 2695
- 31 Chittipeddi S, Epstein J. *Synth. Met.*, 1987, 19 : 731
- 32 Miller J S, Calabrese J C, Epstein A J, Bigelow R W, Zhang J H and Reiff W M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1986, 1026
- 33 Miller J S, Epstein A, Reiff W M. *Chem. Rev.*, 1988, 88 : 201
- 34 Buchachenko A S. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1989, 176 : 307
- 35 Manriquez J M, et al. *Science*, 1991, 252 : 1415
- 36 Wickman H H, Trozzolo A M, Williams H J, Hull G W and Merritt F R. *Phys. Rev.*, 1967, 155 : 563
- 37 Chapps G E, McCann S W, Wickman H H and Sherwood R C. *J. Chem. Phys.*, 1974, 60 : 990
- 38 Decuritis S, Wells F V, Sun K C P and Wickman H H. *Chem. Phys. Lett.*, 1982, 89 : 79
- 39 Barraclough G G, Matrin R L, Mitra S and Scherwood K C. *J. Chem. Phys.*, 1970, 53: 1638
- 40 Miyoshi H Ohya—Nishiguchi H, and Deguchi Y. *Bull. Chem. Soc. Jan*, 1973, 46 : 2724
- 41 Lions F and Martin K V. *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, 79 : 2733
- 42 Sugano T, Kinoshita M, Shirotani I and Ohno K. *Solid State Commun.*, 1983, 45 : 99
- 43 Sugano T, Nomura M, Agawa K, Kieng P L, Ohta T and Kinoshita M. *Bull. Chem. Soc. Jan*, 1986, 59 : 2615
- 44 Palacio F, Anders M, Home R and Van Duyneveldt A J. *J. Magn. Magn. Mat.*, 1986, 54—57 : 1487
- 45 Palacio F, Carmen M, Garin J, Reyes J, Fontcuberta J. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1989, 176 : 415
- 46 Meixiang Wan, Chenhai Zhang and Changjiang Li. Submitted to *Solid State Commun*
- 47 Torrance J B, Oostra S and Nazeal A. *Synth. Met.*, 1987, 19 : 708
- 48 Torrance J B, Oostra S and Nazeal A. *J. Appl. Phys.*, 1988, 634 : 2962
- 49 Allemand P M, Khemani K C, Koch A, Wudl F, Holczer K, Donovan S, Gruner G, Thompson J D. *Science*, 1991, 253 : 301
- 50 万梅香, 李素珍, 李军朝, 曹镛. 宇航材料工艺. 1989, 4~5: 28
- 51 曹镛, 万梅香, 李素珍, 李军朝, 董海鸥. 中国专利. 89105956
- 52 万梅香, 李素珍, 李军朝, 杨静. 宇航材料工艺. 1991, 6: 26

Search of Organic Ferromagnet

Wan Meixiang

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing, 100080)

Summary The field of organic ferromagnet is a new type of cross scientific field. This discovery has been broukn a tranditional idea that organic materials can not be a ferromagnetic materials, and it rises an important function in understanding of basic concept concerning origin of magnetic moment and the magnetic interaction. Moreover, it shows a highly potential applications in electromagnetic shield, magnetic recorded materials as flexible magnetic disk and optic magnetic disk.

In this paper, the theoritical model of organic ferromagnet, molecular design, experimental search, prospect of application and aspects of research for organic ferromagnet are discussed.

Key words Organic ferromagnet, Free radicals, Magnetic hysteresis loop, Spontaeous magnetization