

钾掺杂2-苯基喹啉的晶体结构和磁性研究

任 闯¹, 付明安¹, 吴 静¹, 陈 琳¹, 高 云^{2*}, 黄忠兵^{1*}

¹湖北大学物理学院, 湖北 武汉

²湖北大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉

收稿日期: 2023年4月27日; 录用日期: 2023年7月23日; 发布日期: 2023年7月31日

摘 要

本文采用恒温加热超声与低温高真空退火的两步制备工艺法成功合成了钾掺杂2-苯基喹啉分子晶体。直流和交流的磁性测量结果表明, 掺杂晶体具有居里温度约为50.0 K的弱铁磁性。结合XRD测试和第一性原理计算结果发现, 掺杂晶体属于P1空间对称群, 且钾原子和2-苯基喹啉分子的摩尔比为1:1。电子结构的计算和拉曼光谱的研究表明, K-4s电子转移到了C-2p轨道上并形成了局域磁矩, 晶胞中ab平面内相邻分子磁矩之间具有非共线的反铁磁排列, 沿着c轴方向上层间相邻分子磁矩之间为铁磁排列, 每个晶胞具有0.004 μ_B 的净磁矩, 由此导致了弱铁磁性的形成。本文的研究结果为开发和设计基于芳香烃的高温有机分子磁体提供了一条重要的线索和思路。

关键词

2-苯基喹啉, 钾掺杂, 两步制备工艺法, 磁性, 第一性原理计算

Crystal Structure and Magnetic Property of Potassium-Doped 2-Phenylquinoline

Chuang Ren¹, Ming'an Fu¹, Jing Wu¹, Lin Chen¹, Yun Gao^{2*}, Zhongbing Huang^{1*}

¹Faculty of Physics, Hubei University, Wuhan Hubei

²School of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan Hubei

Received: Apr. 27th, 2023; accepted: Jul. 23rd, 2023; published: Jul. 31st, 2023

Abstract

In this paper, potassium-doped 2-phenylquinoline molecular crystals were successfully synthesized by a two-step synthesis method involving constant temperature heating with ultrasound and low-temperature high vacuum annealing. The DC and AC magnetic measurements showed that the

*通讯作者。

文章引用: 任闯, 付明安, 吴静, 陈琳, 高云, 黄忠兵. 钾掺杂 2-苯基喹啉的晶体结构和磁性研究[J]. 凝聚态物理学进展, 2023, 12(3): 54-64. DOI: 10.12677/cmp.2023.123007

doped crystals have weak ferromagnetic properties with a Curie temperature of about 50.0 K. Combined with XRD testing and first-principles calculations, it was discovered that the doped crystals belong to the P1 spatial symmetry group, with a molar ratio of potassium atoms to 2-phenylquinoline molecules being 1:1. Electronic structure calculations and Raman spectroscopy showed that K-4s electrons were transferred to the C-2p orbitals and formed local magnetic moments. There exists a noncollinear antiferromagnetic arrangement between adjacent molecular magnetic moments in the ab plane of the crystal cell, the c-axis direction prefers a ferromagnetic arrangement, and each cell has a net magnetic moment of $0.004 \mu_B$, leading to the formation of weak ferromagnetism. Our finding provides an important clue for the development and design of high-temperature organic molecular magnets based on aromatic hydrocarbons.

Keywords

2-Phenylquinoline, Potassium-Doped, Two-Step Synthesis Method, Magnetism, First-Principle Calculations

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

自从2010年Mitsubishi等人[1]在钾掺杂稠环芳香烃苝中发现转变温度为7 K和18 K的超导电性以来,关于碱金属掺杂芳香烃分子晶体的物性研究迅速成为了凝聚态物理领域的一项热点课题。在此后的几年中,国内外学者对多种稠环芳香烃分子开展了碱金属掺杂实验,主要包括钾掺杂菲[2]、萘[3]、蒽[3]和二苯并五苯[4]等。研究发现,钾掺杂菲和二苯并五苯分别具有转变温度为5 K和33 K的超导电性,而钾掺杂萘和蒽则形成了一种具有反铁磁基态的Mott绝缘体。后来,Tamura等人[5]使用了活性更强的铯原子替换钾掺杂菲得到了一种高度阻挫的三角磁拓扑结构,实现了一种类似于量子自旋液体的 π -电子磁性。此外,类似的量子磁性也在钾掺杂三亚苯[6]中被观察到。除了稠环芳香烃外,2017年,Wang等人[7]在钾掺杂一种非稠环芳香烃对三联苯中发现了转变温度高达123 K的超导电性,使得这类苯环间通过C-C单键连接而形成的链状分子迅速成为了探索高温有机超导体的热门材料。接着研究者们又相继在钾掺杂联苯[8]、对四联苯[9]和对五联苯[10]中也发现了超导电性,且钾掺杂对四联苯也具有120 K的超导转变温度。

最近几年,人们也对由稠环和非稠环通过C-C单键连接形成的混合芳香烃以及苯环上含有N原子的杂环芳香烃产生了极大的研究兴趣。2018年,Zhang等人首次对一种由并四苯和四个苯基连接形成的混合芳香烃红荧烯[11]开展了钾掺杂实验,发现在重结晶的过程中存在着钾掺杂和红荧烯分解二者之间的相互竞争作用,很难获得高质量的单相材料。2021年,我们小组也对一种由蒽和一个苯基连接形成的混合芳香烃9-苯基蒽[12]开展了钾掺杂实验,并获得了结晶性良好的掺杂晶体。由于晶胞中相邻分子间存在着非共线的反铁磁排列,从而导致合成晶体显示出转变温度约为5.2 K的弱铁磁性。最近,Wang等人也对苯环上含有N原子的杂环芳香烃分子开展了碱金属掺杂实验,并在钾掺杂2,2'-联吡啶[13]中发现了转变温度为7 K的超导电性。

受到上述研究的启发,本文选择了一种含有N原子的稠环与非稠环混合芳香烃2-苯基喹啉(以下的图表中用2-PQL表示)分子为基础材料,来开展钾掺杂实验。该分子的结构特点是一个苯基通过C-C单键在2取代位上与喹啉分子相连。我们在钾掺杂2-苯基喹啉中观察到转变温度高达50.0 K的弱铁磁性。

2. 样品的制备与测试表征

本文采用恒温加热超声和低温高真空退火两步制备工艺合成了钾掺杂 2-苯基喹啉样品，2-苯基喹啉的分子结构如图 1 所示，其中棕色、粉红色和灰色小球分别代表碳、氢和氮原子。详细制备流程如下：

1) 混合：按照钾：2-苯基喹啉 = 1:1 的摩尔比，在手套箱中(水与氧含量都低于 0.1 ppm)取质量为 0.1 g 的 2-苯基喹啉粉末和对应比例的钾装入石英管中进行混合，然后用真空封泥对石英管进行初步密封。

2) 高真空的密封：将初步密封的石英管与高真空泵连接，使得石英管中的气压稳定在 4×10^{-4} Pa，然后用水燃料氢氧焊机将石英管从中部融断密封。

3) 恒温超声处理样品：为了使材料混合均匀，高真空密封的石英管要在温度恒定为 75℃ 的超声机中处理 10 小时。

4) 低温高真空退火处理：将超声后的石英管放置在退火炉中，温控程序设置为：温度 125℃，持续 1 天，然后按照 $-3^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率将样品冷却至室温。经过上述步骤，我们得到了重结晶的钾掺杂 2-苯基喹啉样品。

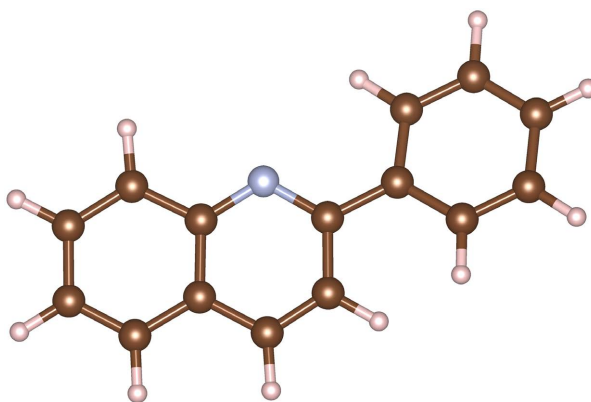


Figure 1. Molecular structure of 2-PQL
图 1. 2-PQL 的分子结构图

3. 实验结果与讨论

3.1. 钾掺杂 2-苯基喹啉的磁性

我们首先对购买的 2-苯基喹啉进行了磁性测试，图 2 为 2-苯基喹啉的 χ -T 曲线。整个测量温区 (1.8~300 K) 的零场冷却(ZFC)与场冷却(FC)曲线基本重合，磁化率均为负值，约为 $-2 \times 10^{-6} \text{ emu} \cdot \text{Oe}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ，这表明纯 2-苯基喹啉具有抗磁性。

随后，我们对钾掺杂 2-苯基喹啉进行了磁性测试，图 3 显示的是 K_1 2-PQL 样品的磁性测试结果。图 3(a) 为样品在不同外场下测试的 FC 与 ZFC 曲线，外场强度分别为 200 Oe、500 Oe 与 1000 Oe，温度范围为 1.8~300 K。从图 3(a) 中可以看出，在 100~50 K 温度范围内，所有的 FC 与 ZFC 曲线均随着温度的降低缓慢上升，当温度下降到 50 K 以下时，不同外场下测量的 ZFC 和 FC 曲线开始发生分离，这说明在晶体中形成了长程磁有序。在 200 Oe 外场下，50 K 以下 FC 曲线先随着温度的降低而快速增加，到 30 K 时增加趋势逐渐变得平缓，然后在 12 K 以下又开始快速上升，直到 1.8 K；而 ZFC 曲线在增加到 20 K 附近先达到一个峰值，然后与 FC 曲线发生分离，并转为快速下降，接着在 13 K 附近达到最小值后又转为快速上升，直到 1.8 K。随着外磁场的增加，FC 与 ZFC 曲线的上升趋势都受到了强烈的抑制，ZFC 曲线的峰值温度从最初 200 Oe 下的 21.4 K 先后移动到了 19.7 K 和 18.1 K。图 3(a) 插图显

示的是样品在 200 Oe 外场下测量的 ZFC 曲线在 1.8~300 K 温度范围内的数据。我们采用居里-外斯公式($\chi = \chi_0 + C/(T - \theta)$)拟合了 70~300 K 范围内的数据, 相关拟合参数为: $C = 10.4 \times 10^{-5} \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{Oe}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, $\theta = -38.1 \text{ K}$, 一个数值较大的负 θ 值说明未配对电子自旋之间具有较强的反铁磁交换相互作用。基于拟合得到的 C 值, 进一步估算得到有效磁矩约为 $0.45 \mu_{\text{B}} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

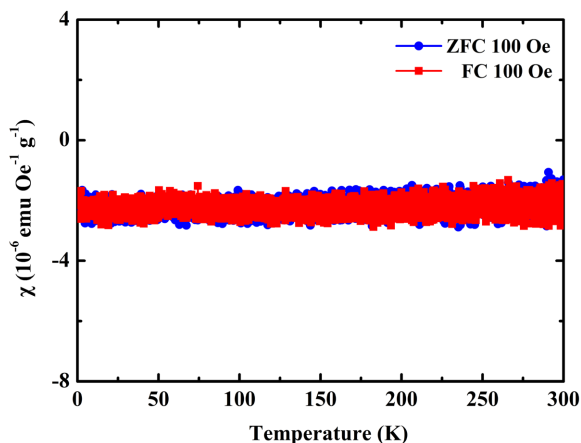


Figure 2. Magnetic susceptibility of pristine 2-PQLAs as a function of temperature at an external magnetic field of 100 Oe
图 2. 纯有机物 2-PQL 在外磁场强度为 100 Oe 下的 χ -T 曲线

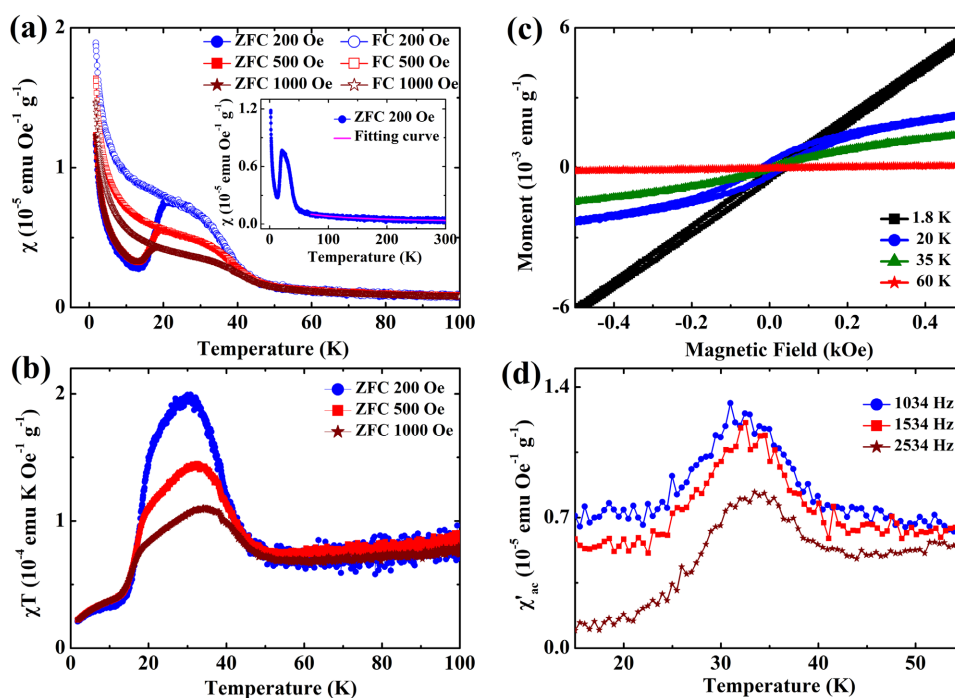


Figure 3. Magnetic results of doped sample: (a) χ -T curves with external fields $H = 200 \text{ Oe}$, 500 Oe and 1000 Oe , temperature range: $1.8\text{--}100 \text{ K}$; the solid red line in the inset shows the Curie-Weiss fitting to the ZFC curve at $H = 200 \text{ Oe}$, (b) χT -T curves with $H = 200 \text{ Oe}$, 500 Oe and 1000 Oe , temperature range: $1.8\text{--}100 \text{ K}$, (c) M-H curves measured at $T = 1.8 \text{ K}$, 20 K , 35 K and 60 K , (d) Plot of the real part of the ac magnetic susceptibility with alternating magnetic field frequencies $f = 1034, 1534, 2534 \text{ Hz}$

图 3. 掺杂样品的磁性测试结果: (a) χ -T 曲线, 外场 $H = 200 \text{ Oe}$ 、 500 Oe 和 1000 Oe , 温度范围: $1.8\text{--}100 \text{ K}$; 插图中红色实线为 $H = 200 \text{ Oe}$ 时 ZFC 曲线的居里-外斯拟合结果, (b) χT -T 曲线, $H = 200 \text{ Oe}$ 、 500 Oe 和 1000 Oe , 温度范围: $1.8\text{--}100 \text{ K}$, (c) $T = 1.8 \text{ K}$ 、 20 K 、 35 K 和 60 K 时测试的 M-H 曲线, (d) 交流磁化率实部曲线图, 交变磁场频率 $f = 1034, 1534, 2534 \text{ Hz}$

图 3(b)则显示的是 K_12 -PQL 样品的 χT -T 曲线。从图中可以看出, 当外磁场 $H = 200$ Oe 时, χT -T 曲线先随着温度的降低而缓慢减小, 在 50.0 K 处达到极小值 $0.66 \times 10^{-5} \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{Oe}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, 这是因为随着温度的降低磁矩的反平行排列逐渐得到加强, 有效磁矩逐渐减小所引起的。在 50.0 K 以下, 曲线转为快速增加, 在 30.0 K 处达到极大值 $2.0 \times 10^{-5} \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{Oe}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 后又转为快速减小, 直到 11.7 K 以下才转为缓慢减小。当外磁场 $H = 500$ 和 1000 Oe 时, 可以看到 χT -T 曲线的峰值温度先后移动到了 32.2 K 和 34.0 K, 并且峰形被强烈的抑制。 χT -T 曲线所显示出的磁场依赖特性与钾掺杂 9-苯基蒽[14]、配位化合物 $\text{CuF}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ [15] 和 $\text{Co}(\text{N}_2\text{H}_4)(\text{N}_3)_2$ [16] 等弱铁磁材料类似, 说明铷掺杂 2-苯基喹啉在 50.0 K 附近的磁转变应当属于弱铁磁性转变。

图 3(c) 中的 M-H 曲线进一步证实了样品在 50.0 K 以下存在弱铁磁性。从图中可以看到 60 K 的 M-H 曲线表现出线性关系, 斜率为正值, 没有明显的磁滞, 这说明此时的样品具有顺磁性; 当 $T = 35$ K 时, M-H 曲线呈现出一个具有微弱磁滞的“S”形; 当温度进一步冷却至 ZFC 峰值温度之下的 20 K 时, M-H 曲线呈现出明显的磁滞, 矫顽力约为 37.9 Oe, 剩余磁化强度约为 $2.7 \times 10^{-4} \text{ emu/g}$; 当温度继续冷却至 1.8 K 时, M-H 曲线依然具有明显的磁滞现象, 矫顽力约为 46 Oe, 剩余磁化强度约为 $1.9 \times 10^{-4} \text{ emu/g}$ 。值得注意的是, 磁滞回线在闭合后并没有出现磁化饱和的现象, 而是继续保持着线性关系, 这也是弱铁磁性的一种标志, 它源于弱铁磁材料中存在较强的反铁磁相互作用。许多弱铁磁材料的 M-H 曲线都表现出类似的特征[16] [17]。图 3(d) 是在振幅为 10 Oe, 频率为 1034、1534 和 2534 Hz 下测量的交流磁化率 χ' -T 曲线。从图中可以看到不同交流频率下测量的 χ' -T 曲线都具有一个明显的驼峰结构, 随着交流频率的增加, 峰值温度显示出一个近乎与频率无关的特征。根据文献中的理论分析, 在阻尼较小且各向异性等效场较大的情况下, 铁磁或反铁磁材料的交流磁化率实部与外加交流磁场的频率无关[18]。这种与频率无关的峰值温度特征在许多弱铁磁材料[17] [19] [20] 中也被观察到, 这进一步确认 K_12 -PQL 样品在 50.0 K 以下的磁学特性属于弱铁磁性。而在超顺磁或自旋玻璃材料中, 磁矩弛豫时间与温度密切相关, 当测量时间($1/f$)等于与磁矩弛豫时间时, 磁化率出现峰值, 这就导致频率依赖的峰值温度特征[21]。

3.2. 钾掺杂 2-苯基喹啉的晶体结构和电子结构

图 4 为纯 2-苯基喹啉和 K_12 -PQL 样品的 XRD 测试结果。从图中可以看到, 纯 2-苯基喹啉在 9.3° 和 22.2° 有两个衍射强峰, 同时在 17.6° 、 18.8° 、 19.9° 、 23.1° 和 24.0° 等位置还有数个较弱的衍射峰。然而, 掺杂样品的 XRD 图谱与纯 2-苯基喹啉存在显著的差异, 经过钾掺杂以后, 纯有机物的衍射峰几乎都消失了, 同时在 7.5° 、 15.1° 和 34.9° 等多个位置出现了数个衍射新峰, 这些峰不能够与 KH 的粉末衍射标准卡相对应, 这说明钾原子已经成功掺杂进入了 2-苯基喹啉的晶体结构中。

通过晶体结构检索发现, 纯 2-苯基喹啉属于正交晶系, 具有 $\text{Pna}2_1$ 空间对称群, 晶格常数为: $a = 16.5745 \text{ \AA}$, $b = 11.1553 \text{ \AA}$, $c = 5.8522 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 1080 \text{ \AA}^3$ 。我们将钾原子嵌入 2-苯基喹啉的晶体结构中并进行了结构优化。优化后的结果表明钾与 2-苯基喹啉以 1:1 的化学计量比在 P1 空间群中形成的晶体结构能够反映出实验测量 XRD 图谱的主要特征, 其晶体结构如图 5(a) 所示。在最优的晶体结构中, 每个晶胞含有 4 个 2-苯基喹啉分子和 4 个钾原子, 晶格常数为: $a = 10.187 \text{ \AA}$, $b = 11.7753 \text{ \AA}$, $c = 11.763 \text{ \AA}$, $\alpha = 86.6773^\circ$, $\beta = 97.9908^\circ$, $\gamma = 93.5413^\circ$, $V = 1394.65 \text{ \AA}^3$ 。根据该结构模拟出的 XRD 图谱在图 4 中用黑色曲线画出并用“Calculated”标示。从图 4 中的峰位对比可以看出, 黑色曲线与红色曲线的峰位具有良好的对应关系, 只是衍射强度存在差异, 这可能是晶体的取向生长导致的。

图 5(b) 给出了计算得到的钾掺杂 2-苯基喹啉的能带图, 绿色虚线表示费米能级, 可以看到费米能级跨越了一个由自旋向下的能带形成的狭窄能量区间, 这说明钾掺杂 2-苯基喹啉具有窄带隙半导体的特征。图 5(c) 显示的是计算得到的轨道分辨态密度(PDOS)图。从图中不难看出, 绿色虚线标记的费米能级附近

的电子态主要来自 C 的 2p 电子，少部分来自 N 的 2p 电子，而 C 的 2s、N 的 2s 和 K 的 4s 轨道上电子的贡献可以忽略不计。这说明 K 的 4s 电子转移到了 2-苯基喹啉的 π -轨道上。图 5(d) 显示的是计算得到的总态密度(DOS)图，从图中可以看出在靠近费米能级处同时存在自旋向上和自旋向下的电子态密度，并且自旋向下的电子态密度明显大于自旋向上的电子态密度，这说明自旋向上和自旋向下的未配对电子交替分布于相邻的分子上，它们还形成一个较小但不为零的净磁矩。

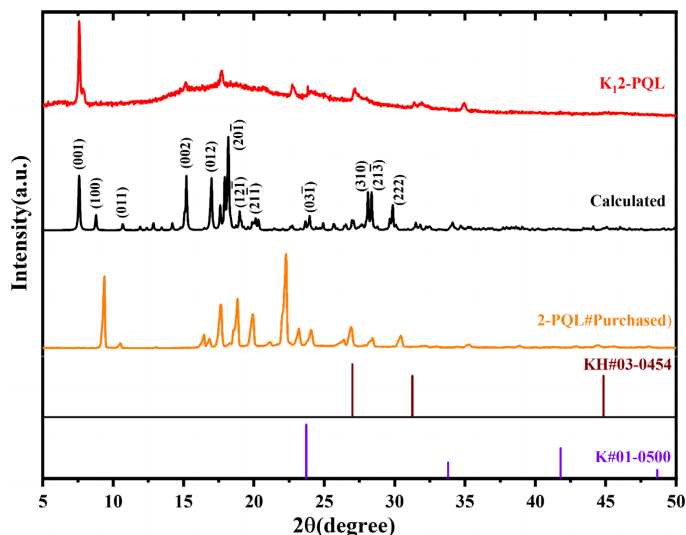


Figure 4. Potassium-doped 2-phenylquinoline “Calculated” at room temperature for 2-PQL, K_{12} -PQL and theoretical calculations. XRD patterns of the potassium-doped 2-phenylquinoline

图 4. 室温下 2-PQL、 K_{12} -PQL 和理论计算得到的钾掺杂 2-苯基喹啉 “Calculated” 的 XRD 图谱

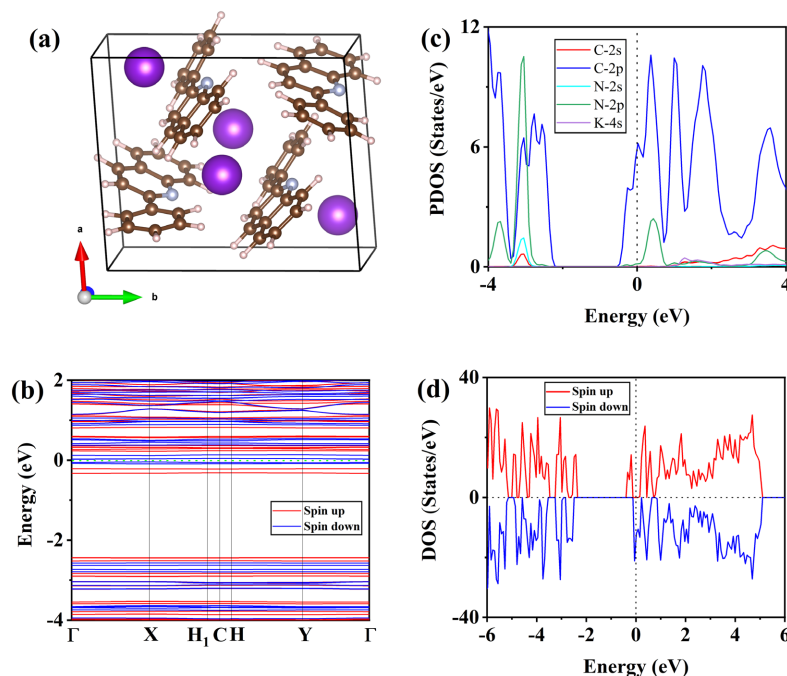


Figure 5. Theoretical results of potassium-doped 2-PQL. (a) Optimal crystal structure, (b) Energy band structure, (c) Orbital resolved partial density of states (PDOS), (d) Total density of states (DOS)

图 5. 钾掺杂 2-苯基喹啉的理论计算结果。(a) 最优晶体结构，(b) 能带结构图，(c) 轨道分辨态密度(PDOS)图，(d) 总态密度(DOS)图

为了进一步理解合成样品的磁学特性,我们分别计算了优化结构在 FM、AFM1、AFM2 和 AFM3 下四种典型磁构型下的自旋密度分布,结果如图 6 所示,其中黄色和蓝色分别代表自旋向上和自旋向下。从图 6 中可以看到,在四种磁构型下,自旋向上和自旋向下的电子云主要分布在喹啉基的 C 原子和 N 原子上,苯基上的 C 原子也有少量的贡献,而钾原子对自旋密度并没有贡献,这说明分子磁矩的形成源于 2-苯基喹啉上共轭的 π -电子。在表 1 中我们列出了四种磁构型的能量,可以看到 AFM2 的能量最低,分别比 FM、AFM1 和 AFM3 低 18.4、1.4 和 8.2 meV,这说明 AFM2 是优化结构的磁基态。进一步考虑到沿着 c 轴方向上层间的磁相互作用,我们又沿着 c 轴方向上进行了扩胞,并计算了 AFM2 构型沿着 c 轴方向层间 FM (即 AFM2-A)和层间 AFM (即 AFM2-B)下的能量,相应的计算结果被列在表 2 中。图 7 给出了扩胞后的自旋密度分布。计算结果显示,AFM2-A 的能量比 AFM2-B 的能量低 5.1 meV,这说明沿着 c 轴方向上具有明显的铁磁相互作用。

基于 AFM2-A 磁构型,可以对实验结果理解如下:在 50.0 K 以上的温度区域,晶体中分子磁矩的排列是无序的,因而表现为顺磁性。当温度下降到 50.0 K 以下时,分别在沿着 a 轴和 b 轴两个方向上形成了稳定的反铁磁排列(具体表现为 AFM2 与 FM 和 AFM3 构型之间具有较大的能量差,且比 AFM1 构型的能量略低),由于分子在空间上的排列是非共面的,导致在 ab 平面内反铁磁排列的磁矩发生倾斜,在每个晶胞中形成了 $0.004 \mu_B$ 的净磁矩,然后在沿着 c 轴方向层间铁磁耦合的帮助下,在晶体中形成了三维磁序。在 ab 面内非共线的反铁磁排列允许合成材料表现出一定的反铁磁特征,而晶胞中较小但非零的净磁矩引起了弱铁磁响应,这可以合理地解释实验上的测量结果。从弱铁磁性的形成机制上来看,这种自旋非共线的反铁磁排与早期报道的弱铁磁体形成机制一致,如钾掺杂 9-苯基蒽[14]、 $\text{Co}(\text{N}_2\text{H}_4)(\text{N}_3)_2$ [16] 和 $\text{Co}(\text{endi})_2(\text{N}_3)_2$ [17] 等。

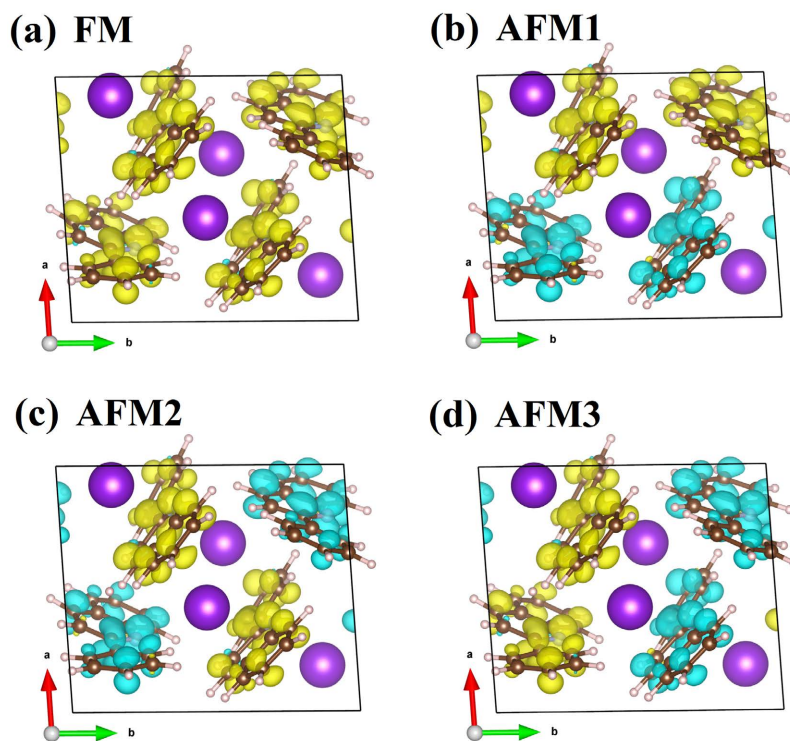


Figure 6. Four magnetic configurations of potassium-doped 2-PQL. Ferromagnetic configuration, (b), (c) and (d) stand for three different antiferromagnetic configurations, respectively

图 6. 钾掺杂 2-苯基喹啉的四种磁构型。(a)铁磁构型,(b)、(c)和(d)代表 3 种不同的反铁磁构型

Table 1. The calculated energies of four magnetic configurations
表 1. 计算得到的四种磁构型能量

磁构型	能量(eV)
AFM1	-740.8214
AFM2	-740.8228
AFM3	-740.8146
FM	-740.8044

Table 2. Two magnetic configurations and their energies obtained from AFM2
表 2. 根据 AFM2 扩胞计算得到的两种磁构型及其能量

磁构型	能量(eV)
AFM2-A	-1481.6473
AFM2-B	-1481.6422

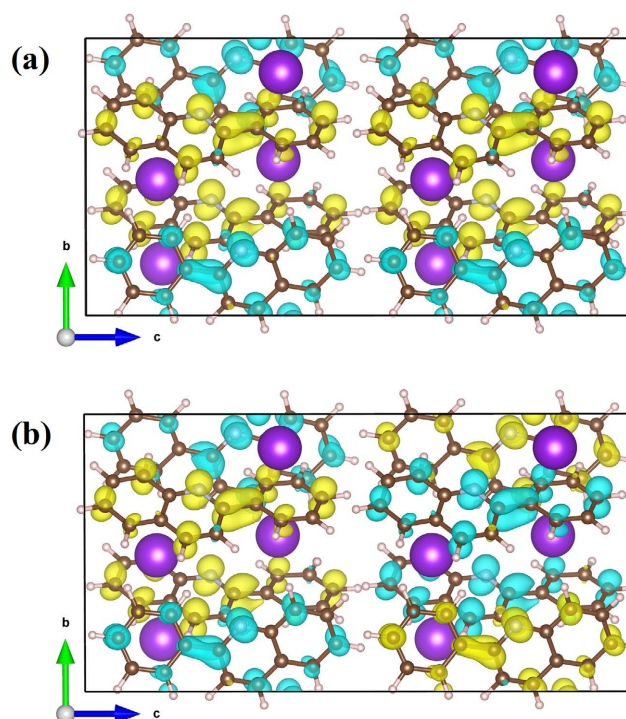


Figure 7. Expanded cell diagram of the most probable antiferromagnetic configuration (AFM2) of potassium-doped 2-PQL
图 7. 钾掺杂 2-苯基喹啉最可能的反铁磁构型(AF2)的扩胞图

3.3. 纯 2-苯基喹啉和钾掺杂 2-苯基喹啉的拉曼光谱

图 8 显示的是钾掺杂 2-苯基喹啉在室温下测量的 Raman 光谱, 在表 3 中我们还列出了对应的 Raman 振动模式分配。我们的结果与文献[22]中报道的基本相同, 在 $50\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ 范围内, 2-苯基喹啉的拉曼模式可以依次划分为晶格振动、骨架变形、C-H 弯曲和 C-C 拉伸共 4 个区域。其中, 520 cm^{-1} 模式主要反映的是喹啉的环变形, 768 cm^{-1} 模式主要反映的是整个分子上的 C-H 摇摆, 996 cm^{-1} 模式主要反映的是环呼吸振动, 1226 cm^{-1} 模式主要反映的是喹啉与苯基之间的 C-C 拉伸, 1314 、 1420 、 1462 和 1592 cm^{-1}

模式主要与苯基 C-C 拉伸和 C-H 弯曲有关, 1371 cm^{-1} 模式主要与喹啉的 C-N 拉伸有关, 1444、1487 和 1501 cm^{-1} 模式主要与喹啉的 C-C 拉伸和 C-H 弯曲有关。

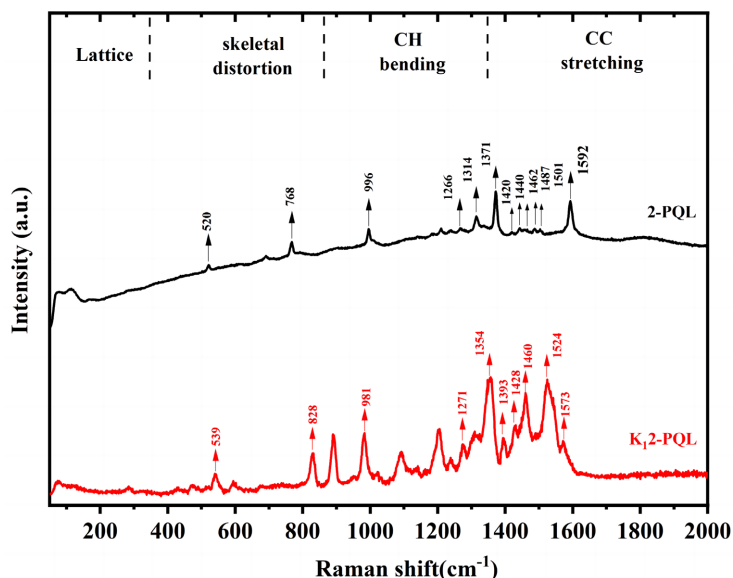


Figure 8. Raman spectra of 2-PQL and K₁₂-PQL measured at room temperature

图 8. 室温下测得的 2-PQL 和 K₁₂-PQL 样品的 Raman 光谱

Table 3. The peak positions of Raman modes of pure 2-PQL and potassium-doped 2-PQL

表 3. 纯 2-苯基喹啉和钾掺杂 2-苯基喹啉的拉曼振动模式峰位

ω/cm^{-1} (2-PQL) [22]	ω/cm^{-1} (2-PQL)	ω/cm^{-1} (K ₁₂ -PQL)	Assignments
525	520	539 (+19)	ring deformation
769	768	828 (+60)	C-H wagging
998	996	981 (-15)	ring breathing
—	1266	1271 (+5)	inter-ring C-C stretching
1310	1314	1309 (-43)	C-C stretching (phenyl)
—	1371	1354 (-17)	C-N stretching (QL)
1422	1420	1393 (-27)	C-H bending, C-C stretching (phenyl)
1445	1444	1428 (-16)	C-H bending, C-N stretching (QL)
1462	1462	1460 (-2)	C-H bending, C-C stretching (phenyl)
1490	1487	1524 (+37)	C-H bending, C-C stretching (QL)
—	1501	1524 (+23)	C-C stretching (QL)
1596	1592	1573 (-68)	C-C stretching (phenyl)

经过钾掺杂后, 可以看到晶格振动区域的拉曼模式都受到了强烈的抑制, 与环变形和 C-H 摇摆有关的 520 cm^{-1} 和 768 cm^{-1} 模式移动了 +19 cm^{-1} 和 +60 cm^{-1} , 与环呼吸有关的 996 cm^{-1} 模式移动了 -15 cm^{-1} , 与喹啉与苯基之间的 C-C 拉伸有关的 1226 cm^{-1} 模式移动了 +5 cm^{-1} , 与苯基 C-C 拉伸和 C-H 弯曲有关的 1314、1420、1462 和 1592 cm^{-1} 五个模式分别移动了 -43、-27、-2 和 -68 cm^{-1} , 与喹啉 C-N 拉伸有关的

1371 cm^{-1} 模式移动了 -17 cm^{-1} , 与喹啉 C-C 拉伸和 C-H 弯曲有关的 1444、1487 和 1501 cm^{-1} 三个模式分别移动了 -16 、 $+37$ 和 $+23 \text{ cm}^{-1}$ 。

根据化学键长和力常数的改变可以很好理解合成样品中的拉曼红移和蓝移现象。Allyson 等人[23]的研究结果表明, 当喹啉被还原为喹啉阴离子后, 氮环上的 C-C 和苯环上的 C-C 键长分别减小和增加了, 而氮环和苯环的 C=C 键长分别增加和减小了, 这种化学键长的增加和减小必然导致力常数的减小和增加, 从而引起拉曼模式的红移和蓝移。因此, 在钾掺杂 2-苯基喹啉的拉曼光谱中的蓝移和红移现象表明, 钾的 4s 电子成功转移到了 2-苯基喹啉分子上形成了 2-苯基喹啉阴离子, 并导致了喹啉基上 C-C 和 C=C 键长的增加或减小, 从而引起了多个 C-C stretching 模式发生红移或蓝移。此外, 局域磁矩的形成也是由这种电荷转移效应导致的。

4. 结论

在本文中, 我们采用恒温加热超声与低温高真空退火的两步制备工艺, 成功获得了结晶性良好的钾掺杂 2-苯基喹啉分子晶体。不同外场下测量的直流 χ -T 曲线表明, 钾掺杂 2-苯基喹啉存在转变温度约为 50.0 K 的磁转变, 这不同于纯 2-苯基喹啉的抗磁性。结合居里-外斯公式的拟合结果、不同磁场下的 χ T-T 曲线、不同温度下的 M-H 曲线以及不同交流频率下的交流磁化率 χ -T 曲线证实了掺杂样品具有弱铁磁性的特征。通过 X-射线衍射测量与第一性原理计算我们得到了钾掺杂 2-苯基喹啉材料最可能的晶体结构、态密度和自旋密度分布图。计算结果显示, 钾原子和 2-苯基喹啉分子的摩尔比为 1:1, 掺杂样品属于 P1 空间对称群。从理论计算得到的自旋密度分布图能够看到, 磁矩在喹啉分子和苯基官能团上都有分布, 沿着 a 轴和 b 轴方向上相邻分子磁矩之间具有非共线的反铁磁排列, 沿着 c 轴方向上的相邻分子磁矩之间具有铁磁排列, 每个晶胞具有 0.004 μ_B 的净磁矩, 这是弱铁磁性产生的原因。理论计算和 Raman 光谱研究表明, K-4s 电子向 C-2p 轨道上转移导致了磁矩的形成。

致 谢

感谢湖北大学物理学院朱宏钢和赵传洋的讨论与交流。

基金项目

本研究得到了国家自然科学基金(批准号: 11574076 和 11674087)的资助。

参考文献

- [1] Mitsuhashi, R., Suzuki, Y., Yamanari, Y., Mitamura, H., Kambe, T., Ikeda, N., Okamoto, H., Fujiwara, A., Yamaji, M., Kawasaki, N., Maniwa, Y. and Kubozono, Y. (2010) Superconductivity in Alkali-Metal-Doped Picene. *Nature*, **464**, 76-79. <https://doi.org/10.1038/nature08859>
- [2] Wang, X.F., Liu, R.H., Gui, Z., Xie, Y.L., Yan, Y.J., Ying, J.J., Luo, X.G. and Chen, X.H. (2011) Superconductivity at 5 K in Alkali-Metal-Doped Phenanthrene. *Nature Communications*, **2**, Article No. 507. <https://doi.org/10.1038/ncomms1513>
- [3] Phan, Q.T.N., Heguri, S., Tamura, H., Nakano, T., Nozue, Y. and Tanigaki, K. (2016) Two Different Ground States in K-Intercalated Polyacenes. *Physical Review B*, **93**, Article ID: 075130. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.075130>
- [4] Xue, M., Cao, T., Wang, D., Wu, Y., Yang, H., Dong, X., He, J., Li, F. and Chen, G.F. (2012) Superconductivity above 30 K in Alkali-Metal-Doped Hydrocarbon. *Scientific Reports*, **2**, Article No. 389. <https://doi.org/10.1038/srep00389>
- [5] Takabayashi, Y., Menelaou, M., Tamura, H., Takemori, N., Koretsune, T., Štefančič, A., Klupp, G., Buurma, A.J.C., Nomura, Y., Arita, R., Arčon, D., Rosseinsky, M.J. and Prassides, K. (2017) π -Electron $S = \frac{1}{2}$ Quantum Spin-Liquid State in an Ionic Polyaromatic Hydrocarbon. *Nature Chemistry*, **9**, 635-643. <https://doi.org/10.1038/nchem.2764>
- [6] Štefančič, A., Klupp, G., Knaflič, T., Yufit, D.S., Tavčar, G., Potočnik, A., Beeby, A. and Arčon, D. (2017) Triphenylide-Based Molecular Solid—A New Candidate for a Quantum Spin-Liquid Compound. *The Journal of Physical Chemistry C*, **121**, 14864-14871. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b02763>

- [7] Wang, R.-S., Gao, Y., Huang, Z.-B. and Chen, X.-J. (2017) Superconductivity above 120 Kelvin in a Chain Link Molecule.
- [8] Zhong, G.-H., Yang, D.-Y., Zhang, K., Wang, R.-S., Zhang, C., Lin, H.-Q. and Chen, X.-J. (2018) Superconductivity and Phase Stability of Potassium-Doped Biphenyl. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **20**, 25217-25223. <https://doi.org/10.1039/C8CP05184D>
- [9] Liu, W., Lin, H., Kang, R., Zhu, X., Zhang, Y., Zheng, S. and Wen, H.-H. (2017) Magnetization of Potassium-Doped p-Terphenyl and p-Quaterphenyl by High-Pressure Synthesis. *Physical Review B*, **96**, Article ID: 224501. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.224501>
- [10] Huang, G., Zhong, G.-H., Wang, R.-S., Han, J.-X., Lin, H.-Q. and Chen, X.-J. (2019) Superconductivity and Phase Stability of Potassium-Doped p-Quinquephenyl. *Carbon*, **143**, 837-843. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.12.001>
- [11] Zhang, J., Whitehead, G.F.S., Manning, T.D., Stewart, D., Hiley, C.I., Pitcher, M.J., Jansat, S., Prassides, K. and Rosseinsky, M.J. (2018) Reactivity of Solid Rubrene with Potassium: Competition between Intercalation and Molecular Decomposition. *Journal of the American Chemical Society*, **140**, 18162-18172. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b11231>
- [12] Fu, M.-A., Wang, R.-S., Yang, H., Zhang, P.-Y., Zhang, C.-F., Chen, X.-J., Gao, Y. and Huang, Z.-B. (2021) π -Electron Weak Ferromagnetism in Potassium-Intercalated 9-Phenylanthracene. *Carbon*, **173**, 587-593. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.11.064>
- [13] Wang, R.-S., Zhang, K., Zhong, G.-H. and Chen, X.-J. (2023) Discovery of Superconductivity in K-Doped 2,2'-Bipyridine. *Materials Science and Engineering: B*, **288**, Article ID: 116155. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.116155>
- [14] 付明安. 钾掺杂几种蒽类分子的磁性研究[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 湖北大学, 2020. <https://doi.org/10.27130/d.cnki.ghubu.2020.000233>
- [15] Manson, J.L., Conner, M.M., Schlueter, J.A., McConnell, A.C., Southerland, H.I., Malfant, I., Lancaster, T., Blundell, S.J., Brooks, M.L., Pratt, F.L., Singleton, J., McDonald, R.D., Lee, C. and Whangbo, M.-H. (2008) Experimental and Theoretical Characterization of the Magnetic Properties of $\text{CuF}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (pyz) (pyz = pyrazine): A Two-Dimensional Quantum Magnet Arising from Supersuperexchange Interactions through Hydrogen Bonded Paths. *Chemistry of Materials*, **20**, 7408-7416. <https://doi.org/10.1021/cm8016566>
- [16] Wang, X.-T., Wang, Z.-M. and Gao, S. (2007) Honeycomb Layer of Cobalt(II) Azide Hydrazine Showing Weak Ferromagnetism. *Inorganic Chemistry*, **46**, 10452-10454. <https://doi.org/10.1021/ic7016775>
- [17] Li, R.-Y., Wang, X.-Y., Liu, T., Xu, H.-B., Zhao, F., Wang, Z.-M. and Gao, S. (2008) Synthesis, Structure, and Magnetism of Three Azido-Bridged Co^{2+} Compounds with a Flexible Coligand 1,2-(Tetrazole-1-yl)ethane. *Inorganic Chemistry*, **47**, 8134-8142. <https://doi.org/10.1021/ic800570a>
- [18] 戴道生. 铁磁学下[M]. 北京: 科学出版社, 1987: 41-45.
- [19] Ji, K., Paul, A., Solana-Madruga, E., Arevalo-Lopez, A.M., Waghmare, U.V. and Attfield, J.P. (2020) YRuO_3 : A Quantum Weak Ferromagnet. *Physical Review Materials*, **4**, Article ID: 091402. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.4.091402>
- [20] Tovar, M., Obradors, X., Pérez, F., Oseroff, S.B., Chateigner, D., Bordet, P., Chenavas, J., Canfield, P. and Fisk, Z. (1992) AC Susceptibility in Weak Ferromagnetic R_2CuO_4 Cuprates. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **104-107**, 549-550. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(92\)90919-F](https://doi.org/10.1016/0304-8853(92)90919-F)
- [21] 苏少奎. 低温物性及测量[M]. 北京: 科学出版社, 2019: 170-171.
- [22] Priscilla, J., Arul Dhas, D., Hubert Joe, I. and Balachandran, S. (2020) Experimental and Theoretical Spectroscopic Analysis, Hydrogen Bonding, Reduced Density Gradient and Antibacterial Activity Study on 2-Phenyl Quinoline Alkaloid. *Chemical Physics*, **536**, Article ID: 110827. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2020.110827>
- [23] Buytendyk, A.M., Wang, Y., Graham, J.D., Kandalam, A.K., Kiran, B. and Bowen, K.H. (2015) Photoelectron Spectrum of a Polycyclic Aromatic Nitrogen Heterocyclic Anion: Quinoline. *Molecular Physics*, **113**, 2095-2098. <https://doi.org/10.1080/00268976.2014.1003261>