

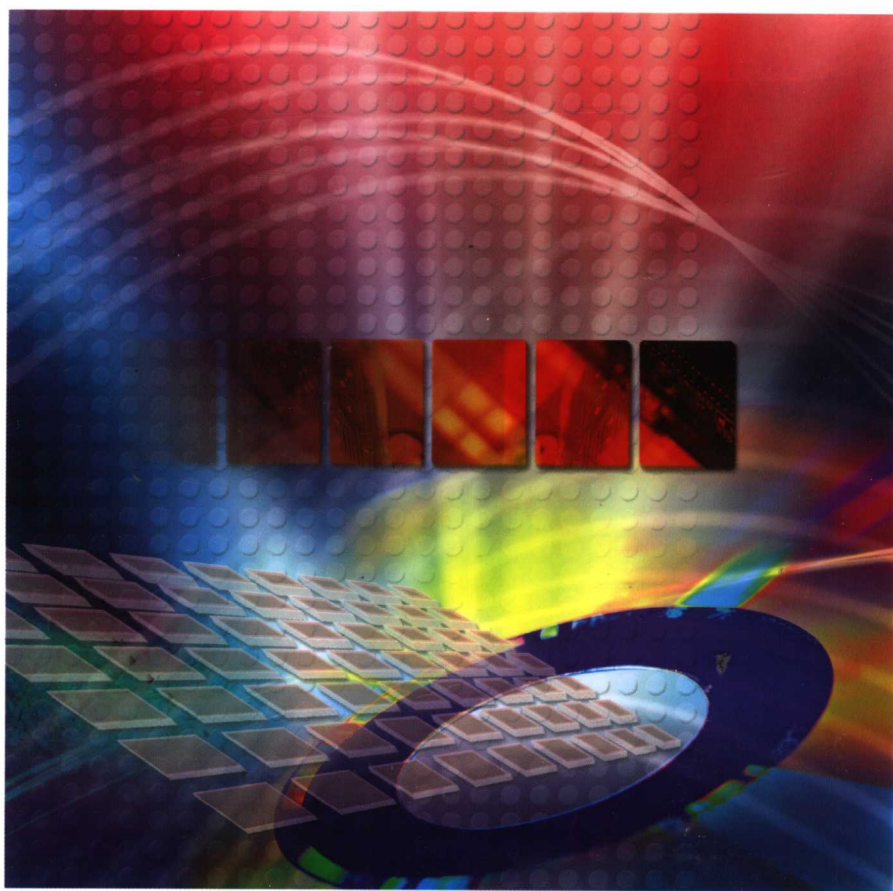
“十五”国家重点图书

化学进展丛书

功能材料化学进展

Advances in Function Material

朱道本 主编



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

“十五”国家重点图书

化学进展丛书

功能材料化学进展

朱道本 主编



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

功能材料化学进展/朱道本主编. —北京: 化学工业出版社, 2005. 6
(化学进展丛书)
ISBN 7-5025-7290-2

I. 功… II. 朱… III. 功能材料 IV. TB34

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 062958 号

“十五”国家重点图书

化学进展丛书

功能材料化学进展

朱道本 主编

责任编辑: 梁虹 成荣霞

文字编辑: 林丹

责任校对: 蒋宇

封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社 出版发行
化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010) 64982530

(010) 64918013

购书传真: (010) 64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 26 1/4 字数 524 千字

2005 年 8 月第 1 版 2005 年 8 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7290-2

定 价: 69.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

序

进入 21 世纪后,人类对化学世界的探索 and 认识不断向新的深度和广度延伸和拓展,化学学科的发展将迎来新的飞跃,它必将对人类社会的进步产生更大影响。

近 20 多年来,我国化学研究的发展取得了显著成绩,正步入最好的发展时期。化学研究整体水平明显提升,2002 年 SCI 论文数量已居世界第三位,论文引用率也在快速增长。我国已组成了具有相当规模的老、中、青相结合的科研人员队伍,建立了上百个国家和部门重点实验室,涌现出一批能与国际化学界对话的研究群体。当然,我们清醒地认识到,与国际先进水平以及国家经济社会持续快速发展的需求相比,我们仍存在着不小差距,面临着极大挑战。在今后 20 年,我国化学应大幅度提高自主创新能力,加快提高综合实力,这样才有可能跻身于化学大国的前列。

为了实现上述目标,中国的化学界和出版界都在努力做出新的贡献,化学工业出版社推出的这套《化学进展丛书》就是这种努力的一个部分。“丛书”从化学发展趋势和国家持续发展的需求出发,选择了一些近年来发展迅速且备受广大科研工作者广泛关注的重要研究领域,组织编写并出版《化学学科进展》、《化学生物学进展》、《功能材料化学进展》、《结构材料化学进展》、《能源化学进展》、《环境化学进展》、《天然产物化学进展》、《药物化学进展》、《海洋化学进展》、《地球化学进展》等十本书。希望该“丛书”的出版有助于科研工作者更多地了解和掌握相关学科和领域的发展现状与未来,能对开展创新性研究工作有所指导;同时也希望“丛书”有助于青年学生增长更多的近代化学知识,以适应时代的需求。

为本“丛书”撰稿的专家学者以无私的奉献精神,付出了辛勤的劳动,在此对他们表示衷心的感谢。化学工业出版社的编辑同志认真审阅、精心编排和修改,做了大量工作,在此对他们一并表示诚挚的谢意。

朱道本

2005 年 3 月

前 言

化学工业出版社着眼于化学与其他学科交叉而产生的一些分支学科的前沿动态和研究重点,策划了这套《化学进展丛书》,并邀请我负责其中的《功能材料化学进展》分册的编写。由于篇幅的原因,本书主要涉及基于有机及高分子的光、电、磁功能材料以及器件和理论方面近几年的研究进展。

近些年来,由于具有十分独特的电子结构和性能,有机光电功能材料日益突出它在材料学科中的重要地位。事实上,自20世纪70年代以来,基于有机(高)分子的光、电、磁功能材料的研究一直受到科技界的高度关注,召开过多个系列国际会议(ICSM, ISCOM, ISFPS),已成为研究热点之一(IUPAC认为该方面的研究是21世纪化学重要研究方向之一),并取得了一系列进展。如20世纪70年代发现了有机导体,80年代发现了有机超导体,90年代发现了有机铁磁体和高效的有机发光材料。同时,这些有机功能材料在器件中的应用也取得了很大的进展,如有机电致发光器件已接近实用化阶段。此外,水溶性有机共轭分子材料在生物传感器、药物传输和缓释等方面已经展现了很好的发展前景。另一方面,由于器件小型化的要求和“bottom-up-approach”的提出,近年来,人们开始关注单分子的物理化学性质,开展了分子尺度器件的研究。随着纳米技术,特别是扫描探针技术的发展,分子尺度器件的研究取得了许多重要进展,如分子的导电性的直接测量、分子逻辑门器件的研制、分子马达的研究。

目前国际上有机光电材料和器件的研究十分活跃,进展很快。美国、日本、欧洲等西方国家纷纷将其列入高技术领域的新型材料发展规划中,各国也都在这一领域投入大量人力、财力,展开了激烈的竞争。我国对该领域的研究非常重视,国家科技部、国家自然科学基金委员会先后设立相关的重大基础研究项目(973项目)和重大研究计划项目(如光电信息功能材料重大研究计划)。

我们希望本书的出版能促进国内该领域的研究工作,为本领域的研究人员提供一些有益的参考,同时能使在读的研究生和本科生了解本领域,拓展知识面。

本书包括有机/高分子导电材料,分子磁体,有机/聚合物光功能材料,富勒烯[60]的合成化学,碳纳米管的功能化,有机/无机杂化材料,分子器件和有机功能材料理论等8章的内容。其中,第1章由徐伟、孙晓波、马永强、李永舫、刘云圻、朱道本执笔,第2章由刘志亮、刘彩明、张德清、朱道本执笔,第3章由陈懿、杨振忠、詹传郎、秦安军、叶成执笔,第4章由李玉良、刘辉彪、朱道本执笔,第5章由郭志新、石家华执笔,第6章由袁建军、谭庶欣、翟锦、江雷执笔,第7章由付磊、刘云圻、朱道本执笔,第8章由帅志刚执笔。全书由朱道本统稿。

最近几年有机功能材料发展十分迅速，许多新的现象、新的观点和理论不断出现，同时也存在一些争议，由于编著者的学识所限，不可能十分全面且准确地反映本领域所有的方向，所涉及的内容不妥之处在所难免，敬请各方面的专家学者以及广大读者不吝指正。

编 者
2005 年 5 月

目 录

第 1 章 有机/高分子化合物的电性能

..... 徐伟, 孙晓波, 马永强, 李永舫, 刘云圻, 朱道本	1
1.1 绪言	1
1.2 有机导体和超导体	1
1.2.1 电-磁双功能体系	2
1.2.2 单组分有机导体	7
1.2.3 几个新的有机超导体	11
1.3 有机半导体	13
1.3.1 有机电致发光材料	13
1.3.2 有机场效应材料	38
1.4 导电聚合物	47
1.4.1 导电聚合物的结构	47
1.4.2 电导特性	48
1.4.3 可溶性和取代基效应	49
1.4.4 电化学性质	51
1.4.5 导电聚合物的电化学制备	54
1.4.6 导电聚合物纳米结构	58
1.4.7 导电聚合物的应用	59
参考文献	61

第 2 章 分子磁体的研究进展 刘彩明, 刘志亮, 张德清, 朱道本 69

2.1 基于氮氧自由基磁耦合体系	69
2.1.1 有机氮氧自由基	70
2.1.2 氮氧自由基-过渡金属配合物	71
2.2 氰根、叠氮桥联配合物分子磁体	75
2.2.1 氰根桥联类	75
2.2.2 叠氮桥联配合物	81
2.3 单分子磁体	95
2.3.1 单分子磁体的特性	95
2.3.2 单分子磁体的结构种类	96
2.3.3 单分子磁体性质的表征	101
2.4 展望	105

参考文献	105
------	-----

第3章 有机/聚合物光功能材料研究新进展

陈懿, 杨振忠, 詹传郎, 秦安军, 叶成	113
3.1 有机光致变色材料	113
3.1.1 光致变色学的定义及光致变色材料发展简介	113
3.1.2 二芳基乙烯类光致变色体系及应用前景	114
3.1.3 俘精酸酐类 (fulgides) 光致变色体系及应用	120
3.1.4 吡喃、螺吡喃和螺噁嗪类光致变色体系	123
3.1.5 偶氮苯类光致变色体系	126
3.1.6 其他光致变色体系	126
3.1.7 有机光致变色材料的发展趋势	128
3.2 光子晶体	129
3.2.1 由底向顶制备光子晶体	129
3.2.2 由顶向底制备光子晶体	134
3.3 有机材料的光限幅与多光子吸收效应	135
3.3.1 基本概念	135
3.3.2 有机非线性光限幅材料	139
3.3.3 有机/无机(复合)纳米材料	157
3.3.4 高分子激光限幅材料	158
3.4 有机二阶非线性光学材料	161
3.4.1 极化聚合物	161
3.4.2 从微观的一阶超极化率向宏观的电光系数高效转变	163
3.4.3 极化聚合物取向热稳定性的一些解决途径	172
3.4.4 自组装超晶格 (self-assembly superlattices, SAS)	177
参考文献	182

第4章 功能有机富勒烯 [60] 的合成、结构与性质

李玉良, 刘辉彪, 朱道本	201
4.1 有机富勒烯 [60]	201
4.1.1 富勒烯开环反应	201
4.1.2 多加成产物的制备	202
4.2 金属富勒烯包合物	216
4.2.1 金属富勒烯包合物的合成与分离	217
4.2.2 金属富勒烯包合物的结构	218
4.2.3 金属富勒烯包合物的性质	221
4.2.4 金属富勒烯包合物的应用	223
4.3 富勒烯超分子化学	224

4.3.1	氢键作用的超分子体系	224
4.3.2	π - π 作用形成的超分子体系	226
4.3.3	静电力作用的超分子体系	228
4.3.4	共价连接的 C_{60} 超分子体系	230
4.4	富勒烯新的聚集态	231
4.4.1	零维纳米粒子	231
4.4.2	一维纳米管和线	234
4.5	富勒烯聚合物化学	239
4.5.1	C_{60} 有机聚合物	240
4.5.2	C_{60} 掺杂导电共轭高分子体系	244
	参考文献	247
第5章	碳纳米管的化学修饰	郭志新, 石家华 259
5.1	碳纳米管简介	259
5.1.1	碳纳米管的发现及结构	259
5.1.2	碳纳米管的制备	261
5.1.3	碳纳米管的基本性质及应用简介	264
5.2	碳纳米管的有机功能化	265
5.2.1	碳纳米管的共价功能化	266
5.2.2	碳纳米管的非共价功能化	279
5.2.3	碳纳米管包合物及碳纳米管豆荚 (bucky-peapods)	282
5.2.4	有机功能化碳纳米管的组装和自组装	284
5.3	有机功能化碳纳米管的应用展望	290
	参考文献	290
第6章	有机/无机杂化材料	袁建军, 谭庶欣, 翟锦, 江雷 298
6.1	自组装有机/无机杂化纳米材料	298
6.1.1	有机小分子配体修饰下的无机 NPs 的自组装	298
6.1.2	高分子导向的无机纳米粒子的杂化组装	299
6.1.3	有机/无机杂化共聚物自组装	304
6.2	有机组分在无机表面的杂化	306
6.2.1	有机组分在平面的无机基底的杂化	306
6.2.2	有机组分在无机纳米粒子表面的杂化	314
6.2.3	有机/无机杂化介孔硅	316
6.2.4	有机组分在碳纳米管表面的杂化	321
6.3	仿生性有机/无机杂化材料	326
6.3.1	基于生物大分子识别的有机/无机杂化纳米材料	327
6.3.2	生物矿化有机/无机杂化材料研究新进展	330

参考文献	339
第7章 分子器件	付磊, 刘云圻, 朱道本 347
7.1 引言	347
7.1.1 微电子器件的极限	347
7.1.2 分子电子学发展的历程	348
7.1.3 分子器件的特点	348
7.2 分子导线	349
7.2.1 高度共轭的烃类化合物	349
7.2.2 卟啉低聚物	350
7.2.3 DNA 生物分子	350
7.2.4 盘状液晶	351
7.2.5 有机电荷复合物	351
7.2.6 导电高分子	352
7.3 分子开关	352
7.3.1 激光超快开关	352
7.3.2 光致变色开关	353
7.3.3 荧光开关	353
7.3.4 电化学开关	354
7.3.5 磁性开关	354
7.3.6 手性开关和超分子开关	355
7.4 分子整流器	356
7.5 分子存储器	358
7.6 分子马达	360
7.6.1 双键体系	361
7.6.2 叶轮体系	362
7.6.3 DNA 体系	363
7.6.4 其他体系	364
7.7 分子电路	366
7.7.1 纳米线体系	366
7.7.2 碳纳米管体系	367
7.7.3 有机分子体系	369
7.8 分子器件任重而道远	370
参考文献	371
第8章 有机功能材料理论研究进展	帅志刚 375
8.1 引言	375
8.2 分子与聚合物的理论设计基础——概念与原理	376

8.2.1 Schrödinger 方程	376
8.2.2 电子哈密顿量的求解	377
8.2.3 近似哈密顿量与元激发	381
8.3 有机功能材料的激发态本质-争端与理论	383
8.4 电子关联与激发态结构——有机发光材料的设计	389
8.5 有机光电过程——能量转移与电荷转移理论与应用	393
参考文献	399

第 1 章 有机/高分子化合物的电性能

徐伟, 孙晓波, 马永强, 李永舫, 刘云圻, 朱道本

(中国科学院化学研究所)

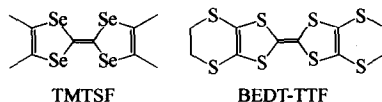
1.1 绪言

有机化合物是共价键化合物, 其晶体是分子晶体, 分子间以范德瓦耳斯力相互作用, 长期以来作为优良的绝缘体。20 世纪 50 年代科学家发现一些有机晶体具有半导体特性, 从此开辟了一个新的研究领域, 即有机材料, 包括高分子材料作为导电材料的研究。固体材料按其电导率和温度特性可划分为绝缘体 ($10^{-22} \sim 10^{-15} \text{ S/cm}$)、半导体 ($10^{-8} \sim 10^{-2} \text{ S/cm}$, 其电导率随温度升高而增加)、金属 ($10 \sim 10^4 \text{ S/cm}$, 其电导率随温度降低而增加) 和超导体 (在某温度下, 电阻为零; 同时, 磁场不能穿透样品; 诸如比热容等有突变)。随着对有机化合物导电特性的深入研究, 人们不仅打破了有机化合物是绝缘体的传统观念, 具有重要的科学意义, 而且还发现有机导电材料具有广泛的应用前景。本章围绕有机化合物的电性能, 扼要介绍有机导体和超导体、有机半导体、导电聚合物的研究进展。

1.2 有机导体和超导体

有关有机超导体的研究, 是分子材料研究领域中的一个主要研究内容。在有机超导体研究的发展过程中, 取得的第一个具有里程碑意义的结果是第一个有机超导体 $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ ($T_c = 0.9 \text{ K}$, $1.2 \times 10^9 \text{ Pa}$, TMTSF = 四甲基四硒富瓦烯)^[1], 这是一个准一维的有机超导体。在其后的十余年间, 有机超导体的研究取得了很大的进展, 其中主要是基于 BEDT-TTF [BEDT-TTF = 双-(亚乙基二硫代)四硫富瓦烯] 的准二维有机超导体, 目前有机超导体最高超导临界温度的记录为 $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ ($T_c = 12.8 \text{ K}$)^[2] (不包括基于 C_{60} 的超导体)。但是在近十年的时间中, 有机超导体的研究多少有些停滞不前, 特别是超导临界温度没有提高, 虽然也出现了一些 BEDT-TTF 之外的新的超导体, 但其超导转变温度仍然是在 10 K 以下。在这一背景下, 研究工作更多的是集中在一些新的物理现象的研究, 以及多功能体系的研究, 如有机导体中导电电子 (π -电子) 和自旋电子 (d -电子) 的相互作用的问题、同时具有导电特性和磁性的新材料等。以下将就近年来在有机导体-超导体中导电电子和自旋电子的相互作用的探索, 以及电-磁双功能体系的研究进行介绍, 另外将介绍单组分有机导体的研究进展和几个新的

超导体体系。



1. 2. 1 电-磁双功能体系

长期以来都认为超导电性和磁性是两个相互矛盾的性质、库伯对会被铁磁体产生的外磁场或内磁场所瓦解。因此，在一个存在有局域磁矩的体系中实现超导电性是一个具有重要理论意义的研究对象。有机导体由于其特殊的结构特点，为实现这一目的提供了可能。因为在诸如基于 BEDT-TTF 这样的电子给体的电荷转移复合盐中，有机的阳离子和无机的阴离子是空间上相分隔的交替层状结构，因此它们可以被看成是一个“有机-无机分子的复合物”或“化学结合的多层结构”。正因为这种有机-无机组成的分立结构，使人们有望在其中将原来存在于诸如配位磁体等无机固体中的性质和超导电性相结合，从而合成出新的分子材料，将原本在连续晶格物质中不能共存的物理性质引入同一晶格中。

基于以上的思想，英国的科学家 Peter Day 教授和他的合作者一起，采用含有不同磁性金属元素的阴离子与 BEDT-TTF 生长电荷转移复合盐，得到了一系列研究结果，其中包括第一个含有铁磁性金属元素的有机超导体。

由于三价铁具有非常大的自旋态 ($S=5/2$)， FeCl_4^- 和 FeBr_4^- 这两个阴离子首先被用来将含有自旋电子的元素引入 BEDT-TTF 盐。尽管生长条件相同，却分别得到了不同化学计量的盐 $(\text{BEDT-TTF})_2\text{FeCl}_4$ 和 $(\text{BEDT-TTF})\text{FeBr}_4$ ，其中前者为半导体，后者为绝缘体^[3]。 $(\text{BEDT-TTF})_2\text{FeCl}_4$ 和以前报道的一些含有八面体结构的阴离子盐的结构类似，其晶体中包括以交替的二聚体形式堆积的 BEDT-TTF 层和 FeCl_4^- 层，因此其电导率表现为高度的各向异性。在磁性方面，这一 FeCl_4^- 盐中，磁化率主要受控于阴离子， $[\text{BEDT-TTF}]_2^+$ 的贡献很小，即给体亚晶格对磁场的响应不明显。由其磁化率与温度关系曲线经过拟合得到 $\theta = -4\text{K}$ ($S=5/2$, $g=2$)^[4]。

Peter Day 等所采用的另一类含磁性金属元素的阴离子是 CuX_4^{2-} ($X=\text{Cl}, \text{Br}$)，由于这一类阴离子可以表现为多种的构型，从平面正方形到变形的四面体，因此含这一类阴离子的电荷转移复合盐结构变化比较多。其中得到的 $(\text{ET})_3[\text{CuCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体是第一个能同时观察到导电电子和局域电子对磁场有响应的有机金属^[5]。这一晶体一直到 0.4mK 仍保持金属电导，因此它为研究导电电子和局域电子的相互作用提供了一个特殊的对象。有关其中导电电子和局域电子存在相互作用有两条线索。首先顺磁共振 (EPR) 显示存在 g 值的变化和 EPR 谱线的变宽。其 g 值相对于其他 β -相或 α' -相的 BEDT-TTF 盐显著增大，表明其中局域电子和导电电子存在着某种相互作用。另外，源自 Cu 的自旋磁化率与温度曲线用 Bleanary-Bower 模

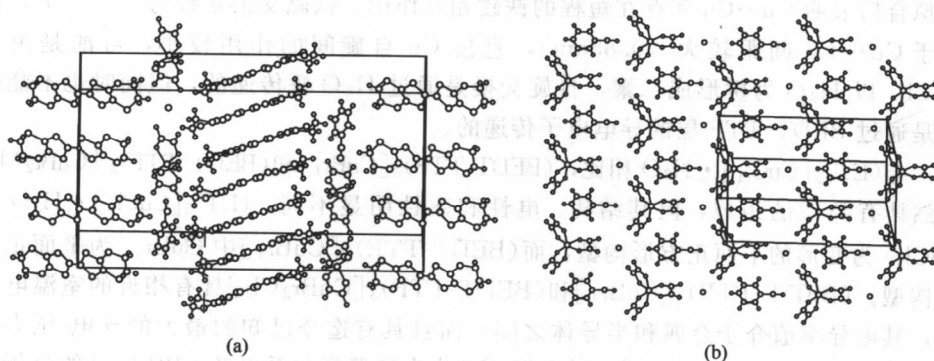
型拟合后表明 $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ 间存在短程的铁磁相互作用, 铁磁交换常数为 $4(1)\text{ K}$, 但由于 $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ 间距较大 (0.85 nm), 直接 Cu 自旋间的作用较小, 可能是由于 CuCl_4^- 以 H_2O 为桥形成二聚, 自旋交换是通过 H_2O 桥传递的, 但同时也不能排除是通过 BEDT-TTF 层的导电电子传递的。

与 $(\text{ET})_3[\text{CuCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 相比, $(\text{BEDT-TTF})_3[\text{CuBr}_4]$ 和 $(\text{BEDT-TTF})_3[\text{CuBr}_2\text{Cl}_2]$ 虽然具有类似的组成, 但其结构、电性和磁性明显不同, $(\text{ET})_3[\text{CuCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中 CuCl_4^- 为变形的平面正方形构型, 而 $(\text{BEDT-TTF})_3[\text{CuBr}_4]$ 中 CuBr_4^- 为平面正方形构型。 $(\text{BEDT-TTF})_3[\text{CuBr}_4]$ 和 $(\text{BEDT-TTF})_3[\text{CuBr}_2\text{Cl}_2]$ 具有相近的室温电导率, 其电导率值介于金属和半导体之间, 而且具有迄今已知的最大的导电-压力响应 [$2.5 \times 10^{-4} \text{ S}/(\text{cm} \cdot \text{Pa})$]。对它们的磁化率和温度关系以及 EPR 信号的分析显示, 其中存在较强的导电电子和局域电子的相互作用。

Peter Day 等所得到的一个最重要的研究结果是第一个含有顺磁性金属元素的有机超导体 $(\text{BEDT-TTF})_4[\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{PhCN}$ 。

$[\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^-$ 与一价或二价阳离子通过草酸根桥可以形成二维无限扩展的层状结构, 并具有特殊的磁性, 因此将这样的阴离子引入有机导体, 对于研究导电电子和局域电子的相互作用将非常有意义, Peter Day 等成功地得到了三种具有类似组成的晶体 $(\text{BEDT-TTF})_4[\text{AFe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{PhCN}$ ($\text{A} = \text{H}_2\text{O}, \text{K}, \text{NH}_4$)^[6]。这三种晶体虽然组成类似, 但由于其中组分 A 分别为正一价的 K^+ 、 NH_4^+ 以及不带电荷的 H_2O , 导致其中的 BEDT-TTF 所带电荷不同, 排列方式也不同, 从而导致电性能上的巨大差异。其中 $\text{A} = \text{K}^+$ 、 NH_4^+ 时, 晶体中 BEDT-TTF 以 $(\text{BEDT-TTF})^{2+}$ 和 $(\text{BEDT-TTF})^0$ 存在, 晶体为半导体 ($\sigma \approx 10^{-4} \text{ S}/\text{cm}$, $E_{\text{A}} = 0.14\text{ eV}$)。 $\text{A} = \text{H}_2\text{O}$ 时, 晶体中的 BEDT-TTF 表现为 β' -相的排列方式, 这是第一个含磁性离子的有机超导体 ($T_{\text{c}} = 7\text{ K}$)。这三种晶体结构都是由交替的有机给体层和阴离子 $[\text{AFe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{PhCN}$ 层组成 [图 1-1 (a)], A 和 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 组成了近似的六边形网格, 而 PhCN 则正好处于网格的空穴中 [图 1-1 (b)]。在磁性方面, $\text{A} = \text{K}^+$ 、 NH_4^+ 时其磁化率在 $2 \sim 300\text{ K}$ 范围内符合 Curie-Weiss 定律, 由 $\text{Fe}(\text{III})$ ($S = 5/2$) 主导, 其相应的 EPR 谱为一个非常窄的信号 ($g = 2.002$), 这是由于其中的 BEDT-TTF 阳离子是成对存在的, 即 $(\text{BEDT-TTF})_2^{2+}$, 自旋配对的结果 BEDT-TTF 对顺磁性磁化率没有贡献。 $\text{A} = \text{H}_2\text{O}$ 的这一化合物在 $300 \sim 8\text{ K}$ 范围内, 其磁化率服从 Curie-Weiss 定律, 表现与温度无关的顺磁性, 拟合得到的 Curie 常数为 $4.38\text{ emu} \cdot \text{K}/\text{mol}$, 接近于只考虑 Fe^{3+} (${}^6\text{A}_1$) 的预期值, 同时拟合得到的 θ 值 (-0.2 K) 显示其中 Fe 的自旋之间存在非常弱的反铁磁交换作用。在其转变为超导体的温度范围内, 这一晶体表现出相当强的抗磁性, 当温度重新回升到 10 K 以上时, 又能恢复 Curie-Weiss 磁性行为。EPR 谱中存在两个信号, 一个归属于 Fe^{3+} 的窄峰 ($g = 2.002$) 和一个归属于导电电子的宽峰 ($g = 2.002 \sim 2.012$)。

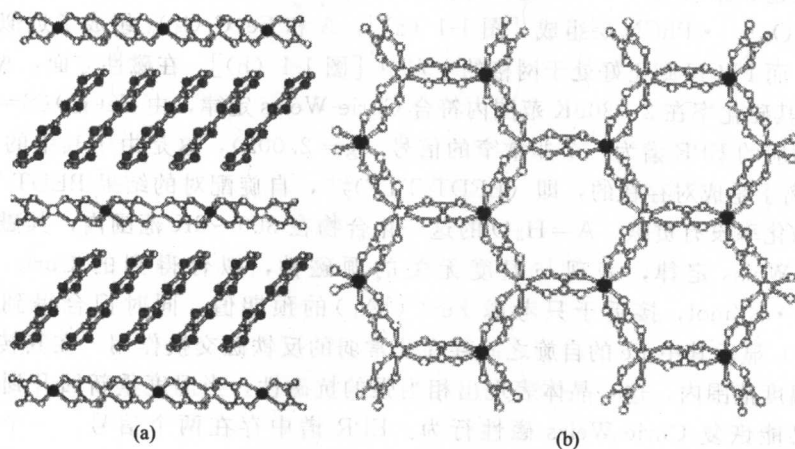
上述的研究工作, 利用 BEDT-TTF 和分子磁体的阴离子复合, 得到了一系列


 图 1-1 $(\text{BEDT-TTF})_4[\text{H}_2\text{OFe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{PhCN}$

(a) BEDT-TTF 层和阴离子-溶剂分子层交替排列; (b) 阴离子-溶剂分子层

的半导体、导体, 以及具有超导电性和顺磁性的材料。但由于其中无机离子的不连续性, 没有得到有意义的宏观磁性。一个解决的方法是利用过渡金属离子来代替前文 $[\text{AFe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ 中的 A, 形成无限扩展的二维磁性层结构。成功的例子是将 $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^-$ 这类的大体积的聚合物型磁性阴离子引入电荷转移复合物。Coronado 等在 2000 年报道的一种由无限扩展的磁性配位聚合物层和导电 BEDT-TTF 阳离子层交替在一起组成的分子材料 $[\text{BEDT-TTF}]_3[\text{MnCr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, 表现出具有铁磁性和金属电导^[7]。

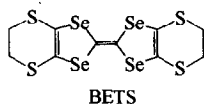
该晶体由交替的 ET 阳离子层和蜂窝状双金属草酸盐配合物 $[\text{M}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^-$ 层组成。其中 BEDT-TTF 阳离子和无机层平面呈 45° 倾斜, 只有一种晶体学上独立的 ET 阳离子, 并以中间的 $\text{C}=\text{C}$ 键的中心为对称中心, 所有给体分子与平移操作相关联, 并采取二维 β 相排列方式 (图 1-2)。


 图 1-2 $[\text{BEDT-TTF}]_3[\text{MnCr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ 晶体

 (a) BEDT-TTF 和阴离子的交替层状结构; (b) 二维 $[\text{MnCr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^-$ 层的网格结构

磁性测量的结果显示,这是一个铁磁体 ($T_c=5.5\text{K}$),交流磁化率的测量显示在 T_c 以下存在一个尖峰。铁磁性进一步被 2K 时测量的磁化等温线确证,表现出很快达到饱和磁化强度 ($M_s=7.1\mu\text{B}$)。磁滞行为表现为非常小的矫顽力 ($H_c=5\sim 100\text{e}$),说明这是一个软铁磁体。磁性结果和文献报道的其他 Mn(II)Cr(III) 草酸盐一致,说明 ET 阳离子在层间的插入没有影响。该晶体的室温电导率为 250S/cm ,当温度降低至 2K 时仍然保持金属电导。当施加的外场(最高约 5T)垂直于层状结构时,在 10K 以下表现为负的磁致电阻。当施加的外场平行于层状结构时则没有响应。这种现象可能是由于低温下材料中铁磁性阴离子产生的内磁场引起的。

最近 Coronado 等进一步合成了一个基于 BETS 的铁磁性有机导体 $[\text{BETS}]_x[\text{MnCr(ox)}_3] \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)(x\approx 3)^{[8]}$ 。其晶体结构分析显示,其中的 BETS 阳离子呈 α -相的排列方式。BETS 分子排列成链,相邻链中的 BETS 分子间二面角为 131° 。BETS 分子所处的平面几乎垂直于草酸盐层状结构,而相对应的 ET 盐中,ET 阳离子呈 β -相排列。这些结构上的区别导致了这两种晶体物理性质的不同。



磁性测量结果显示,其中存在二维的以草酸根为桥的双金属网络,与之相对应的是测得的室温 $\chi_m T(7.36\text{emu} \cdot \text{K/mol})$,而有机层没有贡献。由于金属核间的铁磁性相互作用, $\chi_m T$ 在 50K 以下随温度降低而增大。交流磁化率的测量结果也证实了磁有序的存在, $T_c=5.3\text{K}$ 。该晶体的室温电导率为 1S/cm ,电导率与温度的依赖关系表明,在室温至 150K 为金属电导,150K 以下为半导体行为。这不同于相对应的 ET 盐,因为通常在电荷转移复合物中 β -相导电性好于 α -相的材料。

在对电荷转移复合物的研究中,在电子给体的选择上,用 BETS 代替 BEDT-TTF 是一种非常明智的做法,因为 BETS 中 4 个 Se 原子代替了 BEDT-TTF 中的硫原子,更有利于增加分子间的相互作用,使得在低温下的金属态更稳定,因此基于 BETS 的体系更有利于研究低温下的 π -d 电子的相互作用。在这一方面,日本分子科学研究所的 Kobayashi 教授等近年来进行了系统的研究。下面将介绍他们所得到的几个重要结果。

2003 年 Kobayashi 教授等报道了第一个反铁磁性有机超导体 $\kappa\text{-(BETS)}_2\text{FeBr}_4^{[9]}$,对

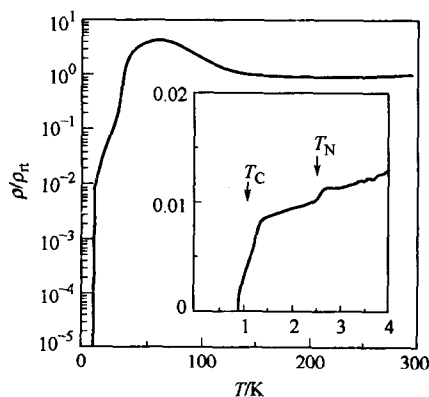


图 1-3 $\kappa\text{-(BETS)}_2\text{FeBr}_4$ 电阻率随温度变化关系(0.6~300K)

其电磁性能的研究显示,这一体系是第一个在常压下具有反铁磁性的有机金属,其 $T_N=2.5\text{K}$,其磁化率与温度的关系,以及磁化行为与磁场强度的依赖关系显示出这是一个反铁磁体。在 $0.6\sim 300\text{K}$ 范围内测量了其电阻率的变化(图 1-3),在 T_N 温度附近,其电阻率显示出一个小的突降,这一现象明显表示其中存在导电的 π -电子和 Fe^{3+} 自旋电子之间存在相互作用。另外在 1.1K 时这一体系发生了超导相变。通过对 T_c 与外场关系的测量显示,这一体系中超导电性具有高度的各向异性,这是由于其中反铁磁性有序的 Fe^{3+} 产生的内磁场导致的。这一结果也表明,这是一个存在明显 π -d 电子相互作用的有机超导体,其超导态受到内部 d-自旋体系的影响。

Kobayashi 等还对这一体系中是否存在超导态和磁有序共存进行了探索,所采用的手段是对单晶样品进行比热容测量。在 $0.9\sim 9\text{K}$ 的温度范围内的测量数据显示,在 2.4K 附近,即对应于 T_N ,存在一个反常的 λ 形的尖峰,这一反常所反映的正是反铁磁相变的结果;但在 1.1K (T_c) 附近却未观测到任何反常变化,这说明,该体系中的磁有序在发生超导相变时未被破坏。由此他们断言,这一体系在 1.1K 温度以下存在磁有序和超导电性的共存。这是一个很不寻常的结果,在无机体系中仅发现 $\text{Ho}(\text{Ir}_x\text{Rh}_{1-x})_4\text{B}_4$ ($x\geq 0.6$) 有如此性质^[10]。

另一不寻常的发现是,强磁场能够导致超导相变现象。通常情况下,当对一个

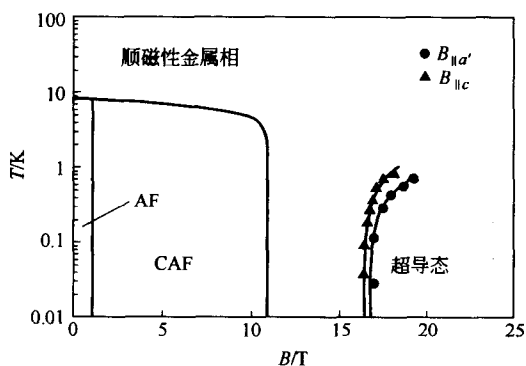


图 1-4 λ -(BETS)₂FeCl₄ 的相图

有机超导体施加一个足够强的外磁场时,其超导态将被破坏。这一现象是由于两种机制引起的。其一被称作 Zeeman 效应,导致库伯电子对的分离;第二个机制被称作轨道效应,由于磁场对超导体的渗入,导致电子成对产生的能量上的优势丧失。Kobayashi 教授等发现, λ -(BETS)₂FeCl₄ 在没有外场存在的条件下表现为在 8K 时有一个金属到绝缘体的相变,并伴随着 Fe^{III} 的反铁磁相变;当外场达到 1T 时,

Fe 的磁矩出现扭曲;当外场达 15T 时,绝缘体将回复为顺磁性金属相;在外场强度为 17T 时,在 0.1K 下出现超导相变,并且这一 T_c 随外磁场强度增加而升高。图 1-4 为 λ -(BETS)₂FeCl₄ 的相图^[11]。

磁致超导现象曾在无机体系 $\text{Eu}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Mo}_6\text{S}_8$ 中观测到,这是一个 $T_c=3.8\text{K}$ 的超导体,当外场为 1T 时失超,而当外场进一步增强达 4T 时在 0.1K 下又回复到超导态^[12]。这一现象被解释为 Jaccarino-Peter 效应。外场起到了补偿 Eu 的磁矩产生的内磁场的作用。由于在 λ -(BETS)₂FeCl₄ 中也存在 Fe 磁矩和导电电子间的相互作用,因而 Jaccarino-Peter 效应可能是这一体系出现磁致超导的机制,当然这