

钾掺杂4-苄基联苯分子晶体的合成与磁性研究

张培源¹, 王仁树^{2,3}, 付明安¹, 朱宏钢¹, 陈晓嘉³, 高云^{2*}, 黄忠兵^{1*}

¹湖北大学物理与电子科学学院, 湖北 武汉

²湖北大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉

³上海高压科学技术研究中心, 上海

Email: *gaoyun@hubu.edu.cn, *huangzb@hubu.edu.cn

收稿日期: 2021年3月23日; 录用日期: 2021年4月23日; 发布日期: 2021年4月30日

摘要

本文使用恒温超声处理和低温退火两步法合成了钾掺杂4-苄基联苯分子晶体, 并对其磁学特性进行了研究。磁化强度 - 磁场曲线的测试结果表明样品在低于200 K的温度条件下表现铁磁性, 磁化率测试和X射线衍射测试则表明样品是一种纳米磁体材料, 晶粒尺寸约为25 nm。拉曼光谱的红移现象证实了钾将4s电子转移到4-苄基联苯分子上, 而且电荷的转移是形成局域磁矩的重要原因。本工作对于碱金属掺杂有机芳香烃分子的合成制备以及磁性研究具有重要的借鉴作用。

关键词

4-苄基联苯, 钾掺杂, 两步法合成, 铁磁性, 纳米磁体

Synthesis and Magnetic Property of Potassium-Doped 4-Benzylbiphenyl Molecular Crystal

Peiyuan Zhang¹, Renshu Wang^{2,3}, Ming'an Fu¹, Honggang Zhu¹, Xiaojia Chen³, Yun Gao^{2*}, Zhongbing Huang^{1*}

¹Faculty of Physics and Electronic Technology, Hubei University, Wuhan Hubei

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

³Center for High Pressure Science and Technology Advanced Research, Shanghai

Email: *gaoyun@hubu.edu.cn, *huangzb@hubu.edu.cn

Received: Mar. 23rd, 2021; accepted: Apr. 23rd, 2021; published: Apr. 30th, 2021

*通讯作者。

文章引用: 张培源, 王仁树, 付明安, 朱宏钢, 陈晓嘉, 高云, 黄忠兵. 钾掺杂 4-苄基联苯分子晶体的合成与磁性研究 [J]. 凝聚态物理学进展, 2021, 10(2): 45-55. DOI: 10.12677/cmp.2021.102006

Abstract

In this work, potassium-doped 4-Benzylbiphenyl molecular crystal is successfully synthesized by using a two-step synthesis method—ultrasound treatment and low temperature annealing, then the magnetic properties of synthesized materials are studied. The magnetic measurements reveal that the synthesized materials exhibit a ferromagnetism at temperatures below 200 K. The combination of magnetic susceptibility and XRD measurements identifies that the doped samples consist of magnetic nanoparticles with a size about 25 nm. The redshift in the measured Raman spectrum indicates the transfer of K-4s electron to 4-Benzylbiphenyl molecule, which also plays a major role in the formation of local magnetic moment. This study is useful for the synthesis of alkali-metal-doped organic molecular crystals and for understanding their magnetic properties.

Keywords

4-Benzylbiphenyl, Potassium-Doped, Two-Step Synthesis Method, Ferromagnetism, Magnetic Nanoparticle

Copyright © 2021 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

近年来, 碱金属掺杂有机芳香烃材料的物性研究在物理学、化学以及材料学领域取得了一系列重要的研究成果。自 2010 年日本冈山大学的 Kubozono [1] 研究组首次在碱金属掺杂芳香烃苝中发现转变温度为 7 K 和 18 K 的超导电性以来, 一系列的有机芳香烃超导体被报道, 包括钾掺杂菲 ($T_c = 5$ K) [2], 钾掺杂 1,2:8,9-二苯并五苯 ($T_c = 33$ K) [3] 和钾掺杂并五苯 ($T_c = 4.5$ K) [4] 等。同时, 研究发现碱金属掺杂还会给芳香烃带来新奇的磁性, 例如 Takabayashi [5] 等人发现在铯掺杂菲中存在自旋 $S = 1/2$ 的量子自旋液体相变, Štefančič [6] 等人报道了在钾掺杂三亚苯中存在量子磁性相变, 以及我们研究组发现钾掺杂 9-苯基蒽中存在的 5.2 K 以下的弱铁磁性 [7]。

最近几年, 多个研究组开始探究非稠环结构的有机芳香烃分子, 并在对苯撑类分子中取得了突破。2017 年, 我们研究小组和上海高压先进技术研究中心的陈晓嘉研究组合作发现了在钾掺杂对三联苯 [8] 中具有转变温度高达 123 K 的超导电性, 引发了热议。随后南京大学的闻海虎 [9] 研究组重复制备了钾掺杂对三联苯样品, 并在 125 K 以下测得 ZFC 和 FC 磁化率曲线存在一个阶梯状的跃迁, 验证了超导相的存在。为了解释超导电性的起源, 多个研究组都作出了贡献, 包括 Dessau [10] 研究组使用高分辨率光电子谱发现钾掺杂对三联苯样品在 120 K 附近存在微弱的能隙结构, Mazziotti [11] 等人提出了解释超导电性的理论机制。这些前期的工作都证明了碱金属掺杂苯撑类分子所具有的巨大潜力。随后, 陈晓嘉研究组报道了钾掺杂联苯 ($T_c = 7.2$ K) [12], 钾掺杂对四联苯 ($T_c = 6.1$ K, 7.2 K 和 120 K) [13] 和钾掺杂对五联苯 ($T_c = 7.3$ K) [14]。这类分子和传统稠环芳烃结构分子的不同之处在于, 相邻苯环通过碳-碳单键连接, 该结构为研究低维系统中的强电子-电子相互作用和电子-声子相互作用提供了一个新的平台。多年来的研究表明了, 碱金属掺杂芳香烃分子制备得到的晶体所具有的物理特性与它的电子结构密切相关: 对于金属特征电子结构, 合成晶体倾向于呈现出超导电性; 而对于半导体特征电子结构, 合成晶体则有可能呈现出铁磁、反铁磁以及顺磁等磁性特征。

前期关于钾掺杂对三联苯的研究仍存在诸多问题, 包括掺杂样品中的超导相所占比例低、重复率较低等, 这些对确定超导相的晶体结构和理解超导机理带来很大的困难。为了进一步推动前期的工作, 我们采用恒温超声和低温退火两步法合成了钾掺杂 4-苄基联苯(以下的图表中使用 4-BBP 表示)的分子晶体。4-苄基联苯相比对三联苯的不同之处在于, 4-苄基联苯中的联苯和苯基经由一个甲基连接, 而对三联苯中三个苯环之间均由碳-碳单键相互连接。我们希望在三联苯和联苯的研究基础上, 增加甲基官能团进行修饰, 改变掺杂晶体的晶体结构和电子结构, 以期得到不同的物理性质。

2. 样品制备

本实验采用两步法合成钾掺杂 4-苄基联苯分子晶体, 分别将样品经过恒温超声处理和低温高真空退火两步操作。4-苄基联苯的分子结构如图 1 所示, 其中的灰黑色圆球和灰白色圆球分别代表碳原子和氢原子。具体制备流程如下:

1) 混合: 首先, 在水氧含量均小于 0.1 ppm 的手套箱中称量纯有机物 4-苄基联苯和碱金属钾, 按照化学计量比钾: 4-苄基联苯 = 2:1 计算, 其中纯有机物选取 0.1 g。将钾和 4-苄基联苯充分混合后装入石英管中密封。

2) 高真空密封: 将密封石英管自手套箱中取出后, 接入高真空分子泵, 使石英管中压强降低至 10^{-4} Pa 后, 使用氢氧焰枪完全密封样品于石英管管中。

3) 恒温超声处理: 为提高钾在纯有机物分子中分散的均匀性, 使用超声机将样品密封石英管, 于水浴恒温加热 80°C 条件下超声 10 小时。

4) 低温退火处理: 样品经过恒温超声处理后, 移入管式炉中, 120°C 加热退火 2 天, 后以 $-3^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 缓慢降温, 以得到结晶性较好的样品。

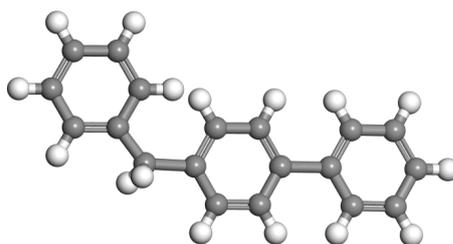


Figure 1. Molecular structure of 4-BBP
图 1. 4-苄基联苯的分子结构图

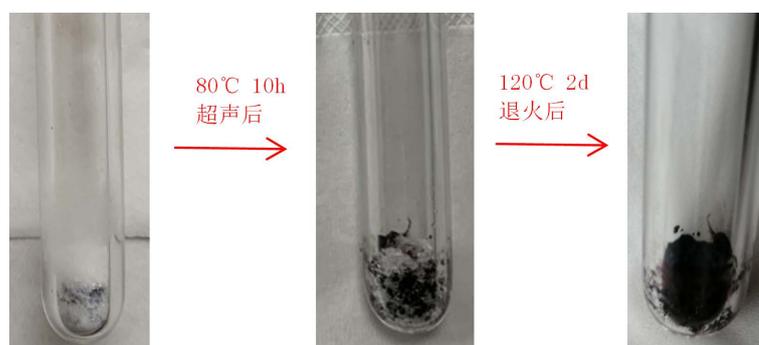


Figure 2. Appearance of experimental samples at each stage
图 2. 各阶段实验样品外观图

图 2 给出了各阶段的实验样品外观图, 可以看出, 钾和白色的 4-苄基联苯经过混合和高真空密封后

沉积在石英管底部, 经过超声后, 钾和 4-苄基联苯充分接触, 且在块状的钾附近的 4-苄基联苯开始变黑, 这表明超声处理使钾充分分散到 4-苄基联苯中, 有利于后续更好的反应。最后经过低温退火处理, 钾和 4-苄基联苯充分融化后降温重结晶, 样品已变为纯黑色, 与纯有机物 4-苄基联苯完全不同, 表明合成得到了钾掺杂 4-苄基联苯的实验样品。

实验合成的样品包含化学性质活泼的钾, 所有测试都需要在手套箱中取样。在 XRD 测试中要使用特定的 XRD 密封样品台, XRD 晶体结构测试在室温下进行, 采用的是德国布鲁克(Bruker)公司生产的 D8 Advance, 以 Cu-K α 为辐射光源, 波长为 1.5406 Å, 设定扫描速率为 5°/min。在 Raman 测试中将样品密封于毛细管中, 采用的是法国 HORIBA 公司生产的 LabRAM HR Evolution 激光显微拉曼光谱仪, 选择了波长为 633 nm 的激发光源, 激光功率设定为 5%。磁性测试采用的是美国 Quantum Design 公司生产的 MPMS3 磁学测量系统以及 PPMS 综合物性测试系统。在不加外场的情况下, 先降温到 1.8 K, 然后加 20 Oe 外场, 在升温过程中测量零场冷却曲线(ZFC); 接着保持外场不变, 再次降温至 1.8 K, 在升温过程中测试场冷却曲线(FC)。在保持温度不变的情况下, 先正向增加外场至最大值(+2000 Oe), 然后反向增加外场至最小值(-2000 Oe), 最后再从外场最小值增加外场至最大值测量一条完整的 M-H 曲线。

3. 实验结果与讨论

3.1. 钾掺杂 4-苄基联苯的磁性测试

本研究使用的有机物 4-苄基联苯(纯度 99%)来源于梯希爱(上海)化工贸易有限公司, 碱金属钾则是购自国药集团化学试剂有限公司, 其纯度为 > 99%。首先, 我们对 4-苄基联苯进行了磁性测试, 其 M-H 曲线如图 3 所示。在 300 K 温度下其 M-H 曲线为线性关系, 斜率为负值, 说明纯 4-苄基联苯是一种抗磁性材料。

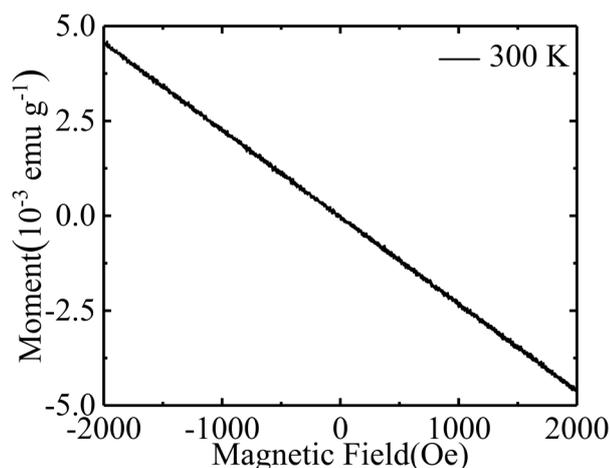


Figure 3. The magnetic field dependence of magnetization for pristine 4-BBP at room temperature

图 3. 纯有机物 4-苄基联苯在室温下的磁性测试结果: M-H 曲线

随后, 我们对钾掺杂 4-苄基联苯进行了磁性测试分析, 图 4 和图 5 显示的是两个代表性样品的磁性测试结果。图 4(a)是样品 K₂4-BBP-A 的 ZFC 和 FC 磁化率曲线, 外加磁场 20 Oe。从图中可以看出, 样品 K₂4-BBP-A 在 200~300 K 温度范围内, ZFC 和 FC 曲线基本重合, 当温度下降到 200 K 附近时 ZFC 曲线和 FC 曲线开始分离, 随着温度的进一步降低, ZFC 磁化率数值先缓慢减小, 然后在 25~50 K 温度范

围内下降趋势明显增加,呈现出明显的“驼峰”结构,此后 ZFC 磁化率数值随着温度的继续降低而增加。而 FC 磁化率曲线在整个测试温区内,其磁化率数值相对温度的降低逐渐增加,表现出类似居里-外斯的行为。图 4(b)给出样品 K₂4-BBP-A 的 M-H 曲线,黑色实线为 1.8 K 温度下的 M-H 曲线,表现出明显的磁滞回线特征,矫顽力 $H_c = 50$ Oe,曲线未表现出随外磁场增强而趋于饱和的现象。红色实线为 300 K 温度下的 M-H 曲线,表现为线性关系,其斜率为正,对比可知 300 K 时磁滞现象消失呈现顺磁性。

经过与文献对比分析,我们发现样品 K₂4-BBP-A 的 ZFC 和 FC 曲线特征与几种纳米磁性材料的磁学特性十分类似。根据文献[15] [16] [17] [18]中的报道,纳米磁性材料在低于居里温度 T_C 以下还存在一个阻塞温度 T_B (Blocking Temperature),这是由于纳米磁性材料的颗粒尺寸较小,其磁晶能和热能存在竞争,只有在阻塞温度以下纳米磁性材料才会表现出铁磁性特征。为了验证这一猜想,根据文献[17] [18]中使用的磁晶能和热能关系公式: $K_E \cdot V = 25 k \cdot T_B$, 我们可以估算得到样品的单畴颗粒的尺寸,其中 K_E 代表的是磁晶各向异性能量密度常数, V 是纳米磁性颗粒的体积, k 是玻尔兹曼常数, T_B 是阻塞温度。根据我们的测试结果 T_B 约为 50 K,文献中给出的 K 的范围约为 $1.35 \sim 1.4 \times 10^4$ J/K,我们可以估算得到样品的单畴颗粒的尺寸范围约为 13~14 nm,这符合纳米磁性材料的粒径范围,说明钾掺杂 4-苄基联苯样品是一种具有铁磁性的纳米磁体颗粒。

为了进一步分析掺杂材料的磁行为,我们对 1.8~5 K 温度范围内的 ZFC 磁化率曲线进行了居里-外斯拟合,得到了样品中顺磁性部分的信号,这部分信号可能来源于掺杂样品顺磁性杂质,如图 4(a)中绿色点线所示。插图则为扣除这部分顺磁贡献后的 ZFC 和 FC 磁化率曲线,经过分析这与 Chen [19]等人对 $[\text{Co}_{80}\text{Fe}_{20}(\text{t}_n)/\text{Al}_2\text{O}_3(3 \text{ nm})]_{10}$ 纳米磁体材料的研究结果一致。通过 M-H 曲线的分析,我们进一步验证了制备样品是一种具有铁磁性的纳米磁体颗粒的猜想,在低温下是具有弱磁滞的铁磁性,随着温度升高到 300 K 表现为顺磁性。

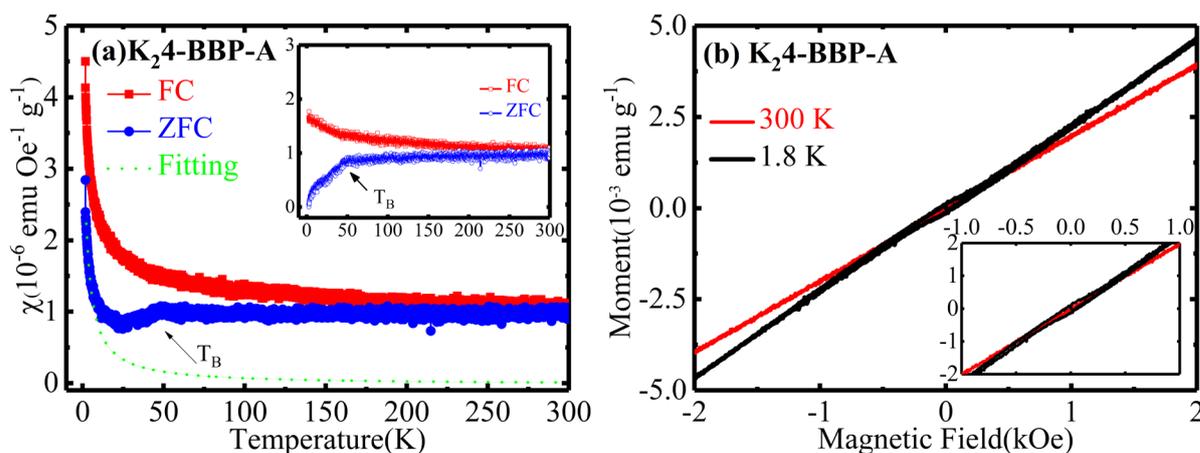


Figure 4. The SQUID magnetization measurements in synthesized sample: (a) The temperature dependence of dc magnetic susceptibility χ for K₂4-BBP-A in the applied magnetic field of 20 Oe with field-cooling (FC) and zero-field-cooling (ZFC). The green plot line indicates the Curie-Weiss's fitting curve of zero-field-cooling (ZFC) from 1.8~5 K. The inset figure shows the χ -T curve for K₂4-BBP-A after subtracting the Curie paramagnetic part; (b) The magnetic field dependence of magnetization for K₂4-BBP-A at 1.8 K and 300 K. The inset figure is an enlarged diagram

图 4. 掺杂样品 K₂4-BBP-A 的 SQUID 磁性测试结果: (a) K₂4-BBP-A 在外磁场 20 Oe 下的 ZFC 和 FC 直流磁化率测试曲线,绿色点线是对 ZFC 曲线作居里-外斯公式拟合曲线,温度区间选择 1.8~5 K。内插图为扣除居里顺磁部分贡献后的 ZFC 和 FC 曲线; (b) K₂4-BBP-A 在温度 1.8 K 和 300 K 下的 M-H 曲线,其中内插图是放大后 M-H 细节图

为了验证样品磁学特性的重复性,我们使用相同的制备条件得到掺杂样品 K₂4-BBP-B,并对其进行了 PPMS 磁性测试。样品 K₂4-BBP-A 的磁性测试结果表明掺杂材料是一种具有铁磁性的纳米磁体,样品

的颗粒尺寸使其具有一个约为 50 K 的阻塞温度 T_B 。基于这一特征，我们选择多个不同的温度测试样品 K_24 -BBP-B 的 M-H 曲线，如图 5 所示。图 5(a) 为 20 K 下的 M-H 曲线，表现出明显的磁滞回线，其矫顽力 $H_C = 30$ Oe；图 5(b) 和图 5(c) 为 50 K 和 150 K 下的 M-H 曲线，同样表现出明显的磁滞特征，对应矫顽力 H_C 分别为 27 Oe 和 15 Oe。图 5(d) 为 200 K 和 300 K 下的 M-H 曲线，可以看出磁滞特征消失。样品 K_24 -BBP-B 在 20 K、50 K 和 150 K 条件下测得的 M-H 曲线表现出矫顽力 H_C 随温度 T 升高而下降的变化趋势。根据 McHenry [20] 等人的研究，纳米磁性材料的矫顽力 H_C 随温度 T 的升高会显著减小，这是由于纳米颗粒尺寸分布不均匀所导致的，随着温度升高分子的热运动影响颗粒尺寸较小部分的自发磁化，从而引起矫顽力 H_C 的减小。

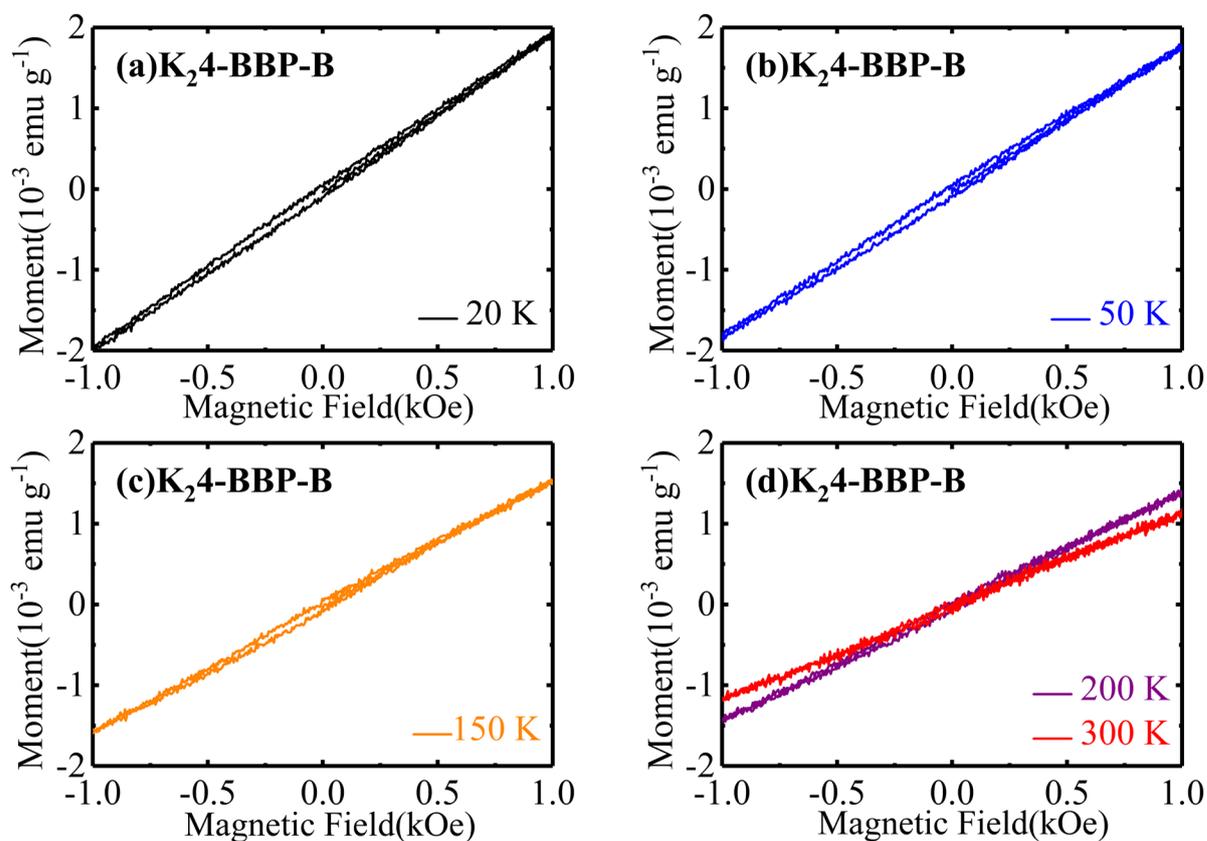


Figure 5. The PPMS magnetization measurements in synthesized sample: (a) The magnetic field dependence of magnetization for K_24 -BBP-B at 20 K; (b) The magnetic field dependence of magnetization for K_24 -BBP-B at 50 K; (c) The magnetic field dependence of magnetization for K_24 -BBP-B at 150 K; (d) The magnetic field dependence of magnetization for K_24 -BBP-B at 200 K (Purple Line) and at 300 K (Red Line)

图 5. 掺杂样品 K_24 -BBP-B 的 PPMS 磁性测试结果: (a) K_24 -BBP-B 在温度 20 K 的 M-H 曲线; (b) K_24 -BBP-B 在温度 50 K 的 M-H 曲线; (c) K_24 -BBP-B 在温度 150 K 的 M-H 曲线; (d) K_24 -BBP-B 在温度 200 K 和 300 K 的 M-H 曲线, 分别使用紫色实线和红色实线表示

3.2. 钾掺杂 4-苄基联苯的 X-射线衍射光谱

图 6 为纯有机物 4-苄基联苯和钾掺杂 4-苄基联苯的 X-射线衍射图(XRD)。从图中可以看出购买的纯 4-苄基联苯相比标准 PDF 卡[21], 衍射峰的位置和强度大体一致, 说明购买的纯 4-苄基联苯处于颗粒较小的粉末状态。经过掺杂后, 样品仅保留了少量的纯有机物的峰于 19.3° 和 20.0° 处, 而纯有机物在 8.3° 、 12.7° 、 21.6° 和 25.8° 的典型衍射峰均完全消失。两个掺杂样品都在 10.5° 、 17.8° 和 30.3° 位置出现了多个新

的衍射峰,说明钾掺杂 4-苄基联苯形成了新的晶体结构。同时经过与 PDF 标准卡对比,我们发现在两个样品的 XRD 中均存在很强的 KH 衍射峰,这同钾掺杂对三联苯的情况相似,原因在于钾的还原性较强,极易夺取有机分子上的氢原子导致的。

另外,我们根据谢乐公式 $D = K \cdot \lambda / B \cdot \cos\theta$ 计算合成样品的晶粒尺寸,其中 D 为平均晶粒尺寸、 K 为谢乐常数、 λ 为 X 射线衍射波长、 B 为 X 射线衍射峰的半高宽度。我们选择 $2\theta = 10.5^\circ$ 的衍射峰代入计算得到平均晶粒尺寸 D 约为 25 nm,这明显大于前文中根据 $K_E \cdot V = 25 k \cdot T_B$ 公式计算得到的单畴颗粒的尺寸 13~14 nm,两个公式计算得到的晶粒尺寸不同的原因在于我们采用的是文献中给出的磁晶各向异性能量密度常数 K_E 值,而它与钾掺杂 4-苄基联苯的实际数值可能存在一定的差异。

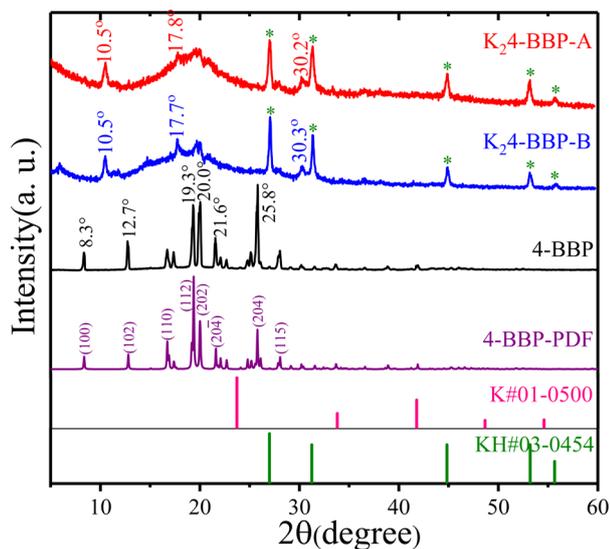


Figure 6. Comparison of XRD patterns of potassium-doped and pristine 4-BBP at room temperature. The symbol * stands for the XRD peaks of KH. The patterns of 4-BBP, K and KH from PDF card are shown in the bottom for comparison

图 6. 室温下的钾掺杂 4-苄基联苯和纯有机物 4-苄基联苯的 XRD 测试结果,其中*代表了 KH 的峰位。图的下方分别给出了 4-苄基联苯、K 和 KH 的 PDF 标准卡对应 XRD 图谱

3.3. 钾掺杂 4-苄基联苯的拉曼光谱

由于我们的掺杂样品具有空气敏感性,它不能暴露在空气中进行形貌的表征,因此我们使用 LabRAM HR Evolution 激光显微拉曼光谱仪同时进行光学显微镜观察以及振动模式分析。首先使用毛细管取样品并进行密封,然后使用光学显微镜确定信号采集点位,最后进行拉曼光谱测试。在 25 倍光学显微镜下,我们观测到样品为细小的颗粒状,其中大部分为黑色颗粒,在少部分颗粒上覆盖有少量的白色晶体,这很有可能是反应生成的氢化钾。之后我们使用 50 倍光学显微镜定位黑色颗粒部分进行测试,获得钾掺杂 4-苄基联苯的拉曼光谱。

室温下纯 4-苄基联苯和钾掺杂 4-苄基联苯的拉曼散射光谱测试结果如图 7 所示。图中的黑色、红色和蓝色的曲线分别代表纯 4-苄基联苯以及钾掺杂样品 K_24 -BBP-A 和 K_24 -BBP-B 的拉曼光谱。根据 4-苄基联苯分子的结构特点,我们与文献中报道的甲苯[22]和联苯[23]的拉曼光谱进行了详细对比,并给出了 4-苄基联苯的振动模式分布,如表 1 所示。可以得出,4-苄基联苯的拉曼振动峰 613.8 cm^{-1} , 799.3 cm^{-1} ,

1285.4 cm^{-1} 和 1513.5 cm^{-1} 与甲苯的拉曼振动峰 605 cm^{-1} , 790 cm^{-1} , 1287 cm^{-1} 和 1510 cm^{-1} 较为接近, 而 999.1 cm^{-1} , 1184.4 cm^{-1} , 1193.4 cm^{-1} 和 1609.6 cm^{-1} 位置的峰与联苯的拉曼振动峰 1002 cm^{-1} , 1153 cm^{-1} , 1176 cm^{-1} 和 1604 cm^{-1} 较为接近。在 50~2000 cm^{-1} 范围内, 纯 4-苄基联苯的拉曼振动模式可以划分为: 晶格振动(Lattice)、环呼吸(Ring deformation)、C-H 弯曲(C-C bending)和 C-C 拉伸(C-C stretching)四个区域。

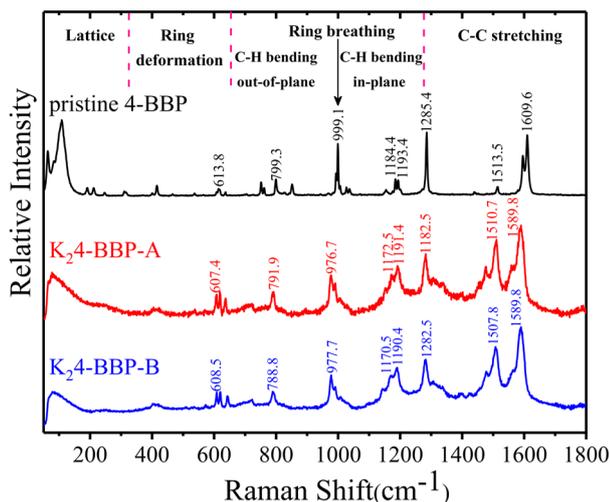


Figure 7. Raman spectra of the pristine 4-BBP (upper) and potassium-doped (bottom) excited by a laser wavelength of 532 nm and collected at room temperature

图 7. 钾掺杂 4-苄基联苯和纯 4-苄基联苯的室温拉曼散射光谱, 激发激光波长 532 nm

掺杂后 4-苄基联苯的拉曼光谱发生了明显变化, 在 C-H 弯曲(C-C bending)范围内的 999.1 cm^{-1} 振动模式向左红移了 10 个波数, 与文献中报道的钾掺杂对三联苯[8]类似, 其峰位由 995 cm^{-1} 向短波数移动 7 个波数。这是由于钾的 4 s 电子转移到芳香烃中, 引起了 C-C 键力常数的减小, 从而导致分子振动频率的降低, 即拉曼振动模的软化效应。在 C-C 拉伸(C-C stretching)范围内的振动模式 1595.4 cm^{-1} 和 1609.6 cm^{-1} 在钾掺杂后趋向于合并成为一个峰位 1589.8 cm^{-1} , 这与钾掺杂对三联苯[8]和钾掺杂联苯[12]的情况极为类似: 对三联苯对应的 1595 cm^{-1} 和 1606 cm^{-1} 两个相近的拉曼峰在钾掺杂后趋于合并成一个峰位 1588 cm^{-1} ; 联苯的拉曼光谱中, 1595 cm^{-1} 附近的两个拉曼峰在钾掺杂后合并形成一个峰位 1586 cm^{-1} 。另一方面, 钾掺杂 4-苄基联苯的拉曼光谱中还存在与钾掺杂对三联苯或联苯的拉曼光谱不同的情况。如在环呼吸(Ring deformation)范围内, 钾掺杂使得原 4-苄基联苯的振动峰 613.8 cm^{-1} 移动到 607.4 cm^{-1} 处, 红移 5 个波数, 而对于对三联苯, 振动峰 617 cm^{-1} 在钾掺杂后消失不见[8]。在 C-C 拉伸(C-C stretching)范围内, 原 4-苄基联苯的振动峰 1285.4 cm^{-1} 经过钾掺杂后移动到 1282.5 cm^{-1} 处, 红移 3 个波数, 而对于对三联苯, 振动峰 1222 cm^{-1} 在掺杂后保持不变[8]; 在钾掺杂联苯中, 原振动峰 1265 cm^{-1} 在掺杂后发生蓝移, 形成振动峰 1325 cm^{-1} 和 1360 cm^{-1} [12]。这些不同是由于在 4-苄基联苯中, 联苯和苯环中间通过甲基相互连接, 甲基官能团的修饰改变了分子的电子结构, 导致部分振动模式在钾掺杂下的软化效应有所不同。

根据文献[7]中对钾掺杂 9-苄基蒽的报道: 9-苄基蒽分子经过钾掺杂后, 钾的 4 s 电子同时转移到蒽分子以及苄基上, 而且未配对电子自旋在蒽分子和苄基上形成了局域磁矩, 从而导致钾掺杂 9-苄基蒽的弱铁磁性。同理, 对于 4-苄基联苯, 钾掺杂使得钾的 4 s 电子成功转移到了联苯分子以及苄基上, 其

带来的未配对电子自旋也形成了局域磁矩，这可以合理解释钾掺杂 4-苄基联苯呈现的铁磁性。下一步需要深入研究的是通过提高掺杂样品的结晶质量来解析出钾掺杂 4-苄基联苯的晶体结构，然后结合理论计算给出局域磁矩之间的磁相互作用，从而为整个温区的磁性特征给出更好的定量解释。

Table 1. Comparison of Raman vibrational modes, frequencies and peaks of pristine and potassium-doped 4-BBP. The Raman vibrational mode assignments of pristine 4-BBP comes from the comparative analysis of Toluene and Biphenyl

表 1. 纯 4-苄基联苯和钾掺杂 4-苄基联苯相应的拉曼振动模式、频率以及峰位对比，其中纯 4-苄基联苯的拉曼振动模式分配来自甲苯和联苯的对比分析

	Assignment	ω/cm^{-1} (4-BBP)	ω/cm^{-1} (K ₂ 4-BBP)	ω/cm^{-1} (Toluene)	ω/cm^{-1} (Biphenyl)
Ring Deformation	$\Phi\text{C-C}$	415.6	—	—	406
	$\Phi\text{C-C}$	465.6	—	—	467
	$\alpha\text{C-C-C}$	536.8	—	—	524
	$\alpha\text{C-C-C}$	613.8	607.4 (-5)	605	620
	$\alpha\text{C-C-C}$	637.2	636.1 (-1)	—	—
C-H Bending Out-of-plane	$\gamma\text{C-H}$	751.2	—	743	734
	$\gamma\text{C-H}$	799.3	791.9 (-7)	790	784
	$\gamma\text{C-H}$	851.2	—	—	—
	$\gamma\text{C-H}$	993.0	976.7 (-16)	—	983
Ring breathing		999.1	988.9 (-10)	990	1002
C-H Bending in-plane	$\beta\text{C-H}$	1026.6	1004.2 (-22)	1033	—
	$\beta\text{C-H}$	1184.4	1172.5 (-12)	1150	1153
	$\beta\text{C-H}$	1193.4	1191.4 (-2)	—	1176
C-C stretching	ν (C-C)	1285.4	1282.5 (-2)	1287	—
	ν (C-C)	1513.5	1510.7 (-2)	1510	—
	ν (C-C)	1595.4	1589.8 (-6)	1586	1584
	ν (C-C)	1609.6	—	1595	1604

4. 结论

本研究通过恒温超声处理和低温高真空退火两步法合成了钾掺杂 4-苄基联苯样品。通过研究表明：该样品是一种具有铁磁性的纳米磁体材料。根据磁性测试结果，可以得到样品在低于 200 K 温度条件下表现出铁磁性特征。结合磁化率和 X 射线衍射测试结果，可以得到样品的晶粒尺寸约为 25 nm。根据拉曼光谱测试结果，可以确认钾掺杂 4-苄基联苯使得钾的 4 s 电子向 4-苄基联苯分子转移，引起了拉曼模式的声子软化。同时，电荷转移是形成局域磁矩的重要原因。我们的研究工作对碱金属掺杂芳香烃分子晶体的合成和物性研究具有重要的意义，并为寻找高温有机铁磁体提供了一条新的途径。

致 谢

感谢中国科学院深圳先进技术研究院光伏太阳能中心钟国华的讨论与交流。

基金项目

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

参考文献

- [1] Mitsuhashi, R., Suzuki, Y., Yamanari, Y., Mitamura, H., Kambe, T., Ikeda, R., Okamoto, H., Fujiwara, A., Yamaji, M. and Kawasaki, N. (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. (2012) Superconductivity at 5 K in Potassium Doped Phenanthrene. *Nature Communications*, **2**, Article No. 507. <https://doi.org/10.1038/ncomms1513>
- [3] Xue, M., Cao, T., Wang, D., Wu, Y., Yang, H., Dong, X., He, J., Li, F. and Chen, G. (2012) Superconductivity above 30 K in Alkali-Metal-Doped Hydrocarbon. *Scientific Reports*, **2**, Article No. 389. <https://doi.org/10.1038/srep00389>
- [4] Nakagawa, T., Yuan, Z., Zhang, J., Yuseenko, K.V., Drathen, C., Lin, Q.Q., Margadonna, S. and Jin, C. (2016) Structure and Magnetic Property of Potassium Intercalated Pentacene: Observation of Superconducting Phase in $K_xC_{22}H_{14}$. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **28**, Article ID: 484001. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/48/484001>
- [5] Yasuhiro, T., Melita, M., Hiroyuki, T., Nayuta, T., Takashi, K., Aleš, Š., Gyöngyi, K., Johan, A.C.B., Yusuke, N., Ryotaro, A., Denis, A., Matthew, J.R. and Kosmas, P. (2017) π -Electron $S = 1/2$ Quantum Spin-Liquid State in an Ionic Polyaromatic Hydrocarbon. *Nature Chemistry*, **9**, 635-643. <https://doi.org/10.1038/nchem.2764>
- [6] Aleš, Š., Gyöngyi, K., Tilen, K., Dmitry, S.Y., Gasper, T., Anton, P., Andrew, B. and Denis, A. (2017) Triphenylide-Based Molecular Solid—A New Candidate for a Quantum Spin-Liquid Compound. *The Journal of Physical Chemistry C*, **127**, 14864-14871. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b02763>
- [7] Fu, M.-A., Wang, R.-S., Yang, H., Zhang, P.-Y., Zhang, C.-F., Chen, X.-J., Gao, Y. and Huang, Z.-B. (2020) π -Electron Weak Ferromagnetism in Potassium-Intercalated 9-Phenylanthracene. *Carbon*, **173**, 587-593. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.11.064>
- [8] Wang, R.-S., Gao, Y., Huang, Z.-B. and Chen, X.-J. (2017) Superconductivity above 120 Kelvin in a Chain Link Molecule.
- [9] Liu, W., Lin, H., Kang, R., Zhang, Y., Zhu, X. 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] Li, H., Zhou, X.Q., Parham, S., Nummy, T., Griffith, J., Gordon, K., Chronister, E.L. and Dessau, D.S. (2017) Spectroscopic Evidence of Low Energy Gaps Persisting towards 120 Kelvin in Surface-Doped p-Terphenyl Crystals. *Physical Review B*, **100**, Article ID: 064511.
- [11] Mazzioni, M.V., Valletta, A., Campi, G., Innocenti, D., Perali, A. and Bianconi, A. (2017) Possible Fano Resonance for High- T_c Multi-Gap Superconductivity in p-Terphenyl Doped by K at the Lifshitz Transition. *EPL*, **118**, 37003. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/118/37003>
- [12] 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**, 25217-25233. <https://doi.org/10.1039/C8CP05184D>
- [13] Yan, J.-F., Zhong, G.-H., Wang, R.-S., Zhang, K. and Lin, H.-Q. (2018) Superconductivity and Phase Stability of Potassium-Intercalated p-Quaterphenyl. *Journal of Physical Chemistry Letters*, **10**, 40-47. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b03263>
- [14] 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-Intercalated p-Quinquephenyl. *Carbon*, **143**, 837-843. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.12.001>
- [15] Fonseca, F.C., Goya, G.F. and Jardim, R.F. (2002) Superparamagnetism and Magnetic Properties of Ni Nanoparticles Embedded in SiO_2 . *Physical Review B*, **66**, Article ID: 104406. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.104406>
- [16] Shinde, S.R., Ogale, S.B., Higgins, J.S., Zheng, H., Millis, A.J., Kulkarni, V.N., Ramesh, R., Greene, R.L. and Venkatesan, T. (2004) Co-Occurrence of Superparamagnetism and Anomalous Hall Effect in Highly Reduced Cobalt Doped Rutile TiO_2 Films. *Physical Review Letters*, **92**, Article ID: 166601. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.166601>
- [17] Typek, J., Guskos, N., Zolnierkiewicz, G., Lenzion-Bielun, Z., Pachla, A. and Narkiewicz, U. (2018) Magnetic Study of Fe_3O_4/Ag Nanoparticles. *The European Physical Journal Applied Physics*, **83**, 10402. <https://doi.org/10.1051/epjap/2018170366>
- [18] Narayanan, T.N., Reena Mary, A.P., Shaijumon, M.M., Ci, L., Ajayan, P.M. and Anantharaman, M.R. (2009) On the Synthesis and Magnetic Properties of Multiwall Carbon Nanotube-Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticle Nanocomposites. *Nanotechnology*, **20**, Article ID: 055607. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/5/055607>
- [19] Chen, X., Bedanta, S., Petravic, O., Kleemann, W., Sahoo, S., Cardoso, S. and Freitas, P.P. (2005) Superparamagnetism

-
- versus Superspin Glass Behavior in Dilute Magnetic Nanoparticle Systems. *Physical Review B*, **72**, Article ID: 214436. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.214436>
- [20] McHenry, M.E., Majetich, S.A., Artman, J.O., Degraef, M. and Staley, S.W. (1994) Superparamagnetism in Carbon-Coated Co Particles Produced by the Kratschmer Carbon Arc Process. *Physical Review B*, **49**, 358-363. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.11358>
- [21] Rajnikant, W., Tranter, G., *et al.* (1995) 4-Benzylbiphenyl. *Acta Crystallographica*, **51**, 2388-2390. <https://doi.org/10.1107/S0108270195006329>
- [22] Hitchcock, A.P. and Laposa, J.D. (1975) Vibrational Frequencies of Toluene-d₅. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **54**, 223-230. [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(75\)90076-4](https://doi.org/10.1016/0022-2852(75)90076-4)
- [23] Devlin, J.P., McKennis, J.S., Thornton, C. and Moore, J.C. (1982) Vibrational Spectra of the Benzene Radical Anion and the Dianion of Biphenyl. *Journal of Physical Chemistry B*, **86**, 2613-2616. <https://doi.org/10.1021/j100211a013>