



## 分子磁性材料及其研究进展\*

袁梅 王新益 张闻 高松\*\*

(北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

**摘要** 对分子磁性材料的一些基本概念和磁学现象作了简单介绍,主要包括磁耦合、磁有序、磁弛豫和自旋交叉等几个方面。重点综述了单分子磁体、单链磁体、自旋交叉化合物、多功能复合磁体以及磁性分子组装领域的研究进展。

**关键词** 分子磁性 单分子磁体 单链磁体 自旋交叉 多功能复合磁体

分子磁性材料是一类通过化学方法将自由基或顺磁离子(包括过渡金属离子和稀土金属离子)及抗磁配体以自发组装和控制组装的方式组合而形成的磁性化合物。由于较传统磁体有着密度小、透明度高、溶解性好、易于加工、可控性好等优点,并有望在航天材料、微波材料、信息记录材料、光磁及电磁材料等领域得到应用,所以近年来对分子磁性的研究已经成为化学、物理学以及材料科学等多个领域研究的热点之一<sup>[1]</sup>。

分子磁性是指由材料中具有未成对电子的顺磁中心在配位化学环境中通过孤立或者协同作用表现出来的行为。通过研究孤立顺磁离子在配体场中的自旋状态,人们可以实现高低自旋态之间的转变,并通过温度、压力、光照等外场实现可控调节<sup>[2]</sup>;通过研究自旋之间的协同行为,人们可以对磁耦合作用、磁有序温度等进行调节,从而得到各种具有不同体相磁性质的材料。除了常见的抗磁、顺磁、铁磁、亚铁磁和反铁磁性外,在分子磁性材料中还发现了很多新颖和复杂的磁现象,如单分子磁体、单链磁体、自旋交叉等磁性双稳态,spin-flop转变,变磁性和弱铁磁性等。化学家希望在分子化合物中实现和观察到这些新的磁现象,给物理学家提供新的研究模型,进而探讨它们的物理机制。本文将对这些分子磁性材料的基本概念和各种磁现象作简单介绍,并对目前的若干研究热点如单分子磁体、单链磁体以及自旋交叉配合物等作重点介绍<sup>[3-5]</sup>。

### 1 磁耦合<sup>[6-10]</sup>

要得到具有协同磁作用的磁性材料,体系中就必须存在磁耦合。在量子理论中,耦合也称为交换(exchange),最重要的几种交换作用包括直接交换、间接交换、各向异性交换以及偶极-偶极交换等。

#### 1.1 直接交换

直接交换(direct exchange)作用起源于相邻原子轨道的重叠,仅涉及相邻原子局域的电子自旋,即原子间没有其他原子来隔开传递交换的通路。这种作用主要存在于金属和合金中,而在金属配合物中则可以被忽略。

\* 基金资助:国家自然科学基金项目;科技部项目

\*\* 通讯联系人,E-mail:gaosong@pku.edu.cn

## 1.2 间接交换

直接交换只涉及到局域在原子上的电子,然而体系中还含有其他如导带电子和抗磁原子上的电子等;当涉及这些电子时,就需要间接交换(indirect exchange)作用。它包括超交换作用(superexchange)和 RKKY(Ruderman, Kittel, Kasuya 和 Yosida)作用。

超交换是一种短程相互作用,它通过桥连的抗磁原子的 p 电子传递,能表现为铁磁或反铁磁作用;从自旋电子的密度分布来看,超交换作用有自旋极化和自旋离域两种不同机理,它是多核配合物和配位聚合物中磁相互作用发生的主要方式,对于分子磁性材料的构筑非常重要。

RKKY 机理是指通过磁偶极与导电电子发生相互作用,即以导电电子为媒介而发生的交换;这种作用也能引起铁磁和反铁磁耦合,主要用于解释磁性的金属单质(如 Fe、Co、Ni 等)或合金的磁学性质。

## 1.3 各向异性交换

上面所提到的直接交换和间接交换一般是各向同性的,它们只依赖于自旋的相对取向。而各向异性交换(anisotropic exchange)则对自旋相对于晶轴的相对取向敏感。考虑旋轨耦合时,就会产生各向异性交换,包括单离子各向异性和 DM(Dzyaloshinski-Moriya)反对称相互作用。

单离子各向异性的交换作用是指由于晶体场的存在,旋轨耦合所导致的各向异性交换,包括 Ising 模型和 XY 模型。其中,Ising 模型被称为单轴各向异性,由于它最容易进行理论处理,所以被广泛研究,它是单分子磁体和单链磁体中最重要的一個特征。而 XY 模型被称为易面各向异性,也在一些体系中被观察到。 $\text{Co}^{\text{II}}$  的  $^4T$  基态由于具有较大的轨道剩余和旋轨耦合,所以具有较大的各向异性;Ising 和 XY 这两种不同的各向异性在  $\text{Co}^{\text{II}}$  的化合物中都被观察到过。所以,对  $\text{Co}^{\text{II}}$  磁性化合物的研究相当有趣,然而也较为困难<sup>[9-10]</sup>。

DM 相互作用是一种反对称相互作用,其交换机理是自旋之间通过旋轨耦合所发生的间接作用;这种作用在分子磁体研究中也非常重要,是解释弱铁磁体中自旋倾斜现象的基础。

## 1.4 偶极-偶极作用

上述各种交换作用均基于量子理论,另外还有一种基于经典磁矩的交换,即偶极-偶极作用(dipole-dipole interaction)。尽管偶极-偶极作用一般比超交换作用要小 2~3 个数量级,但在磁性体系中却起着重要作用。因为它是长程作用,所以对于大的自旋,尤其是接近有序态时形成的具有很大磁矩的磁畴,这种作用将变得非常大,从而对整个体系的磁性质产生不可低估的作用。

由以上对各种磁耦合作用的介绍可知,通过桥连配体传递的超交换以及与顺磁离子本身性质密切相关的各向异性交换在分子磁性材料中起着至关重要的作用;它们共同决定着整个材料的基本磁学性质(如磁耦合性质、各种磁现象、有序温度等)。所以,对期望具有协同作用的分子磁性材料的设计策略,主要就在于桥连配体和磁性中心的选择。桥连配体不仅要具有良好的配位能力以形成丰富多样的结构,更重要的是要能在顺磁中心之间传递足够强的磁耦合作用。由于  $\text{CN}^-$ <sup>[11-13]</sup>、 $\text{N}_3^-$ <sup>[14-15]</sup>、 $\text{HCOO}^-$ <sup>[16-17]</sup>、 $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ <sup>[18]</sup>、 $\text{NCNH}^-$ <sup>[19]</sup> 等共轭小分子桥连配体在配位方式、桥连模式及磁性传递上各具特色,在分子磁性领域中受到了广泛的关注和研究<sup>[20]</sup>。磁性中心的选择也很重要,如果要获得具有大的各向异性的体系,就需要选择具有大的各向异性的离子如  $\text{Mn}^{\text{III}}$ 、 $\text{Co}^{\text{II}}$ 、 $\text{Fe}^{\text{II}}$ 、 $\text{V}^{\text{II}}$ 、 $\text{Cr}^{\text{II}}$ 、 $\text{Dy}^{\text{III}}$  等;而如果要获得比较小的各向异性的体系,则常常选用如  $\text{Cr}^{\text{III}}$ 、 $\text{Mn}^{\text{II}}$ 、 $\text{Gd}^{\text{III}}$  等各向同性离子。

## 2 磁有序<sup>[6-10]</sup>

顺磁体(paramagnet)是绝大多数分子磁性材料在室温下表现出的状态。由于其自旋间的交换作用较弱,不能克服热扰动,所有自旋随机指向,使总磁矩统计为0,不具有自发磁化。当外加磁场时,其磁矩  $M$  随磁场在低场区以斜率为  $M/H$  的速率线性增加,随磁场增大,增加速率降低并最终达到饱和。去除外加场后,其磁矩很快恢复为0(图1)。

磁性物质中的自旋在临界温度  $T_c$ (critical temperature)以下形成各种有序磁状态。这些磁状态不仅自旋的排列方式不同,而且自旋对外场的响应以及对时间的依赖也都不相同。图2为常见的几种磁有序态的自旋取向。磁有序可以分为铁磁体、反铁磁体、亚铁磁体、自旋倾斜的弱铁磁体等。在反铁磁体中,按其磁化强度随外加磁场的变化特征,还有自旋翻转相和变磁体等。每个磁有序态都有它们各自独特的磁场响应(图1)。下面对这些磁状态做逐一简要介绍。

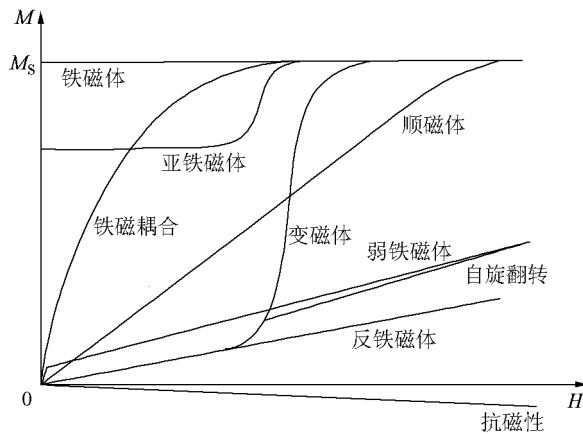


图1 各种磁状态的磁化强度曲线

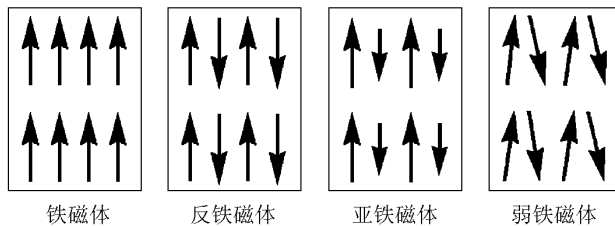


图2 常见的几种磁有序态的自旋取向

### 2.1 铁磁体

铁磁体(ferromagnet)是人们最熟悉的一类磁体。在临界温度  $T_c$ (对于铁磁体,又称为 Curie 温度)以下,铁磁体中的所有自旋取向平行,具有非常大的自发磁化;在  $T_c$  以下,  $M$  随外场极快饱和,在去除外场后,  $M$  一般不会马上降为0(对于硬磁体材料矫顽力比较大,容易保持磁化状态;而软磁体材料的矫顽力比较小,磁化状态容易改变)。

### 2.2 反铁磁体

由于反铁磁耦合比铁磁耦合更常见,所以反铁磁体(antiferromagnet)比铁磁体更为普遍,其中所观

察到的物理现象也比铁磁体中更丰富。在温度低于临界温度  $T_c$  (对于反铁磁体,又称为 Neél 温度  $T_N$ ) 时,反铁磁体中自旋反平行排列;当反平行排列的自旋完全相等时,反铁磁有序则不产生净的磁矩,  $M$  随外加场几乎线性地很缓慢增加。在分子场理论(MFT)中,将反铁磁体考虑成两个相互交替的子晶格,子晶格之间磁矩反平行排列,而每个子晶格内的所有磁矩均平行排列,并使用 MFT 对铁磁体的处理方法来处理单个子晶格中的磁矩。

### 2.3 亚铁磁体<sup>[21]</sup>

亚铁磁体(ferrimagnet)是反铁磁体中的一类,当反平行排列的两个子晶格中的自旋大小不等时,磁矩不会被抵消,依然具有净磁矩。它具有类似铁磁体的行为:在  $T_c$  以下,具有较大的净自发磁化,  $M$  也随外加磁场很快饱和。但磁矩反平行,所以其饱和磁化强度为两个子晶格中磁矩的差。如果磁场足够大,能克服反铁磁作用,而最终达到极化的顺磁态。亚铁磁体这种有序态具有它特定的优势:① 它的自旋之间为反铁磁作用,故一般具有比铁磁作用强的磁交换,因此可能获得较高的有序温度  $T_c$ ;② 由于其中的自旋不能完全抵消,所以,它依然具有较大的自发磁化,这和铁磁体相似。实际上,铁磁体和亚铁磁体通常都称为磁体。

现在人们主要是利用亚铁磁策略来提高  $T_c$ ,得到了一些高  $T_c$  分子基亚铁磁体,如金属自由基体系  $V(\text{TCNE})_2 \cdot x\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $T_c > 300\text{K}$ ) 和普鲁士蓝类似物如  $\text{Cr}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (240K),  $\text{K}_{0.5}\text{V}^{\text{II/III}}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0.95} \cdot 1.7\text{H}_2\text{O}$  (350K),  $\text{KV}^{\text{II}}[\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (376K) 等<sup>[22-25]</sup>。Ruiz 等从理论上预测<sup>[26]</sup>,最高的亚铁磁有序将会出现在  $\text{M}^{\text{III}}\text{M}'^{\text{II}}$  体系:  $\text{Cr}^{\text{III}}\text{V}^{\text{II}}$  ( $T_c = 315\text{K}$ ),  $\text{Mo}^{\text{III}}\text{V}^{\text{II}}$  ( $T_c = 552\text{K}$ ),  $\text{Cr}^{\text{III}}\text{Mo}^{\text{II}}$  ( $T_c = 355\text{K}$ ),  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{V}^{\text{II}}$  ( $T_c = 480\text{K}$ ) 或  $\text{V}^{\text{III}}\text{V}^{\text{II}}$  ( $T_c = 344\text{K}$ ) 等。

### 2.4 弱铁磁体<sup>[9-10]</sup>

弱铁磁体(weak ferromagnet)通常是指一类具有类似铁磁体行为的反铁磁自旋体系。弱铁磁体中,不同子晶格上的自旋完全相等,但两个子晶格中的自旋并非平行排列,而是相互倾斜并具有一定夹角,在几乎垂直于自旋排列的方向产生较小的净磁矩,使体系具有弱的自发磁化。如果体系中存在更多子晶格系统,产生的净磁矩也可能相互抵消,这时就称为隐藏的自旋倾斜(图3)。其实,“弱”铁磁体并不一定很弱,只要具有大的倾斜角,它也能产生很大的净磁矩。比如,在倾斜角为  $20^\circ$  时,产生的净磁矩就相当于饱和磁矩的  $1/3$ 。所以,自旋倾斜的弱铁磁策略,应该可以作为设计合成分子基铁磁体的一个有效途径。

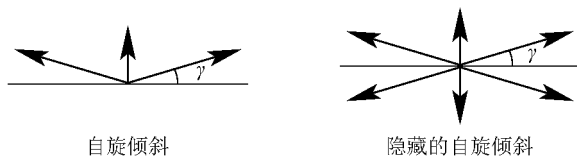


图3 自旋倾斜和隐藏的自旋倾斜

在很多分子体系中都发现了弱铁磁性,从零维的分子簇化合物  $[\{\text{Fe}(\text{Tp})(\text{CN})_3\}_4\{\text{M}(\text{MeCN})(\text{H}_2\text{O})_2\}_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{MeCN}$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ ;  $\text{Tp} = \text{hydrotris}(1\text{-pyrazolyl})\text{borate}$ )<sup>[27]</sup>, 一维的链状化合物  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{salpn})\text{NCS}]_n$ <sup>[28]</sup>, 二维的手性层状化合物  $[\text{Mn}_2(\text{L}^3)(\text{N}_3)_4]_n$  ( $\text{L}^3 = 2,5\text{-bis}(2\text{-pyridyl})\text{-}3,4\text{-diazia-}2,4\text{-hexadiene}$ )<sup>[29]</sup> 直至三维的叠氮桥联化合物  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2(4,4'\text{-bipy})$ <sup>[30]</sup>, 多孔化合物  $[\text{KCo}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ <sup>[31]</sup>, 由二氰胺桥联的具有金红石结构的三维化合

物  $M(\text{dca})_2$  ( $M = \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Cr}^{\text{II}}$ )<sup>[32]</sup>, 以及甲酸类化合物等<sup>[33-34]</sup>。从中我们发现,  $\text{N}_3^-$ 、 $\text{HCOO}^-$ 、 $\text{NCS}^-$ 、 $\text{N}(\text{CN})_2^-$  (1,3 模式) 等不对称 3 原子配体有利于自旋倾斜的弱铁磁体的构筑<sup>[35]</sup>。

## 2.5 自旋翻转<sup>[9-10,36]</sup>

自旋翻转 (spin-flop) 是具有弱各向异性的反铁磁体中的一种场诱导的相变行为。它是指当平行于反铁磁体中自旋方向的外加磁场达到某一个临界场 ( $H_{\text{SF}}$ ) 后, 磁矩从平行于易轴方向翻转到垂直于易轴方向。体系从反铁磁态一级相变到自旋翻转态, 继续增加外场到第二个临界场 ( $H_c$ ) 会使得体系继续二级相变到极化顺磁态。

## 2.6 变磁体<sup>[9-10,36]</sup>

变磁体 (metamagnet) 也是随外加磁场发生相变的反铁磁体。在外磁场高于变磁临界场  $H_c$  时, 体系发生从反铁磁态到铁磁态或亚铁磁态的一级相变。它的  $M(H)$  曲线具有典型的 S 形。与自旋翻转需要的弱各向异性不同, 变磁体系一般都具有比较大的各向异性, 并且具有竞争的交换作用。变磁体中, 一般存在自旋平行排列的铁磁链或铁磁层 (或亚铁磁的链或层), 这些链或层通过较弱的反铁磁作用而反平行排列, 形成体系的反铁磁基态。高于  $H_c$  的外磁场可以克服弱的反铁磁作用, 使反平行排列的链或层平行排列, 体系一级相变到铁磁态或亚铁磁态。

## 3 磁弛豫<sup>[37]</sup>

弛豫是一个普遍的现象, 它指体系在受到扰动偏离平衡态后需要经过一定的时间再建立新的平衡, 它在许多体系 (如液体、玻璃态、各向异性介观相、无序固体、液晶、铁电和磁材料) 中都非常重要。在磁性材料中, 对磁弛豫现象 (magnetic relaxation) 的研究是当今分子磁性领域的一个热点问题。磁弛豫的原因有很多, 但所有过程都是在磁场改变后体系重新达到平衡的过程, 由自旋和体系的其他自由度之间的能量交换所引起。这种过程一般具有特征的弛豫时间  $\tau$ , 磁矩在受到一个微扰后, 经时间  $\tau$  恢复到平衡值。一般热弛豫过程都受温度影响, 在不同温度下具有不同弛豫时间, 随温度变化的关系一般符合 Arrhenius 定律:

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta E/k_B T) \quad (1)$$

其中,  $\tau_0$  称为指前因子, 用于表征体系弛豫的特征时间,  $k_B$  为 Boltzmann 常数,  $\Delta E$  为热弛豫过程需要越过的能垒。在分子磁性材料中, 对弛豫现象进行过广泛研究的主要有以下两个体系: 超顺磁体系 (包括单分子磁体和单链磁体等) 和自旋玻璃体系。

### 3.1 超顺磁性<sup>[6-8]</sup>

在临界温度  $T_c$  以下, 铁磁或亚铁磁体的粒子中的所有自旋形成很大的磁矩  $\mu_p = M_s V$  ( $V$  是粒子的体积), 并被各向异性能  $KV$  ( $K$  为单轴各向异性) 束缚在粒子上。当体积减小到临界体积  $V_{\text{sp}}$  以下时, 热能  $kT$  与  $KV$  相当, 就能扰动束缚在粒子上的磁矩, 并使它们对外场的变化产生响应。此时, 外场使这些磁矩平行排列, 而热运动破坏这种排列, 这和顺磁体的行为非常相似, 由于粒子的磁矩  $\mu_p$  很大, 相当于上千个玻尔磁子, 所以这种现象称为超顺磁性 (supraparamagnetism)。

超顺磁体在临界体积附近表现出慢的弛豫, 其弛豫能垒为需要克服的各向异性能  $KV$ , 而指前因子  $\tau_0$  一般为  $10^{-9}$  s。如果认为弛豫时间  $\tau < \tau_m = 10^2$  s ( $\tau_m$  为测量时间) 时体系表现出超顺磁行为, 那么可得出临界体积  $V_{\text{sp}} = 25k_B T/K$ , 当粒子体积小于  $V_{\text{sp}}$  时, 就在 100s 的时间尺度上表现出弛豫行为。同样可以求出  $T_B = KV/25k_B$  ( $T_B$  为阻塞温度, blocking temperature)。在  $T_B$  以下,  $\tau > \tau_m$ , 体系不能在测量时间内弛



豫回平衡态,因此会出现磁滞回线的行为;在  $T_B < T < T_C$  的范围内,体系表现为超顺磁行为(图4)<sup>[38]</sup>。

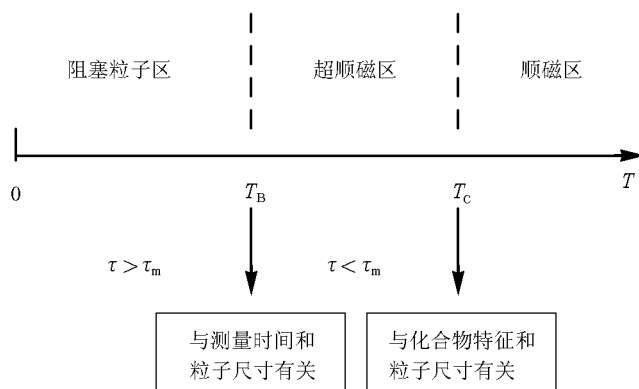


图4 超顺磁粒子的温度区域

测量交流磁化率和  $T_B$  以下的磁滞回线是表征超顺磁体的最简单和直接的方法。交流磁化率随温度变化曲线的特征为:在  $T_B$  处,实部会出现一个峰,同时虚部出现非零值;而且不同频率下的  $T_B$  不同,表现为强烈的频率依赖现象。另外,在  $T_B$  以下,可以观察到明显的磁滞回线,与铁磁行为类似。该方法也是下面将要介绍的单分子磁体和单链磁体的主要表征手段。其中已报道的单分子磁体  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  的交流磁化率行为可以视为分子磁性材料中超顺磁性的典型代表<sup>[39]</sup>。

### 3.1.1 单分子磁体

单分子磁体(single molecular magnets, SMM)是分子磁性研究领域近30年来最重大的发现之一,一般只指具有较大单轴各向异性和较大自旋基态的簇合物,其在低温下表现出超顺磁行为。以  $\text{Mn}_{12}$  引领的 SMM 不仅表现出超顺磁体所具有的慢的磁弛豫现象,而且观察到磁化强度的宏观量子隧穿效应;同时,由于 SMM 可以通过化学设计合成方法获得,具有可控性好、尺寸完全均一等特点,一经出现就立刻受到物理学、化学及材料科学界的极大关注。

由于单分子磁体具有大的基态自旋值和负的零场分裂常数,在  $T_B$  以下每一个分子都具有较大的饱和磁矩( $M_s$ ),像磁体一样“自发磁化”。从应用角度而言,单分子磁体为在分子水平信息储存,研制开发高密度信息存储器件提供了可能。这一领域最著名的两个体系是氧桥连的  $\text{Mn}_{12}^{\text{III}}$  和  $\text{Fe}_8^{\text{III}}$  簇状化合物。意大利的 Gatteschi 和美国的 Christou 研究组在探索和拓展  $\text{Mn}_{12}$  系列的单分子磁体中作出了卓越贡献<sup>[40-42]</sup>。而在其他具有单离子各向异性的过渡金属离子如  $\text{V}^{\text{III}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{II/III}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$  等构筑的分子簇合物中,也有不少表现出单分子磁体的性质,如  $\text{Fe}_4$ <sup>[43-44]</sup>、 $\text{V}_4$ <sup>[45]</sup>、 $\text{Fe}_{17}$ 、 $\text{Fe}_{19}$ 、 $\text{Fe}_{10}$ <sup>[46]</sup>、 $\text{Ni}_{12}$ <sup>[47]</sup>、 $\text{Co}_6$ <sup>[48]</sup>、 $\text{Co}_7$ <sup>[49]</sup> 等同金属簇,以及  $\text{MnCu}$ <sup>[50]</sup>、 $\text{Mn}_2\text{Ni}_3$ <sup>[51]</sup>、 $\text{Fe}_4\text{Ni}_4$ <sup>[52]</sup> 等异金属簇化合物。Murrie 对  $\text{Co}^{\text{II}}$  构筑的单分子磁体进行了详细综述<sup>[53]</sup>。在氰根桥连配合物领域,人们也合成了一些高自旋分子簇,且发现了数例氰根桥连的单分子磁体<sup>[54-56]</sup>。最近,还有研究者将具有较大各向异性的稀土离子引入该领域,尤其是  $\text{Dy}^{\text{III}}$  离子备受青睐,已得到了数例具有 SMM 性质的化合物,如  $\text{Dy}_2$ ,  $\text{Dy}_3$ ,  $\text{Dy}_4$ ,  $\text{Dy}_5$  以及其他包含 Dy 的 3d-4f 异金属簇等<sup>[57-59]</sup>。

目前,对单分子磁体的研究热点主要集中在两个方面:① 提高基态的自旋  $S_T$ ;② 增加弛豫能垒  $\Delta E$  和提高阻塞温度  $T_B$ 。迄今为止,前一个方面已经取得突破进展,基态自旋值最高的是一个  $\text{Mn}_{19}$  化合物,

其自旋值高达  $83/2$ <sup>[60]</sup>。然而,在提高  $\Delta E$  和提高  $T_B$  方面的工作却进展缓慢。十几年来,  $Mn_{12}$ -ac 曾经一直是  $T_B$  最高的单分子磁体,直到 2007 年合成出  $S=12$ 、 $T_B=4.5K$  的  $Mn_6$  簇,但其  $T_B$  也仅仅只提高了 1.5K,并无实质性突破<sup>[61]</sup>。

从理论上讲,要得到较高  $T_B$  的单分子磁体需要以下几个条件:① 较大的基态自旋  $S_T$ ,即要求团簇中的自旋尽量通过铁磁作用平行排列,或通过亚铁磁结构达到高的自旋基态;② 体系具有较大的负  $D$  (体系的零场分裂参数)值,即要求整个团簇具有单轴各向异性,这就需要选用一些具有较大的负  $D$  的离子如  $Mn^{III}$ 、 $Fe^{III/II}$ 、 $V^{III}$  以及稀土离子等;③ 为保证不形成三维有序和在低温下体系只占据最大  $S_T$  的基态,还需要较大的簇内磁耦合和可以忽略的簇间磁耦合。

### 3.1.2 单链磁体

单链磁体(single chain magnets, SCM)是指在空间一个维度上磁性中心间具有强的磁作用,而在另外两个维度上磁作用非常弱( $10^{-4}$ 的量级)的一维 Ising 链。由于 SMM 的  $T_B$  较低,距实际应用相差较远,所以提高  $T_B$  成为研究者孜孜不倦研究的一个方向,其中一个可能的途径就是增加化合物的  $S_T$ 。人们发现,对自旋不能完全抵消的链状化合物而言,其理论  $S_T$  可达到无穷大,很有可能提高其  $T_B$ ,从而为 SCM 成为微观信息存储材料提供可能,因此诱发了人们对 SCM 研究的极大兴趣。

事实上,早在 1963 年, Glauber 就从理论上预言了 Ising 铁磁链会表现出磁弛豫现象。但直到 2001 年,才由 Gatteschi 等从实验上证实,报道了第一个单链磁体  $Co(hfac)_2(NITPhOMe)$ <sup>[62]</sup>,它是一个由  $Co^{II}$  和氮氧自由基形成的一维螺旋亚铁磁链。以此为开端, Miyasaka 和 Clérac 等采用合理设计的大位阻配体获得了异金属的  $Mn^{III}$ - $Ni^{II}$  亚铁磁链<sup>[63]</sup>,然后相继报道了  $Fe^{III}$ - $Co^{II}$  铁磁链<sup>[64]</sup>、 $Co^{II}$ - $Cu^{II}$  亚铁磁链<sup>[65]</sup>、 $Fe^{III}$ - $Cu^{II}$  铁磁链<sup>[66]</sup>、同自旋  $Co^{II}$  弱铁磁链<sup>[67]</sup>、自由基-Dy 亚铁磁链<sup>[68]</sup>以及草酸桥联的  $Co^{II}$ - $Cr^{III}$  铁磁链<sup>[69]</sup>等具有 SCM 性质的化合物。北京大学的高松研究组在推动该领域发展上也做了一些重要工作,如 2003 年合成发现了首例同自旋单链磁体,该化合物由叠氮桥连  $Co^{II}$  离子形成<sup>[70]</sup>;2007 年用甲酸或叠氮桥连  $Mn_3O$  三核单元形成的配位聚合物,也表现出 SCM 的性质<sup>[71]</sup>;最近还报道了两例由超分子作用形成的单链磁体<sup>[72-73]</sup>。Miyasaka 课题组还提出一种逐步构建 SCM 的合成策略,即通过共价键将 SMM 沿某特定方向连接,从而控制结构的维数和磁作用;该策略可以用来设计合成 1D~3D 的网络结构,并期待表现出从经典磁性到量子磁性等多变的磁学性质<sup>[74-75]</sup>。

单链磁体的构筑需要满足 3 个条件:① 磁链必须是 Ising 链,这就需要选择具有大的单轴各向异性的金属离子,如  $Mn^{III}$ 、 $Co^{II}$ 、 $Ni^{II}$ 、 $Dy^{III}$  等;② 磁链必须有净的磁化,目前报道的有亚铁磁链、铁磁链和弱铁磁链;③ 链与链之间磁作用足够小,要求尽量增加链间距离,这就需要选择合适的位阻较大的配体。到目前为止,SCM 的  $T_B$  最高已经达到了 15K。但从理论上而言,提高 SCM 的  $T_B$  温度相对于 SMM 要容易一些。根据 Glauber 公式: $\Delta E/k_B = 8J_F S_T^2$ ,可以看出,增加链内的磁相互作用,有望提高其弛豫能垒,从而提高  $T_B$ ;假设  $S_T=3$ 、 $J_F=30K$ ,则  $T_B$  有望超过 100K,所以仍需研究者的不懈努力。

值得一提的是,最近高松研究组发现了一个单核稀土金属有机化合物  $(Cp^*)Er(COT)$ <sup>[76-78]</sup>,表现出单分子磁体行为。其结构中的 Er 金属离子被两个不同的芳香族有机环烯配体配位,呈夹心型结构。它的磁学性质呈现出 SMM 的特征:在 1.8~5K,有一个蝴蝶型的磁滞,交流磁化率研究观察到两个热磁弛豫过程,而且弛豫能垒分别高达 197K 和 323K,其中 323K 的能垒比迄今报道的簇基 SMM 和 SCM 的能垒高得多。这个新类型的有机金属单离子磁体的发现,为人们开辟了一个新的探索超顺磁现象的领域,也提供了一种新的合成思路。

### 3.2 自旋玻璃<sup>[79]</sup>

另一类不同于超顺磁体但是也表现出磁弛豫行为的是自旋玻璃 (spin glass) 体系。广义上讲,所有无规非共线的非晶磁体都可视为自旋玻璃。它们不具有通常的磁相变,在冻结温度  $T_f$  (freezing temperature) 以下,是一个冻结的具有明显磁相关的无序态,并强烈地依赖于其磁化过程。在  $T_f$  以上,自旋玻璃的弛豫较快;而在  $T_f$  以下,由于  $\tau$  的增加,自旋玻璃表现出类似长程有序的行为。

超顺磁和自旋玻璃的磁弛豫过程,可以用交流磁化率实部的频率依赖程度加以简单区分。对自旋玻璃,其实部峰值的偏移参数  $\varphi$  一般在 0.01 以下;而对超顺磁行为, $\varphi$  一般在 0.1 的数量级。自旋玻璃现象多见于金属合金和固体氧化物体系中,近年来也在一些分子体系中观察到自旋玻璃磁行为。

(未完待续)

---

## 欢迎订阅 2013 年《大学化学》

《大学化学》是由教育部主管、高等学校化学教育研究中心和中国化学会共同主办的教育研究性学术刊物。1986 年创刊,双月刊。主要介绍化学科学的新发展,开展与教学有关的重大课题的研讨,交流教学改革经验。报导化学及其相关学科的新知识、新动向,促进教师知识更新,扩大学生知识面,为提高教学水平服务。主要栏目有:今日化学、教学研究与改革、知识介绍、计算机与化学、化学实验、师生笔谈、自学之友、国内外学术动态、化学史、书刊评介、专题讨论等。

**2013 年每本定价 10.00 元,全年出版 6 期,共 60.00 元。**

全国各地邮局均可订阅,邮发代号:82-314。为方便读者订阅,本刊编辑部全年办理邮购业务,遗失补寄。

邮购地址:北京大学化学楼 大学化学编辑部(收),邮编:100871

联系电话:010-62751721, E-mail: dxhx@ pku. edu. cn

网址: <http://www.dxhx.pku.edu.cn>