

钾掺杂2-苯基蒽的晶体结构和磁性研究

吴静¹, 付明安¹, 陈琳¹, 任闯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26日; 录用日期: 2023年7月21日; 发布日期: 2023年7月31日

摘要

本文通过高真空退火制备工艺成功合成了钾掺杂2-苯基蒽分子晶体。直流磁性测量表明, 合成样品在1.8~300 K温度范围内表现为类似于顺磁的磁性行为。通过居里-外斯公式、海森堡自旋链模型和平均场近似进一步对直流磁化率曲线进行拟合和计算分析发现, 合成样品具有一维海森堡反铁磁链的磁性特征, 且 $|J|/K_B$ 约为15 K。结合X-射线衍射和第一性原理的计算结果发现, 钾原子与2-苯基蒽分子按照1:1的比例在P1空间群下形成了新的晶体结构。电子结构计算和拉曼光谱的研究表明, 磁矩是由K-4s电子转移到2-苯基蒽的 π -分子轨道上形成的。磁性计算结果表明, 沿着c轴方向层间分子磁矩之间具有较强的反铁磁相互作用, 而层内分子磁矩之间的磁相互作用很弱, 这是一维反铁磁性的形成原因。

关键词

2-苯基蒽, 钾掺杂, 高真空退火, 磁性, 第一性原理计算

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

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

¹Faculty of Physics, Hubei University, Wuhan Hubei

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

Received: Apr. 26th, 2023; accepted: Jul. 21st, 2023; published: Jul. 31st, 2023

Abstract

This article successfully synthesized potassium-doped 2-phenylanthracene molecular crystals through a high vacuum annealing process. DC magnetic measurements revealed that the synthesized sam-

*通讯作者。

文章引用: 吴静, 付明安, 陈琳, 任闯, 高云, 黄忠兵. 钾掺杂 2-苯基蒽的晶体结构和磁性研究[J]. 凝聚态物理学进展, 2023, 12(3): 43-53. DOI: 10.12677/cmp.2023.123006

ples exhibit paramagnetic-like behavior within the temperature range of 1.8-300 K. By fitting and analyzing the DC magnetization curves using the Curie-Weiss formula, Heisenberg spin chain model, and mean-field approximation, it was found that the synthesized samples possess the magnetic characteristics of a one-dimensional Heisenberg antiferromagnetic chain, with $|J|/KB$ approximately equal to 15 K. Combined with X-ray diffraction and first principle calculations, it was discovered that potassium atoms and 2-phenylanthracene molecules form a new crystal structure in a 1:1 ratio under the P1 space group. Electronic structure calculations and Raman spectroscopy studies indicate that the magnetic moments are formed by the transfer of K-4s electrons to the π -molecular orbitals of 2-phenylanthracene. The magnetic calculation results demonstrate that there is a strong antiferromagnetic interaction between the interlayer molecular magnetic moments along the c-axis, while the magnetic interaction between the intralayer molecular magnetic moments is weak. This is the reason for the formation of one-dimensional antiferromagnetic properties.

Keywords

2-Phenylanthracene, Potassium-Doped, High Vacuum Annealing, 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

蒽类分子是焦煤油中的重要成分，它们在生产和生活中都有着广泛的应用[1]。例如，在有机化工领域，蒽类分子常常被用于染料合成的中间体[2]和化学反应的催化剂[3]。在有机电子学领域，由于蒽的独特 π -共轭结构非常有利于电子的迁移，使得蒽类分子在有机电致发光器件[4]、有机场效应晶体管[5]和有机太阳能电池[6]等半导体器件中都有着重要的应用。此外，蒽类分子还具有较高的荧光量子效率和纳秒寿命，它们还可以应用于闪烁[7]、金属离子检测[8]和对映体识别[9]等传感器件中。在生物医药领域，蒽类分子还具有广泛的药理活性，在抗癌[10] [11]、抗菌[12]和肠道疾病的治疗[13]等方面也有着重要的应用。

除了在有机化工、半导体器件和生物医药等领域的应用外，蒽类分子在探索新颖磁性和超导电性等物态方面也具有巨大的应用潜力。2000年，Schön 等人[14]借助场效应晶体管成功将高浓度的电荷载流子注入蒽的单晶中，并在 4.0 K 以下实现了超导态。2014年，Quynh 等人[15]通过钾原子掺杂蒽成功合成了 K_1 Anthracene 和 K_2 Anthracene 材料，发现前者由于最低未占据分子轨道(LUMO)被部分填充而形成一种具有反铁磁基态的 Mott 绝缘体，而后者由于 LUMO 被完全填充而形成一种能带绝缘体。2015年，Hillesheim 等人[16]通过 Ba 原子掺杂蒽，发现合成样品在 35 K 附近存在一个明显的抗磁转变，这表明 Ba 掺杂蒽可能是一种潜在的高温超导材料。此外，研究人员还对蒽的一种同分异构体菲进行了碱金属掺杂研究，发现钾掺杂菲[17]具有 5.2 K 的超导电性，而 Cs 掺杂菲[18]由于具有高度阻挫的三角磁拓扑结构而产生了一种类似于量子自旋液体的磁行为。2019年，我们研究组[19]对蒽的一种衍生物 9-甲基蒽进行了钾掺杂研究，发现 K_1 9-Methylanthracene 主要表现为典型的居里-外斯行为，每个分子上具有高达 $0.3 \mu_B$ 的磁矩，分子间只具有微弱的磁相互作用。2021年，我们小组又对另一种蒽类分子 9-苯基蒽[20]进行了钾掺杂实验，在 K_2 9-Phenylanthracene 材料中发现了 $T_c = 5.2$ K 的 π -电子弱铁磁性。理论计算和拉曼光谱的研究表明，弱铁磁性是由晶胞中分子内的铁磁排列和分子间的非共线反铁磁排列形成的。

在本文中,我们选择了一种 9-苯基蒽的同分异构体 2-苯基蒽(以下用 2-PAN 表示)为基础材料来开展钾的掺杂实验。它与 9-苯基蒽的区别在于苯基的连接位置不同,我们希望通过改变苯环之间的连接方式加深理解分子结构和磁学性质之间的关系,并对蒽类分子基磁体的开发和设计起到一定的促进作用。研究发现,钾掺杂 2-PAN 显示出与钾掺杂 9-苯基蒽不同的一维反铁磁行为。

2. 钾掺杂 2-PAN 的样品制备与测试表征

我们采用高真空退火工艺制备了钾掺杂 2-PAN 分子晶体。2-PAN 的分子结构如图 1 所示,其中棕色圆球和灰色圆球分别代表碳原子和氢原子,具体制备工艺流程如下:

1) 样品混合:首先在水氧含量 < 0.1 ppm 的手套箱中,按钾原子与 2-PAN 分子的化学计量比为 1:1 称量金属钾和 2-PAN,将其充分混合后装入烘干洁净的石英管中,并做临时密封处理。

2) 样品的高真空密封:接着将临时密封好的样品从手套箱中取出,迅速与高真空设备连接起来抽气,直到石英管内压强稳定在 10^{-4} Pa,然后利用氢氧火焰枪将试管高温熔断,使样品密封在高真空环境中。

3) 样品的退火处理:最后将样品放置在退火炉中进行退火,以 215°C 保温 1 天,待自然冷却后就可以获得重结晶的钾掺杂 2-PAN 分子晶体。

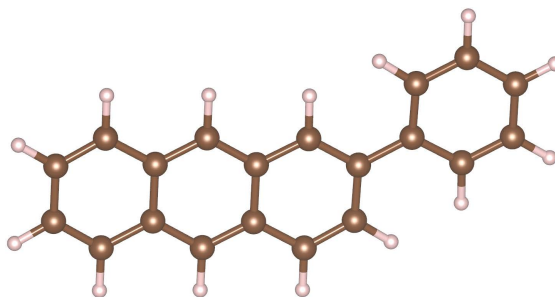


Figure 1. Molecular structure of 2-PAN

图 1. 2-苯基蒽的分子结构图

由于掺杂晶体对空气十分敏感,测试前需要事先在手套箱中取出样品并密封于特定的 XRD 样品台、毛细管和无磁性的胶囊中,然后进行晶体结构、拉曼(Raman)光谱以及磁性的测试表征。XRD 晶体结构表征使用的是德国布鲁克公司生产的 D8 Advance 型 X-射线衍射仪,利用 $\text{Cu-K}\alpha$ 辐射为光源,扫描速率设定为 $5.0^{\circ}/\text{min}$ 。Raman 光谱测试使用的是法国 HORIBA 公司生产的 LabRAM HR Evolution 激光显微镜 Raman 光谱仪,使用的是 633 nm 的激光,其功率设定在 5%。磁性测试使用的是美国 Quantum Design 公司生产的 PPMS DynaCool,温度测试范围设置在 1.8~300 K。在不加外磁场情况下,先降温至 1.8 K,然后施加 1.0 kOe 的外场,在升温期间测量零场冷却(ZFC)曲线;接着继续保持外场不变的条件下,再次降温到 1.8 K,在升温期间测试场冷却(FC)曲线。

3. 实验结果与讨论

3.1. 钾掺杂 2-PAN 的磁性

纯的 2-PAN 表现为抗磁性,而经过钾掺杂制备后,合成样品都显示出与纯 2-PAN 不同的低维反铁磁性。图 2 显示的是一个代表性样品 K_1 2-PAN-A 的磁性测量结果。图 2(a)给出 1 kOe 外场下的 ZFC 和 FC 磁化率曲线,可以看到在 1.8~300 K 的测试温区内,样品的 ZFC 和 FC 磁化率曲线几乎重合,其磁化率数值随着温度的降低先缓慢增加,然后在温度冷却至 50 K 以下时逐渐转为快速增加。其中,50~150 K 温区内的 ZFC 曲线可以利用居里-外斯公式很好地拟合,结果如图 2(a)中的绿线所示,相应的拟合公式为:

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \theta} \quad (1)$$

式(1)中, χ_0 为与温度无关的抗磁项和 Van-Vleck 项, C 为居里常数, θ 为外斯常数。拟合得到 $\chi_0 = 0.8 \times 10^{-5} \text{ emu} \cdot \text{Oe}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $C = 29.5 \times 10^{-3} \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{Oe}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\theta = -15.5 \text{ K}$ 。一个数值较大且为负的 θ 值表明未配对电子自旋间具有较强的反铁磁相互作用, 基于拟合的结果估算得到有效磁矩约为 $0.49 \mu_B \cdot \text{mol}^{-1}$ 。与常规反铁磁体[21]不同, $\text{K}_12\text{-PAN-A}$ 样品的 ZFC 与 FC 曲线在 $1.8\sim 300 \text{ K}$ 测量温区内并没有出现与反铁磁转变有关的驼峰和曲线分离的现象, 这说明在整个测量温区内都没有形成反铁磁长程序。查阅文献发现, 在许多低维反铁磁材料中, 热涨落会破坏长程磁有序, 使得 $\chi\text{-T}$ 曲线在整个测量温区内都显示出类似于顺磁性的特征, 如 $[\text{Cu}(\text{L-Arg})(\text{phen})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [22]、 $[\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{NITThienPh})_2]$ [23]和 $\text{Cs}_2\text{CuAl}_4\text{O}_8$ [24]等。

为了进一步确认样品的磁学特性, 我们也尝试使用海森堡自旋链模型对实验的测量结果进行了拟合, 拟合温区为 $50\sim 150 \text{ K}$, 相应的拟合公式如公式(2)所示:

$$\chi = \frac{N_g^2 \mu_B^2}{k_B T} \left(\frac{0.25 + 0.149445x + 0.30094x^2}{1 + 1.9862x + 0.68854x^2 + 6.0626x^3} \right) \quad (2)$$

式(2)中, $x = |J|/k_B T$, N 为阿伏伽德罗常数, g 为朗德因子, μ_B 是玻尔磁子, k_B 为玻尔兹曼常数。拟合结果如图 2(a)插图中的蓝色曲线所示, 拟合得到 $|J|/k_B = 13.3 \text{ K}$ 。同时, 我们也结合了公式(1)对低温顺磁信号进行了拟合, 拟合温区为 $1.8\sim 10 \text{ K}$, 相应的拟合曲线如图 2(a)插图中亮绿色曲线所示, 拟合得到 $\chi_0 = -0.1 \times 10^{-5} \text{ emu} \cdot \text{Oe}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $C = 9.9 \times 10^{-3} \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{Oe}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\theta = 0.5 \text{ K}$ 。黑色实线是由公式(1)和公式(2)的拟合信号叠加得到的结果, 可以看到黑色实线可以很好地模拟出实验的测量结果, 这说明 $\text{K}_12\text{-PAN-A}$ 样品具有一维海森堡反铁磁体的特征。

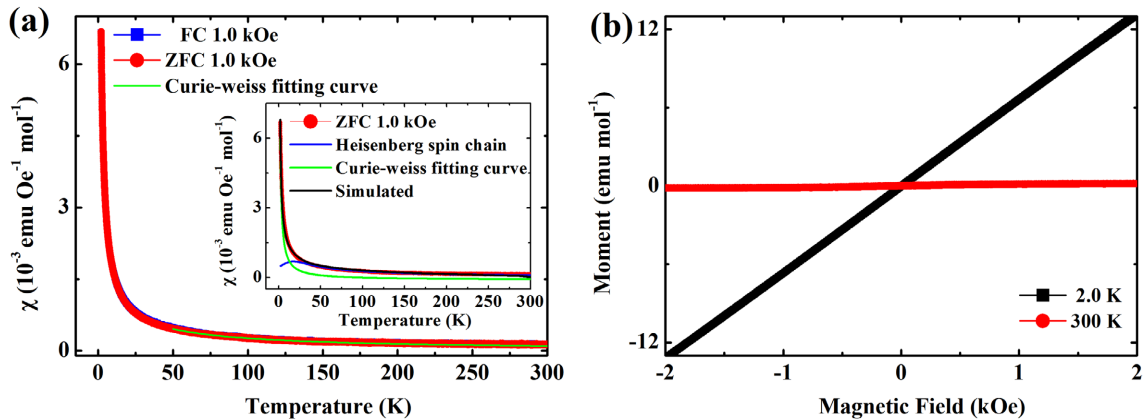


Figure 2. Magnetic measurements of sample $\text{K}_12\text{-PAN-A}$: (a) The ZFC and FC magnetization curves measured at 1.0 kOe applied magnetic field. The bright green and blue solid lines in the inset are the curves obtained by fitting the experimental data through the Curie-Weiss formula and the Heisenberg spin chain model, while the black curve is obtained by superimposing both green and blue signals. (b) $M\text{-}H$ curves measured at 2.0 K and 300 K .

图 2. $\text{K}_12\text{-PAN-A}$ 样品的磁性测量结果: (a) 1.0 kOe 外加磁场下测试的 ZFC 和 FC 磁化率曲线, 内插图中的亮绿色和蓝色实线是由居里 - 外斯公式和 Heisenberg 自旋链模型对实验数据进行拟合得到的曲线, 而黑色曲线是二者信号叠加得到的结果。(b) 2.0 K 和 300 K 温度下测量的 $M\text{-}H$ 曲线

另外, 根据平均场近似, 磁耦合强度还可以由高温顺磁数据的外斯常数 θ 进行评估[25], 计算公式如公式(3)所示:

$$\theta = \frac{2zJS(S+1)}{3k_B} \quad (3)$$

式(3)中, θ 为高温顺磁信号拟合得到的外斯常数, z 为最近邻的自旋数, S 为自旋值, k_B 为玻尔兹曼常数。对于一维自旋链, $z = 2$, 取 $S = 1/2$ 并将图 2(a)对高温顺磁信号拟合得到的 θ 值代入公式(3)得到 $|J|/k_B = 15.5$ K。通过对比发现, 由平均场近似估算得到的 $|J|/k_B$ 值与海森堡反铁磁链模型拟合得到的数值一致, 因此可以确认合成样品的磁学特性属于一维反铁磁性。图 2(b)显示的是 K_12 -PAN-A 样品在 2.0 K 和 300 K 的 M - H 曲线, 可以看到它们都具有纯净的线性关系, 斜率为正值, 符合反铁磁体的特征。

为了验证实验样品的重复性, 我们在相同的制备条件下又制备了 K_12 -PAN-B 样品, 相应的磁性测量结果如图 3 所示。类似于 K_12 -PAN-A 样品, 从图 3(a)中可以看到, K_12 -PAN-B 样品在整个测量温区内的 ZFC 与 FC 曲线都没有出现与反铁磁转变有关的峰值和曲线分离的现象, 在 50~150 K 温区内的 ZFC 曲线利用公式(1)中的居里 - 外斯公式进行拟合, 拟合得到: $\chi_0 = -0.1 \times 10^{-5} \text{ emu} \cdot \text{Oe}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $C = 30.9 \times 10^{-3} \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{Oe}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\theta = -14.6$ K, 基于拟合的结果估算得到有效磁矩约为 $0.50 \mu_B \cdot \text{mol}^{-1}$ 。从插图中可以看到, 公式(2)和公式(3)中的居里 - 外斯定律和海森堡反铁磁自旋链模型也能够很好地模拟出实验的测量结果, 相应的拟合参数为: $\chi_0 = -0.2 \times 10^{-5} \text{ emu} \cdot \text{Oe}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $C = 13.2 \times 10^{-3} \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{Oe}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\theta = 0.3$ K, $|J|/k_B = 14.9$ K。另外根据平均场近似, 也可以估算得到 $|J|/k_B = 14.9$ K, 这也证实 K_12 -PAN-B 样品具有一维反铁磁性的特征。从图 3(b)的 M - H 曲线也可以进一步确认, K_12 -PAN-B 样品在 2.0 K 符合反铁磁性的特征。

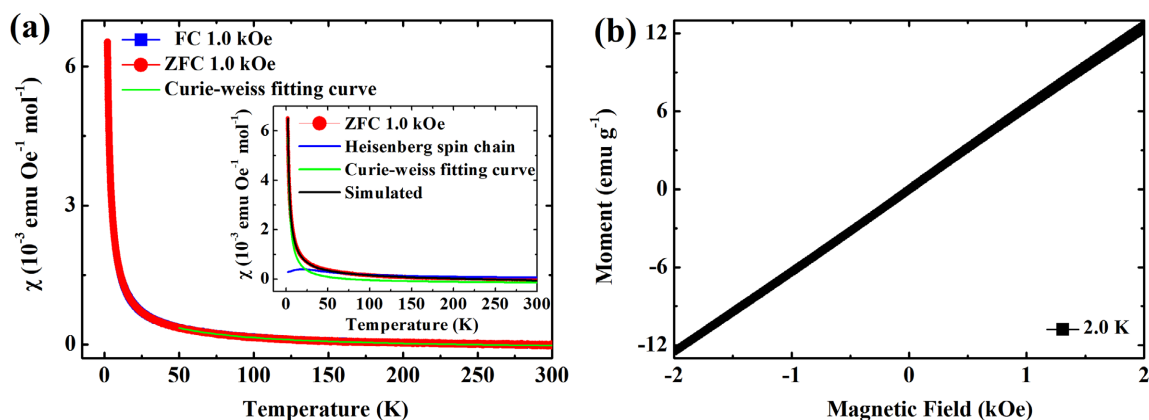


Figure 3. T Magnetic measurements of sample K_12 -PAN-B: (a) The ZFC and FC magnetization curves measured at 1.0 kOe applied magnetic field. The bright green and blue solid lines in the inset are the curves obtained by fitting the experimental data through the Curie-Weiss formula and the Heisenberg spin chain model, while the black curve is obtained by superimposing both green and blue signals. (b) M - H curves measured at 2.0 K.

图 3. K_12 -PAN-B 样品的磁性测量结果: (a) 1.0 kOe 外加磁场下测试的 ZFC 和 FC 磁化率曲线, 内插图中的亮绿色和蓝色实线是由居里 - 外斯公式和 Heisenberg 自旋链模型对实验数据进行拟合得到的曲线, 而黑色曲线是二者信号叠加得到的结果。(b) 2.0 K 温度下测量的 M - H 曲线

3.2. 钾掺杂 2-PAN 的晶体结构和电子结构

图 4 为纯的 2-PAN 和钾掺杂 2-PAN 样品的 XRD 测试图。从图中可以看到, 纯 2-PAN 的最强峰出现在 6.23° , 这说明 2-PAN 主要沿着 [002] 方向取向生长。经过钾掺杂制备后, 纯 2-PAN 的衍射峰几乎完全消失了, 掺杂样品在 27.3° 和 31.5° 出现了两个 KH 的衍射强峰, 同时在 6.4° 、 7.0° 、 10.4° 、 10.7° 和 18.9° 等多个位置有新的衍射峰出现, 且这些峰都不能与 K 的标准卡相对应, 这说明钾掺杂 2-PAN 形成了新的晶体结构, 而 KH 的形成可能是 K 原子夺取了葱的 9 和 10 位上活性较强的 H 原子形成的。

纯的 2-PAN 属于单斜晶系, 具有 $P21/n$ 空间对称群, 每个晶胞中包含 4 个 2-PAN 分子, 晶格参数为: $a = 7.542 \text{ \AA}$, $b = 5.901 \text{ \AA}$, $c = 28.591 \text{ \AA}$, $V = 1269.3257 \text{ \AA}^3$ 。为了确定钾掺杂 2-PAN 的晶体结构, 我们在

Materials Studio 软件中按照钾与 2-PAN 的摩尔比为 1:1 的比例将钾原子掺入到 2-PAN 晶体结构中, 然后放开晶格参数进行优化。优化后的结果表明, 一个空间群为 P1 的晶体结构能够反映出实验测量 XRD 结果的主要特征, 其对应的 XRD 图谱在图 4 中用 “Calculated” 表示。相应的晶体结构如图 5 所示, 晶格参数为: $a = 13.986 \text{ \AA}$, $b = 6.179 \text{ \AA}$, $c = 29.119 \text{ \AA}$, $\alpha = 78.089^\circ$, $\beta = 108.542^\circ$, $\gamma = 11.385^\circ$, $V = 2209.835 \text{ \AA}^3$ 。从图 5 中可以看到, 钾原子嵌入了 ab 层内, a 轴明显地伸长了, b 和 c 轴也发生了轻微伸长, 晶胞体积膨胀了 940.509 \AA^3 。考虑到 C-K 键长约为 3.138 \AA [26], 而掺杂前沿 a 轴方向相邻分子间的距离约为 3.858 \AA , 因而钾原子的嵌入必然会引起分子间距增大, 造成 a 轴显著伸长; 而 b 和 c 轴的改变可能是 K-4s 电子转移到 2-苯基萘上形成了 2-苯基萘阴离子, 它们之间的库仑排斥作用导致了两个晶轴的轻微增加。

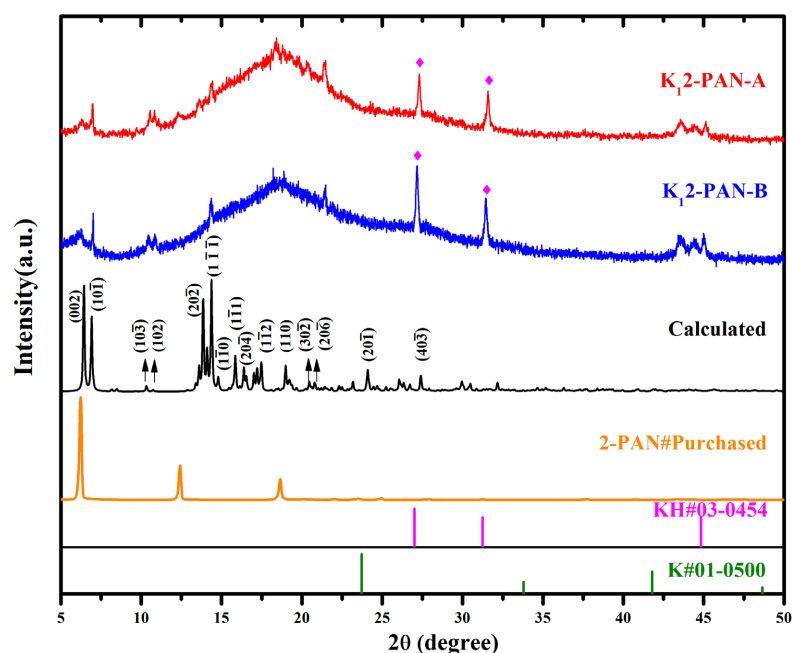


Figure 4. XRD patterns of pristine and potassium-doped 2-PAN measured at room temperature. The symbol \blacklozenge represents the peak position of KH and the black curve represents the calculated XRD pattern of optimized structure in Figure 5

图 4. 纯 2-PAN 和钾掺杂 2-PAN 的 XRD 测试结果, \blacklozenge 号代表 KH 的峰位, 黑色曲线为图 5 中的优化结构计算的 XRD 图谱

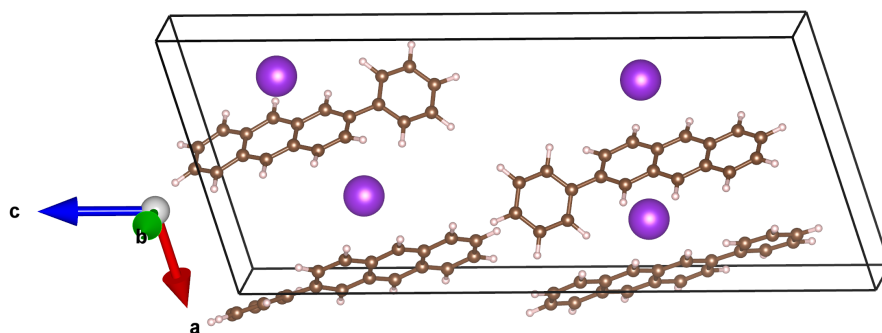


Figure 5. Crystal structure of 2-PAN doped with potassium

图 5. 钾掺杂 2-PAN 的晶体结构

基于计算得到的稳定晶体结构, 我们进一步探究了钾掺杂 2-PAN 的磁性。设计 FM (铁磁)、AFM1 (沿 c 轴方向分子间为铁磁排列, 沿 a 轴方向分子间为反铁磁排列)、AFM2 (沿 a 和 c 轴方向分子间皆为

反铁磁排列)和 AFM3(沿 c 轴方向分子间为反铁磁排列,沿 a 轴方向分子间为铁磁排列)四种初始磁构型。图 6 给出计算得到的四种磁构型的自旋密度分布。图中黄色和蓝色两种颜色分别表示自旋向上和自旋向下,区域的大小表示自旋密度的大小。从图中我们发现,自旋密度主要分布在萘的 C 原子上,苯基上只有少量分布。计算得到每个 2-PAN 分子的磁矩大小约 $0.48 \mu_B$,与实验测得的有效磁矩相当。计算得到的四种磁构型的总能量如表 1 所示。从表中得出,钾掺杂 2-PAN 稳定在 AFM2 基态,且与 AFM3 的能量相当(两者差值约为 1 meV),由于磁耦合强度与二者之间的能量差成正比[27],这表明沿 a 轴方向分子之间的磁交换作用很弱;AFM2 比 AFM1 低 8.7 meV,这说明沿着 c 轴分子的磁矩倾向反铁磁排列,即沿着 c 轴构成一维反铁磁链。

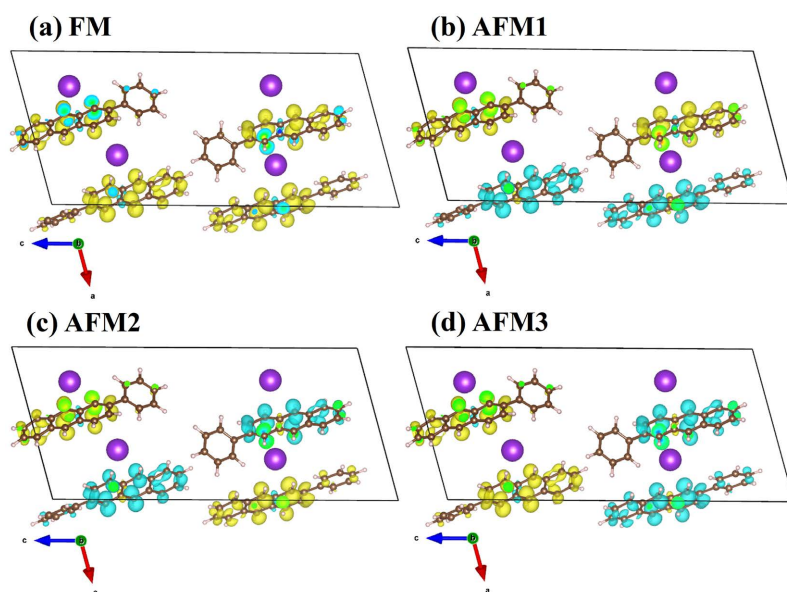


Figure 6. Spin density maps of four magnetic configurations of potassium-doped 2-PAN
图 6. 钾掺杂 2-PAN 四种磁构型的自旋密度图

Table 1. Energy difference between the optimized structures in the four typical magnetic configurations with respect to the magnetic ground state

表 1. 优化结构在四种典型磁构型下的能量与相对于磁基态的能量差

磁构型	收敛能量/eV	$E-E_{AFM2}$ (meV)
FM	-932.6005	+10.2
AFM1	-932.6020	+8.7
AFM2	-932.6107	0
AFM3	-932.6095	+1.2

图 7(a)给出钾掺杂 2-PAN 在 AFM2 基态中自旋极化的态密度分布图,从图中我们发现在费米能级附近自旋向上和自旋向下的态密度呈对称分布,这反映了晶体的反铁磁特征。图 7(b)中的轨道分波态密度表明 C-2px 和 C-2py 轨道对费米能附近的电子态起主要贡献,而 K-4s 和 C-2s 可以忽略,这表明 K-4s 电子成功转移到了 2-PAN 的 π -分子轨道上。图 8 为钾掺杂 2-PAN 的能带结构,绿色点线表示的是费米能级。从图中可以看出,钾掺杂 2-PAN 在费米能级处有 0.16 meV 的能隙,这表明掺杂结构具有半导体特征。

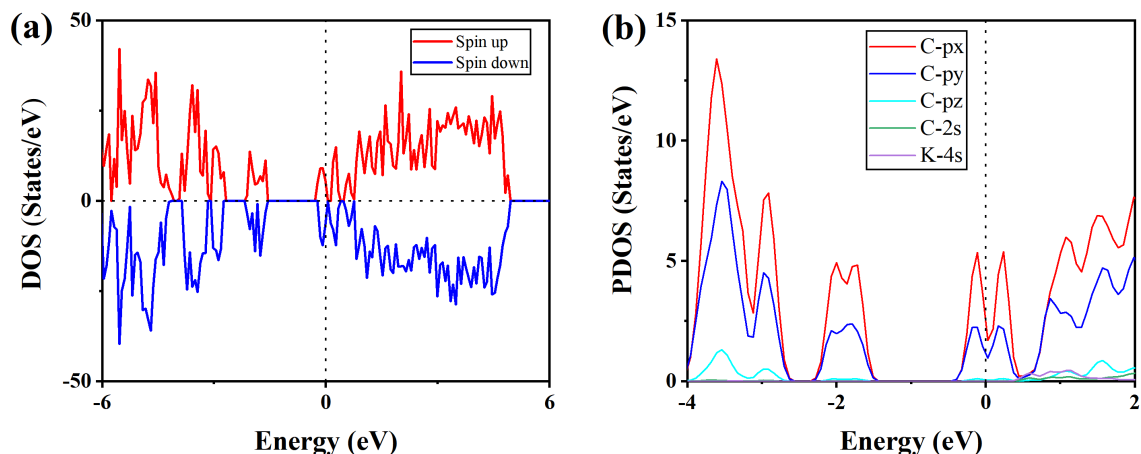


Figure 7. Density of States of potassium-doped 2-PAN based on the AFM2 ground state. (a) Total density of states (DOS). (b) Orbital-resolved partial density of states (PDOS).

图 7. 钾掺杂 2-PAN 在 AFM2 基态中的态密度图。图(a)为总态密度，图(b)为分波态密度(PDOS)

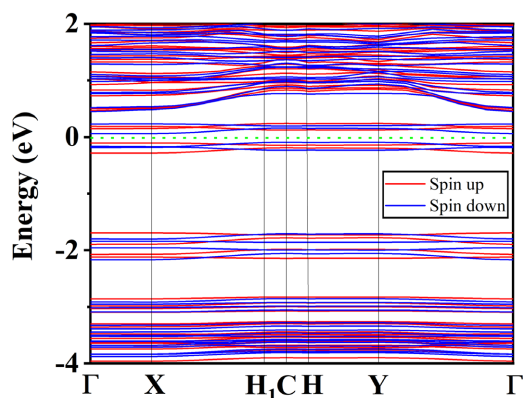


Figure 8. The band structure of potassium-doped 2-PAN based on the AFM2 ground state

图 8. 钾掺杂 2-PAN 在 AFM2 基态中的能带图

3.3. 纯 2-PAN 和钾掺杂 2-PAN 的拉曼光谱

为了探究 2-PAN 在掺杂前后分子振动的变化，我们对纯 2-PAN 和钾掺杂 2-PAN 进行了室温拉曼 (Raman) 光谱测试，结果如图 9 所示，同时在表 2 中列出了纯 2-PAN 与钾掺杂 2-PAN 的主要拉曼模式峰位及相应的偏移量。根据苯基[28]和蒽[29]的拉曼光谱研究结果，纯的 2-PAN 在 $50\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ 频率范围内的拉曼振动模式可依次划为：晶格振动、C-C-C 弯曲、C-H 弯曲和 C-C 拉伸四个区域。其中， 432 cm^{-1} 和 760 cm^{-1} 模式分别对应于苯基和蒽的骨架变形， 996 cm^{-1} 模式对应于苯基的苯环呼吸振动， 1035 cm^{-1} 模式对应于苯基的 C-H 弯曲，而高频区的 1406 cm^{-1} 、 1594 cm^{-1} 和 1627 cm^{-1} 模式主要与蒽的 C-C 伸缩振动有关。经过钾掺杂制备后，掺杂样品的拉曼光谱相对于纯 2-PAN 发生了显著的变化，主要表现在与蒽的骨架变形相关的 760 cm^{-1} 模式向左红移了 26 cm^{-1} ，与苯基的苯环呼吸振动相关的 996 cm^{-1} 模式向左红移 7 cm^{-1} ，与苯基 C-H 弯曲相关的 1035 cm^{-1} 模式向左红移了 17 cm^{-1} ，与蒽的 C-C 伸缩振动相关的 1406 cm^{-1} 、 1594 cm^{-1} 和 1627 cm^{-1} 模式分别向左红移了 49 cm^{-1} 、 47 cm^{-1} 和 48 cm^{-1} 。根据钾掺杂 9-甲基蒽[19] 和 9-苯基蒽[20] 的拉曼光谱研究结果可知，这种拉曼模式的红移现象源于 K-4s 电子转移到有机分子上引起的拉曼模式的软化效应。比如，在钾掺杂 9-苯基蒽中，钾原子将 4s 电子转移到一个 9-苯基蒽分子上，并在苯基和蒽分子上形成了非共线铁磁排列的局域磁矩，然后在相邻分子间非共线的反铁磁排列下形成

了宏观弱铁磁性。这种电荷的转移效应除了在分子上形成局域磁矩外，还引起了 C-C 键力常数的减小，导致分子的振动频率降低，使得多个拉曼模式出现红移。因此，在钾掺杂 2-PAN 中观察到多个拉曼模式的红移现象证实了 K-4s 电子成功转移到了 2-PAN 分子上并形成了局域磁矩。

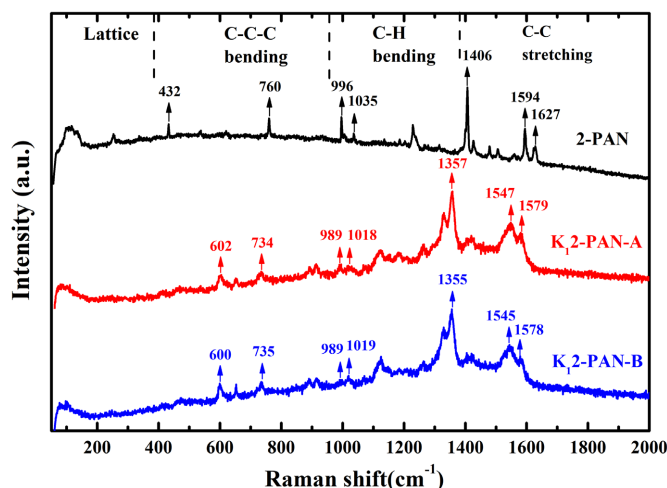


Figure 9. Raman scattering spectra of pristine and potassium-doped 2-PAN collected at room temperature
图 9. 纯 2-PAN 和钾掺杂 2-PAN 的室温拉曼光谱

Table 2. Raman modes of pristine and potassium-doped 2-PAN and doping-induced shifts
表 2. 纯 2-PAN 与钾掺杂 2-PAN 的主要拉曼模式及相应的偏移量

Assignments	2-PAN	K ₁₂ -PAN-A	K ₁₂ -PAN-B
lattice	252	—	—
C-C-C	432	—	—
C-C-C	760	734 (−26)	735 (−25)
C-H	996	989 (−7)	989 (−7)
C-H	1035	1018 (−17)	1019 (−16)
C-C	1406	1357 (−49)	1355 (−51)
C-C	1594	1547 (−47)	1545 (−49)
C-C	1627	−1579 (−48)	1578 (−49)

4. 结论

本研究采用高真空退火工艺法成功制备了钾掺杂 2-PAN 分子晶体。磁性测量结果显示，合成样品在 1.8~300 K 整个测量温区内表现为类似于顺磁性的特征，有效磁矩最高可达 $0.5 \mu_B \cdot \text{mol}^{-1}$ 。对实验测量结果的理论拟合表明，合成样品具有一维海森堡反铁磁自旋链的磁学特征， $|J|/k_B$ 约为 15 K，这与在平均场近似下由一维反铁磁链估算得到的数值非常接近。结合 X-射线衍射和基于密度泛函理论的第一性原理计算结果发现，钾原子掺杂进入了 2-PAN 的分子层内，它们按照 1: 1 的比例在 P1 空间群下形成了新的晶体结构。电子结构的计算表明，磁矩是由 K-4s 电子转移到 2-PAN 的 π -分子轨道上形成的，自旋密度主要分布于 2-PAN 的萘分子上，苯基上也少量的贡献，而钾原子对自旋密度并没有直接的贡献。沿着 c 轴方向上层间相邻分子磁矩之间具有较强的反铁磁相互作用，而层内相邻分子磁矩的磁相互作用很弱，

这合理的解释了合成材料的一维反铁磁特征。此外，在拉曼光谱中观察到了多个拉曼模式的红移现象，这为 K-4s 电子转移到 2-PAN 分子上形成局域磁矩提供了明确的证据。

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] Van Damme, J. and Du Prez, F. (2018) Anthracene-Containing Polymers toward High-End Applications. *Progress in Polymer Science*, **82**, 92-119. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.02.002>
- [2] Senseman, C.E. and Nelson, O.A. (1923) Catalytic Oxidation of Anthracene to Anthraquinone. *Industrial & Engineering Chemistry*, **15**, 521-524. <https://doi.org/10.1021/ie50161a040>
- [3] Pinilla, J.L., García, A.B., Philippot, K., Lara, P., García-Suárez, E.J. and Millan, M. (2014) Carbon-Supported Pd Nanoparticles as Catalysts for Anthracene Hydrogenation. *Fuel*, **116**, 729-735. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.08.067>
- [4] Figueira-Duarte, T.M. and Müllen, K. (2011) Pyrene-Based Materials for Organic Electronics. *Chemical Reviews*, **111**, 7260-7314. <https://doi.org/10.1021/cr100428a>
- [5] Qiu, F., Dong, Y., Liu, J., Sun, Y., Geng, H., Zhang, H., Zhu, D., Shi, X., Liu, J., Zhang, J., Ai, S. and Jiang, L. (2020) Asymmetric Organic Semiconductors for High Performance Single Crystalline Field-Effect Transistors with Low Activation Energy. *Journal of Materials Chemistry C*, **8**, 6006-6012. <https://doi.org/10.1039/D0TC01122C>
- [6] Valentini, L., Bagnis, D., Marrocchi, A., Seri, M., Taticchi, A. and Kenny, J.M. (2008) Novel Anthracene-Core Molecule for the Development of Efficient PCBM-Based Solar Cells. *Chemistry of Materials*, **20**, 32-34. <https://doi.org/10.1021/cm703011k>
- [7] Wright, G.T. (1955) Absolute Scintillation Efficiency of Anthracene Crystals. *Proceedings of the Physical Society: Section B*, **68**, Article 929. <https://doi.org/10.1088/0370-1301/68/11/317>
- [8] Nguyen, T.V.T. and Seo, Y.J. (2017) Highly Sensitive Fluorescent Sensor Targeting CuCl₂ Based on Thiophene Attached Anthracene Compound (TA). *Tetrahedron Letters*, **58**, 941-944. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2017.01.071>
- [9] Szemenyei, B., Móczár, I., Pál, D., Kocsis, I., Baranyai, P. and Huszthy, P. (2016) Synthesis and Enantiomeric Recognition Studies of Optically Active Pyridino-Crown Ethers Containing an Anthracene Fluorophore Unit. *Chirality*, **28**, 562-568. <https://doi.org/10.1002/chir.22614>
- [10] Huang, Q., Lu, G., Shen, H.M., Chung, M.C.M. and Ong, C.N. (2007) Anti-Cancer Properties of Anthraquinones from Rhubarb. *Medicinal Research Reviews*, **27**, 609-630. <https://doi.org/10.1002/med.20094>
- [11] Shrestha, J.P., Fosso, M.Y., Bearss, J. and Chang, C.W.T. (2014) Synthesis and Anticancer Structure Activity Relationship Investigation of Cationic Anthraquinone Analogs. *European Journal of Medicinal Chemistry*, **77**, 96-102. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2014.02.060>
- [12] Bonadonna, G., Monfardini, S., de Lena, M. and Fossati-Bellani, F. (1969) Clinical Evaluation of Adriamycin, a New Antitumour Antibiotic. *The BMJ*, **3**, 503-506. <https://doi.org/10.1136/bmj.3.5669.503>
- [13] Van Gorkom, B.A.P., De Vries, E.G.E., and Kleibeuker, K. (1999) Review Article: Anthranoid Laxatives and Their Potential Carcinogenic Effects. *Alimentary Pharmacology & Therapeutics*, **13**, 443-452. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2036.1999.00468.x>
- [14] Schön, J.H., Kloc, C. and Batlogg, B. (2000) RETRACTED ARTICLE: Superconductivity in Molecular Crystals Induced by Charge Injection. *Nature*, **406**, 702-704. <https://doi.org/10.1038/35021011>
- [15] Phan, Q.T.N., Heguri, S., Tanabe, Y., Shimotani, H., Nakano, T., Nozue, Y. and Tanigaki, K. (2014) Tuning of the Ground State in Electron Doped Anthracene. *Dalton Transactions*, **43**, 10040-10045. <https://doi.org/10.1039/c4dt00071d>
- [16] Hillesheim, D., Gofryk, K. and Sefat, A.S. (2015) On the Nature of Filamentary Superconductivity in Metal-Doped Hydrocarbon Organic Materials. *Novel Superconducting Materials*, **1**, 12-14. <https://doi.org/10.1515/nsm-2015-0001>
- [17] 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>
- [18] 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>
- [19] 付明安, 王仁树, 钟国华, 张杰, 张培源, 陈晓嘉, 高云, 黄忠兵. 钾掺杂 9-甲基蒽的晶体结构和磁性研究[J]. 凝聚态物理学进展, 2019, 8(4): 77-85. <http://dx.doi.org/10.12677/CMP.2019.84010>
- [20] 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>
- [21] Benitez, M.J., Petravic, O., Salabas, E.L., Radu, F., Tüysüz, H., Schüth, F. and Zabel, H. (2008) Evidence for Core-Shell Magnetic Behavior in Antiferromagnetic Co₃O₄ Nanowires. *Physical Review Letters*, **101**, Article ID: 097206. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.097206>
- [22] Wojciechowska, A., Janczak, J., Zierkiewicz, W., Rytlewski, P., Rojek, T. and Duczmal, M. (2019) Copper (II) Complex with L-Arginine—Crystal Structure, DFT Calculations, Spectroscopic, Thermal and Magnetic Properties. *Materials Chemistry and Physics*, **228**, 272-284. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.02.037>
- [23] Han, T., Shi, W., Niu, Z., Na, B. and Cheng, P. (2013) Magnetic Blocking from Exchange Interactions: Slow Relaxation of the Magnetization and Hysteresis Loop Observed in a Dysprosium—Nitronyl Nitroxide Chain Compound with an Antiferromagnetic Ground State. *Chemistry—A European Journal*, **19**, 994-1001. <https://doi.org/10.1002/chem.201202708>
- [24] Rahaman, B., Kar, S., Vasiliev, A. and Saha-Dasgupta, T. (2018) Interplay of Alternation and Further Neighbor Interaction in $S = 1/2$ Spin Chains: A Case Study of Cs₂CuAl₄O₈. *Physical Review B*, **98**, Article ID: 144412. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.144412>
- [25] Hosokoshi, Y., Tamura, M., Sawa, H., Kato, R. and Kinoshita, M. (1995) Two-Dimensional Ferromagnetic Intermolecular Interactions in Crystals of the p-Cyanophenyl Nitronyl Nitroxide Radical. *Journal of Materials Chemistry*, **5**, 41-46. <https://doi.org/10.1039/jm9950500041>
- [26] Baldamus, J., Berghof, C., Cole, M.L., Evans, D.J., Hey-Hawkins, E. and Junk, P.C. (2002) N,N'-Di (Tolyl) Formamidinate Complexes of Potassium: Studies of Ancillary Donor Imposed Molecular and Supramolecular Structure. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, No. 2, 4185-4192. <https://doi.org/10.1039/B206165A>
- [27] Choudhary, R., Skomski, R. and Kashyap, A. (2017) Electric-Field-Controlled Interface Exchange Coupling in Cobalt—Chromia Thin Films. *IEEE Transactions on Magnetics*, **53**, 1-4. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2017.2730178>
- [28] Łapiński, A., Spanget-Larsen, J., Langgård, M., Waluk, J. and Radziszewski, J.G. (2001) Raman Spectrum of the Phenyl Radical. *The Journal of Physical Chemistry A*, **105**, 10520-10524. <https://doi.org/10.1021/jp0114900>
- [29] Xie, Y., Wang, X., Han, X., Xue, X., Ji, W., Qi, Z., Liu, J., Zhao, B. and Ozaki, Y. (2010) Sensing of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with Cyclodextrin Inclusion Complexes on Silver Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering. *Analyst*, **135**, 1389-1394. <https://doi.org/10.1039/c0an00076k>