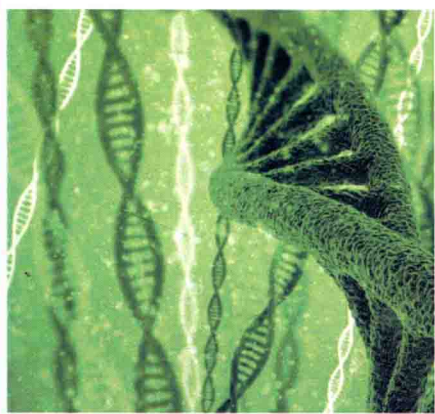


分子磁性材料的设计与机理研究

FENZI CIXING CAILIAO DE
SHEJI YU JILI YANJIU

崔术新 左明辉 著



新华出版社

分子磁性材料的设计与机理研究

FENZI CIXING CAILIAO DE
SHEJI YU JILIXI

崔术新 左明辉 著

新华出版社

图书在版编目(CIP)数据

分子磁性材料的设计与机理研究 / 崔术新, 左明辉
著. —北京: 新华出版社, 2015. 6

ISBN 978-7-5166-1770-0

I. ①分… II. ①崔…②左… III. ①磁性材料—研究 IV. ①TM271

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 142041 号

分子磁性材料的设计与机理研究

作 者: 崔术新 左明辉

出 版 人: 张百新

责任编辑: 张 敬

出版发行: 新华出版社

地 址: 北京石景山区京原路 8 号

邮 编: 100040

网 址: <http://www.xinhupub.com>

<http://press.xinhuanet.com>

经 销: 新华书店

购书热线: 010—63077122

中国新闻书店购书热线: 010—63072012

照 排: 北京静心苑文化发展有限公司

印 刷: 北京艾普海德印刷有限公司

成品尺寸: 185mm×260mm 1/16

印 张: 10.75

字 数: 139 千字

版 次: 2015 年 6 月第一版

印 次: 2015 年 6 月第一次印刷

书 号: ISBN 978-7-5166-1770-0

定 价: 36.00 元

图书如有印装问题请联系: 010—82951011

◎作者简介

崔术新，女，1978年生人，博士研究生学历，2009年毕业于东北师范大学物理化学专业，目前就职于牡丹江师范学院。从2009年至今在牡丹江师范学院任教，主要讲授无机化学、普通化学实验等课程，从事磁性材料方向的研究，发表SCI论文20余篇。

左明辉，男，1978年生人，博士研究生学历，2009年毕业于吉林大学物理化学专业，目前就职于牡丹江师范学院。从2009年开始至今在牡丹江师范学院任教，主要讲授物理化学、物理化学实验、量子化学等课程，从事催化反应机理方向的研究，发表SCI论文10余篇。

前 言

分子磁性材料不仅是一种新型的功能材料,而且还是涉及化学、物理、材料及生命科学等交叉学科的新研究领域。它的出现打破了传统的磁性材料只来源于含有 3d、4f 轨道电子的无机金属及其氧化物的界限,并且吸收了有机物低密度、柔软性、可加工性、生物相容性等特点,因此既具有重要的学术意义,同时又具有特殊的应用潜力。然而,此类新材料还处于探索的阶段,对于磁性的作用机制尚未有公认的解释。

本书介绍了以吡啶羧酸、联吡啶及其衍生物为配体与金属离子形成的几种新化合物的制备方法,同时总结了合成产物的结构特征与磁性能间的关系,为此类化合物在新型分子磁性材料方面的应用提供理论与实验基础。另外,本书在密度泛函理论的框架下,结合对称破缺态方法对几种典型的磁性双核配合物作为研究对象,通过与实验数据相比较,探讨了不同密度泛函方法与基组对计算配合物交换耦合常数的准确度,研究分子磁交换机理,为认识新合成化合物及其磁性质和结构之间的关系提供理论依据。

本书收录了作者在分子基磁性材料研究领域中的主要科研成果,分 10 章分别介绍了磁性化合物的设计及微观机理的相关内容。共计收录了 10 篇专题 SCI 学术论文,其他相关论文已全部在国内外出版物上公开发表。

本书得到了国家自然科学基金(50473032)、黑龙江省自然科学基金(QC2014C009)支持,同时得到东北师范大学张景萍教授的帮助和指导,作者深表感谢。本书出版得到了黑龙江省高等学校青年学术骨干支持计划(1254G061)和牡丹江师范学院“优

秀青年骨干教师培养计划(MQP201403)”的资助与支持。本书紧跟学科发展,难免有不妥与错误之处,恳请读者批评指正。

作 者

2015 年 6 月

目 录

第 1 章 绪论	1
§ 1.1 分子磁学基础	2
§ 1.1.1 磁性的起源 ^[1]	2
§ 1.1.2 物质磁性的类型	4
§ 1.2 分子磁学的研究内容 ^[2]	7
§ 1.3 分子磁性材料的研究进展	9
§ 1.3.1 有机分子磁体	10
§ 1.3.2 无机分子磁体	12
§ 1.3.3 无机-有机分子磁体	14
§ 1.3.4 单分子磁体 ^[3,61]	15
§ 1.4 本书研究内容	21
参考文献	23
第 2 章 $[\text{Co}(\text{pdc})\text{L}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ 和 $[\text{Ni}(\text{pdc})\text{L}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ (pdc^{2-} = 吡啶-2,6-二甲酸; $\text{L} = 2,4'$ -联吡啶) 的结构与性能研究	43
§ 2.1 引言	43
§ 2.2 实验部分	44
§ 2.2.1 材料	44
§ 2.2.2 物理测量	45
§ 2.2.3 配合物的制备	45
§ 2.2.4 X-射线晶体学研究	46

§ 2.3 结果与讨论	48
§ 2.3.1 晶体结构	48
§ 2.3.2 热重性质和红外性质	53
§ 2.3.3 磁性质	57
§ 2.4 结论	60
参考文献	61
第 3 章 含有吡啶-2,6-二甲酸离子和 5-(4-溴苯基)-2,4-联吡啶的金属配合物的结构和磁性研究	66
§ 3.1 引言	66
§ 3.2 实验部分	67
§ 3.2.1 材料	67
§ 3.2.2 物理测量	67
§ 3.2.3 配合物的制备	68
§ 3.2.4 X-射线晶体学研究	68
§ 3.2.5 理论计算	69
§ 3.3 结果与讨论	70
§ 3.3.1 晶体结构	70
§ 3.3.2 红外光谱和热重分析	77
§ 3.3.3 磁性研究	79
§ 3.4 结论	87
参考文献	88
第 4 章 有机亚磷酸桥连配合物 $[\text{Ni}_2(\mu\text{-O}_2\text{P}(\text{H})\text{Ph})_2(\text{bpy})_4]\text{Br}_2$ 的磁性理论研究	96
§ 4.1 引言	96
§ 4.2 计算部分	98
§ 4.2.1 计算模型	98
§ 4.2.2 公式与方法	98

§ 4.3 结果与讨论	99
§ 4.3.1 耦合常数 J_{ab}	99
§ 4.3.2 分子磁轨道	100
§ 4.3.3 自旋密度分析	101
§ 4.4 结论	103
参考文献	103

第 5 章 双核钴配合物 $[\text{Co}_2(\text{DMIM})_4(\mu_2\text{-O}^2, \text{O}, \text{O}'\text{-SO}_4)_2] \cdot 2\text{MeCN}$ (DMIM=1,2-二甲基咪唑) 的磁性理论研究	105
--	-----

§ 5.1 引言	105
§ 5.2 计算部分	107
§ 5.2.1 计算模型	107
§ 5.2.2 计算方法	108
§ 5.3 结果与讨论	108
§ 5.3.1 耦合常数 J_{ab}	108
§ 5.3.2 分子磁轨道	110
§ 5.3.3 自旋密度分析	112
§ 5.4 结论	114
参考文献	114

第 6 章 双核铜配合物 $[\text{Cu}_2(\text{MMBPT})_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_{2.5}]$ [MMBPT=3-甲基-4-对甲基苯基-5-(2-吡啶)-1,2,4-三氮唑] 的磁性理论研究	116
---	-----

§ 6.1 引言	116
§ 6.2 计算部分	118
§ 6.2.1 计算模型	118
§ 6.2.2 理论公式与方法	119

§ 6.3 结果与讨论	119
§ 6.3.1 耦合常数 J_{ab}	119
§ 6.3.2 分子磁轨道	120
§ 6.3.3 自旋密度分析	121
§ 6.4 结论	123
参考文献	123

第7章 双核铜(II)配合物 $[\text{Cu}_2(\text{mMP})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [mMP 为邻苯二甲酸单甲酯]磁性的理论研究

.....	125
§ 7.1 引言	125
§ 7.2 计算部分	126
§ 7.2.1 计算模型	126
§ 7.2.2 计算公式与方法	126
§ 7.3 结果与讨论	127
§ 7.3.1 耦合常数 J_{ab}	127
§ 7.3.2 分子磁轨道	128
§ 7.3.3 自旋密度分析	129
§ 7.4 结论	130
参考文献	131

第8章 双核铜(II)配合物 $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{OCNH}_2\text{CH}_3)]$ 磁性理论的研究

§ 8.1 引言	132
§ 8.2 计算部分	134
§ 8.2.1 计算模型	134
§ 8.2.2 计算公式与方法	134

§ 8.3 结果与讨论	135
§ 8.3.1 耦合常数 J_{ab}	135
§ 8.3.2 分子磁轨道	137
§ 8.3.3 自旋密度分析	138
§ 8.4 结论	139
参考文献	140
 第 9 章 铁磁性铜配合物 $\{[\text{Cu}_3(\text{bipy})(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-CO}_3)_2]11\text{H}_2\text{O}\}_n$ 的理论研究	141
§ 9.1 引言	141
§ 9.2 计算部分	142
§ 9.2.1 计算模型	142
§ 9.2.2 计算方法与公式	143
§ 9.3 结果与讨论	144
§ 9.3.1 耦合常数 J_{ab}	144
§ 9.3.2 分子磁轨道	145
§ 9.3.3 自旋密度分析	146
§ 9.3.4 距离对磁性的影响	148
§ 9.4 结论	149
参考文献	149
 第 10 章 配合物 $[\text{Ni}_2(\text{Hpyco})_2(\text{pa})(\text{EtOH})\text{Cl}_3]$ 的磁性理论研究	151
§ 10.1 引言	151
§ 10.2 计算部分	153
§ 10.2.1 计算模型	153
§ 10.2.2 计算公式与方法	154
§ 10.3 结果与讨论	155
§ 10.3.1 耦合常数 J_{ab}	155

§ 10.3.2 分子磁轨道.....	156
§ 10.3.3 自旋密度分析.....	157
§ 10.4 结论.....	159
参考文献.....	160

第 1 章 绪 论

从几千年前我们的祖先发现磁石可以吸引铁的现象以来,磁性材料就吸引了人们的注意。历史上记载的人类对磁性材料的最早应用是中国人利用磁石能够指示南北方向的特性,将天然磁石制成的司南,这一发明对航海业的发展有着重要的推动作用。可以说,磁性材料一直是国民经济、国防工业的基础支柱,其广泛地应用于电信、自动控制、电器、通讯等领域,并且在微机、大型计算机中有更重要的应用地位。

在现代科学领域中,与磁性相关的电磁体、发电机、模拟控制器等技术发挥着至关重要的作用。例如,在一辆高档跑车中有 300 多个磁性部件,影音存储光盘 VCD、CD 也是基于磁学原理制作的,金属和合金在液氮中的超导现象是 20 世纪最重要的发现之一,超导磁体已经被应用于磁共振成像、NMR 光谱和粒子加速器中。自从 1986 年超导现象被第一次发现,人们就开始致力于合成具有高温超导效应的陶瓷材料,如 YBaCuO 可以在温度高于液氮沸点时发生超导效应。1988 年,费尔和格林贝格尔各自独立发现了一个令人振奋的物理现象:非常弱小的磁性变化就能导致磁性材料发生非常显著的电阻变化,这一现象被称为巨磁电阻效应。费尔和格林贝格尔也因此获得了 2007 年诺贝尔物理学奖。目前,巨磁阻效应被广泛应用于电子信息领域,发挥着重要作用,全世界几乎所有数码产品中都离不开巨磁阻效应的应用,如磁盘中体积小且灵敏的数据读出头就是利用巨磁阻效应研制出来的,大大减小了数据存储磁性材料的尺寸,提高了磁盘的存储能力。然而,当磁存储材料达到纳米尺寸时,这种集成化和微型化将受到加工工艺以及成本的限制,造成技术上难以逾越的障碍,同时材料会遇到超顺磁限制,不能再表现

出磁滞现象。因而要求磁性材料也要向着高性能、新功能方向迈进,这就使得多功能的分子磁性材料(molecule-based magnetic materials)走进了我们的视野。其中实现以单个分子或分子集合体作为新的开关和信息储存元件是分子材料研究中的一个挑战性课题,称之为“分子电子学”(Molecular Electronics)。

分子材料是由分子单元组装成的物质,对于分子磁性材料来说,一个最重要的基本概念是分子的双稳性,即分子在一定范围的外界微扰下(如光、热、压力)可以有两个稳定电子态,一个为基态,另一个为亚稳态,在适当条件下这两种状态可以互变从而实现开关和信息存储功能。这样,单个分子或分子集合体就可以作为一个存储单元,可对应于计算机二进制中的0和1两个状态,极大地提高了磁存储的密度。据文献预测,这类研究最终有可能利用大小只有十亿分之一厘米的分子存储信息,从而使计算机小型化发生“量子飞跃”。

§ 1.1 分子磁学基础

§ 1.1.1 磁性的起源^[1]

原子(和离子)中的电子不断的运动,存在着复杂的电磁相互作用。根据量子化学理论,若原子中的电子间不存在相互作用,则每个电子的状态可以用主量子数 n 、轨道角量子数 l 、 l 在磁场方向分量 m_l 和自旋量子数 s 这四个量子数来描述。其中前三个量子数描述了电子在三维空间的运动,其取值为 $n=1, 2, \dots, n$ 为整数, $l < n$, $|m_l| \leq l$ 。量子数 s 描述了电子在自旋空间的运动,其数值只能取 $1/2$ 或 $-1/2$ (通常用 $\uparrow$ 或 $\downarrow$ 分别表示其自旋是平行或反平行于磁场方向)。实际上,由于原子中电子间的相互作用,个别电子的 l_i 和 s_i 已意义不大,不是好量

子数。为了更准确地反映含 n 个电子的原子整体的内部状态, 应该采用总角量子数 L 、总自旋量子数 S 、总量子数 J 和磁量子数 M_J 这四个量子数。它们可以根据矢量耦合模型直接由各个单个电子的量子数 l 和 s 得到。

$$L = \sum_{i=1}^n l_i, S = \sum_{i=1}^n s_i, J = L + S \quad (1)$$

由此可以直接计算出多电子原子中的一些物理量, 如轨道角动量 P_L 、自旋角动量 P_S 、总角动量 P_J 以及 P_J 沿磁场方向的分量 P_{MJ} 等。

$$P_L = \frac{h}{2\pi} \sqrt{L(L+1)} \quad (2)$$

$$P_S = \frac{h}{2\pi} \sqrt{S(S+1)} \quad (3)$$

$$P_J = \frac{h}{2\pi} \sqrt{J(J+1)} \quad (4)$$

$$P_{MJ} = \frac{h}{2\pi} M_J \quad (5)$$

电子的运动必然伴随着磁性的产生。量子力学证明, 对于多电子原子, 其原子磁矩 μ 直接和总角动量 P_J 相关。

$$\mu = -g \sqrt{J(J+1)} \mu_B \quad (6)$$

该磁矩沿外磁场方向 z 的分量为

$$\mu_z = -g M_J \mu_B \quad (7)$$

磁矩 μ 在外磁场 H 作用下的能量为

$$E(M_J) = -\mu H = -\mu_z H = g M_J \mu_B H \quad (8)$$

其中 μ_B 称为波尔磁子。

$$\mu_B = \frac{he}{4\pi mc} = 9.274 \times 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1} \quad (9)$$

它是磁矩的一个基本单位, m 为电子质量, g 成为朗德因子。

$$g = 1 + \frac{S(S+1) + J(J+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (10)$$

在很多关于磁性的讨论中, 特别是对有机自由基等, 可以忽

略轨道角动量的贡献(即 $L=0$)而只考虑电子自旋的贡献,即 $J=S$,故 $g=2$ 。

因此,

$$\mu = -g\mu_B S \quad (11)$$

它和外磁场 H 相互作用的能量为

$$E = -\mu H = M_S g \mu_B H \quad (12)$$

显然,当原子(或分子)为 $L=0$ 、 $S=0$ 的闭壳结构时不具有永久磁矩,则不会呈现出磁性。

§ 1.1.2 物质磁性的类型

当物质由含有未成对电子的分子组成时,则由于式(11)所示的分子磁矩的存在而导致物质的磁性。可以将每个原子或分子自旋引起的磁矩看成一个小磁铁(常称为磁子)。通常由于这些磁子的无序取向而使物质不呈现宏观的磁性。若将 1mol 的这种化合物置于外磁场 H 下,则样品中磁子作有序取向而产生宏观磁矩 M 。这种所谓的摩尔磁化强度 M 和外场 H 的关系为:

$$\partial M = \chi \partial H \quad (13)$$

其中 χ 称为摩尔磁化率。对于磁性间没有相互作用的理想体系,其净宏观磁矩由下式表示:

$$M = \chi H \quad (14)$$

从经典力学来看,能量为 E 的体系在外场的微扰下,其摩尔磁化强度可以表示为(见式(12))

$$M = -\frac{\partial E}{\partial H} \quad (15)$$

对于分子磁矩间没有相互作用的体系,也可以用量子统计力学的语言来描写。在磁场 H 下,具有能谱 E_n ($n=1, 2, \dots$) 的分子,其宏观磁化强度 M 应是微观磁化强度按波尔兹曼分布的统计平均。

$$M = \frac{N \sum_n - \left(\frac{\partial E}{\partial H} \right) \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)}{\sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)} \quad (16)$$

因此可以从理论上导出下述摩尔磁化率的居里方程式：

$$\chi = \frac{Ng^2 \mu_B^2}{3k_B T} S(S+1) = \frac{C}{T} \quad (17)$$

由此可见， χ 随温度倒数作线形变化，其中的常数 $C = \frac{Ng^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B}$ 和自旋量子数有关。这种具有线性磁性关系的物质称为顺磁性物质。

居里定理是基于 M 和 H 的线性关系式(14)得到的，它只有在 $H/k_B T$ 很小时(高温低场)才适用。当 $H/k_B T$ 增大时，理论上可以导出

$$M = Ng \mu_B S B_S(y) \quad (18)$$

其中 $y = \frac{g \mu_B S H}{k_B T}$ ， B_S 为由下式定义的布里渊函数。

$$B_S(y) = \frac{yS+1}{2S} \coth\left(\frac{2S+1}{2S}y\right) - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{1}{2S}y\right) \quad (19)$$

当 $H/k_B T$ 很大时， $B_S(y) \approx 1$ ，从而得到所预料的饱和磁化强度

$$M_S = Ng \mu_B S \quad (20)$$

当 $H/k_B T$ (或 y) 很小时，

$$B_S(y) = \frac{y(S+1)}{3S} \quad (21)$$

这时 $\chi = M/H$ 关系有效，从而还原成居里定律。

基于式(17)和式(20)，可以从实验测得的 χ 值定义有效磁矩

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3\chi k_B T}{N}} = 2.83 \sqrt{\chi T} \quad (22)$$

特别是对于只有自旋贡献且无相互作用的体系，有效磁矩可表示如下关系式。

$$\mu_{\text{eff}} = \mu_B g \sqrt{S(S+1)} \quad (23)$$