

稀土单离子磁体的研究进展

黄玲¹, 鞠剑峰^{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

收稿日期: 2022年8月15日; 录用日期: 2022年11月7日; 发布日期: 2022年11月14日

摘要

单分子磁体在高密度信息存储、量子比特和自旋电子器件等方面具有重大的研究价值和潜在的应用价值。近年来, 由于单离子磁体具有单个金属自旋中心, 其结构简单、可设计性强和磁构关系更易研究而备受关注, 尤其是稀土单离子磁体。因此, 本文介绍了近年来典型的稀土单离子磁体的研究进展。

关键词

稀土, 单离子磁体, 结构, 磁性, 有效能垒

Research Progresses of Lanthanide Single-Ion Magnets

Ling Huang¹, Jianfeng Ju^{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

Received: Aug. 15th, 2022; accepted: Nov. 7th, 2022; published: Nov. 14th, 2022

Abstract

Single molecule magnets have great research value and potential applications in high-density information storage, quantum bits and spintronic devices. In recent years, single-ion magnets, especially lanthanide single-ion magnets, have attracted much attention due to the simple structure, strong designability and easy to study magnetic structure relations due to their single metal spin center. In this paper, the research progress of typical lanthanide single-ion magnets in recent years is reviewed.

*通讯作者。

Keywords

Lanthanide, Single-Ion Magnet, Structures, Magnetic Property, Effective Energy Barrier

Copyright © 2022 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

上世纪 90 年代初, 人们首次发现十二金属醋酸锰{Mn₁₂} [1]在低温下的磁化缓慢弛豫现象[2]。在这种条件下, 单个分子变得像一个微小的磁铁, 从这种意义上说, 如果单个分子被外加磁场磁化, 它的磁化强度会保持数天。这就是磁滞现象, 磁滞是信息存储在粒子中的一个条件。在这方面, {Mn₁₂}表现得像一个经典的磁铁。然而, 它仍存在着大的量子隧穿效应。{Mn₁₂}和其他已经被研究过的分子提供了迄今为止量子效应观测的最佳例子, 例如磁体中磁化的隧穿效应, 并由此提出了单分子磁体的概念[3]。单分子磁体(Single-molecule magnets, SMMs) [4]是一种具有特殊量子特性的纳米级磁性材料。与常规磁性存储材料相比, 单分子磁体有如下优点: 1) 尺寸一般小于 3 nm, 且每个分子高度相同, 能够确保性质上的一致性; 2) 化学上易于调控, 且可以溶解在普通溶剂中, 易于成膜, 可降低成本[5]。自那以后由于其分子自旋电子器件、高密度信息存储和量子计算等领域的广泛应用, 已引起了全世界的研究兴趣。

有效能垒(U_{eff})和阻塞温度(T_B)是常用于评估 SMM 成功与否的两个关键参数。为了实现分子磁体的应用, 需要长的弛豫时间(τ_0)和高的阻塞温度(T_B), 这仍然是该领域最具挑战性的任务。有效能垒的表达式是 $U_{\text{eff}} = S^2D$ 或 $U_{\text{eff}} = D(S^2 - 1/4)$ 。S 为基态自旋值, D 为轴向零场分裂(ZSF)参数。因此, 在单分子磁体研究的早期, 化学家们将重点放在了基态 S 自旋上。然而, 经过近 10 年的大量实验和理论研究, 研究人员意识到仅通过增加 S 值来增加 U_{eff} 是非常困难的, 因为较大的 S 值和 D 值往往会相互抵消。因此, 大的磁各向异性被认为是合成高性能 SMM 的最关键因素。由于稀土离子具有较大的磁矩和由强自旋 - 轨道耦合引起的强固有磁各向异性, 因此被认为是 SMM 的优秀自旋载流子[6]。

具有单一顺磁离子的 SMM 也称为单离子磁体(single-ion magnets, SIM)。单离子磁体只包含一个中心磁离子, 因此分子结构中只有一个磁各向异性中心, 可以排除磁交换作用及离子间的磁各向异性轴的干扰作用。为理论和实验工作者们深入理解分子的磁各向异性行为带来了很大的便利[7] [8] [9]。由于强的自旋 - 轨道耦合和晶体场效应所产生的大的单离子磁各向异性, f 区化合物包括那些具有单个顺磁中心的化合物是实现高性能 SMM 目标的很有希望的化合物, 因此最近很受欢迎[10]。在首例双层酞菁配合物被报道以后的十几年中 SIMs 的迅速发展证明了各向异性控制策略的重要性。本文就基于稀土元素大的磁各向异性, 简要介绍了稀土单离子磁体近年来的研究进展。

2. 稀土单分子磁体研究进展

第一例稀土元素的配合物双层酞菁(Pc)的络合物{Pc₂Ln}⁻ (Ln = Tb, Dy) (图 1)在 2003 年被报道[9], 这在当时激发了对镧系 SMM 的深入探索[11]。在这项开创性的工作中, 观察到夹在两个酞菁配体(双层酞菁配合物)之间的 Tb^{III}和 Dy^{III}离子的慢磁弛豫。双层酞菁配合物在当时表现出了最高的有效能垒。

2011 高松课题组合成了首例金属有机稀土单分子磁体(Cp*)Er(COT) [12] (图 2), Er³⁺被五甲基环戊二烯(Cp*)⁻和环辛二烯(COT)²⁻以三明治夹心配位形式夹在中心, 该化合物的有效能垒为 323 cm⁻¹, 且在 1.8~5 K 之间观察到“蝴蝶型”的磁滞回线。

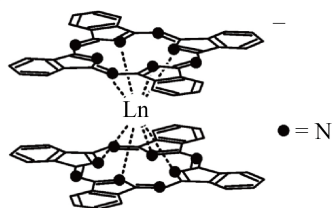


Figure 1. The coordination configurations of $\{\text{Pc}_2\text{Ln}\}^-$

图 1. $\{\text{Pc}_2\text{Ln}\}^-$ 配合物的分子结构图

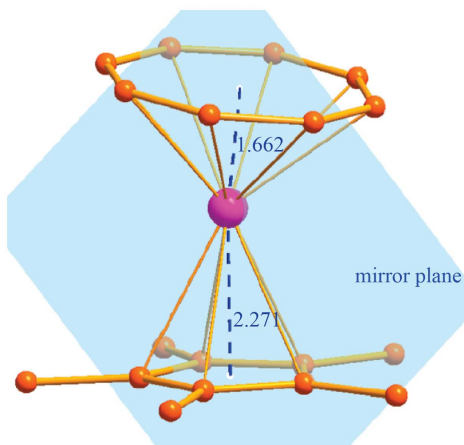


Figure 2. Structure diagram of $(\text{Cp}^*)\text{Er}(\text{COT})$

图 2. $(\text{Cp}^*)\text{Er}(\text{COT})$ 的结构示意图

2013 年 Meihaus [13] 课题组报道了两例环辛四烯三明治夹心结构的单离子磁体 $[\text{K}(18\text{-crown-6})][\text{Ln}(\text{COT})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Er, Dy}$), 其中 $[\text{Er}(\text{COT})_2]^-$ 的两个环辛四烯配体呈交错排布, $[\text{Dy}(\text{COT})_2]^-$ 的两个环辛四烯配体呈对称排布(图 3)。 $[\text{Er}(\text{COT})_2]^-$ 的有效能垒 $U_{\text{eff}} = 200 \text{ cm}^{-1}$, 阻塞温度 $T_{\text{B}} = 11 \text{ K}$; $[\text{Dy}(\text{COT})_2]^-$ 的有效能垒 $U_{\text{eff}} = 8 \text{ cm}^{-1}$, 阻塞温度 $T_{\text{B}} = 1.8 \text{ K}$ 。

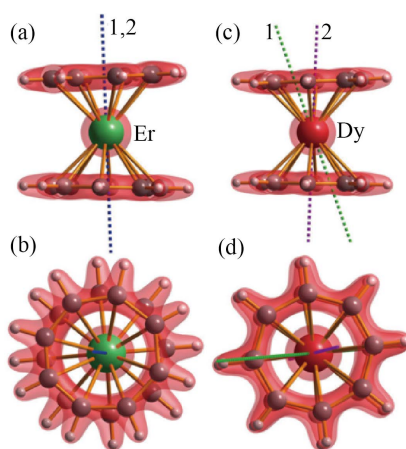


Figure 3. $[\text{Ln}(\text{COT})_2]^-$ the structure diagram of $[\text{Er}(\text{COT})_2]^-$ (a) main view, (b) top view, $[\text{Dy}(\text{COT})_2]^-$ (c) main view, and (d) vertical view

图 3. $[\text{Ln}(\text{COT})_2]^-$ 的结构示意图。 $[\text{Er}(\text{COT})_2]^-$: (a) 主视图; (b) 俯视图。 $[\text{Dy}(\text{COT})_2]^-$: (c) 主视图; (d) 俯视图

2015年, Winpenny 课题组报道了首例胺基配体构筑的线性二配位镧系配合物 $[(^i\text{Pr}_3\text{Si})_2\text{N-Sm-N}(\text{Si}^i\text{Pr}_3)_2]$ (图4) [14]。他们通过将二价的钐离子替换为三价的镱离子建立理论模型, 进行详细的阿伦尼乌斯拟合计算。研究发现, 该配合物最低的六个 Kramers 双重态都展现了非常高的纯度, 表现出显著的轴各向异性。有效能垒接近 1800 cm^{-1} , 其阻塞温度可能超过液氮温度(77K), 该配合物的合成引起了众多课题组的关注。

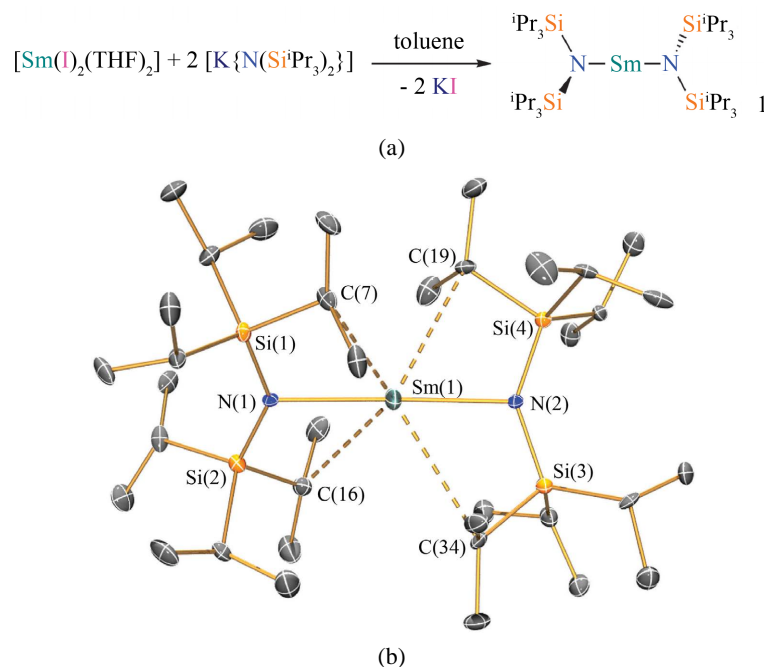


Figure 4. (a) Synthesis route of the complex; (b) Schematic diagram of structure of near-linear dicoordination samarium complex

图 4. (a) 该配合物合成路线; (b) 近线性二配位钐配合物结构示意图

郑言臻课题组在 2016 年报道了一例五角双锥镱金属单分子磁体[15], 具有完美的五角双锥对称性, 其化学式为 $[\text{Dy}(\text{O}^i\text{Bu})_2(\text{py})_5][\text{Bh}]_4$ (O^iBu 为氧叔丁基, py 为吡啶), 两个氧叔丁基分布在轴向上, 五个吡啶分布在赤道上, 形成了五角双锥结构(图5)。有效能垒 $U_{\text{eff}} = 1269\text{ cm}^{-1}$, 为当时报道中最高的, 然而阻塞温度只有 14 K。

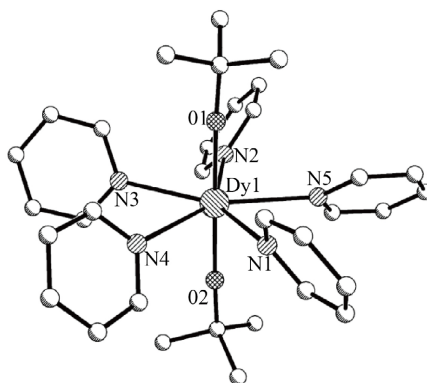


Figure 5. Crystal structure diagram of $[\text{Dy}(\text{O}^i\text{Bu})(\text{py})_5]^+$

图 5. $[\text{Dy}(\text{O}^i\text{Bu})(\text{py})_5]^+$ 的晶体结构示意图

此后的一年, 童明良课题组和 Goodwin 研究组合成了 $[\text{Dy}(\text{Cp}^{\text{III}})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ($\text{Cp}^{\text{III}} = \{\text{C}_5\text{H}_2^1\text{Bu}_{3-1,2,4}\}$, $^1\text{Bu} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$) [16] [17] (图 6 和图 7), 在零场条件下, 各向异性势垒达到 1277 cm^{-1} (1837 K), 磁阻温度达到 60 K , 并且零场量子隧穿得到了有效的抑制, 取得了关键性的突破。

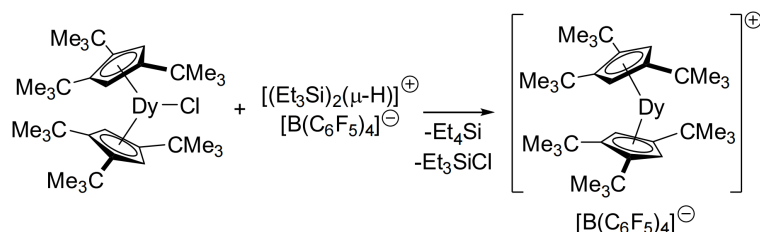


Figure 6. The synthetic way of $[\text{Dy}(\text{Cp}^{\text{III}})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

图 6. $[\text{Dy}(\text{Cp}^{\text{III}})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 的合成方法

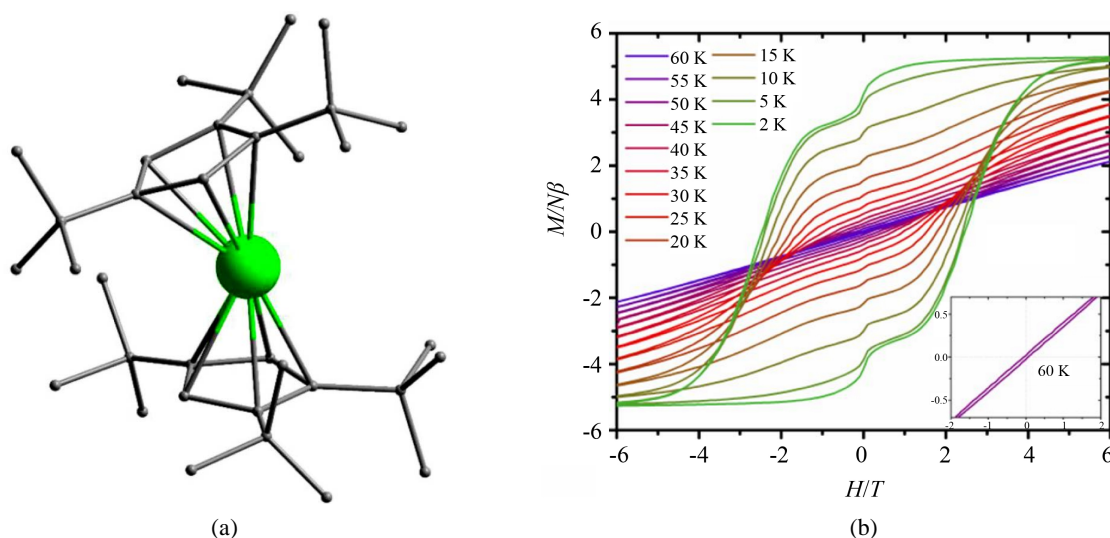


Figure 7. (a) $[\text{Dy}(\text{Cp}^{\text{III}})_2]^+$ single crystal structure (H atom and solvent/ligand have been omitted); (b) Hysteresis loop of $[\text{Dy}(\text{Cp}^{\text{III}})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ complex.

图 7. (a) $[\text{Dy}(\text{Cp}^{\text{III}})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 的单晶结构图(H 原子以及溶剂/配体已被略去); (b) 配合物的磁滞回线图

2018 年, Guo 等[18]合成了一例环戊二烯基 Dy(III)单离子磁体, $[\eta^5\text{-Cp}^*\text{Dy}(\eta^5\text{-Cp}^i\text{Pr}_5)][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ($[\text{Cp}^*]^- = \text{C}_5\text{Me}_5^-$) (图 8), 将磁滞温度提高到了 80 K , 首次达到了液氮温度(77 K)以上, 各向异性能垒高达 2220 K , 突破了 2000 K , 是迄今为止性能最好的单分子磁体。

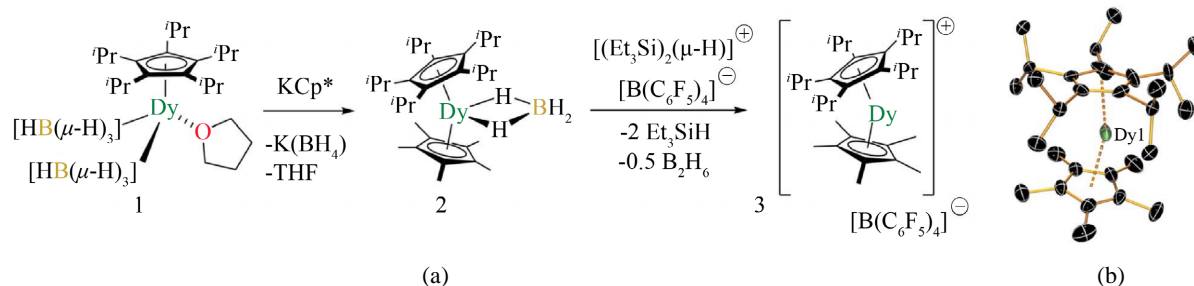


Figure 8. (a) Cyclopentadienyl Dy (III) synthesis reaction scheme; (b) molecular structure of cyclopentadienyl Dy (III)

图 8. (a) 环戊二烯基 Dy (III)合成反应方案; (b) 环戊二烯基 Dy (III)分子结构

作为非配位的 $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 阴离子的盐, 它是从茂金属铈 $[(\text{Cp}^{\text{III}})_2\text{DyCl}]$ (**1**: $\text{Cp}^{\text{III}} = 1,2,4$ -三(叔丁基)环戊二烯)中提取一个氯配体, 通过三乙基硅离子产生第一个无碱稀土茂金属阳离子 $[(\text{Cp}^{\text{III}})_2\text{Dy}]^+$ 来合成的。它的弛豫时间为 100 秒, 是第一个所有低洼的 Kramers 偶极子对应一个明确的 M_J 值的镧系 SMM 体系, 即使在较高的偶极子中也没有明显的混合。此外, 复合阳离子 $[(\text{Cp}^{\text{III}})_2\text{Dy}]^+$ 带来了前所未有的单分子磁体特性, 包括创纪录的各向异性势垒, 更值得注意的是, 磁阻塞温度和矫顽力远远超过了所有之前描述的 SMM。通过化学策略获得的茂金属铈阳离子 $[(\text{Cp}^{\text{I}}\text{Pr}_5)\text{Dy}(\text{Cp}^*)]^+$ [12] (图 8)。它在液氮温度以上显示磁滞现象, 拟合得到 $U_{\text{eff}} = 1541 \text{ cm}^{-1}$, 磁阻塞温度为 $T_B = 80 \text{ K}$, 是已报道的单分子磁体中阻塞温度最高的, 克服了在实际温度下工作的基本纳米磁器件的发展障碍。

在大多数 SMMs 中, 特别是在单离子磁体中, 快速量子隧穿磁化(QTM)的存在提供了一个快速的弛豫路径, 缩短了弛豫时间。因此, Chen 等人在 2018 年利用五角双锥体的对称性抑制量子隧穿, 得到了五角双锥体 Dy(III) 单离子磁体 $[\text{Dy}(\text{Cy}_3\text{PO})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_3 \cdot (\text{Cy}_3\text{PO}) \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$ (**1**) 和 $[\text{Dy}(\text{Cy}_3\text{PO})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3 \cdot 2(\text{Cy}_3\text{PO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{EtOH}$ (**2**, $\text{Cy}_3\text{PO} =$ 三环己基氧化膦) [19] (图 9)。它们的有效势垒是分别为 472 (7) K 和为 543 (2) K, 磁滞温度高达 20 K。这两例配合物的合成提供了一个具有启发性的想法, 并且证明了对称性规则有很大的可能性可以实现抑制分子磁体的量子隧穿, 实现性能的提升。

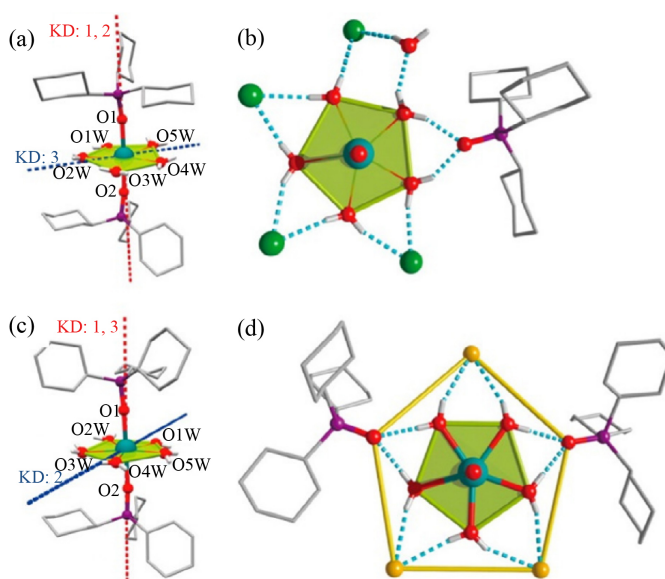


Figure 9. (a), (c) shows the main view and top view of (**1**) structure, and (b), (d) shows the main view and top view of (**2**) structure

图 9. (a), (c)为(**1**)结构的主视图和俯视图, (b), (d)为(**2**)结构的主视图和俯视图

在单离子磁体中, 配体扮演着很重要的角色, 配体的更换或者配体结构的改变对配合物磁性的改变影响很大。在 2012 年, Gao 和 Chen 等团队分别报道了两种简单的乙酰丙酮(acac)配合物 $[\text{Dy}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ [20]和 $[\text{Dy}(\text{acac})_3(\text{phen})]$ [21], 其中金属离子表现出 D_{4d} 局域对称的 Ising 型基态, 具有约 64 K 的两个小的各向异性势垒。在这里, 我们描述了两个新的 SIMs 的分离[22] (图 10)。通过将两个配位 H_2O 替换为 phen 及较大芳香衍生物, 分离出具有近似平方反棱柱对称性的新二甲基硅氧烷, 显示出更高的各向异性势垒, 即 136 K 和 187 K。因此, 仔细选择辅助配体会导致各向异性势垒的增加, 这给研究者们打破能垒记录带去了一个希望。

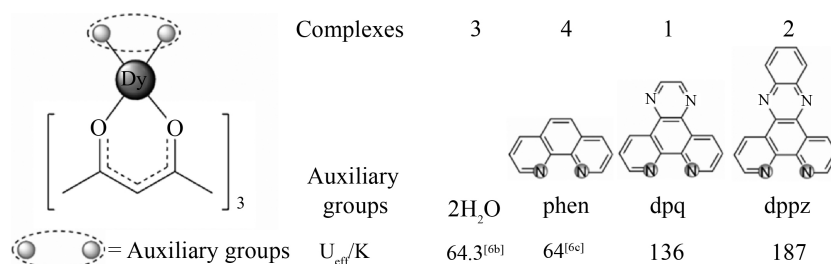


Figure 10. Structure of β -diketol dysprosium (III) complex
图 10. β -二酮基镝(III)配合物的结构研究

2019年 McClain 等人通过把 DyI₃ 与已知的 NaCpⁱPr₄R (R = H, ⁱPr)和新型的 NaCpⁱPr₄R (R = Me, Et)反应, 在高温下合成了一系列 Dy(III)金属盐[Dy(CpⁱPr₄R)₂][B(C₆F₅)₄] (R = H, Me, Et, ⁱPr) [23] (图 11), 然后用 [H(SiEt₃)₂][B(C₆F₅)₄] 碘化。整个系列样品的磁阻温度整体提高了 45 K, 最长弛豫时间为 100 s。这种对取代基结构的变化使得分子结构发生了实质性的变化, 从而导致化合物的磁弛豫行为变化和阻塞温度的变化。

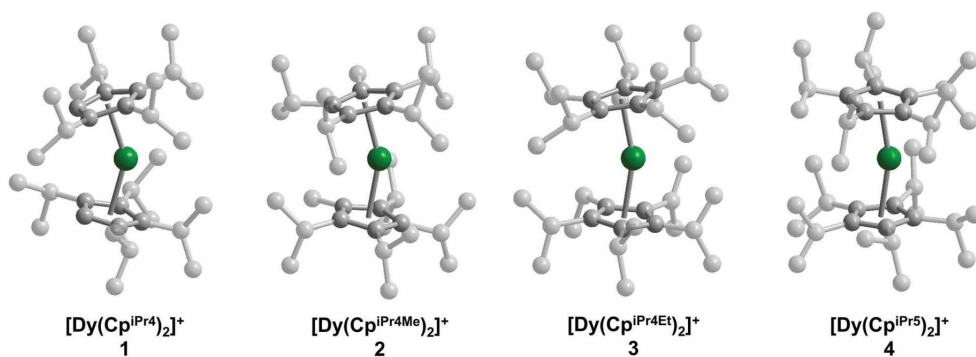


Figure 11. [Dy(CpⁱPr₄R)₂][B(C₆F₅)₄] (R = H(1), Me (2), Et (3), ⁱPr(4))
图 11. [Dy(CpⁱPr₄R)₂][B(C₆F₅)₄] (R = H(1), Me (2), Et (3), ⁱPr(4))晶体中金属配合物的结构

2003年, 基于稀土金属离子所构筑的 SMMs (Ln-SMMs)的发现开辟了分子磁学新领域。对于性能良好的 Ln-SMMs, 目前公认的最佳几何结构是轴向的, 一个或两个原子与稀土离子轴向结合[24]。因此, 如果配合物属于轴对称群, 如 D_{4d} 和 D_{5h} 对称, 则它们将具有完美的轴双峰[25]。

在单分子磁体中, 有一类晶体具有完美 D_{4d} 对称性的晶体场, 这会消除横轴晶体场参数 B_k^q 。第一例稀土单离子磁体 {Ln(Pc)₂} 中, Ln 离子呈现八配位的四方反棱柱构型是研究最多的一种 D_{4d} 对称型稀土单分子磁体, 这种完美的双层夹心型结构的配合物的夹角被定义为“魔角”(54.7°)。

AIDamen 等人在 2008 年报道了一例分子式为 [Er(W₅O₁₈)₂]⁻ (图 12(a)) [26]的稀土杂多酸(POMs)夹心结构。其中 Er(III)离子的扭转角 ϕ 为 44.2°, 十分接近理想的 D_{4d} 对称性构型(图 12(b))。通过磁拟合得到的晶体场参数表明基态为 $|M_J| = 13/2$, 并且具有较低的激发态 $|M_J| = 1/2$ 和 $15/2$ 。通过磁性计算得到 U_{eff} 为 55.2 K, 而且在频率为 10000 Hz 的时候在 6.2 K 有形状较好的峰形[27]。

D_{5h} 是五类点电荷对称结构中的一种, 这类单分子磁体的对称轴与磁各向异性轴重合, 使得横轴晶体场数值最小。2013 童明良等人报道的 {Zn₂Dy} [28] (图 13), 是首例报道的 D_{5h} 镝单离子磁体。其中 Zn (II) 离子是抗磁性的, Dy (III)具有 D_{5h} 配位构型, 其有效能垒达到了 439 K, 并且在 12K 以下出现明显的磁滞回线。

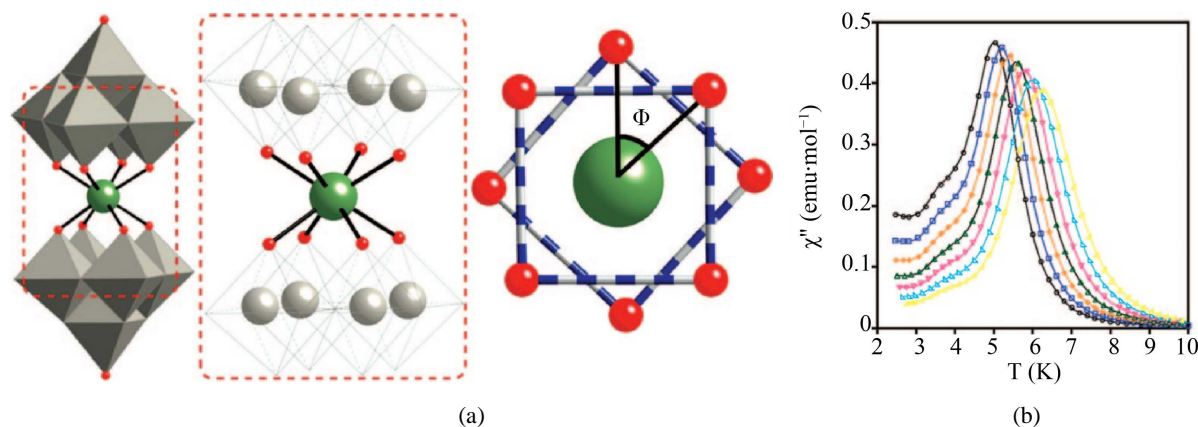


Figure 12. (a) $[\text{Er}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]_9^-$ structure and projection showing Er^{3+} ion square antiprism coordination sites; (b) inverse dynamic susceptibility of $[\text{Er}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]_9^-$

图 12. (a) $[\text{Er}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]_9^-$ 的结构和显示 Er^{3+} 离子平方反棱柱配位点的投影; (b) $[\text{Er}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]_9^-$ 的虚部动态磁化率

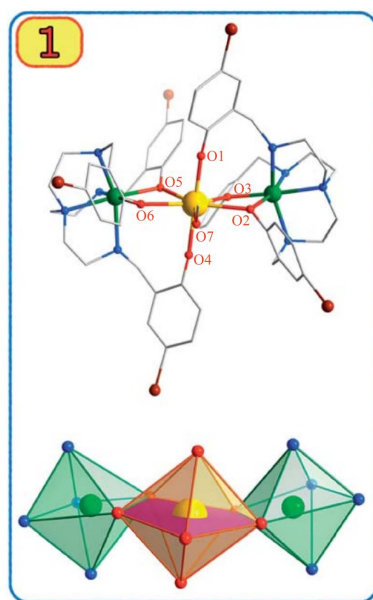


Figure 13. Molecular structure of Zn_2Dy
图 13. Zn_2Dy 的分子结构图

高松等人在 2014 年报道的五角双锥结构的配合物 $[\text{Dy}(\text{L})\text{Cl}_2(\text{THF})_2]$ ($\text{L} = [2,6-(2,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Et}_2\text{N} = \text{CH})_2\text{-C}_6\text{H}_3]$) [29] (图 14)。分子中各向异性轴大致处于平面位置而非 C_5 对称轴。零场下的交流磁化率在 24 K 和 27.5 K 之间表现出对温度的指数依赖性, 通过阿伦尼乌斯拟合给出的有效弛豫势垒为 U_{eff} 达到了 233 cm^{-1} 。

2016 年, Murugavel 课题组报道了一例基于有机氧化膦配位的 D_{5h} 构型的镝基单离子磁体 $[\text{L}_2\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{I}]_3 \cdot \text{L}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{L} = \text{tBuPO}(\text{NH}^i\text{Pr})_2$), (图 15(a)) [30]。该配合物展现了高达 735.4 K 的有效能垒和 12 K ($0.0018 \text{ T} \cdot \text{s}^{-1}$) 的阻塞温度, 呈现了非常突出的单离子磁体行为(图 15(b)), 是一例性能优异的单分子磁体(图 15(c))。

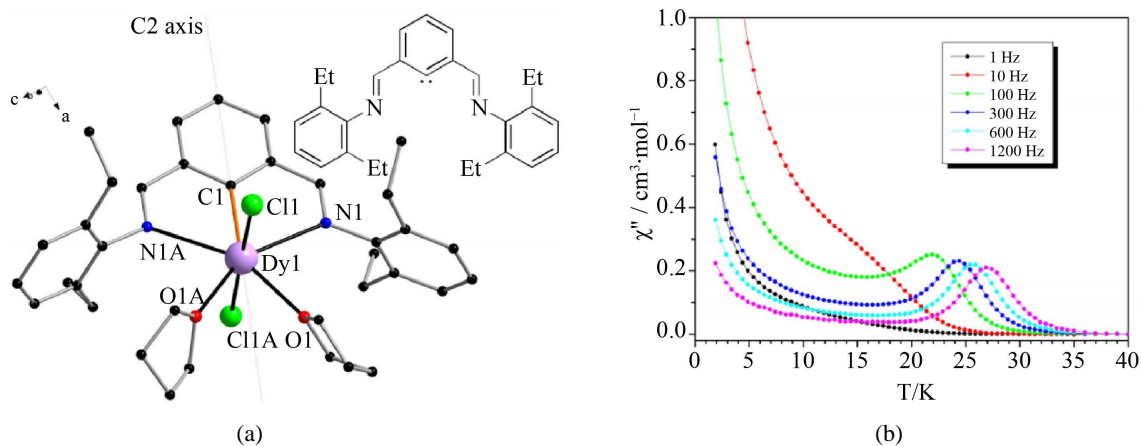
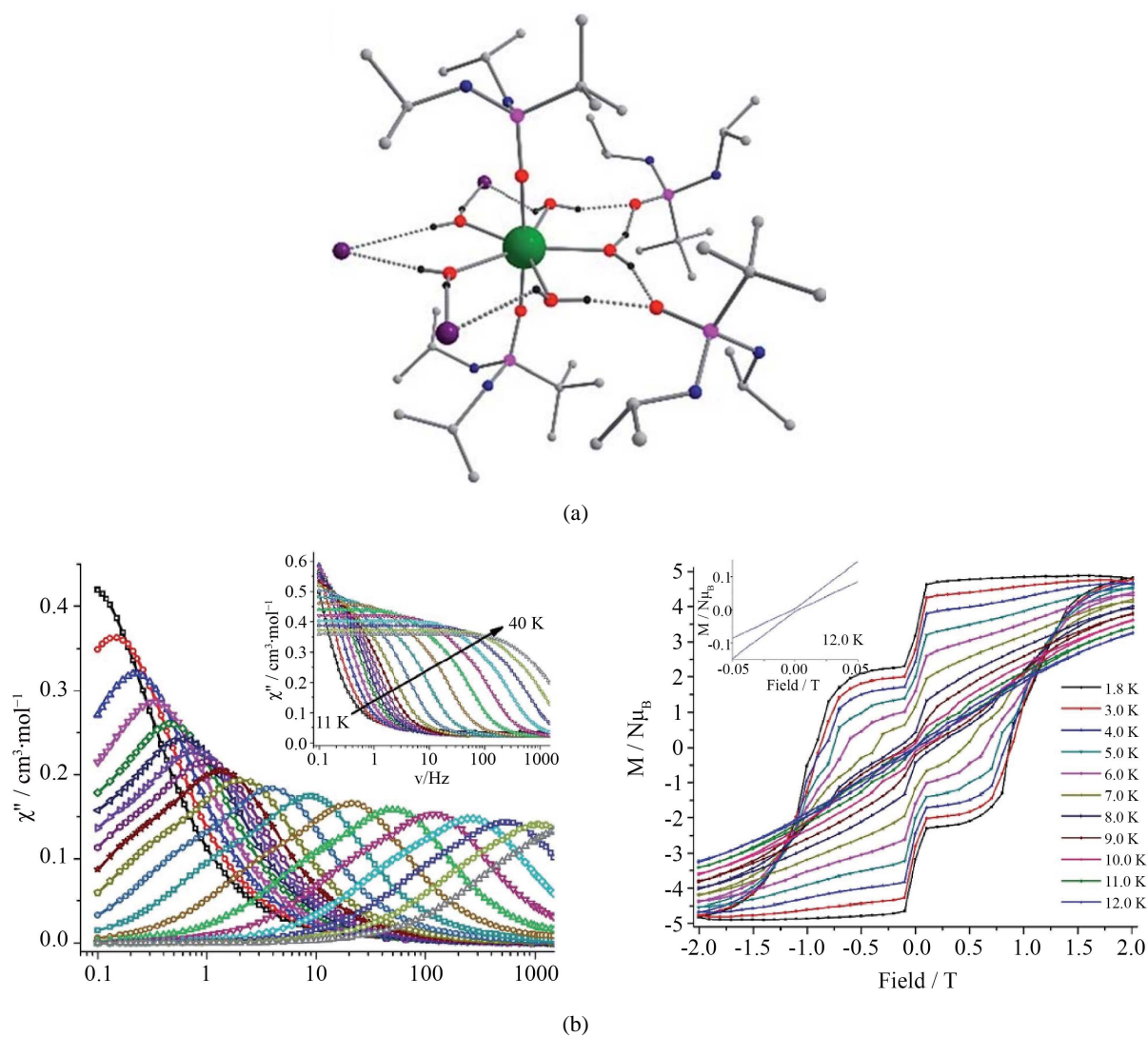


Figure 14. (a) molecular structure of [2,6-(2,6-C₆H₃R₂N₅CH)₂-C₆H₃]-DyCl₂(THF)₂ (DyNCN); (b) Temperature dependence of ac susceptibility and inverting component of DyNCN under zero field

图 14. (a) [2,6-(2,6-C₆H₃R₂N₅CH)₂-C₆H₃]-DyCl₂(THF)₂(DyNCN)的分子结构图; (b) 在零场作用下, DyNCN 交流磁化率的反相分量的温度依赖关系



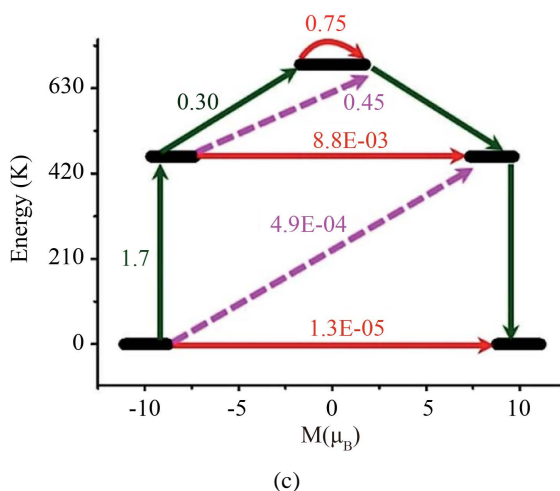


Figure 15. Molecular structure of $[\text{L}_2\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_5][\text{I}]_3 \cdot \text{L}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ (a), frequency-dependent AC susceptibility signal at zero field, inside illustration: Hysteresis loop (b) and relaxation barrier diagram (c)

图 15. $[\text{L}_2\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_5][\text{I}]_3 \cdot \text{L}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ 的分子结构(a), 零场下频率依赖交流磁化率信号, 内插图: 磁滞回线(b)和弛豫能垒图(c)

具有较大自旋反转势垒的单分子磁体 SMM 会表现出缓慢的磁弛豫, 从而导致磁滞回线的产生。但具有大的能垒和高度稳定的慢弛豫时间的材料合成具有一定挑战性。童明良课题组合成了两例结构稳定并且呈电中性的 D_{5h} 配合物 $\{\text{Dy}(\text{bbpen})\text{X}\}$ ($\text{X} = \text{Cl}$, **1**; Br , **2**)。他们通过在五角双锥的结构中加入了更强的轴向 CFs 和更弱的横向 CFs, 配合物的 U_{eff} 最终通过第三激发态从而突破了 1000 K。该结果证明了在实验中弱化赤道配体场的重要性。合成的两种具有五边形双圆锥局部几何高度稳定的中性 Dy(III) 经典配位化合物均具有 SMM 行为。利用微晶 squid 首次观察到单晶中单核镧系钆纳米管分子间的弱相互作用。同时, 发现明显的磁滞回线高达 14 K, 磁弛豫的有效能垒 $U_{\text{eff}} = 1025 \text{ K}$ 在 SMMs 中取得突破[31]。

高松等人通过将 Cp^* 配体更换为另一个对称的配体: $[\text{C}_5\text{H}_5\text{BR}]^-$, 合成了 $\{(\text{C}_5\text{H}_5\text{BR})\text{Er}(\text{COT})\}$, 测试得到化合物在零直流场下有效势垒为 250 K (174 cm^{-1})。除上述两组化合物外, 还有一系列硼苯类镧系配合物 $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{BR})\text{Er}(\text{COT})]$ ($\text{R} = \text{H}$; 甲基) (图 16) [32] 通过用 $[\text{C}_5\text{H}_5\text{BH}]$ 与碳芳香负离子(如 Cp^* 和 COT) 相比, 它们是比较差的电子给体, 但由于取代导致电子在单轴方向上相互作用的减少, 所以合成的配合物有着更高的能垒。

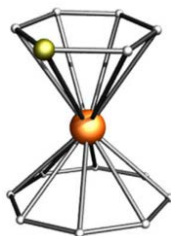


Figure 16. $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{BH})\text{Er}(\text{COT})]$ molecular structure

图 16. $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{BH})\text{Er}(\text{COT})]$ 的分子结构图

2016 年, 研究人员报道了一系列双五甲基环戊二烯负载的不同辅助配体的镧 SMM (**1-Dy**、**1-Dy'**、**2-Dy**、**3-Dy**、**4-Dy**) [33]。结合实验、从头计算和静电分析, 得出了辅助配体作用越弱, 横向磁各向异性越小的结论。从逻辑上讲, 化合物 $[\text{Cp}^*_2\text{DyI}(\text{THF})]$ (图 17(a)) 显示出最高的 U_{eff} 为 419 cm^{-1} 。后续的动态

磁化率测量进一步表明, 1-Dy、1-Dy'、2-Dy、3-Dy 和 4-Dy 均为模拟值, 但 U_{eff} 和 QTM 速率不同。结构 1-Dy、2-Dy 和 3-Dy (图 17(b)) 的反相交流磁化率在零直流场下表现出强烈的频率依赖行为。10,000 Hz 时 3-Dy 的反相峰值温度最高, 为 46 K。这意味着 3-Dy 的磁矩反转需要克服更高的能垒, 因此, 3-Dy 的有效能垒高达 419 cm^{-1} 。

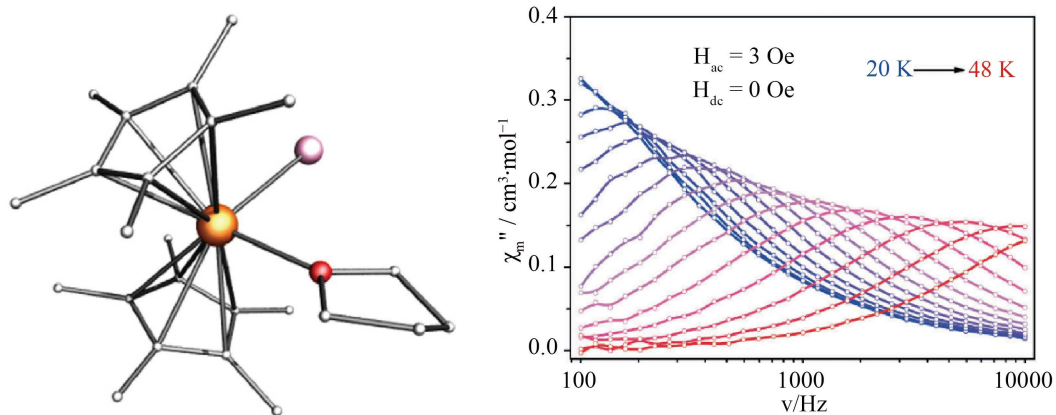


Figure 17. Molecular structure of $[\text{Cp}^*2\text{DyI}(\text{THF})]$ and inverse signal and frequency diagram for three-phase AC field

图 17. $[\text{Cp}^*2\text{DyI}(\text{THF})]$ 的分子结构和三相交流电场下的反相信号与频率图

3. 结论

近年来, 稀土单分子磁体和单离子磁体的发展非常迅速, 目前, 设计合成高能垒, 高阻塞温度的单分子磁体是该领域的主要研究方向, 通常的方法是选择具有大的磁各向异性的顺磁金属离子以及适合的配体来构筑目标产物。单离子磁体作为单分子磁体的一个分支, 在理论和实验上都取得了重要的进展, 其中基于对称性以及使用高度对称的配体是合成稀土单离子磁体的有效策略。与此同时, 随着研究的不断深入, 单离子磁体研究还面临着诸多挑战, 如何提高有效能垒和阻塞温度是众多研究者们关心的一个问题, 如何有效地降低或阻止量子隧穿效应也是工作者们制备高能垒单离子磁体面临的挑战之一, 这些都还有待进一步深入研究。

可以预期的是, 单离子磁体未来数年内的的发展仍将围绕提高阻塞温度和控制量子隧穿过程这两个基本问题展开。通过单离子磁体的组装, 利用弱的磁相互作用调节组装体的能级结构和通过配体设计, 合成各种单离子磁体的组装体或许能为问题的解决提供一些有益的线索。所有问题的最终解决将依赖于对量子隧穿行为的进一步理解, 这还需要各个领域的工作者们更为紧密的配合。

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] 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>
- [2] 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>

- [3] Wang, H., Wang, B.-W., Bian, Y., Gao, S. and Jiang, J. (2016) Single-Molecule Magnetism of Tetrapyrrole Lanthanide Compounds with Sandwich Multiple-Decker Structures. *Coordination Chemistry Reviews*, **306**, 195-216. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.07.004>
- [4] Arom, G., Aubin, S.M.J., Bolcar, M.A., Christou, G., Eppley, H.J., Folting, K., Hendrickson, D.N., Huffman, J.C., Squire, R.C., Tsai, H.-L., Wang, S. and Wemple, M.W. (1998) Manganese Carboxylate Clusters: From Structural Aesthetics to Single-Molecule Magnets. *Polyhedron*, **17**, 3005-3020. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(98\)00104-1](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(98)00104-1)
- [5] 李子涵. 稀土单分子磁体研究进展[J]. 中国稀土学报, 2021, 39(3): 391-424.
- [6] Lu, J., Guo, M. and Tang, J. (2017) Recent Developments in Lanthanide Single-Molecule Magnets. *Chemistry—An Asian Journal*, **12**, 2772-2779. <https://doi.org/10.1002/asia.201701032>
- [7] 苏靖步. 稀土单离子磁体磁构效理论[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京师范大学, 2019.
- [8] 李嘉馨. 稀土单分子磁体磁各向异性理论研究[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京师范大学, 2021.
- [9] 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>
- [10] Ishikawa, N., Sugita, M., Ishikawa, T., Koshihara, S.Y. and Kaizu, Y. (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>
- [11] Pointillart, F., Cador, O., Le Guennic, B. and Ouahab, L. (2017) Uncommon Lanthanide Ions in Purely 4f Single Molecule Magnets. *Coordination Chemistry Reviews*, **346**, 150-175. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.12.017>
- [12] Jiang, S.D., Wang, B.W., Sun, H.L., Wang, Z.M. and Gao, S. (2011) An Organometallic Single-Ion Magnet. *Journal of the American Chemical Society*, **133**, 4730-4733. <https://doi.org/10.1021/ja200198v>
- [13] Meihaus, K.R. and Long, J.R. (2013) Magnetic Blocking at 10 K and a Dipolar-Mediated Avalanche in Salts of the Bis(Eta8-Cyclooctatetraenide) Complex [Er(COT)₂]. *Journal of the American Chemical Society*, **135**, 17952-17957. <https://doi.org/10.1021/ja4094814>
- [14] Chilton, N.F., Goodwin, C.A., Mills, D.P. and Winpenny, R.E. (2015) The First Near-Linear Bis(amide) f-Block Complex: A Blueprint for a High Temperature Single Molecule Magnet. *Chemical Communications*, **51**, 101-103. <https://doi.org/10.1039/C4CC08312A>
- [15] Ding, Y.-S., Chilton, N.F., Winpenny, R.E.P. and Zheng, Y.-Z. (2016) On Approaching the Limit of Molecular Magnetic Anisotropy: A Near-Perfect Pentagonal Bipyramidal Dysprosium(III) Single-Molecule Magnet. *Angewandte Chemie*, **128**, 16305-16308. <https://doi.org/10.1002/ange.201609685>
- [16] Guo, F.S., Day, B.M., Chen, Y.C., Tong, M.L., Mansikkamaki, A. and Layfield, R.A. (2017) A Dysprosium Metallocene Single-Molecule Magnet Functioning at the Axial Limit. *Angewandte Chemie International Edition*, **56**, 11445-11449. <https://doi.org/10.1002/anie.201705426>
- [17] Goodwin, C.A.P., Ortu, F., Reta, D., Chilton, N.F. and Mills, D.P. (2017) Molecular Magnetic Hysteresis at 60 Kelvin in Dysprosocenium. *Nature*, **548**, 439-442. <https://doi.org/10.1038/nature23447>
- [18] Guo, F.S., Day, B.M., Chen, Y.C., Tong, M.L., Mansikkamaki, A. and Layfield, R.A. (2018) Magnetic Hysteresis up to 80 Kelvin in a Dysprosium Metallocene Single-Molecule Magnet. *Science*, **362**, 1400-1403. <https://doi.org/10.1126/science.aav0652>
- [19] Chen, S.M., Xiong, J., Zhang, Y.Q., Yuan, Q., Wang, B.W. and Gao, S. (2018) A Soft Phosphorus Atom to “Harden” an Erbium(III) Single-Ion Magnet. *Chemical Science*, **9**, 7540-7545. <https://doi.org/10.1039/C8SC01626G>
- [20] Jiang, S.D., Wang, B.W., Sun, H.L., Wang, Z.M. and Gao, S. (2011) An Organometallic Single-Ion Magnet. *Journal of the American Chemical Society*, **133**, 4730-4733. <https://doi.org/10.1021/ja200198v>
- [21] Chen, G.J., Gao, C.Y., Tian, J.L., Tang, J., Gu, W., Liu, X., Yan, S.P., Liao, D.Z. and Cheng, P. (2011) Coordination-Perturbed Single-Molecule Magnet Behaviour of Mononuclear Dysprosium Complexes. *Dalton Transactions*, **40**, 5579-5583. <https://doi.org/10.1039/c1dt10050e>
- [22] Cen, P., He, Z., Ding, R., Yang, H., Li, L., Zhang, Y.-Q., Li, Y., Tian, D. and Liu, X. (2021) Modulating the Slow Magnetic Relaxation of a Mononuclear Dy(III) Single-Molecule Magnet via a Magnetic Field and Dilution Effects. *CrystEngComm*, **23**, 5443-5450. <https://doi.org/10.1039/D1CE00682G>
- [23] Randall McClain, K., Gould, C.A., Chakarawet, K., Teat, S.J., Groshens, T.J., Long, J.R. and Harvey, B.G. (2018) High-Temperature Magnetic Blocking and Magneto-Structural Correlations in a Series of Dysprosium(III) Metallocenium Single-Molecule Magnets. *Chemical Science*, **9**, 8492-8503. <https://doi.org/10.1039/C8SC03907K>
- [24] Ungur, L. and Chibotaru, L.F. (2016) Strategies toward High-Temperature Lanthanide-Based Single-Molecule Magnets. *Inorganic Chemistry*, **55**, 10043-10056. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01353>

- [25] Zhu, Z., Guo, M., Li, X.-L. and Tang, J. (2019) Molecular Magnetism of Lanthanide: Advances and Perspectives. *Coordination Chemistry Reviews*, **378**, 350-364. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.10.030>
- [26] Aldamen, M.A., Clemente-Juan, J.M., Coronado, E., Marti-Gastaldo, C. and Gaita-Arino, 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>
- [27] 姜志洁. 具有 D4d/D5h 构型的镧单分子磁体的制备、结构及磁弛豫动力学研究[D]: [博士学位论文]. 西安: 西北大学, 2019.
- [28] Liu, J.-L., Chen, Y.-C., Zheng, Y.-Z., Lin, W.-Q., Ungur, L., Wernsdorfer, W., Chibotaru, L.F. and Tong, M.-L. (2013) Switching the Anisotropy Barrier of a Single-Ion Magnet by Symmetry Change from quasi-D5h to quasi-Oh. *Chemical Science*, **4**, 3310-3316. <https://doi.org/10.1039/c3sc50843a>
- [29] Guo, Y.N., Ungur, L., Granroth, G.E., Powell, A.K., Wu, C., Nagler, S.E., Tang, J., Chibotaru, L.F. and Cui, D. (2014) An NCN-Pincer Ligand Dysprosium Single-Ion Magnet Showing Magnetic Relaxation via the Second Excited State. *Scientific Reports*, **4**, Article No. 5471. <https://doi.org/10.1038/srep05471>
- [30] Gupta, S.K., Rajeshkumar, T., Rajaraman, G. and Murugavel, R. (2016) An Air-Stable Dy(III) Single-Ion Magnet with High Anisotropy Barrier and Blocking Temperature. *Chemical Science*, **7**, 5181-5191. <https://doi.org/10.1039/C6SC00279J>
- [31] Liu, J., Chen, Y.C., Liu, J.L., Vieru, V., Ungur, L., Jia, J.H., Chibotaru, L.F., Lan, Y., Wernsdorfer, W., Gao, S., Chen, X.M. and Tong, M.L. (2016) A Stable Pentagonal Bipyramidal Dy(III) Single-Ion Magnet with a Record Magnetization Reversal Barrier over 1000 K. *Journal of the American Chemical Society*, **138**, 5441-5450. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b02638>
- [32] Jiang, S.D., Wang, B.W., Su, G., Wang, Z.M. and Gao, S. (2010) A Mononuclear Dysprosium Complex Featuring Single-Molecule-Magnet Behavior. *Angewandte Chemie International Edition*, **49**, 7448-7451. <https://doi.org/10.1002/anie.201004027>
- [33] Meng, Y.S., Zhang, Y.Q., Wang, Z.M., Wang, B.W. and Gao, S. (2016) Weak Ligand-Field Effect from Ancillary Ligands on Enhancing Single-Ion Magnet Performance. *Chemistry*, **22**, 12724-12731. <https://doi.org/10.1002/chem.201601934>