

氰根桥联 Ni(II)-Fe(III)类纳米分子磁体 磁性及穆斯堡尔谱研究

韩 薇¹⁾ 常树全¹⁾ 戴耀东^{1)†} 陈 达¹⁾ 黄彦君²⁾

1) 南京航空航天大学核科学与工程系, 南京 210016)

2) 南京大学物理系, 南京 210093)

(2007 年 7 月 3 日收到, 2007 年 11 月 8 日收到修改稿)

用溶液共沉淀法合成了普鲁士蓝类分子磁体化合物 $Ni_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 8.2H_2O$, 使用透射电子显微镜、元素分析仪、X 射线荧光光谱仪、X 射线衍射仪、傅里叶变换红外光谱仪、超导量子干涉仪对配合物的结构及磁性能进行了分析研究. 结果表明: 产物为颗粒状, 粒径为 20—30 nm, 晶体结构为面心立方; 当温度从 60 K 降至 5 K 时, 配合物表现为从顺磁相到铁磁相的转变, 相变温度为 22.8 K, 分析得出 Ni(II) 和 Fe(III) 之间通过氰根以铁磁形式耦合. 采用变温穆斯堡尔谱对其磁性机理进行了分析, 得到了与磁测量相符合的结果.

关键词: 普鲁士蓝, 磁性, 穆斯堡尔谱

PACC: 7550D, 0785, 8120

1. 引 言

分子磁体是指具有磁性的分子化合物, 它在临界温度 T_c 以下具有自发磁化的作用. 由于分子磁体易溶于有机溶剂, 使以往在特殊条件下才能获得的磁性材料有可能在普通条件下的化学溶液中获得, 而且分子磁体具有体积小、结构多样和易于加工成型等特点, 有可能在航天、电磁屏蔽、信息存储等领域得到重要应用^[1]. 近年来, 分子磁体的研究得到了迅速发展.

普鲁士蓝类配合物是无机分子磁体的一个重要分支. 通过选择不同的顺磁金属离子, 有效控制其铁磁或反铁磁相互作用, 从而可以设计并合成出铁磁相变温度低至 5.6 K^[2] 和高至 376 K^[3] 的分子磁体. 除了高的居里温度, 还发现普鲁士蓝类配合物中有很多奇异的物理性质, 如光致自旋转换^[4]、存在补偿温度^[5]等. Juszczak 等^[6] 首先用 $K_3[Fe(CN)_6]$ 和 $NiCl_2$ 作为原料合成出 $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$, 其居里温度为 23.6 K, 研究表明这是一种分子铁磁体. 而本文所合成的氰根桥联 Ni(II)-Fe(III) 配合物虽同属于 $A_3[B(CN)_6]_2$ 型的普鲁士蓝结构, 但与前人研究相

比, 其粒径要小得多. 透射电子显微镜(TEM)照片显示其粒径分布在 20—30 nm 范围内, 由于尺寸效应等因素的影响, 居里温度稍低, 磁性测量表明其铁磁相变温度为 22.8 K. 在此基础上, 我们运用穆斯堡尔谱作为研究手段, 对其磁性机理进行了分析.

2. 实 验

2.1. 样品制备

将 50 ml 浓度为 0.04 mol/L 的 $K_3[Fe(CN)_6]$ 水溶液缓慢逐滴滴加到 50 ml 浓度为 0.08 mol/L 的 $NiCl_2$ 水溶液中, 边滴加边充分搅拌, 在室温下反应生成土黄色沉淀物. 经过 12 h 的沉淀后, 用二次蒸馏水多次洗涤以去除多余的 Co^{2+} 和 K^+ , 经离心分离后在 45 °C 下真空干燥备用.

2.2. 表征分析

用 CHN-O-Rapid 型元素分析仪(EA)测定样品中 C, H, N 的含量, 金属离子含量用 ARL-9800 型 X 射线荧光光谱(XRS)仪测定. 晶体结构测定在 D/MAX-3C/Bruker D8 型 X 射线衍射(XRD)仪上进行, 扫描角度从 10°到 90°, 测角精度为 0.05°/s, 使用

† 通讯联系人. E-mail: yd_dai@nuaa.edu.cn

经石磨单色的 $\text{Cu}K\alpha$ 射线, X 射线波长 $\lambda = 0.154178$ nm. 傅里叶变换红外 (FT-IR) 光谱在 Nexus 670 型 FT-IR 光谱仪上测定, 用 KBr 压片制样. 样品的微观形貌在 FEI Technai G^2 型透射电子显微镜上观察. 样品的磁学性能测量是在 Quantum Design 公司生产的超导量子干涉仪 (SQUID) 上进行的. 穆斯堡尔谱测量采用等加速模式, 测量温度范围为 15—300 K, 采用的放射源为 9.25×10^8 Bq 的 $^{57}\text{Co}/\text{Pd}$ 源. 穆斯堡尔谱采用高纯 $\alpha\text{-Fe}$ 箔进行速度标定. 穆斯堡尔谱分析采用基于遗传算法的 MössWinn 3.0 软件^[7,8], 所有的谱均采用 256 道进行拟合.

3. 结果及讨论

3.1. 配合物的元素分析

EA 测得 C, N, H 的质量分数分别为 15.45%, 17.81% 和 3.51%, 则 C, N, H 摩尔比约为 1:1:16.4. XRS 测得的结果如下: Fe_2O_3 : 41%, K_2O : 0.67%, NiO : 58.2%, CaO : 0.6%, Cl : 0.018%, Co_3O_4 : 0.03%, SiO_2 : 0.066%, 则 K, Ni, Fe 的摩尔比约为 0.028:1.5:1, 考虑到 K 离子的含量极少, 而且在粉体中可能还有极少量的 KCl, 所以 K 离子的含量可以近似忽略不计. 最后可以得出反应生成的土黄色粉体的化学式为 $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 8.28\text{H}_2\text{O}$.

3.2. 配合物结构确定

$\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 8.2\text{H}_2\text{O}$ 的 XRD 花样如图 1 所示, 用 FullProf 软件^[9]对样品的 XRD 花样进行拟合分析, 所得的衍射峰都精确地对应于相应的晶面. 分析结果表明, 该化合物属面心立方结构, 属于普鲁士蓝类化合物的 $A_3[B(\text{CN})_6]_2$ 型, 晶格常数 $a = 1.0221$ nm. 文献 [6] 报道的块状 $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ 化合物的晶格常数为 $a = 1.0229$ nm, 可能由于晶粒细化的原因, 本文所合成的粉体晶格常数要比文献 [6] 中的值稍小.

3.3. 配合物的 FT-IR 光谱分析

为了进一步判明产物的结构, 我们对产物进行了 FT-IR 吸收光谱测定, 光谱测定范围在 500—4000 cm^{-1} . 结果如图 2 所示. 自由的 $-\text{CN}$ 的伸缩振动吸收峰在 2060 cm^{-1} 附近, 但 $-\text{CN}$ 与金属离子桥联后, 吸收峰的位置会发生蓝移, 这是由于 $-\text{CN}$ 中主要属

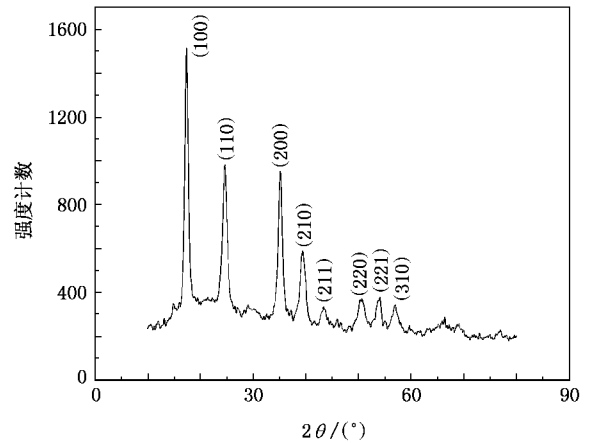


图 1 $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 8.2\text{H}_2\text{O}$ 的 XRD 花样

于 N 原子的弱反键 $5s$ 轨道有较强的 S 供体作用, 与金属离子配位后电子会离开反键 $5s$ 轨道使 $-\text{CN}$ 的键能增大. 由图 2 可以看出, $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 8.2\text{H}_2\text{O}$ 中氰根吸收峰确实发生了蓝移, 并分裂成两个峰, 分别位于 2098.68 和 2164.82 cm^{-1} . 这说明氰根与金属离子发生了桥接作用, 且有两种不同的配位环境, 分别对应于 $\text{N}(\text{II})-\text{NC}-\text{Fe}(\text{III})$ 和 $\text{N}(\text{II})-\text{NC}-\text{Fe}(\text{II})$. 另外两个位于 1616.24 和 3415.74 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应的是水分子 $-\text{OH}$ 的弯曲振动和伸缩振动吸收峰.

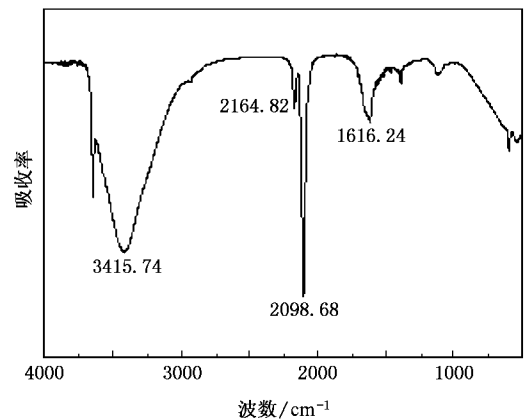


图 2 $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 8.28\text{H}_2\text{O}$ 的 FT-IR 谱

3.4. TEM 表征

将粉末状产物超声分散在无水乙醇中, 分散后滴在喷有碳膜的铜网上, 用 TEM 表征其微观形貌. 样品 TEM 照片如图 3 所示. 从图 3 可以看出, 所合成的 $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 8.28\text{H}_2\text{O}$ 是一种纳米粉体, 粉体的粒径大约为 20—30 nm.

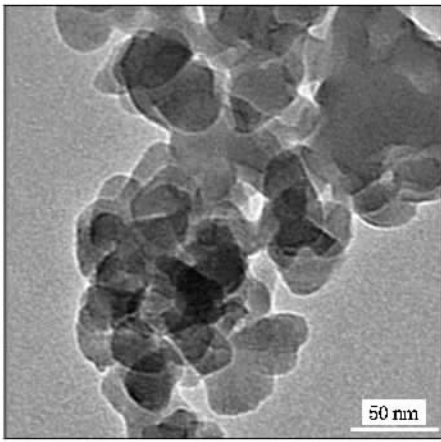


图3 纳米分子磁体的 TEM 照片

3.5. 配合物的磁学性质表征

用 SQUID 测量得到样品的 $M-T$ 曲线如图 4(a) 所示. 将磁化强度对温度求导, 得到磁化强度随温度的变化率 dM/dT 随温度 T 的变化曲线, 结果如图 4(b) 所示.

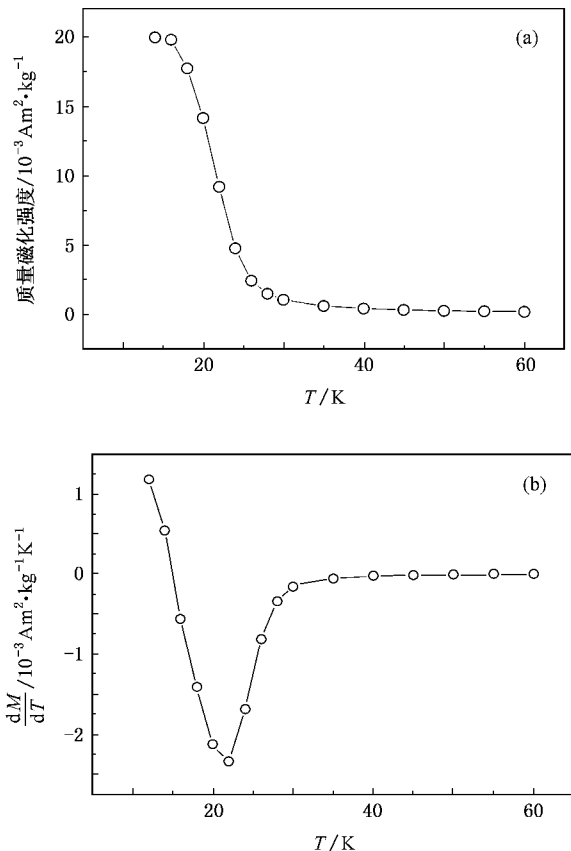


图4 $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 8.28\text{H}_2\text{O}$ 的 $M-T$ 曲线和 dM/dT 随温度 T 的变化曲线 (a) $M-T$ 曲线, (b) dM/dT 随温度 T 的变化曲线

由图 4 可知, 样品的居里温度 T_C 为 22.8 K, 略低于块体 $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ 的居里温度 ($T_C = 24 \text{ K}$), 这是由于本实验中所合成的氰根桥联镍铁普鲁士蓝类配合物粒径较小造成的. 粒径小导致表面粒子数增多, 因此发生磁相互作用的粒子数减少, 居里温度下降.

图 5(a) 是质量磁化率的倒数 χ_m^{-1} 随温度 T 的变化曲线, 在 $30 \text{ K} \leq T \leq 60 \text{ K}$ 温度范围内, 磁化率可以用 Curie-Weiss 定律表述如下:

$$\frac{1}{\chi_m} = \frac{T - T_p}{C} \quad (1)$$

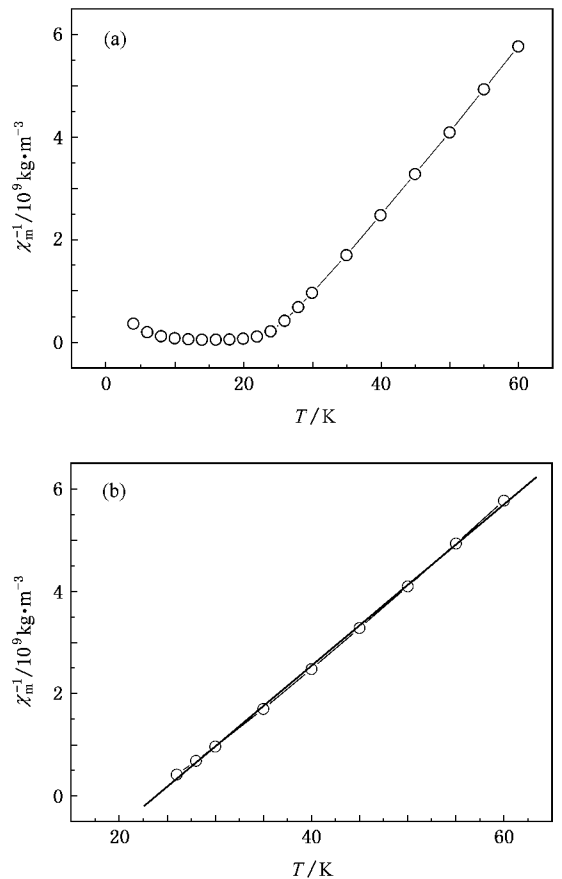


图5 $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 8.28\text{H}_2\text{O}$ 的 $\chi_m^{-1}-T$ 曲线及顺磁区间的 $\chi_m^{-1}-T$ 曲线 (a) $\chi_m^{-1}-T$ 曲线 (b) 顺磁区间的 $\chi_m^{-1}-T$ 曲线

通过外推 χ_m^{-1} 与 T 的关系曲线的线性部分到 $\chi_m^{-1} = 0$, 可以得到样品的顺磁居里温度 $T_p = 24.1 \text{ K}$ (如图 5(b) 所示). $T_p > 0$ 且 $T_p > T_C$, 因此配合物的磁性来源于铁磁耦合相互作用, 是 $N(\text{II})$ 和 $\text{Fe}(\text{III})$ 通过氰根配体发生的超交换相互作用. 这种磁耦合机制可以用分子场和 Kahn 的磁轨道模型解

释^[10-12]. $\text{Fe}(\text{III})$ 的最外层有 5 个电子, 配合物中的 $\text{Fe}(\text{III})$ 处在由 6 个 C 所构成的八面体中心, 是一种强配位场, 所以原本简并的轨道因受到微扰发生能级分裂, 分裂成低能级的 t_{2g} 轨道和高能级的 e_g 轨道, 外层电子组态也呈低自旋排列. 如图 6 所示, $\text{Fe}(\text{III})$ 最外层电子的组态为 $t_{2g}^5 e_g^0$, 磁轨道为 t_{2g} 轨道. 同样, $\text{Ni}(\text{II})$ 的最外层有 2 个电子, 处于由 4 个 N 原子和 2 个水分子所构成的八面体中心, 是一种处于中间的配位场, 简并轨道也会发生类似分裂, 外层电子呈高自旋组态. 如图 6 所示, 电子组态为 $t_{2g}^6 e_g^2$, 磁轨道为 e_g 轨道. t_{2g} 轨道和 e_g 轨道是正交的, 轨道重叠为零. 根据磁轨道正交, 从理论推断 $\text{Ni}(\text{II})$ 和 $\text{Fe}(\text{III})$ 之间以铁磁相互作用耦合. 实验结果也进一步证实了理论的正确性.

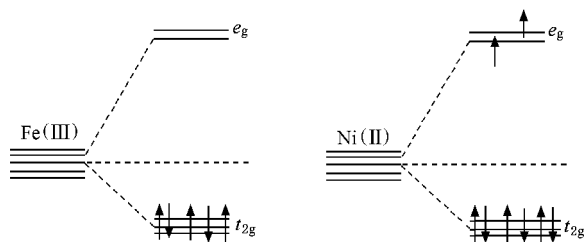


图 6 $\text{Fe}(\text{III})$ 、 $\text{Ni}(\text{II})$ 的外层电子占据轨道示意图

M - H 曲线如图 7(a) 所示, 测量温度为 15 K, 外场为 $-2 \sim 2$ T. 图 7(b) 为局部放大的 M - H 曲线, 横坐标取值范围为 $-2.4 \times 10^5 \text{ A/m} \sim 2.4 \times 10^5 \text{ A/m}$, 纵坐标在 $-0.007 \sim 0.007 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 范围内变化. 从图 7 可以看出, 随着外加磁场的增大磁化强度开始明显增大, 当外磁场接近 $1.5 \times 10^5 \text{ A/m}$ 时磁化强度趋于饱和, 之后再增加外磁场, 磁化强度略有增加. 从图 7(b) 可得出样品 $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 8.28\text{H}_2\text{O}$ 的矫顽力为 $1.6 \times 10^4 \text{ A/m}$, 剩余磁化强度为 $0.0254 \text{ Am}^2/\text{kg}$.

3.6. 配合物的穆斯堡尔谱研究

图 8 所示为 $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 8.28\text{H}_2\text{O}$ 在不同温度下测量得到的穆斯堡尔谱. 拟合所得的穆斯堡尔谱参数如表 1 所列.

在 $300 \sim 23 \text{ K}$ 温度范围内的穆斯堡尔谱可以用一套双峰进行拟合. 在温度为 300 K 时, 穆斯堡尔谱表现为一套顺磁双峰, 中心位移为 -0.173 mm/s , 四极分裂值为 0.495 mm/s , 表明 $\text{Fe}(\text{III})$ 离子为三价低自旋态. $\text{Fe}(\text{III})$ 核外 3d 轨道上有 5 个电子, 处于由 4 个 C 和 2 个 H_2O 所构成的强八面体的配位场中, 配

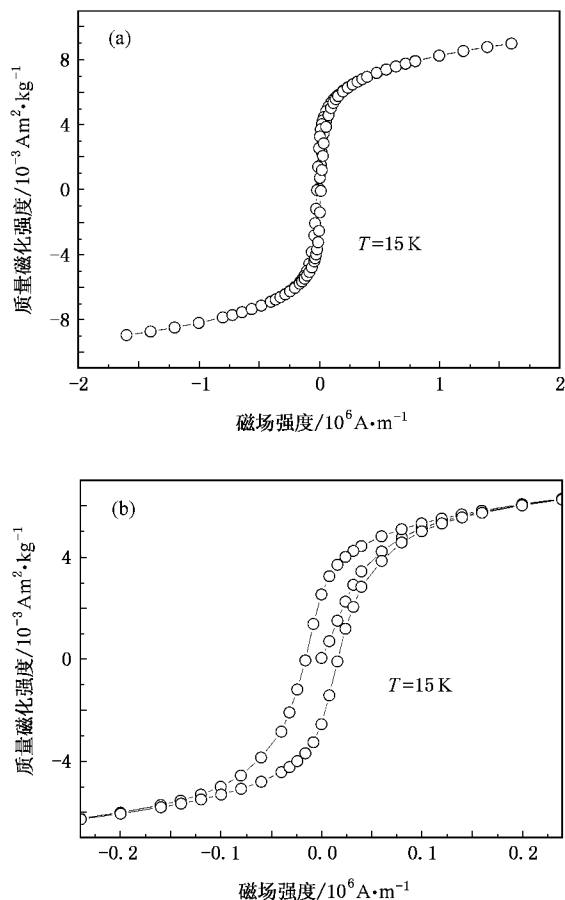


图 7 $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 8.28\text{H}_2\text{O}$ 的 M - H 曲线及局部放大 (a) M - H 曲线 (b) 局部放大

位场降低了体系的对称性, 因此 3d 轨道发生能级分裂且呈低自旋排列, 单电子占据 t_{2g} 轨道. 四极分裂值随温度的变化如图 9 所示. 由图 9 可以看出, 四极分裂值随温度降低而逐渐增大, 温度为 23 K 时, 四极分裂值达到 1.255 mm/s . 随着温度的下降, $\text{Fe}(\text{III})$ 周围电场梯度增大及 $\text{Fe}(\text{III})$ 局域电子减少. 因为原来成键电子在温度较高时在各原子之间快速跳变, 随着温度的降低, 成键电子逐步局域于原子之中, 使 $\text{Fe}(\text{III})$ 周围电场梯度增大. $\text{Fe}(\text{III})$ 局域电子减少, 说明位于 $\text{Fe}(\text{CN})_6^-$ 配位环境下的 $\text{Fe}(\text{III})$ 有被还原的趋势. 这个结果与我们在常温时所测得的红外数据符合, 在红外吸收峰的 $2000 \sim 2200 \text{ cm}^{-1}$ 的位置出现了 2098.68 和 2164.82 cm^{-1} 两个吸收峰. 我们认为这两个红外吸收峰分别对应于分子片断 $\text{Ni}(\text{II})\text{-CN-Fe}(\text{III})$ 和 $\text{Ni}(\text{II})\text{-CN-Fe}(\text{II})$, 但在穆斯堡尔谱上没有观察到 $\text{Fe}(\text{II})$ 的一组单线, 其原因可能是分子片断 $\text{Ni}(\text{II})\text{-CN-Fe}(\text{II})$ 含量太少, 以致在穆斯堡尔谱上没有出现. 中心位移随温度降低而减

小,这来源于两个方面,一是二次多普勒效应,另一方面是由于 $\text{Fe}(\text{CN})_6^-$ 配位环境下的 $\text{Fe}(\text{III})$ 有被还

原的趋势,因此 Fe 原子核处的 s 电子密度减少,相应的中心位移也会增大.

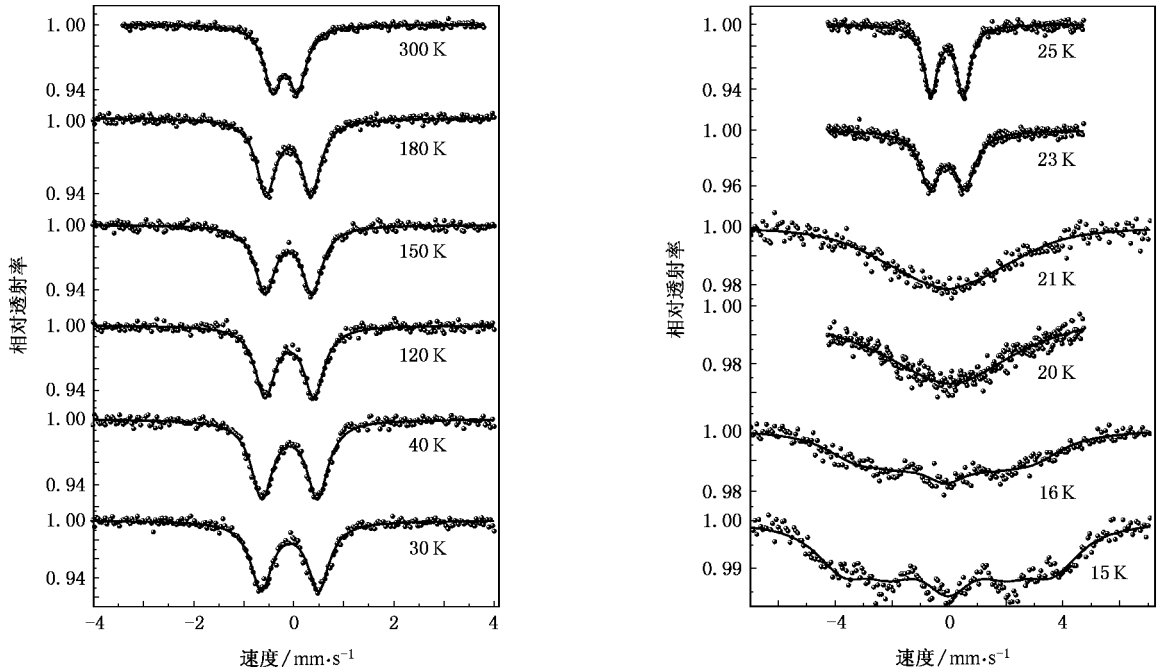


图8 $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 8.28\text{H}_2\text{O}$ 的变温穆斯堡尔谱

表1 $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 8.28\text{H}_2\text{O}$ 在不同温度下的穆斯堡尔谱参数

温度 T/K	双峰			六线峰			
	中心位移/ $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	四极分裂/ $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	相对强度/%	中心位移/ $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	超精细磁场 H_{eff}/T	跳变速率	相对强度/%
300	-0.173	0.495	100				
180	-0.102	0.899	100				
150	-0.103	0.940	100				
120	-0.085	0.979	100				
40	-0.079	1.017	100				
30	-0.075	1.142	100				
25	-0.081	1.152	100				
23	-0.072	1.255	100				
21				-0.053	16.528	7.967	100
20				-0.111	18.22	7.400	100
16				-0.151	20.273	7.687	100
15				-0.048	23.48	7.632	100

当温度继续下降至 21 K 左右时,发现顺磁峰开始展宽,并且开始出现磁弛豫现象.这是由于外界的热扰动不足以抵消 $\text{Fe}(\text{III})$ 和 $\text{Ni}(\text{II})$ 之间铁磁耦合作用而引起的,并且其弛豫速率在穆斯堡尔原子 Larmor 进动的特征时间附近 (10^{-8} s),从而使穆斯堡尔谱表现为展宽的磁分裂谱.在更低的温度时,穆斯堡尔谱表明其居里温度在 23—21 K 之间,与磁性能

测试所得到的 22.8 K 一致.

结合四极分裂值随着温度的变化规律及磁弛豫谱可知, $\text{Fe}(\text{III})$ 和 $\text{Ni}(\text{II})$ 之间通过氰根进行着快速的电子交换,同时由于 $\text{Fe}(\text{III})$ 和 $\text{Ni}(\text{II})$ 配位场的存在,使它们原来简并的能级发生分裂, t_{2g} 和 e_g 轨道的电子交换作用产生铁磁耦合,致使化合物在低温时产生铁磁性.

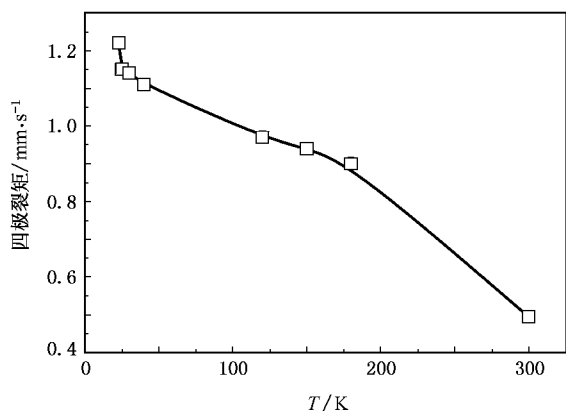


图9 配合物的四极分裂值随温度 T 的变化

4. 结 论

本文以 $K_3[Fe(CN)_6]$ 和 $NiCl_2$ 为反应物直接在溶液体系中合成了纳米尺度的普鲁士蓝粉体, TEM

表明粉体颗粒的粒径为 20—30 nm. SQUID 测试表明这种化合物在低温下具有铁磁性,居里温度为 22.8 K. 它的磁性来源于 $Ni(II)$ 和 $Fe(III)$ 外层电子的相互耦合作用. 而根据普鲁士蓝配合物的晶体结构特征, $Ni(II)$ 和 $Fe(III)$ 要发生耦合, 必须要通过氰根配体做为桥梁, 这就证明了氰根能很好地传递这种磁相互作用. 另外, 两个顺磁离子之间的铁磁相互作用类型也证明了 Kahn 提出的轨道正交理论的正确性, 这为以后选择什么样的顺磁离子作为自旋中心提供了理论依据. 穆斯堡尔谱学数据为磁测试所得数据做了进一步的确认, 在温度低于 23 K 时, 出现了磁弛豫谱. 四极分裂值随着温度的变化表明化合物中 $Fe(III)$ 存在被还原的趋势, 如果在普鲁士蓝类化合物中, 位于 A 位的金属离子的氧化能力强, 则使 $Fe(III)$ 局域于 e_g 轨道的电子数减少, 导致铁磁耦合减弱, 这为选择配位离子提供了有力的理论支持.

[1] Kou H Z, Liao D Z, Cheng P 1999 *Acta Chim. Sin.* **57** 409 (in Chinese) [寇会忠、廖代正、程 鹏 1999 化学学报 **57** 409]
 [2] Buser H J, Ludi A, Petter W 1972 *Chem. Soc. Chem. Commun.* **24** 1299
 [3] Stephen M H, Gregory S G 1999 *J. Am. Chem. Soc.* **121** 5593
 [4] Kazunari Y, Fumihito M, Gerhard N, Tokio Y 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 5432
 [5] Ohkoshi S I, Sato O, Iyoda T, Fujishima A, Hashimoto K 1997 *Inorg. Chem.* **36** 268

[6] Juszczyc S, Johansson C, Hanson M, Ratuszna A, Malecki G 1994 *Phys. Condens. Matter.* **6** 5697
 [7] Klencsar Z 1997 *Nucl. Instrum. Meth. B* **129** 527
 [8] Klencsar Z, Kuzmann E, Vertes A 1996 *J. Rad. Nucl. Chem.* **210** 105
 [9] Carvajal R 1993 *Physica B* **192** 55
 [10] Girerd J, Joumeaux Y, Kahn O 1981 *Chem. Phys. Lett.* **82** 534
 [11] Kahn O 1993 *Molecular Magnetism* (New York : VCH) p55
 [12] Christophe C M 2001 *Magn. Synch. Rad.* **565** 209



Magnetism and Mössbauer spectra of cyanide-bridged Ni-Fe nano-molecular-magnets ^{*}

Han Wei¹⁾ Chang Shu-Quan¹⁾ Dai Yao-Dong^{1)†} Chen Da¹⁾ Huang Yan-Jun²⁾

¹⁾ Department of Nuclear Science and Engineering , Nanjing University of Aeronautics and Astronautics , Nanjing 210016 , China)

²⁾ Department of Physics , Nanjing University , Nanjing 210093 , China)

(Received 3 July 2007 ; revised manuscript received 8 November 2007)

Abstract

Nanoparticles of Prussian blue analogues $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 8.28\text{H}_2\text{O}$ have been successfully synthesized by co-precipitation method. The nanoparticles were characterized by elemental analysis , X-ray diffraction , Fourier transform infrared spectrometry and transmission electron microscopy. Magnetic measurement was carried by superconducting quantum interference device magnetometer and the result showed the transition temperature $T_c = 22.8 \text{ K}$. The interaction between Ni(II) and Fe(III) was identified to be a kind of ferromagnetic coupling and was clearly explained by molecular orbital theory. The Mössbauer spectra have been used to explain the origin of magnetism.

Keywords : Prussian blue analogues , magnetism , Mössbauer spectra

PACC : 7550D , 0785 , 8120

† Corresponding author. E-mail : yd_dai@nuaa.edu.cn