

稀土单分子磁体的研究进展

齐星原¹, 王金^{1,2*}

¹南通大学化学化工学院, 江苏 南通

²南通智能与新能源材料重点实验室, 江苏 南通

Email: *wangjin110@ntu.edu.cn

收稿日期: 2021年7月15日; 录用日期: 2021年7月29日; 发布日期: 2021年8月23日

摘要

单分子磁体具有磁性的双稳态, 在阻塞温度以下, 表现出磁滞回线, 在交流磁场中表现出慢弛豫现象。得益于它良好的磁性行为, 单分子磁体在超高密度存储材料、量子计算、自旋电子学等领域具有广泛的应用前景。稀土元素由于具有大的轴各向异性而成为单分子磁体研究的热点, 本论文主要结合单分子磁体的表征手段介绍近年来稀土单分子磁体在结构与性能方面取得的最新进展。

关键词

单分子磁体, 稀土, 弛豫, 有效能垒

Research Progress of Lanthanide Single-Molecule Magnets

Xingyuan Qi¹, Jin Wang^{1,2*}

¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

²Nantong Key Laboratory of Intelligent and New Energy Materials and Devices, Nantong Jiangsu

Email: *wangjin110@ntu.edu.cn

Received: Jul. 15th, 2021; accepted: Jul. 29th, 2021; published: Aug. 23rd, 2021

Abstract

Single-molecule magnets (SMMs) possessing magnetic bistable exhibit hysteresis loops below the blocking temperature (T_B) and display slow magnetic relaxation under AC magnetic fields. Due to the perfect magnetic behavior, SMMs have a wide range of applications including ultra-high density storage materials, quantum computing, spintronics and other fields. Lanthanide (Ln) ions

*通讯作者。

文章引用: 齐星原, 王金. 稀土单分子磁体的研究进展[J]. 物理化学进展, 2021, 10(3): 77-90.

DOI: 10.12677/japc.2021.103008

show large axial anisotropy, which have become a hot topic in the field of SMMs. This paper mainly introduces the recent advances in the structure and properties of Ln-SMMs by combining the characterization methods of SMMs.

Keywords

Single-Molecule Magnets, Lanthanide, Magnetic Relaxation, Effective Barrier

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

单分子磁体(Single-Molecule Magnets, SMMs)是上世纪 90 年代分子磁学的重要发现[1], 它是一种真正意义上具有纳米尺寸(分子直径 1~2 nm)的分子磁体, 由相对独立的分子单元构成, 因而具有单一固定的尺寸。单分子磁体在本质上不同于传统意义的磁体, 而是属于超顺磁的范畴。单分子磁体具有磁性的双稳态, 在阻塞温度以下, 表现出磁滞回线, 在交流磁场中表现出慢弛豫现象。随着科技的迅猛发展, 我们已经进入一个高度信息化的时代, 对海量信息的储存和快速处理的需求日益增加。传统磁性材料由于超顺磁效应的限制难以再有提高的空间, 而分子基磁体的出现恰恰能够解决这一难题, 单分子磁体具有微小的纳米尺寸和显著的磁性行为, 可以作为储存单元应用于超高密度的存储材料[2]。此外, 单分子磁体的磁效应还有望应用于量子计算技术[3]和自旋电子学[4]等研究。但是, 目前单分子磁体的研究还处于理论研究阶段, 制约其应用主要有两个方面的原因: 一是单分子磁体的磁特性需在超低温(液氮冷却)情况下才显现出来; 二是单分子磁体一般难以定向沉积于器件表面[5]。

单分子磁体兼有经典力学和量子力学的特征行为, 可以看成是分子基磁体和纳米磁性材料的交叉点。早在 1996 年 B. Barbara 等[6] [7] [8]就对第一个单分子磁体 $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (图 1)进行了低温磁滞测试, 发现了该分子表现出阶梯状的磁滞回线, 这种阶梯状的磁滞回线被认为是在外加磁场的诱导下, 不同激发态的能级发生简并, 从而发生量子隧穿效应。单分子磁体的研究开辟了分子基纳米磁化学的新领域, 也成为了连接量子力学和经典力学的桥梁。

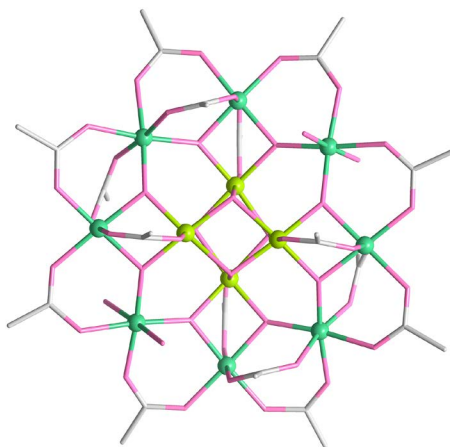


Figure 1. Molecular structure of $\{\text{Mn}_{12}\}$

图 1. $\{\text{Mn}_{12}\}$ 的分子结构图

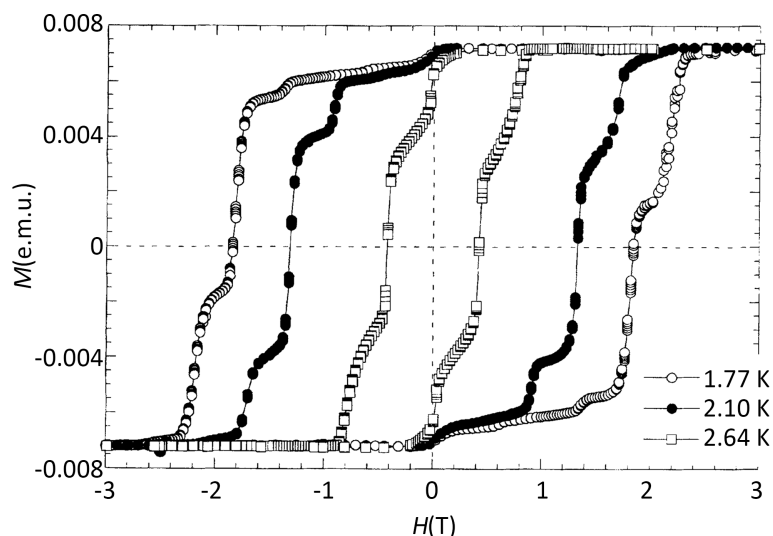


Figure 2. The low temperature hysteresis loop curve of $\{Mn_{12}\}$ was measured along the easy magnetization axis at different temperatures

图 2. $\{Mn_{12}\}$ 在不同温度下沿易磁化轴方向进行低温磁滞回线测量曲线

单分子的磁性来源于分子本身，每一个分子相当于一个磁畴。没有外加磁场的时候，单分子磁体具有磁化强度相同取向相反的双稳态，两者布居数相当；当施加一个外加磁场时，双稳态的平衡被打破，与磁场平行的能态具有更低的能量和更多的布居数；当磁场退去后，体系返回热平衡态，分子磁化强度重新取向时产生一个能垒，当温度降低至低于翻转能垒时，分子磁矩翻转速率减慢，产生慢的磁弛豫行为[9] (图 2)。

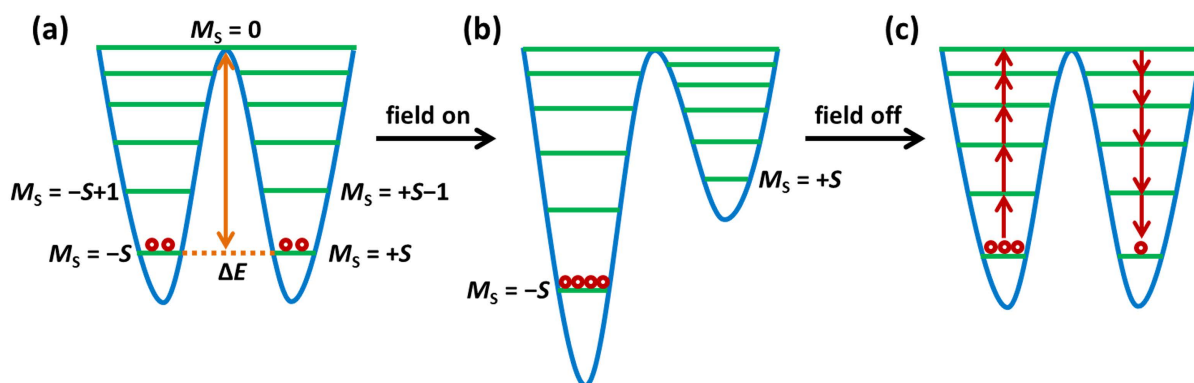


Figure 3. The “double-well potential” energy diagram of single-molecule magnets

图 3. 单分子磁体的“双阱”势能图

单分子磁体的磁学性能可以从多个方面进行表征。其中较常用的参数是阻塞温度 T_B ，它代表着样品磁化率对抗外加磁场时能观察到磁滞回线的最高温度，它的实际大小由翻转能垒的高度决定，但其测量值受交变磁场的扫描速率影响较大，因此在对比不同单分子磁体的阻塞温度是需要格外小心。另外，Gatteschi, Villain 等[10]也将弛豫时间到达 100 s 时的温度定义为阻塞温度。表征单分子磁体磁性行为的参数还有矫顽力 H_c 和磁矩翻转的有效能垒 U_{eff} ，由于稀土单分子磁体的磁量子隧穿效应十分显著，目前单分子磁体研究时用的最多的是有效能垒 U_{eff} (图 3)。

自 1993 年 Gatteschi 发现第一例单分子磁体以来，经过二十多年的发展，大量具有单分子磁体性质的金属簇合物被报道出来，分子基纳米磁化学的研究也日趋成熟。单分子磁体的发展大致经历了三个阶段： nd 单分子磁体、 $nd-nf$ 单分子磁体和 nf 单分子磁体。

在研究单分子磁体的早期阶段, 科学家们的精力主要集中于 $3d$ 单分子磁体的研究, 特别是 Mn(III) 的分子基磁体。毫不夸张地说, 前十五年的单分子磁体研究主要是围绕锰金属簇合物进行的。在人们深入研究了 $\{\text{Mn}_{12}\}$ 的单分子磁体磁性行为后, 发现 $3d$ 单分子磁体的翻转能垒主要由基态自旋 S 和零场分裂参数 D 决定。对于基态自旋为整数的单分子磁体, $U_{\text{eff}} = DS^2$, 对于基态自旋为半整数的单分子磁体, $U_{\text{eff}} = D\left(S^2 - \frac{1}{4}\right)$ [11]。由此, 科学家认为大的自旋基态和单轴各向异性是提高单分子磁体翻转能垒的关键。Powell 等[12]人报道了基态自旋最大的 $\{\text{Mn}_{19}\}$ 簇合物, 自旋基态高达 $83/2$, 但是 EPR 测试表明 D 仅为 0.004 cm^{-1} 。在随后的研究中, Brechin 等[13]人通过水杨酸肟和羧酸配体合成一系列的 $\{\text{Mn}_6\}$ 发现基态自旋 S 和单轴各向异性 D 之间存在相关性, S 的增加往往会造成 D 值得减小。其中他们报道的 $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{O}_2\text{CPh}(\text{Me})_2)_2(\text{EtOH})_6]$ (sao 为水杨酸肟) (图 4) 的自旋基态为 $S = 12$, 磁各向异性参数 $D = 0.43 \text{ cm}^{-1}$, 有效能垒为 $U_{\text{eff}} = 86.4 \text{ K}$, 是目前 nd 金属多核的单分子磁体中能垒最高的配合物。

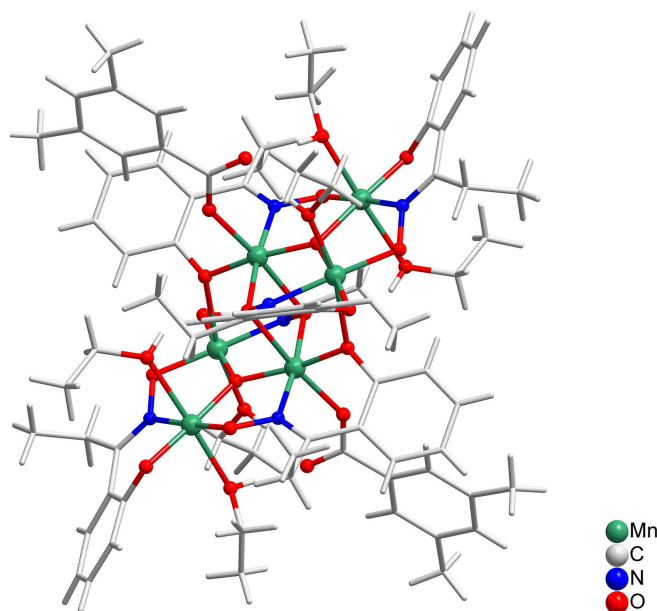


Figure 4. Molecular structure of $\{\text{Mn}_6\}$ [13]
图 4. $\{\text{Mn}_6\}$ 的分子结构图[13]

在单分子磁体的研究过程中, 科学家们逐渐意识到磁各向异性在构筑具有较大翻转能垒的单分子磁体中的重要性, 并由此将目光转向磁各向异性更大的镧系金属。本文将着重介绍稀土单分子磁体在近二十年的研究进展。

2. 稀土单分子磁体的设计与表征

2.1. 稀土单分子磁体的设计

稀土单分子磁体是一类特殊的单分子磁体, 与过渡金属相比, 因其 f 电子具有未淬灭的轨道角动量而具有较大的磁各向异性, 配体场对磁矩的贡献不大; 而过渡金属的自旋-轨道耦合作用对磁矩的贡献小于配体场作用。可见 nf 单分子磁体和 nd 单分子磁体具有不同的双稳态, nd 单分子磁体的双稳态来自于亚能级 $[2S + 1] m_s$, 而 nf 单分子磁体的双稳态来自于微观能级 $[2J + 1] m_J$ 。此外, 稀土离子的 f 电子受外层 s , d 层电子的屏蔽而表现出较弱的磁相互作用, 体系的总角动量仅仅为每个角动量的加和, 但是其弱的磁相互作用对弛豫机制产生贡献仍然不能忽略(表 1)。

类似于 nd 单分子磁体, 稀土单分子磁体需要具有一个大的 m_j 值以保证其拥有较大的磁矩。常见的稀土离子中, 特别是 Tb(III), Dy(III), Ho(III) 和 Er(III) 等具有大的磁矩和磁各向异性, 是构筑单分子磁体理想的自旋载体。由于 $4f$ 电子赋予了稀土离子较大的磁矩和磁各向异性, 绝大多数的稀土单分子磁体都选用 Tb 或 Dy 作为自旋载体。尽管 Tb 构筑的单分子磁体具有更大的翻转能垒, 但是 Dy-SMMs 的数目明显多于 Tb-SMMs, 这种趋势可以从电子结构方面进行解释。Dy-SMMs 具有大的翻转能垒是因为 Dy(III) 具有大的磁各向异性 D 和基态与第一激发态的能级差 m_j 。而 Dy-SMMs 的数量最多是因为 Dy(III) 的 f 轨道具有奇数个成单电子, 属于克拉默离子, 这就意味着无论配位场具有何种对称性, Dy-SMMs 的基态都以双稳态形式存在。另一方面, Tb(III) 具有偶数个成单电子, 不属于克拉默离子, 意味着只有在配体场存在轴向对称性时 Tb-SMMs 的基态才会达到双稳态, 一般情况下容易发生过快的量子隧穿。所以尽管 Tb-SMMs 具有更大的翻转能垒, 其数目也远远少于 Dy-SMMs [5]。

Table 1. Energy level parameters of lanthanide ions

表 1. 稀土离子能级参数

	Tb ³⁺	Dy ³⁺	Ho ³⁺	Er ³⁺
4f ⁿ	4f ⁸	4f ⁹	4f ¹⁰	4f ¹¹
基谱项	⁷ F ₆	⁶ H _{15/2}	⁵ I ₈	⁴ I _{15/2}
g 值	³ / ₂	⁴ / ₃	⁵ / ₄	⁶ / ₅

从上述问题可以推断出构筑稀土单分子磁体的一个重要前提: 稀土离子特征电子云密度必须与配体场电荷分布相匹配。Long 等[14]报道了稀土离子从 Tb(III) 到 Lu(III), 随着 $4f$ 电子数的增加, 基态电子密度呈现扁球形到长球形分布(图 5)。对于电荷密度为扁球形的稀土离子, 要求配体场的轴向位置分布更多的负电荷; 反之, 电荷分布为长球形的稀土离子则要求配体场在赤道平面上分布更多的负电荷。

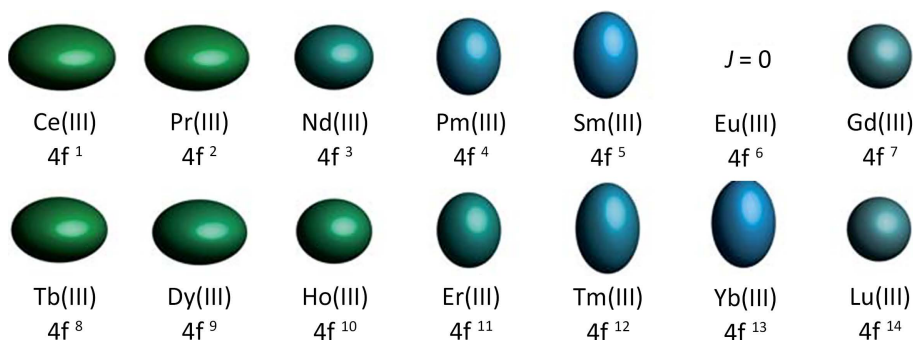


Figure 5. Approximate diagram of $4f$ electron cloud density for Ln^{3+} ions

图 5. Ln^{3+} 离子的 $4f$ 电子云密度近似图

此外, 设计稀土单分子磁体还应该考虑稀土离子激发态的轴各向异性和磁相互作用。稀土离子的第一激发态的轴各向异性在合成中很难得到保证, 因此普遍认为在第一激发态就发生明显的量子隧穿过程, 限制了稀土单分子磁体的能垒。研究表明, 尽管稀土离子的磁相互作用很弱, 但对低温下的弛豫机制起到重要作用。一方面, 磁相互作用导致邻近的自旋离子发生耦合, 产生过快的量子隧穿或直接弛豫过程; 另一方面, 磁相互作用可以在分子中形成一个内部场, 从而抑制量子隧穿过程的发生。

2.2. 稀土单分子磁体的表征

目前普遍使用的磁测试系统是 MPMS (magnet property measurement system), 它是由 SQUID (super-

conducting quantum interference device)探测系统、软件操作系统、温控系统、磁控系统、样品操作系统和气控系统组成。MPMS 可以进行直流磁化率、交流磁化率和低温磁滞回线等测试[15]。

2.2.1. 直流磁化率的测试

单分子磁体的直流磁化率表征主要包括变温摩尔磁化率 $\chi T-T$ 数据曲线和低温磁化强度 $M-H$ 数据曲线。从 $\chi T-T$ 曲线的变化趋势得出配合物基态 S 、分子内磁相互作用类型和大小等信息。而从 $M-H$ 曲线可以表征配合物基态自旋 S 、零场分裂因子 D 和朗德常数 g 的信息。

2.2.2. 交流磁化率的测试

交流磁化率是研究单分子磁体慢弛豫过程的重要手段,它是外加交流磁场频率的复合函数,由实部(χ')和虚部(χ'')构成。交流磁化率的测试一般使用非常小的交变磁场(1-5Oe),当样品磁矩重新取向的速率与外场频率相当时,可以观察到虚部的信号,说明样品具有慢的磁弛豫行为。单分子磁体慢弛豫行为的弛豫时间 τ 与温度 T 相关,符合 Arrhenius 方程:

$$\tau = \tau_0 \exp(U_{\text{eff}}/k_B T) \quad (1)$$

使用不同温度下的弛豫时间 τ 可以模拟出单分子磁体的有效能垒 U_{eff} ;而在一定温度下,以虚部(χ'')对实部(χ')可以得到半圆形的 Cole-Cole 图。

2.2.3. 低温磁滞回线测试

单分子磁体在外磁场的作用下,磁矩可以达到统一取向,在撤去外场时,低温下的单分子磁体的磁矩重新取向非常缓慢,出现磁滞现象。某些单分子磁体如 $\{\text{Mn}_{12}\}$ 、 $[\text{Zn}_2(\text{L})_2\text{DyCl}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [16]等还表现出“量子磁滞”现象。

3. 稀土单分子磁体的研究进展

3.1. 单核稀土单分子磁体

单核稀土单分子磁体(Ln-SMM)由于结构相对简单,易于控制轴向各向异性和配体场的对称性而被广泛研究。其中,研究得最多的是以酞菁及其衍生物为配体的单分子磁体。2003年, Ishikawa [17]首次合成出 $[\text{Pc}_2\text{Ln}]^- \cdot \text{TBA}^+$ (Ln = Tb, Dy; Pc 为酞菁离子, $\text{TBA}^+ = \text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$), $[\text{Pc}_2\text{Ln}]^-$ 为双层夹心结构,酞菁分子分别位于上下两个平面,各提供4个N与金属配位(图6)。交流磁化率测得它们的能垒分别是 230 cm^{-1} 和 28 cm^{-1} ,在 1.7 K 下出现磁滞回线。

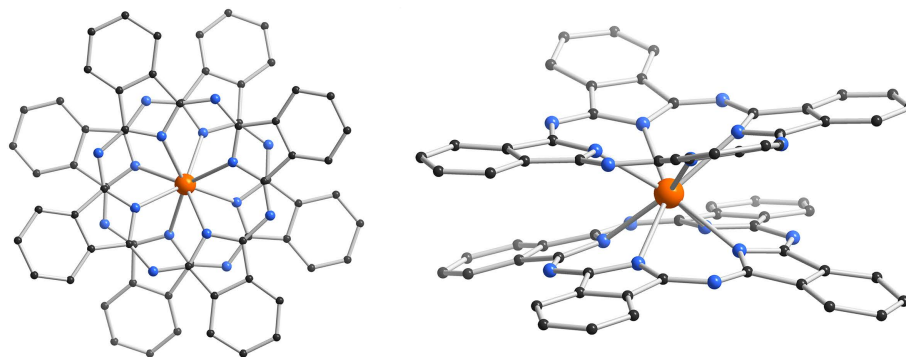


Figure 6. $[\text{Pc}_2\text{Ln}]^-$ molecular structure diagram, color code: Ln, orange; N, blue; C, grey; for simplicity, the H is omitted

图 6. $[\text{Pc}_2\text{Ln}]^-$ 分子结构图, 颜色代码: Ln, 橙色; N, 蓝色; C, 灰色; 为了简约表述, H 被省略

近年来, 许多科学家专注于酞菁基单分子磁体的研究, 研究表明酞菁基单分子磁体能够定向沉积在某些物质(例如: 石墨烯[18]、碳纳米管[19]、金的 111 面[20])的表面, 进而用于电子器件。目前, 有报道称[TbPc₂]可以作为分子晶体管应用于测定单核的自旋状况[21]。另外, 酞菁配体具有众多的取代位点, 通过简单的有机合成可以获得众多的酞菁衍生物配体, 进而合成新的酞菁类单分子磁体。最近, 高松[22]课题组通过 O 或 S 取代酞菁上的一个 N 合成出新的酞菁类单分子磁体 Dy^{III}(Pc)(STBPP)和 Dy^{III}(Pc)(OTBPP) (如图 7 所示), 有效能垒分别是 136 K 和 194 K, 并在 2.2 K 下观察到磁滞回线(图 7)。

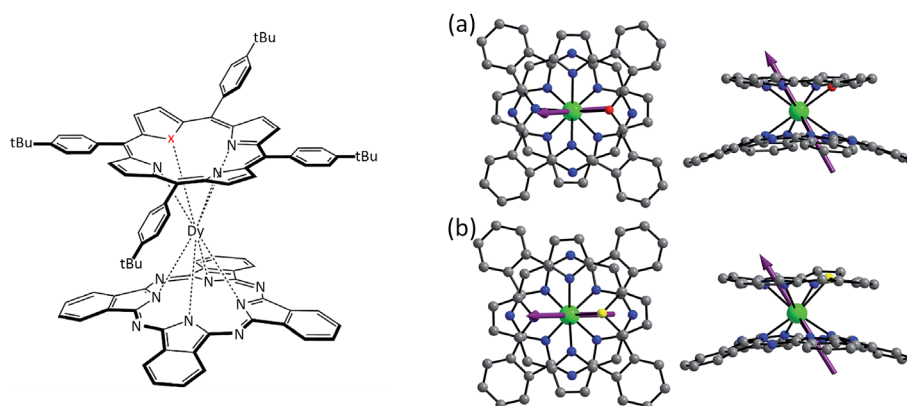


Figure 7. Molecular structure diagram (left) of Dy^{III}(Pc)(XTBPP); front and top views of Dy^{III}(Pc)(OTBPP) (a) and Dy^{III}(Pc)(STBPP) (b), color code: Dy, green; N, blue; O, red; S, yellow; C, gray, H omitted for simplicity

图 7. Dy^{III}(Pc)(XTBPP)分子结构图(左); Dy^{III}(Pc)(OTBPP) (a)和 Dy^{III}(Pc)(STBPP) (b)的正视图 and 俯视图, 颜色代码: Dy, 绿色; N, 蓝色; O, 红色; S, 黄色; C, 灰色, 为了简约表述, H 被省略

科学家们除了研究酞菁基类单分子磁体外, 还对其他单核的稀土单分子磁体进行研究。2008 年, Gaita-Ariño [23]课题组开创性地利用多金属氧酸盐(Polyoxometallates, POMs)作为配体合成了稀土单分子磁体 [Er(W₅O₁₈)₂]⁹⁻ (图 8(a)), 分子中 Er 与 8 个 O 原子配位, {ErO₈} 分子结构接近理想的四方反棱柱, 上下两个配位平面的扭转角为 44.2°, 有效能垒为 38 cm⁻¹。2013 年, Murugesu [24]课题组报道了具有环辛四烯三明治夹心结构的单分子磁体 [K(18-crown-6)(Ln(COT)₂)], (Ln = Er, Dy)。两个环辛四烯在上下平面平行排布, 分别提供八个碳原子与稀土离子配位, 使配合物具有八重对称性, 是目前对称性最高的稀土单分子磁体(图 8(b))。

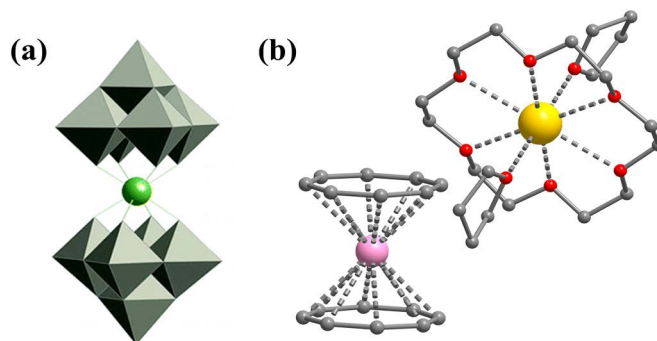


Figure 8. (a) Molecular structure of [Er(W₅O₁₈)₂]⁹⁻; (b) Molecular structure diagram of [K(18-crown-6)(Ln(COT)₂)], color code: K, yellow; Er/Dy, pink; O, red; C, grey; for simplicity, the H is omitted

图 8. (a) [Er(W₅O₁₈)₂]⁹⁻ 的分子结构; (b) [K(18-crown-6)(Ln(COT)₂)] 的分子结构图, 颜色代码: K, 黄色; Er/Dy, 粉色; O, 红色; C, 灰色; 为了简约表述, H 被省略

3.2. 双核稀土单分子磁体

双核稀土单分子磁体(Ln₂-SMM)中含有两个稀土离子作为自旋载体, 稀土离子间由配体桥连。构筑双核单分子磁体的稀土元素以 Dy 为主, 配体多为酞菁、酚盐、卤素原子、硫醇盐、羧酸阴离子以及含 N 给体。

在设计双核稀土单分子磁体的过程中, Long [25]的实验组开创性地使用 N₂³⁻ 自由基作为配体, 桥连稀土离子构筑双核单分子磁体[Ln₂{[N(SiMe₃)₂]₄(THF)₂(μ:η²:η²-N₂)]⁻ (Ln = Gd, Tb, Dy, Ho)。文献报道称这种配合物的磁化强度在相对较长的时间内仍然能够得到保持, 当 Ln 为 Tb 时, 它的有效能垒高达 327 K, 而在温度为 7 K、扫场速率低于 1 T·min⁻¹ 时, 它的阻塞温度为 13.9 K, 因此被认为是最成功的单分子磁体(图 9)。

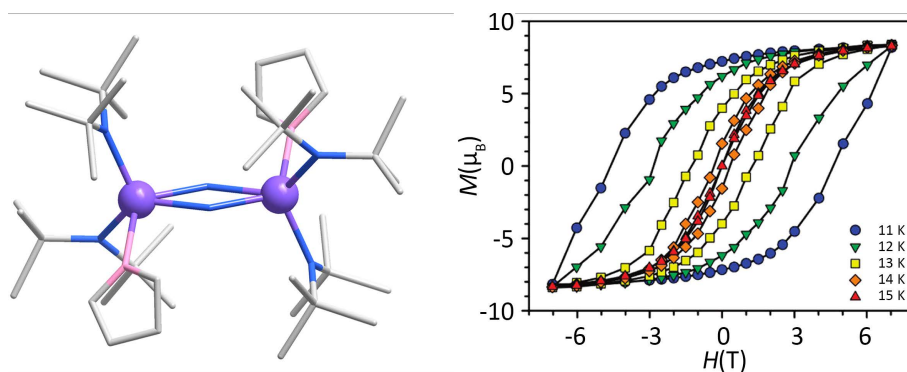
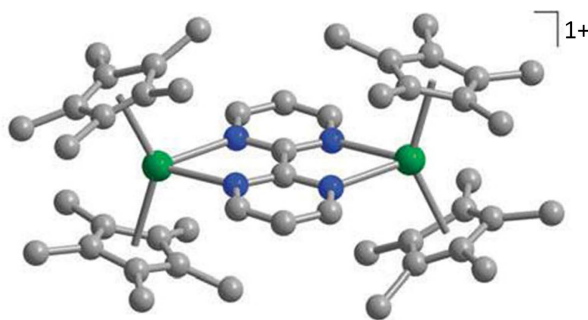


Figure 9. [Tb₂{[N(SiMe₃)₂]₄(THF)₂(μ:η²:η²-N₂)]⁻ chart (left) and alternating magnetic field when the scan rate of 0.9 mT·s⁻¹ M-H graph (right)

图 9. [Tb₂{[N(SiMe₃)₂]₄(THF)₂(μ:η²:η²-N₂)]⁻ 结构图(左)和交变磁场扫描速率为 0.9 mT·s⁻¹ 时的 M-H 图(右)

[Ln₂{[N(SiMe₃)₂]₄(THF)₂(μ:η²:η²-N₂)]⁻ 具有如此优异的磁性质归功于自由基弥散的轨道使稀土离子间产生了明显的反铁磁相互作用。实验测得 Ln = Gd 时的耦合常数 $J = -27 \text{ cm}^{-1}$, 远远大于其它的稀土 - 自由基配合物, 换句话说, Ln^{III}-N₂³⁻ 具有部分共价键成分[26]。强的耦合作用使得 Ln-N₂³⁻-Ln 单元形成一个大的内部场, 有效降低量子隧穿效应和延长弛豫时间。

后续报道的许多稀土单分子磁体的案例中表明, 稀土的强相互作用可以有效抑制量子隧穿效应, 使得其弛豫时间在很大温度范围都符合 Arrhenius 线性关系。Long [27]实验组后来报道的[(Cp*₂Ln)₂(μ-bpym)](BPh₄) (Ln = Gd, Tb, Dy)具有强的反铁磁相互作用, 对于 Gd 的配合物, 反铁磁耦合常数 J 可达 10 cm^{-1} 。而 Ishikawa [28]实验组报道的配合物[Tb₂{Pc(OBu)₈]₃]的稀土离子间具有铁磁相互作用, 它的有效能垒为 230 cm^{-1} , 在 1.5 K 以下可以观察到磁滞回线(图 10)。



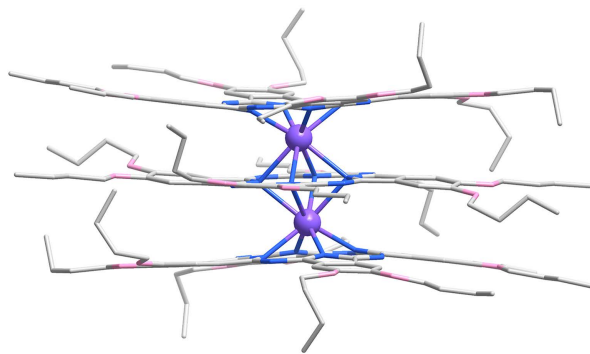


Figure 10. $[(\text{Cp}^*_2\text{Ln})_2(\mu\text{-bpym})](\text{BPh}_4)$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) (upper) and $[\text{Tb}_2\{\text{Pc}(\text{OBu})_8\}_3]$ (below) the molecular structure
图 10. $[(\text{Cp}^*_2\text{Ln})_2(\mu\text{-bpym})](\text{BPh}_4)$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) (上)和 $[\text{Tb}_2\{\text{Pc}(\text{OBu})_8\}_3]$ (下)的分子结构图

3.3. 三核稀土单分子磁体

三核稀土单分子磁体($\text{Ln}_3\text{-SMM}$)的数目十分稀少, 目前已报到的 $\text{Ln}_3\text{-SMM}$ 仅有 $\text{Dy}_3\text{-SMM}$, 它们的有效能垒不高, 都集中在 $10\sim 70\text{ cm}^{-1}$ 之间, 根据稀土离子的构型可分为三角形 $\text{Dy}_3\text{-SMM}$ 和线形 $\text{Dy}_3\text{-SMM}$ 两种。

三角形 $\text{Dy}_3\text{-SMM}$ 中最有名的是配合物 $[\text{Dy}_3(\mu_3\text{-OH})_2(o\text{-vanillin})_3\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_3$ [29], 该三核配合物中三个 Dy^{3+} 分别通过两对 $\mu_3\text{-O}$ 连接成近似等边三角形的结构。从头计算表明三个 Dy^{3+} 的基态具有很强的轴各向异性, 易轴方向共平面而形成环形磁矩。尽管该配合物在低温下具有抗磁基态, 但是在磁场中能够表现出单分子磁体的性质(图 11)。

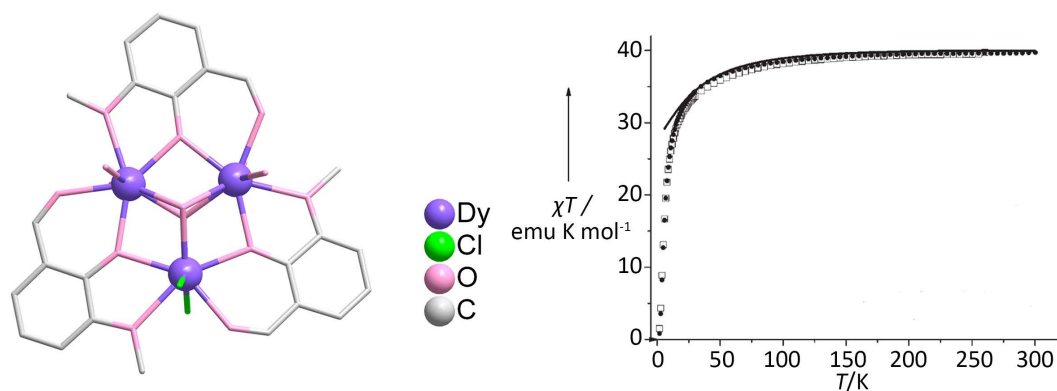


Figure 11. Molecular structure of $[\text{Dy}_3(\mu_3\text{-OH})_2(o\text{-vanillin})_3\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_3$ and $\chi T\text{-}T$ curve at $H_{\text{dc}} = 1\text{ kOe}$
图 11. $[\text{Dy}_3(\mu_3\text{-OH})_2(o\text{-vanillin})_3\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_3$ 的分子结构图和 $H_{\text{dc}} = 1\text{ kOe}$ 时的 $\chi T\text{-}T$ 曲线

2009年, Powell [30]实验组最先报道了线形 $\text{Dy}_3\text{-SMM}$: $[\text{Dy}_3(\text{vanox})_2(\text{Hvanox})_4(\text{EtOH})_2][\text{ClO}_4] \cdot (1.5\text{ EtOH}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ 。它的三个 Dy^{3+} 都具有 $\{\text{DyN}_2\text{O}_6\}$ 配位几何, 不同的是中间的 $\{\text{DyN}_2\text{O}_6\}$ 接近理想的十二面体构型, 而两端的 $\{\text{DyN}_2\text{O}_6\}$ 的几何构型介于十二面体和四方反棱柱之间, $\text{Dy}\dots\text{Dy}\dots\text{Dy}$ 角为 166.29° , $\{\text{Dy}_3\}$ 可看作是直线排列。交流磁化率数据显示 $\{\text{Dy}_3\}$ 之间为铁磁相互作用, 且该配合物具有复杂的弛豫行为(图 12)。

3.4. 多核稀土单分子磁体

多核稀土单分子磁体($\text{Ln}_n\text{-SMM}$)由于核数较多而不易合成, 在大多数的稀土元素中比较罕见。当然

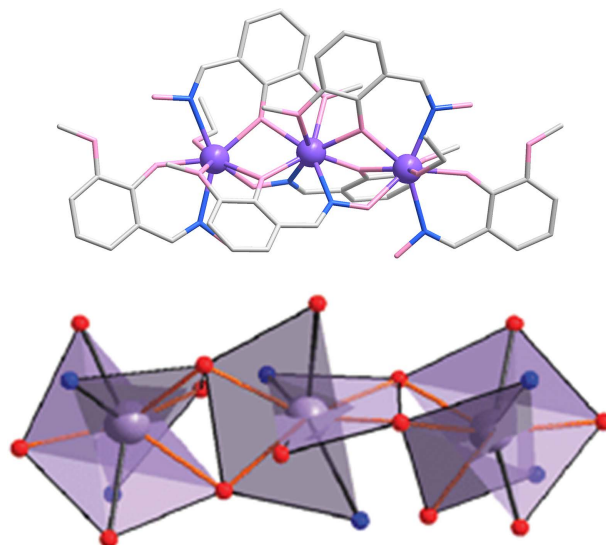


Figure 12. Molecular structure of $[\text{Dy}_3(\text{vanox})_2(\text{Hvanox})_4(\text{EtOH})_2][\text{ClO}_4] \cdot (1.5\text{EtOH}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ and geometric topology of $\{\text{Dy}_3\}$

图 12. $[\text{Dy}_3(\text{vanox})_2(\text{Hvanox})_4(\text{EtOH})_2][\text{ClO}_4] \cdot (1.5\text{EtOH}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ 的分子结构图和 $\{\text{Dy}_3\}$ 的配位几何拓扑图

Dy 是例外, 在核数较高的稀土单分子磁体中, 绝大部分都含有 Dy, 而且 Dy_n -SMMs 的核数可高达 50, 但是一般来说, 随着稀土核数的增加, 单分子磁体的有效能垒呈下降趋势, 所以多核稀土单分子磁体的磁学性质一般较差。随着稀土单分子磁体研究的不断深入, 科学家们在大量的实践中也合成出具有优异磁性质的多核稀土单分子磁体。

2011 年, Winpenny [31] 课题组报道了一例异丙醇桥连的 Dy_5 -SMM: $[\text{Dy}_5(\mu_5\text{-O})(\mu_3\text{-O}^i\text{Pr})_4(\mu\text{-O}^i\text{Pr})_4(\text{O}^i\text{Pr})_5]$ 。配合物中的 Dy^{3+} 均为六配位, 五个 Dy^{3+} 构成一个正四棱锥。交流磁化率数据表明, 该配合物在 50 K 以下具有单分子磁体的性质, 翻转能垒高达 367 cm^{-1} , 刷新了当时多核单分子磁体翻转能垒的记录如(图 13)。

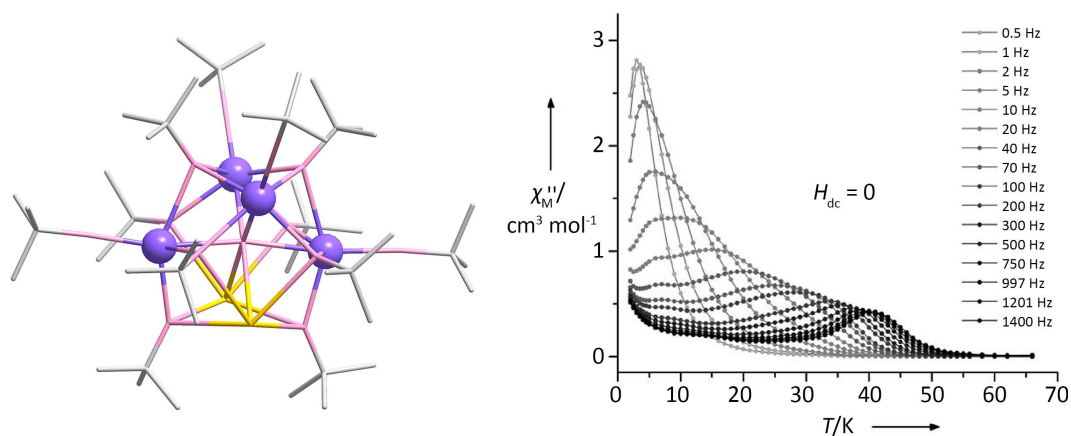


Figure 13. Molecular structure of $[\text{Dy}_5(\mu_5\text{-O})(\mu_3\text{-O}^i\text{Pr})_4(\mu\text{-O}^i\text{Pr})_4(\text{O}^i\text{Pr})_5]$. (-CH₃ and H are omitted) and χ'' - T plots [31]

图 13. $[\text{Dy}_5(\mu_5\text{-O})(\mu_3\text{-O}^i\text{Pr})_4(\mu\text{-O}^i\text{Pr})_4(\text{O}^i\text{Pr})_5]$ 的分子结构。(-CH₃ 和 H 被省略)和 χ'' - T 图[31]

随后, Winpenny [32] 课题组又报道了一例四核稀土单分子磁体 $[\text{Dy}_4\text{K}_2\text{O}(\text{OtBu})_{12}]$, 并首次发现了涉及第二激发态的弛豫过程。 $[\text{Dy}_4\text{K}_2]$ 形成了一个八面体, 两个 K 离子在顺式位置上, Dy^{3+} 均为六配位, 呈现

变形八面体结构。交流磁化率表明它具有两步慢弛豫行为, 能垒分别为 692 K 和 316 K, 在 5 K 以下可以观察到磁滞回线。作者通过按 Dy:Y = 1:19 掺杂 $[\text{Dy}_4\text{K}_2\text{O}(\text{OtBu})_{12}]$ 得到 $[\text{Dy}_{0.2}\text{Y}_{3.8}\text{K}_2\text{O}(\text{OtBu})_{12}]$, 发现掺杂后的配合物具有更高的各向异性, 能垒达到 842 K (图 14)。

为了研究 $[\text{Dy}_4\text{K}_2\text{O}(\text{OtBu})_{12}]$ 的弛豫过程, 对它进行了从头计算, 结果表明 $[\text{Dy}_4\text{K}_2\text{O}(\text{OtBu})_{12}]$ 的基态和第一激发态具有很强的轴各向异性, 并且在易轴方向上重合, 因此其在第一激发态的弛豫过程被抑制, 并在第二激发态发生 Orbach 弛豫 (图 15)。

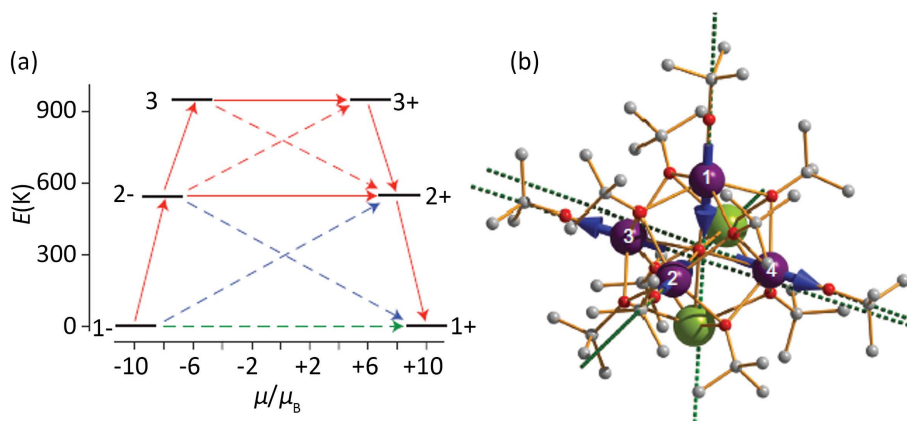
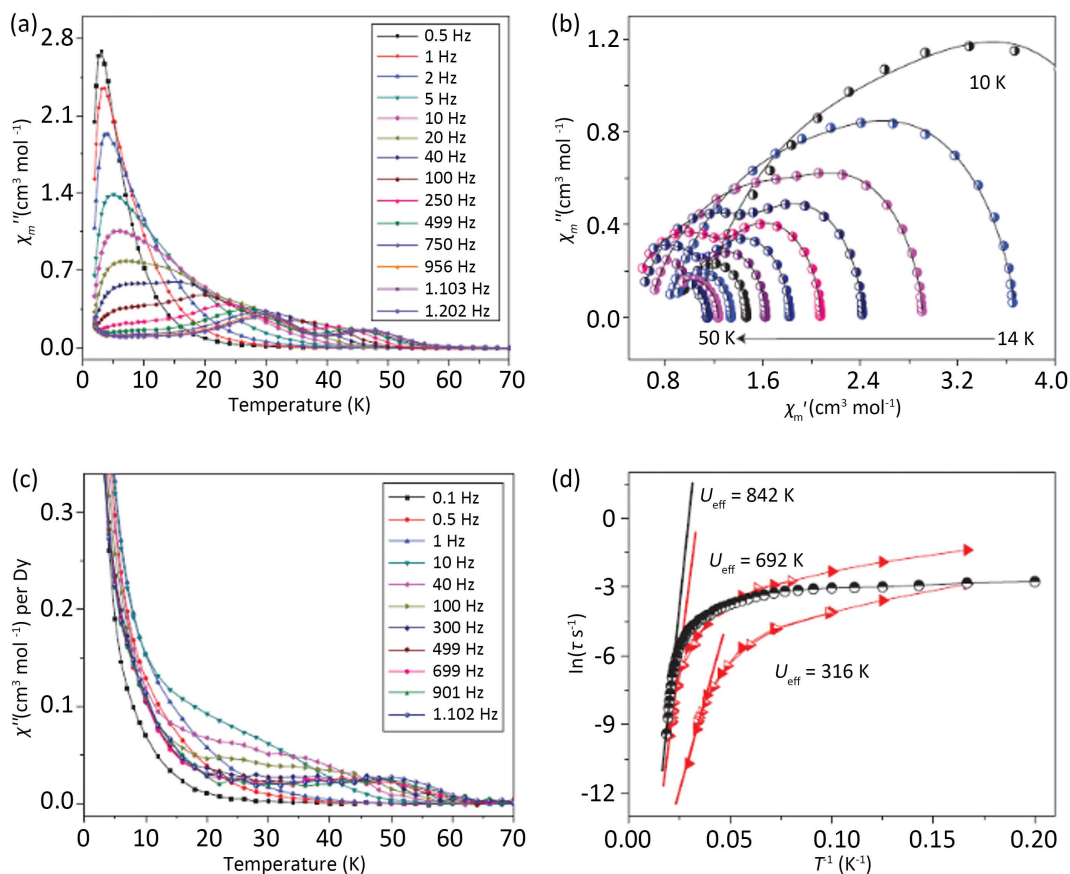


Figure 14. Relaxation pathway (a) and molecular structure (b) of $[\text{Dy}_4\text{K}_2\text{O}(\text{OtBu})_{12}]$
图 14. $[\text{Dy}_4\text{K}_2\text{O}(\text{OtBu})_{12}]$ 的弛豫路径(a)和分子结构图(b)



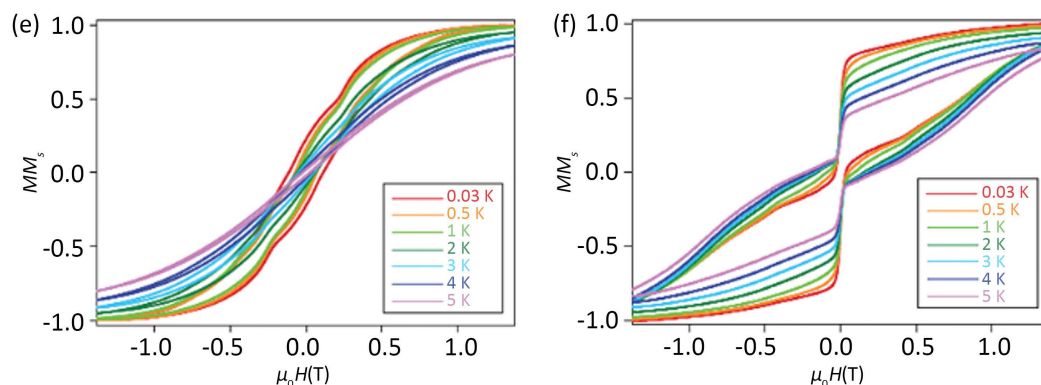


Figure 15. (a) $\chi''-T$ of $[\text{Dy}_4\text{K}_2\text{O}(\text{OtBu})_{12}]$; (b) Cole-Cole of $[\text{Dy}_4\text{K}_2\text{O}(\text{OtBu})_{12}]$; (c) $\chi''-T$ of $[\text{Dy}_{0.2}\text{Y}_{3.8}\text{K}_2\text{O}(\text{OtBu})_{12}]$; (d) $\ln(\tau)-T^{-1}$ plots; (e) $M/M_s-\mu_0H$ of $[\text{Dy}_4\text{K}_2\text{O}(\text{OtBu})_{12}]$; (f) $M/M_s-\mu_0H$ of $[\text{Dy}_{0.2}\text{Y}_{3.8}\text{K}_2\text{O}(\text{OtBu})_{12}]$
图 15. (a) $[\text{Dy}_4\text{K}_2\text{O}(\text{OtBu})_{12}]$ 的 $\chi''-T$; (b) $[\text{Dy}_4\text{K}_2\text{O}(\text{OtBu})_{12}]$ 的 Cole-Cole; (c) $[\text{Dy}_{0.2}\text{Y}_{3.8}\text{K}_2\text{O}(\text{OtBu})_{12}]$ 的 $\chi''-T$; (d) 两者的 $\ln(\tau)-T^{-1}$; (e) $[\text{Dy}_4\text{K}_2\text{O}(\text{OtBu})_{12}]$ 的 $M/M_s-\mu_0H$; (f) $[\text{Dy}_{0.2}\text{Y}_{3.8}\text{K}_2\text{O}(\text{OtBu})_{12}]$ 的 $M/M_s-\mu_0H$

目前核数最多的单分子磁体是 Powell [33] 课题组报道的多金属氧酸盐

$[\text{Dy}_{30}\text{Co}_8\text{Ge}_{12}\text{W}_{108}\text{O}_{408}(\text{OH})_{42}(\text{OH}_2)_{30}]^{56-}$ (图 16), 它是由 6 个 $\{\text{W}_9\text{Dy}_3\text{W}_9\}$ 连接体和 4 个 $\{\text{Co}_2\text{Dy}_3\}$ 节点自组装而成, 具有非常漂亮的拓扑结构。交流磁化率数据显示, 该配合物的单分子磁体性能较差, 仅在 0.3 K 以下才能观察到磁滞回线。

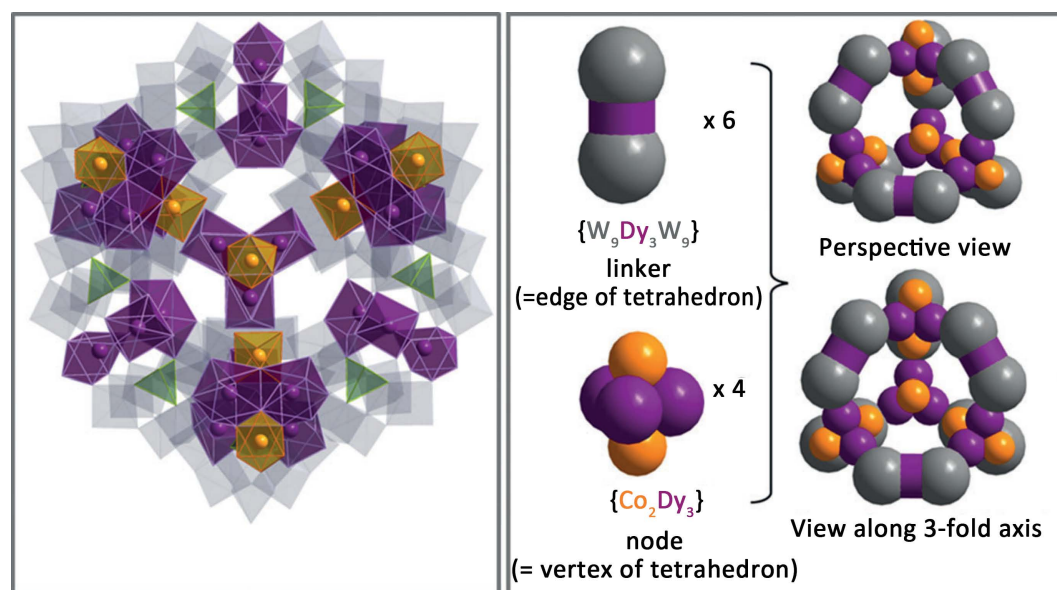


Figure 16. Molecular structure of $[\text{Dy}_{30}\text{Co}_8\text{Ge}_{12}\text{W}_{108}\text{O}_{408}(\text{OH})_{42}(\text{OH}_2)_{30}]^{56-}$
图 16. $[\text{Dy}_{30}\text{Co}_8\text{Ge}_{12}\text{W}_{108}\text{O}_{408}(\text{OH})_{42}(\text{OH}_2)_{30}]^{56-}$ 分子结构图

4. 结论

稀土单分子磁体作为新生的研究领域, 在过去的十年里取得了令人瞩目的成果, 越来越多结构新颖、性能优异的稀土单分子磁体被报道出来, 翻转能垒、阻塞温度的纪录不断被刷新。此外, 层出不穷的新型的表征方法的运用和量子计算方法的丰富与成熟, 使得解释单分子磁体复杂的弛豫机理得以实现。

但是, 稀土单分子磁体作为一个新的领域, 它的后续研究也面临着许多挑战。现今仍有不少单分子磁体的各向异性和慢弛豫行为得不到合理的解释, 对于单分子磁体弛豫行为的研究过多地依赖于量子计

算, 单分子磁体还停留在理论研究方面, 实际应用还有待开发。

基金项目

江苏省高校自然科学基金(NO. 19KJB430030)和南通市科技项目(NO. JC2020130, JC2020133, JC2020134)资助。

参考文献

- [1] Gatteschi, D., Caneschi, A., Pardi, L. and Sessoli, R. (1994) Large Clusters of Metal Ions: The Transition from Molecular to Bulk Magnets. *Science*, **265**, 1054-1058. <https://doi.org/10.1126/science.265.5175.1054>
- [2] Leuenberger, M.N. and Loss, D. (2001) Quantum Computing in Molecular Magnets. *Nature*, **410**, 789-793. <https://doi.org/10.1038/35071024>
- [3] Gatteschi, D. and Sessoli, R. (2003) Quantum Tunneling of Magnetization and Related Phenomena in Molecular Materials. *Angewandte Chemie International Edition*, **42**, 268-297. <https://doi.org/10.1002/anie.200390099>
- [4] Bogani, L. and Wernsdorfer, W. (2008) Molecular Spintronics Using Single-Molecule Magnets. *Nature Materials*, **7**, 179-186. <https://doi.org/10.1038/nmat2133>
- [5] Woodruff, D.N., Winpenny, R.E.P. and Layfield, R.A. (2013) Lanthanide Single-Molecule Magnets. *Chemical Reviews*, **113**, 5110-5148. <https://doi.org/10.1021/cr400018q>
- [6] Sessoli, R., Gatteschi, D., Caneschi, A. and Novak, M.A. (1993) Magnetic Bistability in a Metal-Ion Cluster. *Nature*, **365**, 141-143. <https://doi.org/10.1038/365141a0>
- [7] Sessoli, R., Tsai, H.L., Foltz, K., Gatteschi, D., Christou, G. and Hendrickson, D.N. (1993) High-Spin Molecules: $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$. *Journal of the American Chemical Society*, **115**, 1804-1816. <https://doi.org/10.1021/ja00058a027>
- [8] Thomas, L., Lioni, F., Ballou, R., Gatteschi, D., Sessoli, R. and Barbara, B. (1996) Macroscopic Quantum Tunneling of Magnetization in a Single Crystal of Nanomagnets. *Nature*, **383**, 145-147. <https://doi.org/10.1038/383145a0>
- [9] Ren, M. and Zheng, L.M. (2015) Lanthanide-Based Single Molecule Magnets. *Acta Chimica Sinica*, **73**, 1091-1113. <https://doi.org/10.6023/A15060376>
- [10] Gatteschi, D., Sessoli, R. and Villain, J. (2006) *Molecular Nanomagnets*. Oxford University Press, Oxford. <https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780198567530.001.0001>
- [11] Habib, F., Long, J., Lin, P.H., *et al.* (2012) Supramolecular Architectures for Controlling Slow Magnetic Relaxation in Field-Induced Single-Molecule Magnets. *Chemical Science*, **3**, 2158-2164. <https://doi.org/10.1039/c2sc01029a>
- [12] Ako, A.M., Hewitt, I.J., Mereacre, V., Clérac, R., Wernsdorfer, W., Anson, C.E. and Powell, A.K. (2006) A Ferromagnetically Coupled Mn_{19} Aggregate with a Record $S = 83/2$ Ground Spin State. *Angewandte Chemie International Edition*, **45**, 4926-4929. <https://doi.org/10.1002/anie.200601467>
- [13] Zadrozny, J.M., Xiao, D.J., Atanasov, M., Long, G.J., Grandjean, F., Neese, F. and Long, J.R. (2013) Magnetic Blocking in a Linear Iron(I) Complex. *Nature Chemistry*, **5**, 577-581. <https://doi.org/10.1038/nchem.1630>
- [14] Rinehart, J.D. and Long, J.R. (2011) Exploiting Single-Ion Anisotropy in the Design of f-Element Single-Molecule Magnets. *Chemical Science*, **2**, 2078-2085. <https://doi.org/10.1039/c1sc00513h>
- [15] 章慧, 等. 配位化学原理与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [16] Sun, W.B., Yan, P.F., Jiang, S.D., Wang, B.W., Zhang, Y.Q., Li, H.F., Chen, P., Wang, Z.M. and Gao, S. (2016) High Symmetry or Low Symmetry, That Is the Question—High Performance Dy(III) Single-Ion Magnets by Electrostatic Potential Design. *Chemical Science*, **7**, 684-691. <https://doi.org/10.1039/C5SC02986D>
- [17] Ishikawa, N., Sugita, M. and Ishikawa, T. (2003) Lanthanide Double-Decker Complexes Functioning as Magnets at the Single-Molecular Level. *Journal of the American Chemical Society*, **125**, 8694-8695. <https://doi.org/10.1021/ja029629n>
- [18] Candini, A., Klyatskaya, S., Ruben, M., Wernsdorfer, W. and Affronte, M. (2011) Graphene Spintronic Devices with Molecular Nanomagnets. *Nano Letters*, **11**, 2634-2639. <https://doi.org/10.1021/nl2006142>
- [19] Kyatskaya, S., GalánMascarós, J.R., Bogani, L., Hennrich, F., Kappes, M., Wernsdorfer, W. and Ruben, M. (2009) Anchoring of Rare-Earth-Based Single-Molecule Magnets on Single-Walled Carbon Nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 15143-15151. <https://doi.org/10.1021/ja906165e>
- [20] Katoh, K., Komeda, T. and Yamashita, M. (2010) Surface Morphologies, Electronic Structures, and Kondo Effect of Lanthanide(III)-Phthalocyanine Molecules on Au(111) by Using STM, STS and FET Properties for Next Generation

- Devices. *Dalton Transactions*, **39**, 4708-4723. <https://doi.org/10.1039/b926121d>
- [21] Vincent, R., Klyatskaya, S., Ruben, M., Wernsdorfer, W. and Balestro, F. (2012) Electronic Read-Out of a Single Nuclear Spin Using a Molecular Spin Transistor. *Nature*, **488**, 357-360. <https://doi.org/10.1038/nature11341>
- [22] Cao, W., Gao, C. and Zhang, Y.Q. (2015) Rational Enhancement of the Energy Barrier of Bis(tetrapyrrole) Dysprosium SMMs via Replacing Atom of Porphyrin Core. *Chemical Science*, **6**, 5947-5954. <https://doi.org/10.1039/C5SC02314A>
- [23] AlDamen, M.A., Clemente-Juan, J.M., Coronado, E., Martí-Gastaldo, C. and Gaita-Ariño, A. (2008) Mononuclear Lanthanide Single-Molecule Magnets Based on Polyoxometalates. *Journal of the American Chemical Society*, **130**, 8874-8875. <https://doi.org/10.1021/ja801659m>
- [24] Ungur, L., Le Roy, J.J., Korobkov, I., Murugesu, M. and Chibotaru, L.F. (2014) Fine-Tuning the Local Symmetry to Attain Record Blocking Temperature and Magnetic Remanence in a Single-Ion Magnet. *Angewandte Chemie International Edition*, **53**, 4413-4417. <https://doi.org/10.1002/anie.201310451>
- [25] Rinehart, J.D., Fang, M., Evans, W.J. and Long, J.R. (2011) A N_2^{3-} Radical-Bridged Terbium Complex Exhibiting Magnetic Hysteresis at 14 K. *Journal of the American Chemical Society*, **133**, 14236-14239. <https://doi.org/10.1021/ja206286h>
- [26] Liddle, S.T. and van Slageren, J. (2015) Improving f-Element Single Molecule Magnets. *Chemical Society Reviews*, **44**, 6655-6669. <https://doi.org/10.1039/C5CS00222B>
- [27] Demir, S., Zadrozny, J.M., Nippe, M. and Long, J.R. (2012) Exchange Coupling and Magnetic Blocking in Bipyrimidyl Radical-Bridged Dylanthanide Complexes. *Journal of the American Chemical Society*, **134**, 18546-18549. <https://doi.org/10.1021/ja308945d>
- [28] Sakaue, S., Fuyuhira, A., Fukuda, T. and Ishikawa, N. (2012) Dinuclear Single-Molecule Magnets with Porphyrin-Phthalocyanine Mixed Triple-Decker Ligand Systems Giving SAP and SP Coordination Polyhedra. *Chemical Communications*, **48**, 5337-5339. <https://doi.org/10.1039/c2cc31125a>
- [29] Chibotaru, L.F., Ungur, L. and Soncini, A. (2008) The Origin of Nonmagnetic Kramers Doublets in the Ground State of Dysprosium Triangles: Evidence for a Toroidal Magnetic Moment. *Angewandte Chemie International Edition*, **47**, 4126-4129. <https://doi.org/10.1002/anie.200800283>
- [30] Hewitt, I.J., Lan, Y., Anson, C.E., Luzon, J., Sessoli, R. and Powell, A.K. (2009) Opening up a Dysprosium Triangle by Ligand Oximation. *Chemical Communications*, **3**, 6765-6767. <https://doi.org/10.1039/b908194a>
- [31] Blagg, R.J., Muryn, C.A., McInnes, E.J., Tuna, F. and Winpenny, R.E. (2011) Single Pyramid Magnets: D_{3h} Pyramids with Slow Magnetic Relaxation to 40 K. *Angewandte Chemie International Edition*, **50**, 6530-6533. <https://doi.org/10.1002/anie.201101932>
- [32] Blagg, R.J., Ungur, L. and Tuna, F. (2013) Magnetic Relaxation Pathways in Lanthanide Single-Molecule Magnets. *Nature Chemistry*, **5**, 673-678. <https://doi.org/10.1038/nchem.1707>
- [33] Ibrahim, M., Mereacre, V., Leblanc, N., Wernsdorfer, W., Anson, C.E. and Powell, A.K. (2015) Self-Assembly of a Giant Tetrahedral 3d-4f Single-Molecule Magnet within a Polyoxometalate System. *Angewandte Chemie International Edition*, **54**, 15574-15578. <https://doi.org/10.1002/anie.201504663>