

98.15(2)

① 141-150

第2期
1999年3月无机化学学报
CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRYVol. 15, No. 2
March, 1999

进展与评述

一种设计实用分子铁磁体的有效构件

——普鲁士蓝类配合物

寇会忠 廖代正

(南开大学化学系, 天津 300071)

141-271

TM271

合成常温下的分子铁磁体是化学家研究的新领域。普鲁士蓝类分子铁磁体是目前最有望用于实际的一类体系。我们拟就该类配合物的设计、合成及磁性特点作一展望性评述。

关键词:

分子基铁磁体

普鲁士蓝

杂化型普鲁士蓝

分类号:

O614.81

O646.8

0 引言

分子铁磁体

铁磁体

配合物

设计具有高铁磁相变温度的分子铁磁体是当今自然界向化学家的一个新挑战^[1]。所谓分子铁磁体是指在某温度(T_c)下能自发磁化的以分子基合构成的新型磁性材料。由于它们易溶于有机溶剂,使以往在特殊条件下才能获得的磁性材料有可能在通常条件下的溶液化学中得到。而且分子铁磁体具有体积小、比重轻、结构多样和易于加工成型等特点,有可能用于制作航天材料,微波吸收隐身材料,电磁屏蔽材料和信息储存材料。

在八十年代末,出现了三项前沿性研究成果:具有柱状结构的电荷转移配合物 $[\text{Fe}(\text{Me}_5\text{Cp})_2][\text{TCNE}]$ (Me_5Cp 为五甲基环戊二烯, TCNE 为四氰基乙烯), 其临界温度为 $T_c = 1.8 \text{ K}^{[2]}$ 。草酰胺桥联的一维链状铜锰配合物 $\text{MnCu}(\text{pbaOH})(\text{H}_2\text{O})_x$ (pbaOH 为 2-羟基-1,3-丙二胺二草酸阴离子) ($T_c = 4.6 \text{ K}^{[3]}$) 和自由基桥联的一维链状配合物 $[\text{Mn}(\text{bfac})_2(\text{NITR})]$ (bfac 为六氟乙酰丙酮, NITR 为 2-R-4,4,5,5-四甲基-3-氧化咪唑啉-1-氧) (当 R 为异丙基时, $T_c = 7.8 \text{ K}^{[4]}$)。它们也代表了目前合成分子铁磁体的常用方法,即金属有机方法,无机方法和金属-自由基方法。这些早期的分子铁磁体都不实用,因为它们都具有很低的临界温度,只有在几乎冷却至绝对零度时才发生磁相变。根据目前研究结果可知,在低维数的磁体中,链间(1D)或层间(2D)通过氢键或范德华力的相互作用常常是反铁磁的,这就导致低的 T_c 温度。所以要得到常温下的分子铁磁体需要设计高维数且具有强的顺磁离子间的相互作用的配合物。

近年来人们在寻求高 T_c 温度分子铁磁体的研究中发现基于构筑元件 $\text{M}(\text{CN})_6^{4-}$ 和简单金属离子的氰根桥联的普鲁士蓝类双金属配合物呈现很高的铁磁或亚铁磁相变温度。对此世界

收稿日期:1998-03-16。 收修改稿日期:1998-04-23。

国家自然科学基金资助项目(No. 29631040, 59772020)。

通讯联系人

第一作者:寇会忠,男,29岁,博士生;研究方向:功能配合物的合成和性质研究。

很多国家的化学家争相研究,并取得了令人振奋的进展。如近年在《Science》和《Nature》杂志上不断出现关于此类分子铁磁体的报道,而且在近年召开的多次国际分子铁磁体会议上关于普鲁士蓝类分子铁磁体的论题也成为会议热点之一。

我们就普鲁士蓝类分子铁磁体的设计、合成以及磁性特点做一展望性评述。

全文共分三部分:第一部分简介普鲁士蓝的结构和磁性;第二部分介绍普鲁士蓝类分子铁磁体的设计与合成;第三部分是杂化型普鲁士蓝的设计思路。

1 普鲁士蓝

作为一种染料,传统的普鲁士蓝组成为 $\text{Fe}_4^{II}[\text{Fe}^I(\text{CN})_6]_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ 是由 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 水溶液与 $\text{Fe}(\text{III})$ 盐溶液反应而得的兰色沉淀物。虽然它是第一个人工合成的配合物(1710年),但其结构仅在最近通过 X-光衍射分析解出^[5],为氰根桥联的立方结构,基元为直线型 $\text{Fe}^I - \text{C} \equiv \text{N} - \text{Fe}^I$ 。普鲁士蓝磁学性质引起了化学家和物理学家的注意的原因在于它本身是一个分子铁磁体,其铁磁相变温度 $T_c = 5.6 \text{ K}$ ^[6,7]。在该配合物中,顺磁性的 Fe^{3+} 离子通过反磁性的 $\text{Fe}^I(\text{CN})_6^{4-}$ 传递弱的磁相互作用($\text{Fe}^I \cdots \text{Fe}^I = 10.6 \text{ \AA}$)。1993 年利用极化中子衍射可知,在氰根集团的 C、N 原子上存在着强自旋密度^[8]。因此该磁相互作用是由一个金属离子到其相邻最近金属离子的强烈自旋离域(delocalization)而引起的。由此可见氰根配体是一个能传递强的离子间磁相互作用的理想配体。

2 普鲁士蓝类分子铁磁体

由普鲁士蓝的磁性特点可知,尽管顺磁性铁(III)离子间有反磁性 $\text{Fe}^I(\text{CN})_6$ 相隔,但由于氰根桥基传递磁相互作用的能力很强,铁(III)离子间仍有弱的磁相互作用,铁磁相转变温度 $T_c = 5.6 \text{ K}$,为一弱的铁磁体。由此可以预期,如果使用顺磁阴离子构件代替反磁性的 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$,得到的配合物(这类化合物统称为普鲁士蓝类配合物)可能具有高于普鲁士蓝的 T_c 温度。基于以上想法,1956 年,Bozorth 等首次对普鲁士蓝类配合物进行了磁性研究,报道了具有 T_c 温度高达 50 K 的分子磁体^[9]。1982 年,Griebler 等人使用 $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ 为元件合成了一个组成为 $\text{CsMn}^{II}\text{Cr}^{III}(\text{CN})_6$ 的三维亚铁磁体, T_c 温度为 90 K^[10]。这是当时在常温下从溶液中合成出来的 T_c 温度最高的配合物。近年,在普鲁士蓝类配合物的合成和磁性研究作出突出贡献的当推 Verdager 和 Girolami 为首的两研究集体。自 1989 年以来他们不断设计合成了一些具有高 T_c 温度的普鲁士蓝类配合物。特别是在 1993 年 Verdager 等首次报道了一个在 240 K 发生磁相变的普鲁士蓝类分子磁体 $\text{Cr}_3^{II}[\text{Cr}^{III}(\text{CN})_6]^{[10]}$ 。

2.1 普鲁士蓝类配合物的合成和结构

组成为 $A_x[\text{B}(\text{CN})_6]_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的普鲁士蓝类配合物是由顺磁性的 $\text{B}(\text{CN})_6^{n-}$ 与金属离子水合物 $A(\text{H}_2\text{O})_6^{n+}$ 在水溶液中反应而得到的,其中 A 为高自旋的金属离子例如 Cr^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Cu^{2+} , B 为低自旋的过渡金属离子例如 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Mn^{3+} 和 V^{2+} 。

当 $K=L$ 时,配合物呈面心立方结构,直线型 A-C-N-B 沿三个相垂直的方向扩展(见图 1)。碱金属阳离子例如 Cs^+ 占据晶格内 A_1 、 B_1 四面体中心。当 $K>L$ 时, $\text{B}(\text{CN})_6$ 上存在未桥联的氰根配体,晶格中出现了三维周期的破裂(disruption)。产生的空穴通常被与 A 离子配位的水

分子占据。例如:A为二价B为三价,配合物 $A_2[B(CN)_6] \cdot nH_2O$ 中,1/3的 $B(CN)_6$ 是空的;每个八配位的A离子平均被氰根上的四个氮原子和水分子上的两个氧原子包围。所以,该配合物所含水分子数目最小为六。

对此类配合物的研究意义在于:(1)直线型的A-CN-B桥能够有效促进相邻自旋中心间强的磁相互作用,(2)这些固体样品在室温条件下很容易制备,(3)有许多具有不同自旋态和氧化态的金属可替换使用。

2.2 普鲁士蓝类配合物的磁性

根据磁性的唯象论(Heisenberg在1926年提出),表示两顺磁离子间磁相互作用的自旋Hamiltonian算符为:

$$\hat{H}_{AB} = -2JS_1S_2 \quad (1)$$

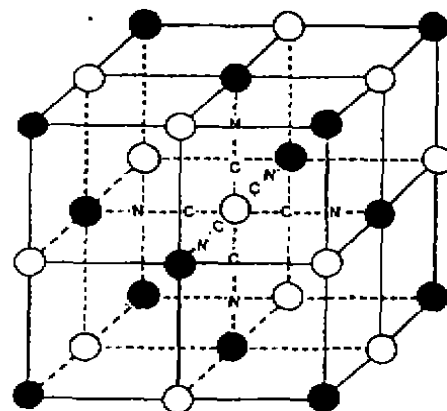
J 称为交换积分,它的符号和大小能标志相互作用的性质和大小。 $J > 0$,表示顺磁离子间为铁磁相互作用; $J < 0$,表示顺磁离子间为反铁磁相互作用。

根据Kahn近似分子轨道理论^[1],顺磁离子A与B之间的相互作用(即 J_{AB})可表示为铁磁贡献(J_1)和反铁磁贡献(J_2)之和,即 $J = J_1 + J_2$ 。当A中某单占电子的磁轨道 ϕ_i 与B中的某单占电子的磁轨道 ϕ_k 有重叠,即重叠积分 $S_{ik} = \langle \phi_i | \phi_k \rangle \neq 0$ 时,这对磁轨道(ϕ_i, ϕ_k)对顺磁离子间相互作用的贡献是反铁磁的。反之,当磁轨道间正交,即 $S_{ik} = \langle \phi_i | \phi_k \rangle = 0$ 时,磁轨道(ϕ_i, ϕ_k)对A与B间相互作用的贡献是铁磁的。一般反铁磁贡献远大于铁磁贡献,故仅当反铁磁贡献(J_2)为0时,A与B间才是铁磁耦合的。

对于普鲁士蓝类配合物来说,在忽略次相邻离子间的磁相互作用前提下,相邻AB离子间磁相互作用可用图2表示。根据晶体场理论(假设A、B都是正八面体构型),因氰根配体为强场配体,断片 $B(CN)_6$ 中的中心离子为低自旋。故当中心离子 d^n 的 $n \leq 5$ 时,磁轨道为 t_{2g} 对称性。而最相邻的 A^{2+} 离子上的单电子可能占据 t_{2g} 和 e_g 或者 e_g 。此时会出现下列几种情况。

情况1:当 A^{2+} 离子磁轨道都呈 e_g 对称性(σ 型)时, e_g 轨道(A)与 t_{2g} 轨道(B)正交,重叠为零(见图2i)。每个相邻 e_g (A)与 t_{2g} (B)之间呈现铁磁性相互作用 $J_{AB}(F)$,此时 $J = J_{AB} > 0$ 。由于此类配合物多具有高对称三维结构,所以当AB间铁磁性相互作用存在于整个三维网络中时,会导致此类配合物为铁磁体。例如在 $CsNi^{2+}[Cr^{3+}(CN)_6] \cdot 2H_2O$ 中,围绕 Ni^{2+} 中心的两个单占磁轨道为 e_g 对称性,而围绕 Cr^{3+} 的三个单占磁轨道为 t_{2g} ,因其 $\langle e_g | t_{2g} \rangle = 0$,故该配合物为分子铁磁体,其 $T_c = 90 K$ ^[1]。

情况2:当所有的 A^{2+} 离子磁轨道为 t_{2g} 对称性,A与B的 t_{2g} 磁轨道重叠,此相互作用产生两个具有能级差 Δ 的分子轨道,相互作用越强, Δ 越大(见图2ii)。相应地反铁磁性贡献 J_2 就越大。反铁磁贡献 J_2 导致AB间为反铁磁相互作用($J = J_{AF} + J_1 = J_{AF} < 0$)。而大多数情况是情况1和2的叠加,即 A^{2+} 上同时存在 t_{2g} 和 e_g 电子,这时A与B间耦合常数 J 为铁磁性贡献与反铁



(○) A atoms (●) B atoms

图1 组成 $A_2[B(CN)_6] \cdot nH_2O$ 的普鲁士蓝类配合物的立方中心对称示意图

Fig. 1 Schematic face-centred cubic structure of Prussian blue-like compounds with formula $A_2[B(CN)_6] \cdot nH_2O$

磁性贡献之和,由于反铁磁项通常占主导地位,AB 间为反铁磁相互作用。例如在配合物 $\text{CsMn}^{\text{I}}[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ 中,围绕高自旋 Mn^{2+} 中心的五个单占磁轨道为三个呈 t_{2g} 对称性两个呈 e_g 对称性,而围绕 Cr^{II} 的三个单占磁轨道为 t_{2g} , Cr-Mn 间相互作用同时包括铁磁性贡献 $J_F(e_g - t_{2g})$ 与反铁磁性贡献 $J_{AF}(t_{2g} - t_{2g})$,由于反铁磁项通常占主导地位,所以 Cr-Mn 间为反铁磁相互作用。

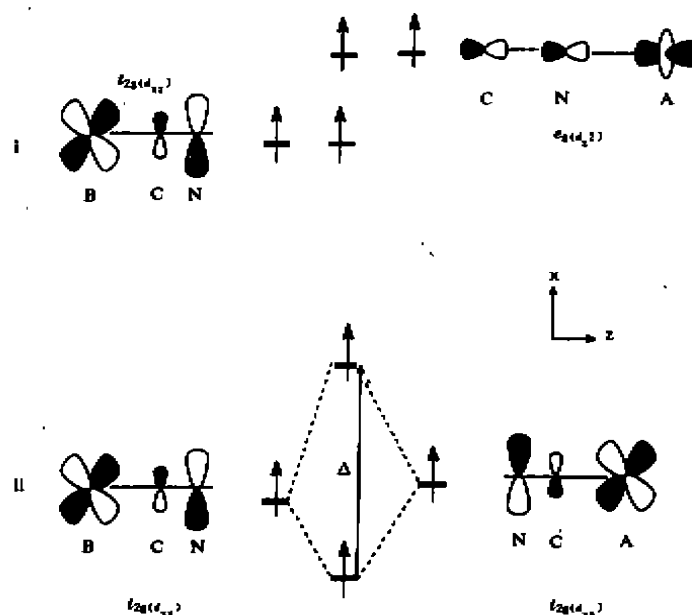


图 2 AB 离子间磁相互作用示意图

Fig. 2 Schematic representation of the magnetic interaction between A and B ions

对于 AB 间反铁磁相互作用会导致该配合物为亚铁磁体或反铁磁体,对于反铁磁体,AB 上的单电子自旋完全抵消 ($S_A = S_B$);而亚铁磁体其自旋不完全抵消,以至于出现非零自旋 ($S_A \neq S_B$)。表 1 列举了中心离子 A、B 间磁相互作用的情况。

表 1 普鲁士蓝类配合物中不同的高自旋 A 离子和低自旋 B 离子间磁相互作用

Table 1 Interactions between the Different High-Spin A and Low-Spin B Ions in the Prussian Blue-like Complexes

A	B	$t_{2g}^1 e_g^0$ or $t_{2g}^3 e_g^1$	$t_{2g}^2 e_g^0$ or $t_{2g}^4 e_g^2$	$t_{2g}^3 e_g^0$
$t_{2g}^1 e_g^0$		anti ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^2 e_g^0$		ferrimagnets	anti ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^3 e_g^0$		ferrimagnets	ferrimagnets	anti ferrimagnets
$t_{2g}^4 e_g^1$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^5 e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^6 e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^7 e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^8 e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^9 e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{10} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{11} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{12} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{13} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{14} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{15} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{16} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{17} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{18} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{19} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{20} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{21} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{22} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{23} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{24} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{25} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{26} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{27} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{28} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{29} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{30} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{31} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{32} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{33} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{34} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{35} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{36} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{37} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{38} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{39} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{40} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{41} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{42} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{43} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{44} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{45} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{46} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{47} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{48} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{49} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{50} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{51} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{52} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{53} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{54} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{55} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{56} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{57} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{58} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{59} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{60} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{61} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{62} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{63} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{64} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{65} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{66} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{67} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{68} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{69} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{70} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{71} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{72} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{73} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{74} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{75} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{76} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{77} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{78} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{79} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{80} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{81} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{82} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{83} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{84} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{85} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{86} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{87} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{88} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{89} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{90} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{91} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{92} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{93} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{94} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{95} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{96} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{97} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{98} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{99} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets
$t_{2g}^{100} e_g^2$		ferrimagnets	ferrimagnets	ferrimagnets

2.3 普鲁士蓝类分子铁磁体的设计与合成

基于以上磁相互作用机理,设计普鲁士蓝类分子磁体可以考虑以下两种途径:1)铁磁方法

(the ferromagnetic approach); 2) 亚铁磁方法 (the ferrimagnetic approach)。

2.3.1 铁磁方法 根据中心离子 AB 间磁相互作用的本质可知: 当 A 与 B 的磁轨道间均为正交, 即反铁磁项 J_A 为零而仅存在铁磁项 J_F 时, 氰根桥联的配合物中心离子间相互作用是铁磁性的 (见图 2i)。以 $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 为例, 具有 d^9 电子构型的铜离子 t_{2g} 轨道全满单电子处于 e_g 轨道上。根据磁轨道正交理论, 其与 d^5 低自旋的 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 的处于 t_{2g} 轨道上的单电子相互作用为铁磁性的, 在一定温度时 ($T_c = 14 \text{ K}$) 单电子自旋在三维空间同方向有序排列, 宏观上呈现铁磁体性质。

利用此方法, 人们合成出了许多普鲁士蓝类铁磁体, 例如 $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (14 K)^[12]、 $\text{Cu}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (66 K)^[13]、 $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (23 K)^[12]、 $\text{Ni}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (30 K)、 $\text{Ni}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (53 K)^[13] 等。其中, 配合物 $\text{CsNi}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 T_c 温度最高为 90 K^[14]。虽然如此, 由于可利用的金属阳离子很少限制了此方法的应用。从表 1 可以看出, 对于第一过渡系金属离子来说, 符合此条件的为 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 。

2.3.2 亚铁磁方法 由以上 AB 中心离子间反铁磁性相互作用 (见图 2ii) 情况可知: AB 间反铁磁相互作用使得相邻 AB 离子上的单电子呈反方向排列, 而由于其直线型 A-CN-B 序列存在于整个高对称三维网络结构中, 使得在整个三维空间中相邻 AB 间单电子自旋呈反方向排列, 此时当 $S_A = S_B$ 时, 相反方向的电子自旋相等而抵消, 宏观上表现为反铁磁体; 而当 $S_A \neq S_B$ 时, 相反的电子自旋不能完全抵消, 从而存在残余的磁矩, 在一定温度时净自旋同方向有序排列, 在宏观上显示为亚铁磁体。

根据平均场理论 (the mean field theory)^[15], 在忽略次相邻离子间相互作用的条件下可得以下关系式 (2):

$$T_c = Z |J| \sqrt{(C_A C_B) / \lambda_A g \mu_B} \quad (2)$$

其中, Z 为与某顺磁性离子相邻的磁性离子的数目; C_A 、 C_B 为 A 与 B 的居里常数; g 是 A 与 B 的平均 g 因子。由于 $T_c \propto |J|$, AB 间磁相互作用越强, 亚铁磁体的 T_c 温度越高。基于以上考虑, 欲得到高 T_c 的分子铁磁体可以通过选择顺磁离子 AB 的种类以增加磁轨道间的反铁磁贡献 J_A 和减小磁轨道间的铁磁性贡献 J_F 。

以 $\text{CsMn}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ 为例: 高自旋 Mn^{2+} (t_{2g}^3) 离子与低自旋的 Cr^{3+} (d^3 , t_{2g}^3) 磁相互作用是反铁磁的。由于存在着非零自旋, 在低于一定温度 ($T_c = 90 \text{ K}$) 时配合物表现为亚铁磁性^[1]。为了提高 T_c 温度, Verdaguer 等人采用与上例相同的阴离子构筑元件, 变换阳离子。选择 Cr^{2+} (d^4 , $t_{2g}^3 e_g^1$, $S = 2$) 代替 Mn^{2+} (d^5 , $t_{2g}^3 e_g^2$, $S = 5/2$)。作者基于以下考虑: 一方面 Cr^{2+} 离子比 Mn^{2+} 离子半径更小, 空间位阻更小, 可以使 A-NC-Cr 距离更短, Cr^{2+} - A^{2+} 间 t_{2g} 轨道重叠更强, 进而得到更大的 $t_{2g}(\text{Cr}^{2+})$ - $t_{2g}(\text{A}^{2+})$ 反铁磁贡献; 另一方面, Cr^{2+} 仅有一个单电子位于 e_g 轨道上, 与 Mn^{2+} 相比有更小数量的 $t_{2g}(\text{Cr}^{2+})$ - $e_g(\text{A}^{2+})$ 铁磁相互作用, 所以有更弱的铁磁性贡献 J_F 。按照此思路, 作者成功地合成了亚铁磁配

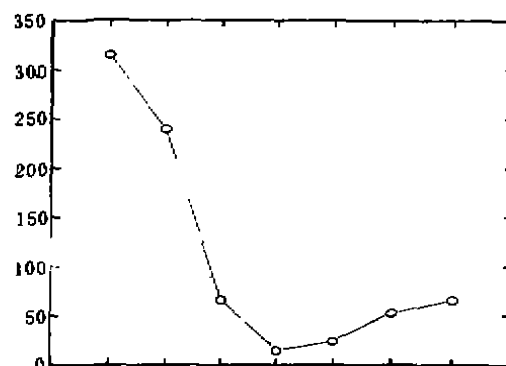


图3 配合物 $\text{A}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 中不同 A^{2+} 对 T_c 值的影响

Fig. 3 Variation of the T_c values of $\text{A}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ with different A^{2+} ions

合物 $\text{Cr}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 其 T_c 高达 $240\text{ K}^{[10]}$ 。依此类推, 用 V^{3+} 代替 Cr^{3+} 得到了亚铁磁体 $\text{V}_3[\text{V}(\text{CN})_6]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 其 T_c 温度高于室温达 $315\text{ K}^{[16]}$ 。从图 3 可以清楚地看出 T_c 值随所用阳离子不同而变化的趋势。

另外, 固定阳离子选择不同阴离子元件增加中心离子间反铁磁相互作用也可达到提高 T_c 温度的效果。例如, 早先报告的亚铁磁体 $\text{CsMn}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ 和 $\text{CsMn}^{II}[\text{Mn}^{II}(\text{CN})_6] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 的 T_c 温度分别为 90 K 和 $31\text{ K}^{[17]}$ 。随后采用 $\text{V}(\text{CN})_6^{4-}$ (V^{2+} , d^3 , t_{2g}^3 , $S=3/2$) 代替 $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ (Cr^{3+} , d^3 , t_{2g}^3 , $S=3/2$) 和 $\text{Mn}(\text{CN})_6^{4-}$ (Mn^{3+} , d^4 , t_{2g}^4 , $S=1$) 与 Mn^{2+} (d^5 , $t_{2g}^5e_g^0$, $S=5/2$) 反应得到的亚铁磁配合物 $\text{Cs}_2\text{Mn}[\text{V}(\text{CN})_6]$, 其 $T_c=125\text{ K}^{[18]}$, 远远高于上述两个磁体的 T_c 值(见图 4)。

此外, 由于 A, B 离子间反铁磁相互作用主要是通过氰根配体的空 11π 轨道传递的, 所以增加 11 反馈键的程度可增加相邻金属离子间的自旋耦合同样提高磁体的 T_c 值, 为达到这一目的的途径之一就是采用具有高能的 t_{2g} 轨道的低自旋金属离子, 例如 Ti 、 V 等低价态的过渡金属离子。

有趣的是, 组成为 $\text{A}_k[\text{B}(\text{CN})_6]_L$ 的配合物晶格内 $\text{B}(\text{CN})_6$ 空穴对磁性也有影响。例如, 对于组成为 $\text{A}_k[\text{B}(\text{CN})_6]_L$ 的配合物 ($K/L=3/2, 1/3$) 的 $\text{B}(\text{CN})_6$ 位置是空的, A 离子平均有 4 个 B 离子与之相邻。Gadet 等人认为 $[\text{B}(\text{CN})_6]$ 空穴的存在破坏了配合物三维周期结构因而妨碍了配合物内离子间的充分作用。例如, 配合物 $\text{Ni}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的铁磁相变温度为 60 K , 而组成为 $\text{CsNi}[\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的配合物其 $T_c=90\text{ K}^{[10]}$ 。作者认为后者的 T_c 值远远大于前者是因为后者缺少 $\text{Cr}(\text{CN})_6$ 空穴的缘故。另外, 因为 $T_c \propto Z$ (Z 为相邻离子的平均数目), 预计 $K/L=1$ 即 $Z=6$ 的配合物 $\text{Cs}_2\text{A}^{II}[\text{B}^{II}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 具有比 $\text{A}_3[\text{B}(\text{CN})_6]_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($Z=4$) 更高的 T_c 值。所以, 组成为 $\text{M}_k \cdot \text{L}[\text{A}[\text{B}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M 为一价碱金属阳离子, $Z=6$) 的磁体有着比组成为 $\text{A}_k[\text{B}(\text{CN})_6]_L \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($Z \leq 6$) 更高的 T_c 温度(见图 5)。

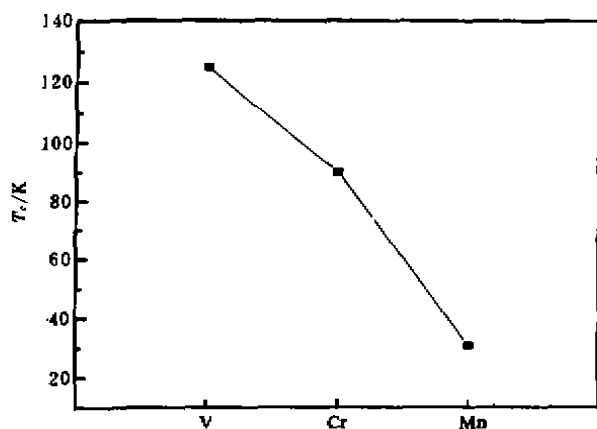
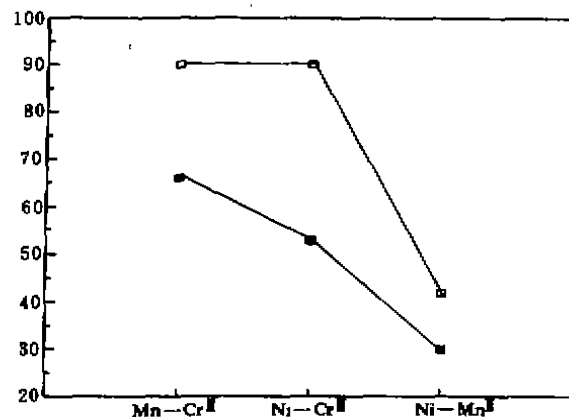


图 4 配合物 $\text{CsMn}^{II}[\text{B}(\text{CN})_6]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 中不同的 B 对 T_c 值的影响

Fig. 4 Variation of the T_c values of $\text{CsMn}^{II}[\text{B}(\text{CN})_6]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ with different B^{3+} cations



■, $\text{A}_3[\text{B}^{II}(\text{CN})_6]_2$ with vacancies
□, $\text{CsA}[\text{B}^{II}(\text{CN})_6]$ without vacancies

图 5 配合物晶格中空穴对磁性质的影响

Fig. 5 Effect of vacancies on the magnetic properties

2.2.3 光引发法(the photoinduced approach)

上述两种设计具有高 T_c 温度的普鲁士蓝类分子铁磁体的方法本质上都是基于对 AB 顺

磁性离子间的有目的选择,其 T_c 值变化是由分子内部所决定的。最近,日本科学家 Hashimoto 等人利用外加光引发的方法来调控普鲁士蓝类分子基铁磁体的磁性质^[21]。他们选择组成为 $K_{0.2}Co_{0.1}Fe(CN)_6 \cdot 6.9H_2O$ 的氰根桥联的配合物,磁性测试结果表明该配合物的 T_c 值为 16 K。在 5 K 温度下,用汞-氙灯产生的单色红光(660 nm)对该配合物照射中发现:其磁化强度急剧增大,几十分钟后慢慢达到饱和。此时发现其 T_c 温度升至 19 K,矫顽力(Hc)和剩磁(Mr)由原来的 800 G 和 $2200 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ G}$ 分别变为 1500 G 和 $3650 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ G}$ 。有趣的是,将该配合物升温至 150 K 时,磁性还原到其原有状态。这表明光引发的磁行为可由热处理恢复原状。利用兰色光(450 nm)照射已经红光激发过的配合物发现其磁化强度有所减小,在用红光照射又增大,而且这一过程能重复进行。Hashimoto 等人认为以上磁现象是由于配合物中所含的 $Fe^{II}-CN-Co^{II}$ 成分引起的。当经红光照射时,低自旋的 $Fe^{II}-CN-Co^{II}$ 在光作用下变为高自旋的 $Fe^{II}-CN-Co^{II}$ 。蓝光作用下从高自旋的 $Fe^{II}-CN-Co^{II}$ 变为低自旋的 $Fe^{II}-CN-Co^{II}$ 。图 6 显示了这一变化过程。其实质是,经红光照射后,配合物中阻碍空间磁相互作用的反磁性离子 Fe^{II}, Co^{II} 减少和相应地磁性离子数目增加,配合物的 T_c 值随之增大。由此可见,有目的地选择具有不同氧化数的构筑元件组装成分子铁磁体,而后利用此法可达到提高 T_c 温度的目的。

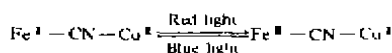


图 6 波长光引发的电子转移过程和磁性变化示意图

Fig. 6 Electron transfer process and changes in magnetism induced by light of different wavelengths

虽然氰根桥联的普鲁士蓝类配合物良好的磁性特点令人们振奋,但是它们仅能靠变换相互作用的金属离子而得到,而且可供选择的金属离子毕竟有限。而且,普鲁士蓝类配合物溶解性和透明度较差难以得到单晶结构,妨碍了对其磁性和功能性质方面的深入研究。所以,此类分子磁体有着很大的局限性。寻求其他途径改善其磁性特点势在必行。

3 杂化型普鲁士蓝类分子铁磁体

由于普鲁士蓝类配合物的上述局限性,近来人们采用了杂化方法(the hybrid approach)即用过渡金属离子配合物 ML_n^{m-} (L 为有机配体)代替简单金属离子与构筑元件 $M(CN)_6^{n-}$ 反应得到了具有不同结构的配合物(统称为杂化型普鲁士蓝类配合物)。此类方法的优点在于:一方面由于有机集团的引入增大了配合物的溶解度,容易得到配合物的单晶,便于进行磁和结构相关性的研究。另一方面,通过变换有机配体 L 的种类,改变金属离子的配位环境可方便调控晶格中顺磁离子间的相互作用。在这方面以日本九州大学的以 Okawa 为首的科研集体作出了突出的贡献^[20,21]。

1994 年,Okawa 等人首先采用配合物 $Ni(en)_3Cl_2$ 与 $K_3[Fe(CN)_6]$ 在水溶液中反应得到了一个具有一维链状结构的分子铁磁体 $[Ni(en)_2]_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 2H_2O$ (en=乙二胺),其铁磁相变温度为 18.6 K^[22]。随后,他们又报道了具有二维平面结构的分子铁磁体 $[Ni(pn)_2]_2[Fe(CN)_6] \cdot (ClO_4)_2$ (pn=1,2-丙二胺),其 T_c 温度为 10 K^[23]。1996 年意大利科学家报道了一个具有三维结构的配合物 $[Ni(tren)]_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 6H_2O$,其铁磁相变温度约为 8 K^[24]。以上配合物都可看作是普鲁士蓝类配合物 $Ni_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot nH_2O$ 的变体,使用四配位的 Ni^{II} 配合物在于:配位不饱和的 NiN_4^{2+} 基团易通过氰根桥基与 Fe 离子形成结构新颖的配合物。

1996年以来,日本科学家 Matsumoto N. 报道了一系列又采用四齿西佛碱锰(II)配合物 $\text{Mn}^{II}(\text{SB})(\text{H}_2\text{O})^+$ (SB=Schiff Base) 为断片与 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 或者 $(\text{Et}_4\text{N})_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 与在醇-水或醇溶液中反应得到了一维链状配合物 $(\text{Et}_4\text{N})_2\{[\text{Mn}(\text{acacen})][\text{Fe}(\text{CN})_6]\}^{2+}$ 和二维平面结构的 $\text{K}[\text{Mn}(3\text{-MeOsalen})_2][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{DMF}$ ($T_c = 9.2\text{K}$)^[23], $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Mn}(5\text{-Cl-salen})_2][\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ($T_c = 11\text{K}$)^[24] 和 $\{[\text{Mn}(\text{saltmen})]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]\}(\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($T_c = 4.0\text{K}$)^[25]。

我们首先研究了 Cu-Fe 杂化型普鲁士蓝类配合物。因为铜(II)离子能形成四、五或六配位的配合物,预计由配位不饱和的断片 $\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ (L 为二齿或三齿配体)与 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 在水溶液中可以得到具有不同结构的配合物。基于以上考虑,我们合成了两个新的配合物 $[\text{Cu}(\text{en})]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (en=乙二胺)^[25] 和 $[\text{Cu}(\text{dien})_3]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (dien=二乙撑三胺)^[26]。经变温磁化率、场冷却磁化曲线和零场冷却磁化曲线研究表明该前者为铁磁体,其 T_c 温度为 11.0K ^[26]。后者为一具有类二维台阶状结构的配合物(见图7),Cu^I与低自旋的 Fe^{II} 离子间通过 CN 桥传递弱的铁磁相互作用^[27]。用磁轨道正交理论能够解释以上铜(II)离子和低自旋的铁离子(II)间的铁磁性相互作用,即具有平面四方或四方锥空间构型的铜离子 t_{2g} 轨道全满单电子处于 e_g 轨道($d_{x^2-y^2}$)上(d^9 , $t_{2g}^6 e_g^3$)。根据磁轨道正交理论,其与 d^6 低自旋的 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 的处于 t_{2g} 轨道上的单电子相互作用为铁磁性的(见图8)。

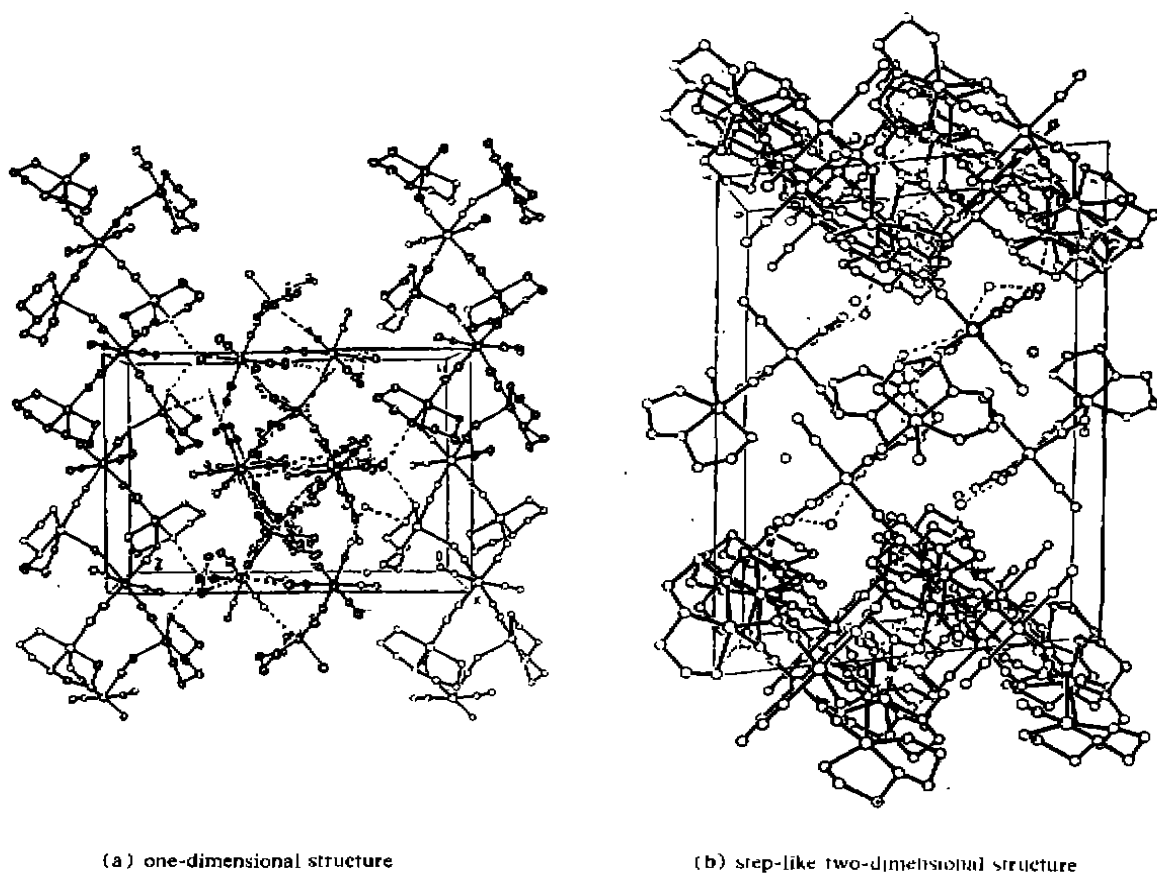


图7 配合物 $[\text{Cu}(\text{dien})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的分子结构

Fig. 7 Molecular structure of $[\text{Cu}(\text{dien})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

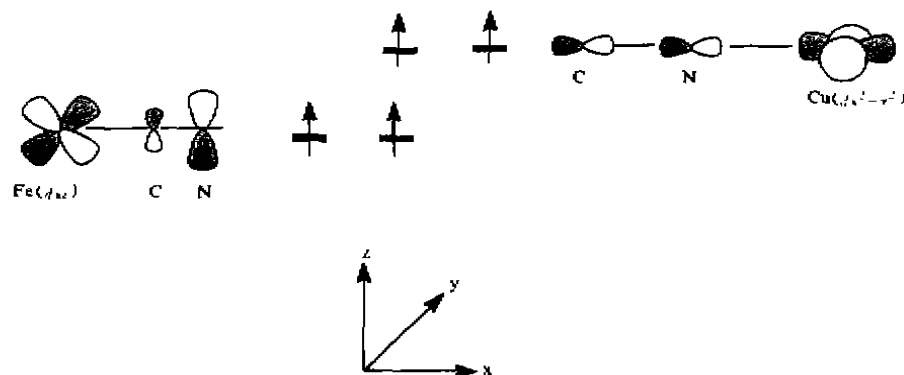


图8 Fe(II)和Cu(I)离子磁轨道之间的正交

Fig. 8 Strict orthogonality of the magnetic orbitals of low-spin Fe(II) and Cu(I) ions

虽然目前报道的杂化型普鲁士蓝分子铁磁体尚未达到某些非杂化型普鲁士蓝配合物的 T_c 温度,但由于分子合成方式的无限性和分子本身结合方式的多样性,在杂化型普鲁士蓝类分子铁磁体的设计中人们可以兼用有机和无机化学的研究方向通过有机配体的变化,可能合成出结构、新颖易溶、易加工和具有一定透明度的实用型分子基磁体。这是普鲁士蓝类分子基磁体无法达到的。

基于阴离子构筑元件 $B(CN)_4^-$ 氰根桥联的分子铁磁体以其良好的磁性质越来越吸引和激励着化学家。但是,仍有不少关键问题需要解决;例如,如何将杂化型普鲁士蓝类分子铁磁体由低维结构组装为三维结构的强磁体而又不失分子易溶易加工的特点,是一个难度极大富挑战性的问题。它不仅涉及到特定分子的设计,还与分子间协同作用有关,它涉及到无机、有机、物理化学和凝聚态物理等学科。虽然如此,我们坚信通过世界各国化学家和跨学科学者的不懈努力不久将会得到能在室温下应用的分子基铁磁体。

参 考 文 献

- [1] MIAO Ming-Ming(缪明明), LIAO Dai-Zheng(廖代正), WANG Geng-Lin(王耕霖) *Acta Chimica (Science & Technology Herald)*, 1994, 7, 29.
- [2] Miller J. S., Epstein A. J., Reiff W. M., *Chem. Rev.*, 1988, 88, 201.
- [3] Kahn O., Pei Y., Verdaguer M. et al *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 782.
- [4] Caneschi A., Gatteschi D., Renard J. P. et al *Inorg. Chem.*, 1989, 28, 1976; *Ibid. Inorg. Chem.*, 1989, 28, 2940; *Ibid. Inorg. Chem.*, 1989, 28, 3314.
- [5] Buser H. J., Schwarzenbach D., Petter W. et al *Inorg. Chem.*, 1977, 16, 2704.
- [6] Bozorth R. M., Williams H. J., Walsh D. E. *Phys. Rev.*, 1956, 103, 572.
- [7] Holden A. N., Martin B. T., Anderson P. W. et al *Phys. Rev.*, 1956, 102, 1463.
- [8] Figgis B. N., Kucharski E. S., Vrtis, M. J. *Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, 176.
- [9] Griebler W. D., Babel D. Z., *Naturforsch. B, Aborg. Chem., Org. Chem.*, 1982, 37B(7), 832.
- [10] Mallah T., Thiebaud S., Verdaguer, M. et al *Science*, 1993, 262, 1551.
- [11] Kahn O. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1985, 24, 834.

- [12] Gadet V., Bujoli-Doeuff M., Force L., Verdaguer M., Malkhi K. E., Deroy A., Besse J. P., Chappert C., Veillet P., Renard J. P., Beauvillain P. *Magnetic Molecular Materials*, NATO ASI Series E. Gatteschi D., Kahn O., Miller J. S., Palacio F. Eds Plenum, New York, 1991, Vol. 198.
- [13] Gadet V. *Ph. D. Thesis, University of Paris VI*, 1992.
- [14] Gadet V., Mallah T., Castro I. et al *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 9213.
- [15] Neel L. *Ann. Phys. Paris*, 1948, 3, 10.
- [16] Mallah T., Ferlay S., Sculler A. et al *Magnetism, A Supramolecular Function*, Kahn O. Ed., Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1996, p597.
- [17] Entley W. R., Girolami G. S. *Inorg. Chem.*, 1994, 33, 5165.
- [18] Entley W. R., Girolami G. S. *Science*, 1995, 268, 397.
- [19] Sato O., Iyoda T., Fujishima A. et al *Science*, 1996, 272, 704.
- [20] Ohba M., Maruono N., Okawa H. et al *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 11566.
- [21] Ohba M., Okawa H., Ito T. et al *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1995, 1545.
- [22] Fallah M. S., El Rentschler E., Caneschi A. et al *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1996, 35, 1917.
- [23] Miyasaka H., Matsumoto N., Okawa H. et al *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 981.
- [24] Miyasaka H., Matsumoto N., Re N. et al *Inorg. Chem.*, 1997, 36, 670.
- [25] Re N., Gallo E., Floriani C. et al *Inorg. Chem.*, 1996, 35, 6004.
- [26] KOU Hui-Zhong, LIAO Dai-Zheng, CHENG Peng, et al *Transition Met. Chem.*, 1996, 21, 319.
- [27] KOU Hui-Zhong, LIAO Dai-Zheng, CHENG Peng, et al *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 1503.

ONE EFFECTIVE BUILDING BLOCK FOR DESIGNING APPLICABLE MOLECULAR FERROMAGNETS --PRUSSIAN BLUE-LIKE COMPOUNDS

KOU Hui-Zhong LIAO Dai-Zheng*

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

To prepare the molecular-based ferromagnets with the critical temperature up to room temperature remains a new area of research for chemists. The Prussian blue-like ferromagnets are the most promising system to be applied to practice. The present paper deals with the design, synthesis and magnetic properties of the system.

Keywords: molecular-based ferromagnets prussian blue hybrid Prussian blue