

准 butterfly 型四核铜配合物磁性质的计算模拟*

孙雪峰 余智** 苟少华 林俊 陈学太 夏元复**

南京大学物理系, 南京大学配位化学国家重点实验室, 南京 210093

摘要 对四核铜化合物 $[\text{Cu}_4(\text{dpk}\cdot\text{CH}_3\text{O})_4(\text{CH}_3\text{O})_2]\cdot(\text{ClO}_4)_2$ 的变温磁化率和 5 K 温度下磁化强度的实验数据进行理论模拟计算. 结果表明, 处于这种结构下的四核铜交换机理, 用准 butterfly 模型描述比用 butterfly 模型更具有明确的化学和物理意义.

关键词 磁化率 磁超交换作用 butterfly 模型

纳米磁性材料由于它们独特的物理特性, 在过去几十年一直受到各方面的重视和深入研究^[1]. 但是, 从降低块状铁磁性或反铁磁性材料尺寸而得到的纳米磁颗粒, 很难被制备成尺寸分布均匀的纳米材料, 由此产生了许多研究和实际应用中的具体困难. 近年来, 化学家通过分子特有的自组装性质, 利用化学合成法得到了具有纳米尺寸的单分子化合物. 其中一个大分子含有许多具有磁矩的过渡金属或稀土金属离子, 而这些磁矩可通过配位桥联基团发生磁交换作用, 并可能耦合成总分子自旋不为零的高自旋基态, 从而发展出新型的均匀的纳米磁性单分子材料^[2]. 因此, 重要的是探讨这类分子材料内部的磁性耦合机理. 然而由于分子内自旋中心间的复杂联结及各自旋中心发生不同的超交换耦合, 大大增加了研究的复杂性, 并需要繁重的推导和大量计算.

最近, 本实验室合成了四核大环铜配合物 $[\text{Cu}_4(\text{dpk}\cdot\text{CH}_3\text{O})_4(\text{CH}_3\text{O})_2]\cdot(\text{ClO}_4)_2$ ^[1]. 该配合物含有两个晶体学上独立的二价铜离子, 每个二价铜离子拥有扭曲的四方锥构型, Cu_4O_4 中心具有独特的椅式构型, 其中含有两个 μ_3 桥联羟基, 四个铜离子以平行四边形排列, 边长分别为 3.059 和 3.326 Å, 对角线分别为 3.095 和 5.593 Å, 因此该平行四边形的一条边与其较短的对角线长度基本相等. 该化合物的磁性表现为较强的温度依赖性, 说明各铜离子间存在着磁交换相互作用.

在以上实验数据的基础上, 本工作为此建立了适当磁交换结构的模型, 利用基于 Windows 平台的 Matlab 软件, 对变温磁化率实验结果进行理论计算和模拟, 并得到了较好的结果.

1 理论模型

对于本化合物, 可以对 Cu(II) 离子间的磁超交换相互作用进行简化, 由化合物的结构图(图 1)得到模型简化结构图(图 2). 如果图 2 中 $J_{wb2} = J_{wb1}$ 则其为描述等价联结基团的 butterfly 模型^[3], 但由于本化合物联结化学基团事实上并不等价, 因此 $J_{wb2} \neq J_{wb1}$, 构成一个准 butterfly 耦合框架. 考虑 Cu2-Cu4 位置相距较远 ($>5.5\text{Å}$), 其自旋-自旋耦合相互作用可忽略不计, 故 $J_{\text{Cu}2\text{-Cu}4} \approx 0$.

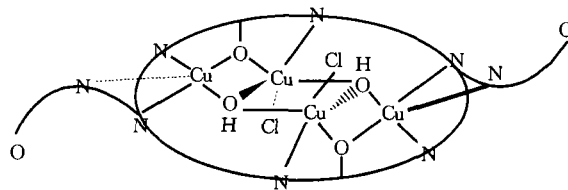


图 1 化合物简化结构图

因此, 化合物系统的超交换作用可以用下面的 Hamiltonian 来表示

$$H = -2J_{wb1}(S_1S_2 + S_3S_4) - 2J_{wb2}(S_2S_3 + S_4S_1) - 2J_{bb}(S_1S_3). \quad (1)$$

2001-08-23 收稿, 2001-12-04 收修改稿

* 国家自然科学基金(批准号 19835050)、八六三项目(G20001004)和江苏省自然科学基金(BK99032)资助项目

** 联系人, E-mail: zhiyu@nju.edu.cn

1) 钱明. 带臂式大环配合物的合成、结构及性质研究. 南京大学博士论文, 1999

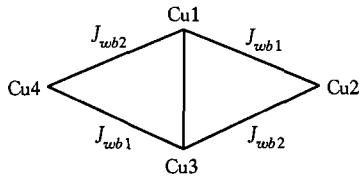


图2 准 butterfly 模型磁交换示意图

若定义 $J_{wb} = \frac{J_{wb1} + J_{wb2}}{2}$, $\Delta = \frac{J_{wb1} - J_{wb2}}{2}$, 那么 Hamiltonian 可转化为

$$H = -2J_{wb}(S_1S_2 + S_2S_3 + S_3S_4 + S_4S_1) - 2J_{bb}(S_1S_3) - 2\Delta(S_1S_2 - S_2S_3 + S_3S_4 - S_4S_1). \quad (2)$$

同样以 $S_A = S_1 + S_3$, $S_B = S_2 + S_4$, $S_T = S_A - S_B$, $S_{A'} = S_1 - S_3$, $S_{B'} = S_2 - S_4$, $S_{T'} = S_{A'} + S_{B'}$ 作代替, 则本征值为

$$E = -J_{wb}[S_T(S_T + 1) - S_A(S_A + 1) - S_B(S_B + 1)] - J_{bb}[S_A(S_A + 1) - S_1(S_1 + 1) - S_3(S_3 + 1)] - \Delta[S_{T'}(S_{T'} + 1) - S_{A'}(S_{A'} + 1) - S_{B'}(S_{B'} + 1)]. \quad (3)$$

表1 零场下系统自旋态

| S_j ($j=1, 2, 3, 4$) | 准 Butterfly 模型 | | | | | | Butterfly 模型 | | |
|-----------------------------|----------------|-------|-------|----------|----------|----------|--------------|-------|-------|
| | S_A | S_B | S_T | $S_{A'}$ | $S_{B'}$ | $S_{T'}$ | S_A | S_B | S_T |
| 1/2 | 1 | 1 | 2 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 2 |
| | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 |
| | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 0 |
| | 1 | 0 | 1 | 0 | 1 | 1 | 1 | 0 | 1 |
| | 0 | 1 | 1 | 1 | 0 | 1 | 0 | 1 | 1 |
| | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |

准 butterfly 模型每个能量状态可用 $(S_A, S_B, S_T; S_{A'}, S_{B'}, S_{T'})$ 表示, 当 $\Delta = 0$ 时, 则该模型退化为 butterfly 模型, 由 (S_A, S_B, S_T) 表示.

在外磁场 H 下, 由于 Zeeman 效应的影响, 导致某些能级发生劈裂, 其能量可用如下形式表示

$$E = -J_{wb}[S_T(S_T + 1) - S_A(S_A + 1) - S_B(S_B + 1)] - J_{bb}[S_A(S_A + 1) - S_1(S_1 + 1) - S_3(S_3 + 1)] - \Delta[S_T(S_T + 1) - S_{A'}(S_{A'} + 1) - S_{B'}(S_{B'} + 1)] + g\beta S_T H. \quad (4)$$

这里 β , g 分别为 Bohr 磁矩和 Landé 因子.

设

$$W_i = -J_{wb}[S_T(S_T + 1) - S_A(S_A + 1) - S_B(S_B + 1)] - J_{bb}[S_A(S_A + 1) - S_1(S_1 + 1) - S_3(S_3 + 1)] - \Delta[S_T(S_T + 1) - S_{A'}(S_{A'} + 1) - S_{B'}(S_{B'} + 1)] \quad (5)$$

则 $E_i = W_i + g\beta S_i H$, 其中 $g\beta S_i H = g\beta S_T H$.

利用 Van Vleck 方程^[4], 可以得到磁化强度 \bar{M}

$$\bar{M} = N_A \sum_{i=1}^P \left(-\frac{\partial E_i}{\partial H} \right) \exp(-E_i/k_B T) / \sum_{i=1}^P \exp(-E_i/k_B T). \quad (6)$$

故在满足 $|g\beta S_i H|/k_B T \ll 1$ 的一级近似下, $e^{-g\beta S_i H/k_B T} \approx 1 - g\beta S_i H/k_B T$, 同时由于 S_i 正负成对出现, 则有 $\sum_{i=1}^P (g\beta S_i) \exp(-W_i/k_B T) = 0$, 其中 P 为能级个数, 所以

$$\begin{aligned} \bar{M} &= -N_A \sum_{i=1}^P (g\beta S_i) \exp(-E_i/k_B T) / \sum_{i=1}^P \exp(-E_i/k_B T) \approx \\ &= -N_A \sum_{i=1}^P (g\beta S_i) \exp(-W_i/k_B T) [1 - g\beta S_i H/k_B T] / \sum_{i=1}^P \exp(-E_i/k_B T) = \\ &= N_A g^2 \beta^2 H / k_B T \cdot \sum_{i=1}^P S_i^2 \exp(-W_i/k_B T) / \sum_{i=1}^P \exp(-E_i/k_B T), \quad (7) \end{aligned}$$

因为 $\chi_M = \bar{M}/H$, 所以

$$\chi_M \approx N_A g^2 \beta^2 / k_B T \cdot \sum_{i=1}^P S_i^2 \exp(-W_i/k_B T) / \sum_{i=1}^P \exp(-E_i/k_B T). \quad (8)$$

2 butterfly 模型和准 butterfly 模型比较

2.1 butterfly 模型

当 $\Delta = 0$ 时, $J_{wb} = J_{wb1} = J_{wb2}$ 公式(3)变为 butterfly 模型的零场能级公式

$$E = -J_{wb}[S_1(S_1 + 1) - S_A(S_A + 1) - S_B(S_B + 1)] - J_{bb}[S_A(S_A + 1) - S_1(S_1 + 1) - S_3(S_3 + 1)]$$

表2 极值、基态对应表

| $J_{bb}/ J_{wb} $ | $J_{wb} < 0K$ | | | $J_{wb} > 0K$ | | |
|---|---------------|-----------|---------|---------------|-----------|---------|
| | < -2 | ~ -2 | > -2 | < -1 | ~ -1 | > -1 |
| $\chi_M T$ 极值 $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ | 0.50 | 0.43 | 0 | 0.50 | 1.63 | 3.00 |
| 基态 (可能是基态) | $S_T=0$ | $S_T=1$ | $S_T=0$ | $S_T=0$ | $S_T=1$ | $S_T=2$ |
| | $S_T=0$ | $S_T=1$ | $S_T=0$ | $S_T=1$ | $S_T=2$ | $S_T=2$ |

不考虑磁场 H 造成的能量劈裂, 我们可以作出以 $|J_{wb}|$ 为单位的能级图(图3), 那么能级态(0, 0, 0)和(0, 1, 1)发生简并. 若不考虑与温度无关的顺磁性修正和磁场 H 影响, 选择一定范围的(J_{wb} , J_{bb})参数, 计算 $\chi_M T$ - T 曲线, 随着温度 T 的减小 $\chi_M T$ 逐渐趋近于多个极值(见图4), 极值的大小不但受到 g 因子的影响(见公式(8)), 而且与参数 J_{wb} , J_{bb} 的取值有关, 通过比较图3, 4我们可以找到5个极值所相对应的基态(表2).

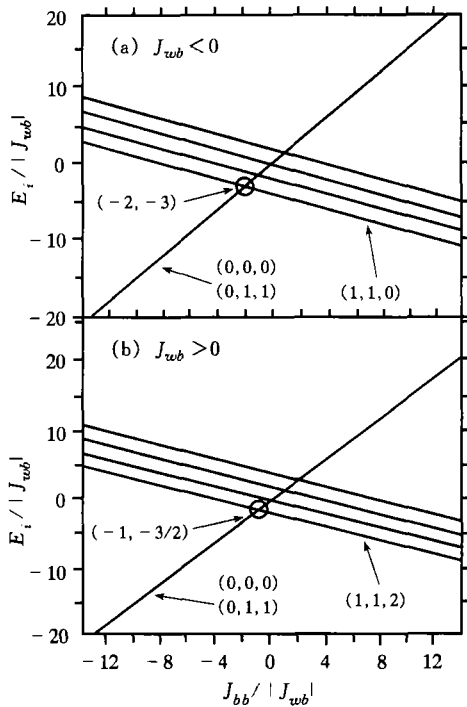


图3 以 $|J_{wb}|$ 为单位的 butterfly 模型能级图各能级态用 (S_A, S_B, S_T) 表示

由图4(a)可发现, 当 J_{wb} 为负值时, 不同 J_{bb} 计算所得到的曲线交叉于同一点, 交点位置随着 J_{wb} 负值的增大向温度正方向移动. 例如, $J_{wb} = -56 \text{ K}$, 交点坐标为(71, 0.54); $J_{wb} = -60 \text{ K}$, 交点坐标为(75, 0.54); $J_{wb} = -100 \text{ K}$, 交点坐标为(127, 0.54); $J_{wb} = -200 \text{ K}$, 交点坐标为(257,

0.54). 可以看出, 交点的温度 T 与 J_{wb} 之间基本为线性关系.

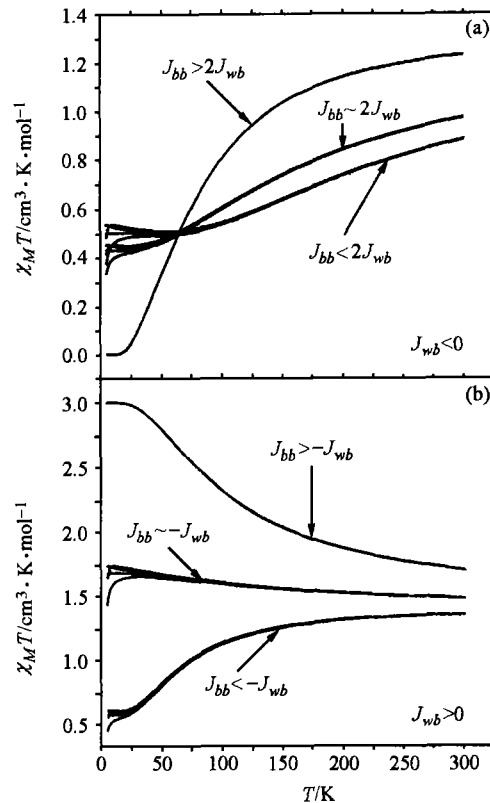


图4 准 butterfly 模型和 butterfly 模型的 $\chi_M T$ - T 理论计算曲线 ($g=2$) Δ 取 -1, 0, 1, 2K

2.2 准 butterfly 模型

当 $\Delta \neq 0$ 时, 其能级图在 $\Delta = 0$ 的能级图基础上, 出现能级态(0, 1, 1; 1, 0, 1), (0, 0, 0; 1, 1, 2), (0, 0, 0; 1, 1, 1)和(0, 0, 0; 1, 1, 0)的劈裂, 由于 Δ 在 2K 左右, 远小于 $|J_{wb}|$, 所以, 能级劈裂非常小, 能级分布与图3所示相近. 此时, $\chi_M T$ 也是 Δ 的函数, Δ 较小时 $\chi_M T$ - T 曲线的走势与 butterfly 模型的走势一致.

当 $J_{wb} < 0$, $J_{bb} > 2J_{wb}$ 时, 该模型在低温时的 $\chi_M T$ 几乎不随 Δ 而发生变化, 接近 $\Delta = 0$ 时的值, 即 $\chi_M T = 0$; 而 J_{bb} 在 $2J_{wb}$ 附近或 $J_{bb} < 2J_{wb}$ 处, 随着 Δ 从负值变为 +1K 时, $\chi_M T$ 相应值在低温区不断地抬升, 而当 Δ 变化到 +2K 以上时, $\chi_M T$ 相应值在低温区随温度降低先增加后减小(图4(a)).

当 $J_{wb} > 0$, $J_{bb} > -J_{wb}$ 时, 该模型在低温时的 $\chi_M T$ 几乎不随 Δ 而发生变化, 接近于 $\Delta = 0$ 时的值, 即 $\chi_M T = 3.00 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$; 而 J_{bb} 在 $-J_{wb}$ 附近或 $J_{bb} < -J_{wb}$ 处, 随着 Δ 从负值变为 +1K 时,

$\chi_M T$ 相应值在低温区不断地抬升, 而当 Δ 变化到 +2 K 以上时, $\chi_M T$ 相应值在低温区随温度降低先增加后减小(图 4 (b)).

3 磁化率的计算模拟

图 5 中圆圈为化合物在 10 kGs 磁场下, 温度范围为 5~300 K 时的磁化率实验点. 可看出, $\chi_M T$ 从 300 K 温度下的 $0.904 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ 变化到 5 K 温度下的 $0.560 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$.

由于此时直接用 Gauss-Newton 法拟合参数十分容易发散, 找不到最佳解, 所以, 我们利用图 4 的 $\chi_M T$ - T 关系曲线, 对比实验得到的 $\chi_M T$ - T 曲线, 判断和选择出一套较合理的参数范围, 再用合理的步长来进行扫描, 求出每步中理论点与实验点的差方, 得到 $\chi^2 = \sum_{i=1}^l [\chi_{M, \text{exp}}(i) \cdot T_i - \chi_{M, \text{the}}(i) \cdot T_i]^2$, 从而找到一组最佳的参数. 计算中, 取 EPR 实验计算后的平均 g 值 2.086, 以及根据参考文献 [3], 固定与温度无关的顺磁性 $\chi_{\text{TIP}} = 800 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$. 由此出发我们分别用 butterfly 模型和准 butterfly 模型计算后得到两组最佳参数, 计算出理论的 $\chi_M T$ 与 T 的关系曲线及 M 与 H 的关系曲线, 并和实验曲线比较(图 5、图 6). 对 butterfly 模型的参数 J_{wb} , J_{bb} , 分别设置合理的扫描范围为 -150~30, -700~-200 K, 找出最小 χ^2 值所对应的最佳参数 $(J_{wb}, J_{bb}) = (-60, -380)$, 用公式(8)计算(其中 S_i , W_i , E_i 对应于 butterfly 模型), 得到图 5 中的理论曲线(1); 对准 butterfly 模型的参数 J_{wb} , J_{bb} 和 Δ , 分别设置合理的扫描范围为 -150~30, -700~-200 和 -6~24 K, 找出最小 χ^2 值所对应的最佳参数 $(J_{wb}, J_{bb}, \Delta) = (-56, -390, 2)$, 并由公式(8)算得图 5 中的理论曲线(2).

可见, 在高温区两模型都能很好的描述化合物的磁性质, 而在低温区, 虽然 $\Delta = 2 \text{ K}$ 不大, 但准 butterfly 模型比 butterfly 模型能更好地符合其特性. 这证实了在化学结构上, J_{wb1} 和 J_{wb2} 不等价的实验事实.

将两套参数代入理论公式(7)计算两模型在 5 K 温度下, 不同磁场 H 所对应的摩尔磁化强度 M , 并和 5 K 温度时实测的数据进行比较(图 6). 图 6 显示 butterfly 和准 butterfly 模型下的两条理论曲线几乎重合, 并且在弱场中都与实验点吻合较好. 然而, 从图 6 实验点可以看出, 强磁场下 ($H >$

40 kGs) 摩尔磁化强度 M 和磁场 H 偏离线性关系, 这时理论曲线与实验点也有较大偏离, 这是由于强磁场下, $|g\beta S_i H|/k_B T \ll 1$ 的近似前提不再合适, 所以在强磁场下两模型中的近似公式(7)只能是大致适用, 但是在本实验所用磁场为 10 kGs, 摩尔磁化强度 M 和磁场 H 的理论曲线与实验点符合较好, 故我们的模型在这种情况下是成功的.

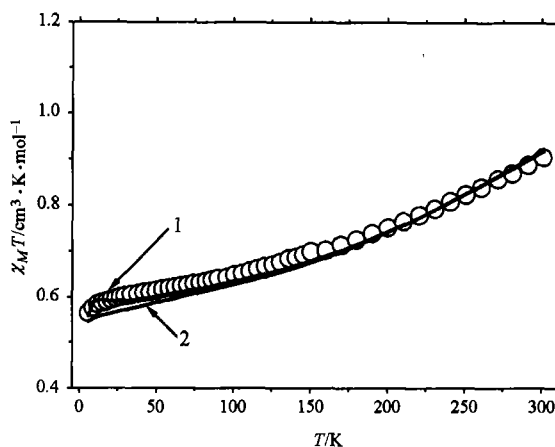


图 5 由最佳模拟参数计算出的 $\chi_M T$ - T 曲线与实验数据的比较

○为实验点; 一为理论计算曲线; 1 为 butterfly 模型的理论曲线, 最佳参数 $(J_{wb}, J_{bb}) = (-60, -380)$; 2 为准 butterfly 模型的理论曲线, 最佳参数 $(J_{wb}, J_{bb}, \Delta) = (-56, -390, 2)$

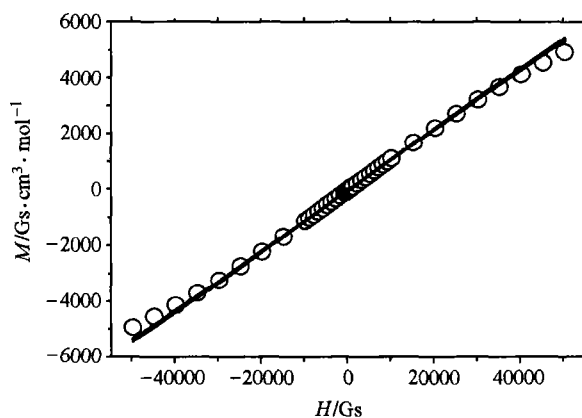


图 6 由最佳模拟参数计算出的 $M \sim H$ 曲线与实验数据的比较

○为实验点; 一为理论计算曲线; butterfly 模型最佳参数 $(J_{wb}, J_{bb}) = (-60, -380)$; 准 butterfly 模型最佳参数 $(J_{wb}, J_{bb}, \Delta) = (-56, -390, 2)$

4 结论

由此可见, 对于我们这样一个四核铜配合物的

磁结构系统, 利用准 butterfly 模型在 $|g\beta S_i H|/k_B T \ll 1$ 的条件下, 能够用比较好的计算方法求出四核铜配合物内部各自旋中心间的磁交换常数 J_{wb1} , J_{wb2} 和 J_{bb} , 并对 J_{wb1} , J_{wb2} 和 J_{bb} 在不同大小的情形下, 预测 $\chi_M T-T$ 的关系曲线, 从而为设计特定的单分子磁性纳米材料提供依据. 对于本化合物, 其低温下的分子自旋基态为 $S_T=1$ 和 $S_T=0$ 的混合态, 但若在化学上进行适当修饰, 使得 $J_{wb} > 0$, $J_{bb} > -J_{wb}$, 就能得到 $S_T=2$ 的高自旋基态.

参 考 文 献

- 1 薛群基, 等. 纳米化学. 化学进展, 2000, 12 (4): 431
- 2 Hendrickson D N, et al. Bistable transition metal complexes. Proceeding of the Nato Advanced Workshop on Magnetism. Holland: Kluwer Academic Publisher, 1996
- 3 James K, et al. Molecular spin frustration in the $[\text{Fe}_4\text{O}_2]^{8+}$ core: Synthesis, structure, and magnetochemistry of $[\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CR})_7(\text{bpy})_2](\text{ClO}_4)(\text{R}=\text{Me}, \text{Ph})$. J Am Chem Soc, 1991, 113: 3012
- 4 Van Vleck J H. The Theory of Electronic and Magnetic Susceptibilities. London: Oxford University Press, 1932

成批体细胞克隆牛和克隆羊获得成功

为了使我国科学家能抓住机遇, 在体细胞动物克隆领域研究中尽快加入国际竞争的行列并走在国际前列, 国家自然科学基金委员会于 1998 年不失时机地设立了“家畜体细胞无性繁殖的研究”的重点项目. 在项目主持人中国科学院动物研究所陈大元研究员, 扬州大学成勇教授 (与中国科学院发育所杜淼研究员合作) 和西北农林科技大学张涌教授及其领导的研究小组的共同努力下, 1999、2000 和 2002 年, 体细胞克隆山羊、转基因克隆山羊和克隆牛分别在我国降生. 2002 年 2 月 27 日同行专家在中国科学院动物研究所对该项目进行了验收与鉴定. 专家们对项目成果给予了高度评价, 一致认为, 通过该项目的研究, 我国的家畜克隆技术已迈入世界先进水平.

克隆牛研究是由中国科学院动物研究所生殖生物学国家实验室克隆动物研究组与山东五里墩中大动物胚胎工程中心合作完成的. 在实验中总共培养了 980 枚重构胚, 261 枚发育到囊胚, 其中 230 枚移植到 112 头受体牛子宫, 有 26 头牛妊娠, 但有部分受体牛在 90 天左右先后发生流产, 采取促黄体素补救措施后, 12 头受体牛怀孕到期. 2002 年 1 月 18 日喜获第一头克隆牛犊, 到 2 月 11 日共产犊 14 头, 但由于胎膜破裂、干尸、胃出血、肺炎、肠扭转等共死亡 9 头, 现存活 5 头. 14 头克隆牛犊经微卫星 DNA 亲子鉴定, 证明 13 头克隆荷兰牛犊的遗传物都是来源于同一个核供体 603 号荷兰母牛; 1 头克隆的盖普威牛犊, 遗传物质来自 18 号盖普威种公牛, 所有克隆牛犊与受体母牛没有遗传关系.

体细胞克隆山羊和转基因克隆山羊的工作分别由西北农林科技大学和扬州大学 (与中国科学院发育所合作) 的科研人员完成. 扬州大学的转基因克隆羊于 1999 年 10 月和 2000 年 5 月共出生 12 只, 存活 8 只. 经 DNA 检测证明克隆羔羊的遗传物质来源于供核体细胞. 西北农林科技大学于 2000 年 6 月获得 2 只体细胞核直接胞质注射的克隆羔羊, 存活 1 只, 经 DNA 检测证明其遗传物质来源于供核体细胞.

(供稿: 薛 岚、杜生明)