单分子磁体研究的最新进展

朱振华^{1,2}, 郭梅^{1,2}, 李晓磊¹, 唐金魁^{1*}

1. 中国科学院长春应用化学研究所稀土资源利用国家重点实验室, 长春 130022

2. 中国科学院大学, 北京 100049

*通讯作者, E-mail: tang@ciac.ac.cn

收稿日期: 2018-03-26; 接受日期: 2018-04-27; 网络版发表日期: 2018-07-12

国家重点研发计划(编号: 2017YFA0206704)和国家自然科学基金(编号: 21525103, 21331003)资助项目

摘要 宏观上表现出可测的慢磁弛豫行为的单个分子称为单分子磁体, 它主要包括过渡金属单分子磁体和稀土单分子磁体, 其在量子计算、高密度信息存储以及自旋器件等方面的潜在应用吸引了研究者的广泛关注. 本文介绍了单分子磁体研究的最新进展, 重点总结了构筑高性能单分子磁体的合成策略.

关键词 单分子磁体, 过渡金属, 稀土离子, 弛豫

1 引言

信息量的爆炸式增长对存储技术提出了越来越高的要求, 存储设备正在向大容量、高速度、小型化的方向发展. 磁存储作为一种重要的存储手段具有不可替代的优势, 然而传统磁存储材料的尺寸效应限制了它的发展, 因此发展分子或原子尺度的磁存储材料显得尤为重要. 单分子磁体的发现至今已有25年^[1], 经过各领域研究者的努力, 体系已相对成熟, 但是距离实际应用仍然具有一定距离; 单原子磁体则刚刚起步^[2], 在制备和检测上具有更高要求. 本文总结了近年来单分子磁体研究的主要进展, 介绍了构筑高性能单分子磁体的合成策略, 同时也提出了单分子磁体研究中亟需解决的实际问题.

2 理论研究进展

为了解释在单分子磁体研究过程中发现的新弛豫

现象, 揭示新的弛豫机理以及深入探索磁构关系, 诸多课题组在单分子磁体的理论研究方面做出了重要贡献. 本节主要介绍了基于实验基础的理论研究进展, 包括双弛豫模型的提出和经由第二激发态弛豫现象的发现.

2.1 双弛豫模型

检测和表征单分子磁体最常用的方法是交流磁化率的测试, 测试时会施加一个具有特定频率的交流磁场:

$$H(t) = H_0 + h e^{i\omega t}, \omega = 2\pi\nu$$

其中的 H_0 指直流场, h 和 $\omega=2\pi\nu$ 指的是交流磁场的振幅和角速度(频率). 在此基础上, 磁矩的表达式为

$$M(t) = M_0 + m(\omega) e^{i\omega t}$$

由于测试过程中磁矩和磁场的变化并不是同步的, 因此交流磁化率 $\chi(\omega)$ 可以写成复合函数的形式, 同

引用格式: Zhu Z, Guo M, Li XL, Tang J. Recent advance on single molecule magnets. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 790–803, doi: 10.1360/N032018-00059

时将 $\chi(\omega)=m(\omega)/h$ 代入上式可得:

$$\chi(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega)$$

将自旋-晶格热弛豫模型以及弛豫时间分布考虑其中, 交流磁化率 $\chi(\omega)$ 就可以被写成Cole-Cole方程的形式^[3]:

$$\chi(\omega) = \chi_s + \frac{\chi_T - \chi_s}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}}$$

以上公式主要用来解释单分子磁体的单一弛豫过程. 2010年, 本课题组^[4]报道了一例线性中心对称的 $[\text{Dy}_4]$ 化合物(图1), 需要注意的是分子内的 Dy^{III} 离子处在两种不同的构型中, 一种是八配位的扭曲的双帽三棱柱配位构型, 另一种是九配位的近乎完美的单帽四方反棱柱配位构型. 众所周知, 配位环境的细微变化会对自旋中心的弛豫产生重大的影响^[5], 因此配位环境完全不同的两种 Dy^{III} 离子使得该化合物表现出两个独立的弛豫过程. 与上述单一弛豫过程类似, 双弛豫过程可以表达为两个Debye方程的叠加^[6,7]:

$$\chi(\omega) = \chi_{s1} + \chi_{s2} + \frac{\chi_{T1} - \chi_{s1}}{1 + (i\omega\tau_1)^{1-\alpha_1}} + \frac{\chi_{T2} - \chi_{s2}}{1 + (i\omega\tau_2)^{1-\alpha_2}}$$

我们定义总绝热磁化率 $\chi_{s,\text{tot}} = \chi_{s1} + \chi_{s2}$, 上述方程可以转化为

$$\chi(\omega) = \chi_{s,\text{tot}} + \frac{\Delta\chi_1}{1 + (i\omega\tau_1)^{1-\alpha_1}} + \frac{\Delta\chi_2}{1 + (i\omega\tau_2)^{1-\alpha_2}}$$

因为虚部磁化率是一个复数, 因此上述方程可以简化为

$$\chi(\omega) = \chi_1(\omega) + \chi_2(\omega)$$

$$\chi_n(\omega) = \chi_n'(\omega) - i\chi_n''(\omega)$$

于是, 可以清楚地看到总的弛豫过程可以用两个

独立弛豫过程的矢量和来描述, 它们之间遵循矢量加法的平行四边形法则.

2.2 经由第二激发态弛豫现象的发现

2012年, 本课题组^[8,9]在化合物 $[\text{DyNCN}]$ 中第一次发现了单分子磁体磁矩的翻转经由第二激发态的现象(图2), 该化合物的典型特征是含有一个定域的Dy-C键, 与此同时, 化合物的 C_2 对称轴也沿着Dy-C键的方向. 从晶体场的角度分析, 碳负离子与 Dy^{III} 离子之间的距离最短, 呈现出最强的静电相互作用, 因此价层电子的角动量容易维持在Dy-C键的方向上. 从头计算表明, 该化合物基态和第一激发态的磁各向异性轴均沿着Dy-C键所在的方向, 两个磁轴具有严格的平行关系, 因此通过第一激发态的弛豫被禁止. 第二激发态的磁轴方向沿着Cl-Dy-Cl的方向, 即垂直于Dy-C键的方向, 并且计算表明第二激发态具有明显的横向g因子, 因此最终磁矩的翻转通过第二激发态完成.

进一步分析, 弛豫经由第二激发态的根本原因是Dy-C键是分子内最短的配位键, 并且与氯负离子相比, 碳负离子可以产生更强的静电作用, 因此Dy-C键也被称为该分子的优势键.

优势键的构筑在调控单分子磁体磁学性质上扮演着十分重要的角色, 尤其对有效能垒有着重要的影响, 以下内容还会继续阐释优势键的重要性, 这里不再赘述.

3 高性能过渡金属单分子磁体设计

众所周知, 单分子磁体领域的开启源于1993年意大利科学家Sessoli等^[1]发现了高自旋的 Mn_{12} 分子 $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OAc})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$, 于是这个领域的初期研究主

图1 $[\text{Dy}_4]$ 化合物的晶体结构(a)和平行四边形法则示意图(b) (网络版彩图)

Figure 1 (a) The molecular structure of $[\text{Dy}_4]$ and (b) resolution of Cole-Cole plot for two step relaxation applying the parallelogram law (color online).

图2 (a) [DyNCN]的分子结构, 图中虚线表示8个Kramers双稳态磁轴的方向; (b) [DyNCN]的磁矩翻转与阻塞能垒之间的关系, 红色路线表示磁矩翻转最有可能的路径(网络版彩图)

Figure 2 (a) The molecular structure of [DyNCN]. The dash lines represent the eight lowest Kramers doublets; (b) magnetization blocking barrier of [DyNCN]. The red arrows show the most probable path for the magnetic relaxation (color online).

要集中在了具有强分子内相互作用的多核过渡金属化合物, 当初的合成策略是希望能够通过提高分子的总自旋基态来提升磁各向异性能垒进而提高阻滞温度, 然而经过不断的尝试摸索, 研究者最终发现在过渡金属单分子磁体中高的自旋基态与大的磁各向异性并不能共存^[10], 于是严重限制了过渡金属单分子磁体的发展. 然而, 经过探索, 近几年研究者在构筑高性能过渡金属单分子磁体方面相继取得重要突破. 过渡金属离子的3d轨道是裸露的, 在晶体场中它就像一把“双刃剑”, 一方面, 轨道角动量容易淬灭, 而另一方面裸露的3d轨道与配体原子容易成键. 本节介绍了两种构筑高性能过渡金属单分子磁体的合成策略, 希望从中可以获得一些关于设计高性能稀土单分子磁体的启示.

3.1 构筑线型配位构型

在晶体场的作用下, 3d过渡金属磁性离子的原子磁矩仅等于电子自旋磁矩(电子轨道磁矩没有贡献), 这主要是由于3d轨道是开放的, 晶体场对电子轨道的库仑作用($10^2 \sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$)远大于金属离子自身的旋轨耦合作用(10 cm^{-1}), 导致3d轨道发生劈裂, 轨道角动量被冻结. 对于大多数过渡金属单分子磁体而言, 金属离子通常处在对称性较低的配位环境中, 这就会导致一级旋轨耦合的消失, 此时的零场分裂(ZFS)将由二级旋轨耦合产生. 因此, 降低金属离子的配位数, 设计严格对称的配位环境是维持一级旋轨耦合的关键所在^[11].

迄今为止, 线型二配位是过渡金属单分子磁体最理想的配位构型. 表1^[12-14]总结了最具代表性的高性能

过渡金属单分子磁体, 图3展示了不同配位构型的过渡金属磁性离子与有效能垒之间的关系. 通过总结分析, 我们可以得到如下结论:

(1) 在所有过渡金属单分子磁体中, Co^{II} 的报道是最多的; (2) 当磁性离子中心为 Fe^{II} 、 Fe^{I} 、 Co^{II} 、 Co^{I} 、 Ni^{II} 和 Cu^{III} 时, 其各自的最高能垒记录所对应的化合物均是二配位线型构型; (3) 在选择磁性离子中心时, Kramers离子优于非Kramers离子, 从表1中可以直观地看出非Kramers离子在零场时存在明显的量子隧穿行为; (4) Fe^{I} 和 Co^{II} 均是Kramers离子, 但是 Co^{II} 的稳定性要优于 Fe^{I} .

因此, 构筑线型二配位的 Co^{II} 单分子磁体是最理想的选择. 目前过渡金属单分子磁体的最高能垒记录是高松课题组^[12]报道的二配位 Co^{II} 化合物 $[(\text{sIPr})\text{Co}^{\text{II}}\text{NDmp}]$ 所保持的, 高达 413 cm^{-1} , 甚至超过了很大一部分稀土单分子磁体的有效能垒.

3.2 增强3d-2p相互作用

过渡金属离子和稀土离子之间有很多不同(表2), 其中最大区别在于稀土离子的4f轨道是内层轨道, 无法直接参与成键, 而过渡金属离子的3d轨道是外层轨道, 与配体原子之间可以产生很强的键合作用, 形成双键甚至三重键. 因此, 晶体场对稀土离子而言可以看成是一种微扰, 但对过渡金属而言晶体场却占有主导地位^[15-17].

2017年高松课题组与邓亮课题组^[12]合作, 报道了一例二配位的 Co^{II} 单分子磁体 $[(\text{NHC})\text{CoNDmp}]$ (图3(b)),

表 1 高性能过渡金属单分子磁体

Table 1 High-performance TM-SMMs

化合物名称	磁性离子中心	分子对称性	直流场 (Oe)	有效能垒 (cm^{-1})	参考文献
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}(\text{TMS})(\text{Dipp}))_2]$	Fe^{II}	D_{ooh}	500	181	[13]
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}(\text{TMS})_3)_2]$	Fe^{II}	D_{ooh}	500	146	[13]
$[\text{Fe}^{\text{I}}(\text{C}(\text{TMS})_3)_2]^+$	Fe^{I}	D_{ooh}	0	226	[14]
$[(\text{sIPr})\text{Co}^{\text{II}}\text{NDmp}]$	Co^{II}	D_{ooh}	0	413	[12]
$[(\text{cylPr})\text{Co}^{\text{II}}\text{NDmp}]$	Co^{II}	D_{ooh}	0	288	[12]

图 3 (a) 过渡金属磁性离子的种类、配位构型与有效能垒的关系; (b) $[(\text{sIPr})\text{Co}^{\text{II}}\text{NDmp}]$ 的晶体结构(左上)、零直流场下, 温度为 12~50 K 时, 虚部交流磁化率的频率依赖关系(右上)、分子轨道示意图(左下)和磁滞回线(右下)。

Figure 3 (a) The effective energy barriers for different TM-SMMs with different ions and coordination geometries; (b) the molecular structure, frequency dependence of out-of-phase ac signal under the zero-dc field with temperature range from 12 to 50 K, qualitative molecular orbital description and variable-field magnetization data for the compound $[(\text{sIPr})\text{Co}^{\text{II}}\text{NDmp}]$.

表 2 4f 离子和 3d 离子的对比

Table 2 Comparisons of 4f and 3d ions

	4f 金属离子	3d 金属离子
稳定的氧化态	+3 价最常见	多变的
离子半径	1.06~0.85 Å	0.75~0.6 Å
配位数	通常 8~12 配位	最常见 6 配位
典型的配位多面体构型	三棱柱 四方反棱柱 十二面体	平面正方形 四面体 八面体
键合强度	配位键, 本质是静电性	作用强, 由轨道相互作用决定
成键方向	没有太大关联	明显的方向键
晶体场效应	较弱	很强

分子最典型的特征是 $\text{Co}=\text{N}$ 双键的核心结构(分子轨道排布表明存在三个完全占据的成键轨道 $\sigma+2\pi$ 和两个半填充的 π^* 反键轨道, 所以键级为 2), 键长仅为 1.69 Å, 暗示该化合物将具有独特的磁学性质。他们通过理论计算研究了 $\text{Co}=\text{N}$ 键长对化合物磁学性质的影响, 当键

长仅增加 0.1 Å 时, 有效能垒就会骤减至 21.8 cm^{-1} , 同时横向磁各向异性成分明显增加, 这说明很短的 $\text{Co}=\text{N}$ 键长在化合物的强轴向磁各向异性中发挥了十分重要的作用, 同时化合物的线型结构维持了 Co^{II} 离子的一级旋轨耦合, 二者的协同作用使得该化合物表现出优

越的单分子磁体性质, 其有效能垒为 413 cm^{-1} , 900 Oe/s 励磁速率下的磁滞回线开口达到了 9 K .

该化合物的报道将激励研究者尝试合成 $\text{Dy}=\text{N}$ 卡宾化合物, 目前 Sc^{III} 和 Y^{III} 的氮卡宾和碳卡宾化合物皆有报道^[18,19], 然而由于其与 Dy^{III} 的离子半径不同以及 $4f$ 电子排布不同, Dy^{III} 卡宾在化学合成上仍然面临严峻挑战.

4 稀土单分子磁体发展重要转折点

稀土单分子磁体自2003年被报道以来, 一直备受研究者青睐^[20]. 截至目前, 已有大量的稀土单分子磁体被相继报道, 其数量远远超过了其他金属离子构筑的分子磁体, 在分子磁体领域占有绝对优势. 特别是化合物 $[(\text{Cp}^{\text{III}})_2\text{Dy}][\text{BPh}_4]$ ($E=1837 \text{ K}$, $T_B=60 \text{ K}$) 的发现^[21,22], 为实现单分子磁体在自旋器件、量子计算等方面的实际应用奠定了坚实的基础. 本章主要回顾总结了稀土单分子磁体发展过程中在化学合成方面的几个重要转折点.

4.1 低配位稀土单分子磁体的设计

稀土离子具有较大的离子半径 ($1.06\sim 0.85 \text{ \AA}$) 和多样的配位模式, 通常大多数稀土单分子磁体其配位数都在 $8\sim 12$ 范围内(表2), 低配位数 ($\text{CN}<6$) 的稀土单分子磁体鲜有报道. 众所周知, 稀土离子具有很强的旋轨耦合作用, 但是晶体场的微扰(静电作用)在很大程度上会影响稀土离子的基态能级分布, 从而影响稀土单分子磁体的弛豫路径, 因此获得强轴向性和高对称性的晶体场是构筑高性能稀土单分子磁体的关键所在. 在低配位的情况下, 非轴向性的晶体场干扰相对较小, 因此更容易实现构筑强轴向性晶体场的目标, 理论计算表明一配位的 $[\text{DyO}]^+$ 离子的有效能垒超过了 3000 K ^[23]. 此外, 对稀土单分子磁体而言, 尽管 D_{4d} 、 D_{5h} 和 D_{3h} 点群被视为理想的对称性构型^[24], 但是其在阻塞温度方面并没有质的突破, 这主要是由于分子较低的对称性旋转轴 ($n<8$) 导致了零场量子隧穿. 如果稀土离子只与一个或两个原子配位, 那么该稀土配合物的理想构型是线性的, 属于 $C_{\infty v}$ 或 $D_{\infty h}$ 点群, 这样分子中就有一条无穷高次轴, 不仅 Kramers 双稳态具有完美轴向性, 而且在双稳态内部的自旋-声子弛豫过程(量子隧穿)也会淬灭, 从而极大改善稀土单分子磁体的性能, 因此合成低配位的稀土单分子磁体是目前单分子磁性领域主要的

研究方向之一.

近几年, 本课题组^[25]报道了一系列低配位稀土配合物, 并对其单分子磁体性质开展了详细的研究. 其中, 2014年报道的三配位 Er^{III} 基化合物 $\text{Er}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$, 是第一例赤道类型配位的稀土单分子磁体, 其变频虚部交流磁化率 (χ'') 信号呈现出一系列温度依赖的交流弛豫峰, 表明该化合物具有很强的单分子磁体特征(图4(a)). 然而对其同构的 Dy^{III} 基化合物 $\text{Dy}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ 进行交流磁化率测试, 结果表明在温度为 1.9 K , 无外加场时虚部交流磁化率没有表现出慢磁弛豫信号. 这主要是由于自由 Er^{III} 离子具有拉长型的基态电子云密度, 根据静电互斥模型, 这样的稀土离子适合赤道类型的晶体场^[26]; 而自由 Dy^{III} 离子的基态电子云密度是扁圆型的, 情况与之恰好相反, 因此两个化合物表现出了截然不同的单分子磁体性质.

2017年, Murugesu 课题组^[27]报道了一例五配位的 Dy^{III} 基稀土单分子磁体 $(\text{NN}^{\text{TBS}})\text{DyI}(\text{THF})_2$ ($\text{NN}^{\text{TBS}}=\text{fc}(\text{NHSi}^t\text{BuMe}^2)$, $\text{fc}=1,1'$ ferrocenediyl), 该分子具有三角双锥的配位构型, 赤道位置被两个中性的四氢呋喃分子和一个碘负离子所占据, 平均键长为 $2.62 \text{ \AA}$; 轴向位置则被两个携带负电荷的氮原子所占据, 平均 $\text{Dy}-\text{N}$ 键长仅为 $2.20 \text{ \AA}$, 这样的分子构型产生了一个很强的轴向晶体场, 其有效能垒高达 771 K , 阻塞温度为 14 K (图4(b)). 该课题组通过从头计算对其磁学性质做进一步的探讨, 当把赤道配位的四氢呋喃分子和碘负离子分别移除之后, 其有效能垒可以对应增加 22.2% 和 13.7% , 这说明非轴向晶体场的干扰主要来自配位的四氢呋喃分子. 计算结果与其结构特征相吻合, $\text{Dy}-\text{I}$ 键长和 $\text{Dy}-\text{O}$ 键长分别为 3.09 和 $2.38 \text{ \AA}$, 表明镝离子和碘负离子之间存在更弱的静电作用; 当把赤道配位的所有分子移除之后, 分子是二配位的结构, 其有效能垒提升了近3倍, 达到 2289 K . 此时, 与理想二配位结构(完美线性结构)相比, 限制其有效能垒的主要因素是 $\text{N}-\text{Dy}-\text{N}$ 之间的夹角, 仅为 137.7° .

低配位稀土单分子磁体在合成上具有较大的难度, 一方面需要合成空间位阻较大的配体, 另一方面, 这类化合物在空气中通常是不稳定的.

4.2 强轴向型晶体场设计

表3总结了近些年来有代表性的高能垒稀土单分子磁体^[21,22,27-33]; 表4总结了近些年来典型的具有优势

图 4 (a) 稀土单分子磁体的静电互斥模型, 其中绿色箭头表示的是总角动量的取向(上); $\text{Er}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ 的晶体结构和其在零直流场下, 不同温度下的虚部交流磁化率的频率依赖关系(下). (b) $(\text{NN}^{\text{TBS}})\text{DyI}(\text{THF})_2$ 的晶体结构和其在零直流场下, 6~60 K 温度内的虚部交流磁化率的频率依赖关系, 图中插图为弛豫时间与温度之间的依赖关系(网络版彩图)

Figure 4 (a) Depictions of low- and high-energy configurations of the f -orbital electron density with respect to the crystal field environment for a $4f$ ion of oblate and prolate electron density (top); the molecular structure and the variable-frequency out-of-phase ac susceptibility under the zero-dc field with different temperatures for the compound $\text{Er}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$. (b) The molecular structure and the variable-frequency out-of-phase ac susceptibility under the zero-dc field with temperature range from 6 to 60 K for the compound $(\text{NN}^{\text{TBS}})\text{DyI}(\text{THF})_2$. Inset: relaxation time of the magnetization, $\ln(\tau)$ vs T^{-1} (color online).

表 3 不同配位构型的高能垒稀土单分子磁体^{a)}

Table 3 High-barrier Ln-SMMs with different coordination geometries^{a)}

化合物名称	分子对称性	有效能垒 (K)	发表年份	参考文献
$(\text{NN}^{\text{TBS}})\text{DyI}(\text{THF})_2$	D_{3h}	771	2017	[27]
$[\text{Tb}(\text{Pc})(\text{Pc}')]]$	D_{4d}	938	2013	[28]
$[\text{Dy}(\text{Lz})_2(\text{o-vanilin})_2] \cdot \text{NO}_3$	D_{4d}	615	2016	[29]
$[\text{Dy}^{\text{III}}(\text{OPCy}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$	D_{5h}	543	2016	[30]
$[\text{Dy}^{\text{III}}(\text{OP}^t\text{Bu}(\text{NH}^i\text{Pr})_2)_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$	D_{5h}	735	2016	[31]
$[\text{Dy}^{\text{III}}(\text{bbpen})\text{Br}]$	D_{5h}	1025	2016	[32]
$[\text{Dy}^{\text{III}}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{py})_5]^+$	D_{5h}	1815	2016	[33]
$[(\text{Cp}^{\text{III}})_2\text{Dy}]^+$	metallocene	1837	2017	[21,22]

a) $\text{NN}^{\text{TBS}} = \text{fc}(\text{NHSi}^t\text{BuMe}^2)_2$, $\text{fc} = 1, 1'$ ferrocenediyl; $\text{pc}' = \text{Pc} - [\text{O} - (\text{C}_6\text{H}_4) - \text{p}^t\text{Bu}]_8$; $\text{Lz} = 6$ -pyridin-2-yl-[1,3,5]triazine-2,4-diamine; $\text{Cp}^{\text{III}} = 1,2,4$ -tri(tert-butyl)cyclopentadienide; $\text{H}_2\text{bbpen} = N, N'$ -bis(2-hydroxybenzyl)- N, N' -bis(2-methylpyridyl)ethylenediamine.

键特征的高能垒稀土单分子磁体^[9,27,32~37].

通过对高能垒稀土单分子磁体的总结分析, 可以得出以下结论. (1) 对稀土单分子磁体而言, D_{4d} 、 D_{5h} 和 D_{3h} 是理想的配位构型, 稀土离子处在强轴向型晶体

场的环境中. (2) 大多数情况下, 稀土离子处在较低对称性的晶体场中, 此时可以通过构筑优势键来实现强轴向型晶体场的设计. (3) 理想配位构型可以与优势键结合起来, 即在理想配位构型的前提下, 使轴向配

表 4 具有优势键特征的高能垒稀土单分子磁体

Table 4 High-barrier Ln-SMMs featuring the predominant bonds

化合物名称	自旋中心	优势键平均键长 (Å)	其他配位键平均键长 (Å)	有效能垒 (K)	发表年份	参考文献
(NN ^{TBS})DyI(THF) ₂	Dy	2.205	2.617	771	2017	[27]
DyNCN	Dy	2.393	2.571	335	2014	[9]
C=Dy=C	Dy	2.432	2.474	810	2016	[34]
DyN ₅ -O ^t Bu	Dy	2.112	2.561	1815	2016	[33]
[Dy ^{III} (bbpen)Br]	Dy	2.163	2.639	1025	2016	[32]
Zn-Dy-Zn	Dy	2.208	2.393	439	2013	[35]
Zn ₂ -Dy-Zn ₂	Dy	2.324	2.675	430	2016	[36]
Dy ₄ K ₂	Dy1	2.072	2.353	696	2013	[37]
	Dy2	2.071	2.368			
	Dy3	2.099	2.377			
	Dy4	2.114	2.371			

位键成为优势键。(4) 即使在理想的配位构型(一配位与线型二配位除外)中, 赤道晶体场对横向磁各向异性的贡献仍然不可忽略。我们可以通过赤道晶体场所产生的横向磁各向异性与轴向晶体场所产生的轴向磁各向异性的比值来描述晶体场的分裂程度和轴向性。显然, 比值为零时, 对应于完美的轴向晶体场。

近两年来, 具有 D_{5h} 配位构型的稀土单分子磁体表现出优越的磁学性质。童明良课题组报道的 D_{5h} 构型的Dy^{III}基单分子磁体[Dy^{III}(OPCy₃)₂(H₂O)₅]³⁺[30]和[Dy^{III}(bbpen)Br]^[32], 分别打破了化合物[Tb(Pc)(Pc')]⁺所保持的938 K的有效能垒记录和N₂³⁻-Tb₂所保持的14 K的阻塞温度记录。随后, 郑彦臻课题组[33]所报道的稀土单分子磁体[Dy^{III}(O^tBu)₂(py)₅]⁺再次将有效能垒提高到1815 K。通过对一系列 D_{5h} (或 O_h)配位构型的稀土单分子磁体的总结分析, 我们可以发现, (1) 轴向位置被带有负电荷的配体所占据同时赤道位置被电子云密度更弱的配体(如上的碘负离子、吡啶分子等)所占据; (2) 轴向配位原子与稀土离子所形成的核心单元L-Dy-L的角度越接近180°。若同时满足上述两个条件, 晶体场的横向磁各向异性干扰则越少, 即轴向性越突出。

4.3 磁耦合体系设计

如前所述, 单核稀土单分子磁体在近几年的发展中取得了卓越的成就, 尤其在有效能垒方面。然而, 在大多数单核稀土单分子磁体中量子隧穿现象仍然存在, 主要表现在蝴蝶状磁滞回线在零场时磁化强度的

骤然下降甚至消失。因此, 如何抑制稀土单分子磁体普遍存在的量子隧穿行为将成为分子磁性领域重要的研究方向。研究表明, 多核稀土单分子磁体中的分子内磁相互作用可以产生交换偏置场, 在一定程度上抑制量子隧穿行为[38]。这种分子内的磁相互作用主要包括磁偶极相互作用和磁交换相互作用, 除此之外还有电四极矩相互作用、超精细相互作用以及超交换相互作用等, 但是后者在大多数稀土单分子磁体中通常较弱, 一般可以忽略。众所周知, 稀土离子的4f轨道是内层轨道, 被外层的5s和5p轨道所屏蔽, 因此大多数情况下4f轨道并不参与成键。然而, 分子内的磁相互作用通常是依靠桥联配体实现的, 4f轨道被屏蔽的本质属性导致分子内的磁相互作用通常较弱, 本节我们将通过总结一些实例介绍几种增强分子内磁相互作用的方法。

4.3.1 自由基桥联的双核稀土单分子磁体

在设计合成自由基桥联的双核稀土单分子磁体工作中, 以Long课题组的报道最具特色。表5^[38-43]总结了近些年来该课题组在此方面的一些代表性工作。通过对典型的自由基桥联的双核稀土单分子磁体的总结分析, 可以得出如下结论: (1) 该体系通常具有较大的耦合常数(负值)和阻塞温度, 表明稀土离子和自由基之间存在较强的相互作用(反铁磁); (2) 自由基与稀土离子之间相互作用的大小与自由基的种类以及稀土离子的选择均有关系; (3) 每个稀土离子自身的配位构型对整个耦合体系的磁学性质也会产生重要的影响。

表 5 Long课题组在自由基桥联的双核稀土单分子磁体方面的代表性工作^{a)}Table 5 Representative work in radical-bridged Ln-SMMs from Long group^{a)}

化合物名称	耦合常数 (cm ⁻¹)	同构Dy/Tb基化合物	阻塞温度 (K)	发表年份	参考文献
[[{(Me ₃ Si) ₂ N] ₂ (THF)Gd} ₂ (μ-η ² : η ² -N ₂)] ⁻	-27.0	[[{(Me ₃ Si) ₂ N] ₂ (THF)Dy ₂ (μ-η ² : η ² -N ₂)] ⁻	8.3	2011	[39]
		[[{(Me ₃ Si) ₂ N] ₂ (THF)Tb ₂ (μ-η ² : η ² -N ₂)] ⁻	14	2011	[40]
[(Cp* ₂ Gd) ₂ (μ-bpym)] ⁺	-10.0	[(Cp* ₂ Dy) ₂ (μ-bpym)] ⁺	6.5	2012	[41]
[(Cp* ₂ Gd) ₂ (μ-tppz)] ⁺	-6.9	[(Cp* ₂ Dy) ₂ (μ-tppz)] ⁺	3.25	2014	[42]
[Cp* ₆ Gd ₃ (μ ₃ -HAN)] ⁰	-5.0	[Cp* ₆ Dy ₃ (μ ₃ -HAN)] ⁰	3.5	2017	[43]
[(Cp ^{Me₄H}) ₂ Gd(THF) ₂ (μ-N ₂)] ⁻	-20	[(Cp ^{Me₄H}) ₂ Tb(THF) ₂ (μ-N ₂)] ⁻	14	2017	[38]
	-7.3	[(Cp ^{Me₄H}) ₂ Dy(THF) ₂ (μ-N ₂)] ⁻	2	2017	
	-23.1	[(Cp ^{Me₄H}) ₂ Tb ₂ (μ-N ₂)] ⁻	20	2017	
	-7.2	[(Cp ^{Me₄H}) ₂ Dy ₂ (μ-N ₂)] ⁻	6.6	2017	

a) Cp*=pentamethylcyclopentadienyl; bpym=2,2'-bipyrimidine; tppz=2,3,5,6-tetra(2-pyridyl)pyrazine; HAN=hexaazatrinaphthylene.

理论研究表明, 自由基体系中的强相互作用主要是自由基与稀土离子之间Kinetic交换作用的贡献^[44]. 以氮负离子自由基桥联的稀土配合物为例, 自由基中存在一个未配对的电子, 该电子位于 π^* 轨道上, 且仅与每一个稀土离子的 $4f_{xyz}$ 轨道重叠, 于是该电子可以在 π^* 轨道和 $4f_{xyz}$ 轨道之间转移, 从而大大增强了体系的磁相互作用(图5(a)). 然而, 对于大多数双核稀土单分子磁体而言, 体系内的磁相互作用通常是很弱的, 一方面是因为大多数体系中磁交换相互作用(包括直接相互作用和Kinetic交换作用)贡献很小, 另一方面是因为普遍存在的磁偶极相互作用和超交换相互作用也通常比较弱. 2017年, Winpenny课题组^[45]提出了一种确定双核稀土单分子磁体分子内磁相互作用的程序方法: (1) 通过电子顺磁共振(EPR)光谱确定体系配位“口袋”的主要 g 值; (2) 利用CASSCF-SO对主要 g 值的空间取向进行计算, 同时借助远红外光谱(FIR)和非弹性中子散射(INS)对计算的结果进行佐证; (3) 将上述两个过程结合起来确定每个“口袋”的本质电子结构; (4) 对双核稀土单分子磁体进行EPR测试, 结合上述得到的电子结构对体系内的磁相互作用进行准确拟合(图5(b)).

4.3.2 桥联配体的选择

分子中桥联配体的种类及连接方式会直接影响金属中心之间磁相互作用的大小. 自从2010年以来, Layfield等相继报道了由Cl^[46]、N杂环^[47]及S^[48]桥联的一系列茂金属Dy₂稀土配合物并研究了它们的单分子磁

体性质(图6). 化合物**1a**是Cl离子桥联的Dy₂化合物, 而化合物**1b**是Cl离子桥联的一维链状结构, 其与化合物**1a**以1:3的比例共结晶在同一晶体中无法有效分离, 但是交流磁化率信号很好地揭示了两种化合物的比例关系, 化合物**1a**的有效能垒为38 K而**1b**为98 K. 化合物**1c**则呈现了与**1a**不同的双核结构, 但仍然展示了典型的单分子磁体特征, 能垒为49 K. 化合物**2a**和**2b**是由N杂环的配体桥联而成, **2b**展现了一个平面类型的Dy₂N₄核结构而**2a**的核结构则呈现了一定的角度, 结果两个化合物展示了完全不同的磁动力学性质. **2a**展示了非常弱的虚部交流信号, **2b**则表现出了明显的单分子磁体行为, 但与化合物**1a**和**1c**相比较, 其单分子磁体性质并没有明显的提升, 能垒为47 K. 为了提高单分子磁体性质, 该课题组进一步合成了由软供体S桥联的双核化合物**3**, 结果表明, 其磁学性质得到了明显的提升, 虚部交流磁化率的出峰温度高达40 K并且能垒达到了192 K, 这主要得益于S原子软供体的性质增强了Dy^{III}离子之间的交换相互作用.

除了上述桥联配体以外, 其他结构的桥联配体也相继被报道, 特别是氧桥联配体(包括羧酸氧、酚羟基氧、醇羟基氧等)的发现为分子磁体的发展做出了重要的贡献. 2017年, 高松课题组报道了一例羟基桥联的五配位Dy₂单分子磁体[Dy(μ-OH)(DBP)₂(THF)]₂ (图7), 两个Dy^{III}离子都是五配位的四角锥构型, 酚氧负离子与Dy^{III}离子之间的配位键最短, 为优势键. 理论计算表明磁各向异性轴方向即优势键所在的方向, 其有效能垒为721 K. 对分子内的磁相互作用研究表明, 两个

图 5 (a) DFT计算: $N_2^{3-}-Ln_2$ 的轨道能级分布; (b) 确定不对称双核稀土单分子磁体分子内相互作用的程序方法示意图(网络版彩图)

Figure 5 (a) Magnetic orbitals in $N_2^{3-}-Ln_2$ obtained from DFT calculations; (b) the process for determining the magnetic exchange in asymmetric lanthanide dimetallics (color online).

图 6 由Cl、N及S桥联的一系列茂金属 Dy_2 稀土配合物(网络版彩图)

Figure 6 A series of Cp-coordinated Dy_2 -SMMs with different bridged ligands (color online).

Dy^{III} 离子之间存在着明显的反铁磁相互作用($J_{ex} = -6.4 \text{ cm}^{-1}$; $J_{dp} = 1.8 \text{ cm}^{-1}$), 其阻塞温度为8 K, 说明分子内的强反铁磁相互作用有效抑制了量子隧穿行为。

4.3.3 稀土-过渡(异金属)相互作用

相比于稀土离子之间, 过渡金属离子与稀土离子间具有更强的磁相互作用, 这主要因为过渡金属离子的3d轨道是裸露的, 容易与相邻离子进行磁耦合, 同时过渡金属离子核电荷数和离子半径较小, 受到稀土离子的静电排斥作用相对较小, 有利于磁耦合的产生。利用这一特点, 通过引入过渡金属离子与稀土离子相

互作用来增强分子内的磁耦合是提高单分子磁体磁各向异性、抑制体系量子隧穿行为的有效方法^[49]。

2014年, 童明良课题组^[50]报道了一例线性的 $[Fe_2 Dy]$ 化合物(图8), 与先前该课题组报道的 $[Zn_2 Dy]$ ^[35]相比, 二者的结构基本一致, Dy^{III} 离子所在的晶体场均具有 D_{5h} 的对称性, 稀土离子和过渡金属离子之间通过酚氧桥联。磁性测试和理论计算表明, Dy^{III} 离子和 Fe^{II} 离子之间存在明显的铁磁相互作用, 虚部交流磁化率测试表明 $[Fe_2 Dy]$ 分子内的量子隧穿行为被有效抑制, 这都说明 Fe^{II} 离子的引入成功增强了分子内的磁耦合, 其有效能垒为 319 cm^{-1} , 是目前异金属单分子磁体的能

图 7 (a) $[\text{Dy}(\mu\text{-OH})(\text{DBP})_2(\text{THF})_2]_2$ 的晶体结构; (b) $[\text{Dy}(\mu\text{-OH})(\text{DBP})_2(\text{THF})_2]_2$ 的磁滞回线, 励磁速率 200 Oe/s; 插图: 为稀释样品的磁滞回线数据, 掺杂比 $\text{Dy}^{\text{III}}:\text{Y}^{\text{III}}=5\%:95\%$ (网络版彩图)

Figure 7 The molecular structure (a) and variable-field magnetization data under a scanning rate of 200 Oe/s for the compound $[\text{Dy}(\mu\text{-OH})(\text{DBP})_2(\text{THF})_2]_2$. Inset: variable-field magnetization data for an yttrium analogue with 5% dysprosium doping (color online).

图 8 (a) 化合物 $[\text{Fe}_2\text{Dy}]$ 在 300~2 K 范围内和 100 Oe 的外磁场下 $\chi_m T$ 值的温度依赖性, 插图: 为化合物的晶体结构, 图中绿色箭头表示磁各向异性轴的取向; (b) 化合物 $[\text{Fe}_2\text{Dy}]$ 在零直流场下, 温度 20~45 K 范围内, 交流磁化率的频率依赖关系, 插图: 为磁矩弛豫时间与温度之间的依赖关系; 图中红色线圈提示量子隧穿行为被有效抑制 (网络版彩图)

Figure 8 (a) The molecular structure and plots of temperature dependence of $\chi_m T$ for the compound $[\text{Fe}_2\text{Dy}]$; (b) variable-frequency out-of-phase ac susceptibility for the compound under the zero-dc field with temperature range from 20 to 45 K. Inset: relaxation time of the magnetization, $\ln(\tau)$ vs. T^{-1} . The red circle suggests the QTM behavior was suppressed effectively (color online).

垒记录。

此外, 在超分子研究领域, 基于配位化学由过渡金属离子自组装形成的超分子格子一直以来都是研究的热点^[51], 但是在 3d 过渡金属超分子格子中引入稀土离子构筑 3d-4f 超分子格子却鲜有报道。根据软硬酸碱理论, 3d 过渡金属离子属于软酸, 易于与弱碱类配位原子 (N) 键合; 而硬酸型的稀土离子则倾向于与硬碱型配位原子 (O) 键合。因此, 选择同时含有多个氧原子和氮原子的 Schiff 碱配体或醇胺类配体是构筑 3d-4f 超分子格子的理想选择。近年来, 本课题组先后报道了 $[2 \times 2]$ 、 $[3 \times 2]$ 、 $[3 \times 3]$ 的 3d-4f 超分子格子并对其磁学性质进行了探究^[52,53]。基于以上工作, 我们通过对双酞胺配体 H_4bhphp (图 9) 分析, 发现其具有三个不同大小的配位

口袋, 其中两个较大的 O-N-N-O 配位口袋可以和稀土离子配位, 一个较小的 N-N-N 配位口袋位于配体中间, 能很好地螯合 3d 过渡金属离子。于是我们以高氯酸根阴离子作为模板剂, 用配体 H_4bhphp 和稀土离子反应得到了超分子金属环片段化合物, 分析该片段化合物的结构发现两个配体分别通过端基的 O-N-N-O 配位口袋与 Dy^{III} 离子螯合, 形成了 120° 的夹角; 与 Dy^{III} 离子配位的氢氧根离子夹在两个配体之间, 并平分两个配体组成的夹角。值得注意的是, 每个配体还有两个配位口袋未被利用, 分别是端基的 O-N-N-O 配位口袋以及配体中间的 N-N-N 配位口袋。于是, 很自然地我们想到在此片段的基础上引入 3d 过渡金属离子, 结果成功构筑了 $[\text{Dy}_6\text{Cu}_6]$ 异金属超分子大环^[54]。

图9 (a) 上图为金属环片段化合物的晶体结构及构筑异金属超分子大环的示意图; 下图为双酰胺配体H₄bhphp的结构; (b) [Dy₆Cu₆]异金属超分子大环的晶体结构(网络版彩图)

Figure 9 (a) The schematic diagram for constructing the [Dy₆Cu₆] wheel and the coordination motif of the deprotonated ligand H₄bhphp. (b) The molecular structures of [Dy₆Cu₆] viewed from different directions (color online).

5 单分子磁体研究的其他进展及展望

本文依次介绍了单分子磁体的理论研究进展和构筑高性能过渡金属单分子磁体的方法, 重点介绍了近几年稀土单分子磁体在化学合成上的研究进展. 除此之外, 在单分子磁体的研究过程中, 以下几个方面也取得了重要突破.

5.1 从头计算

从头计算是一种基于分子真实结构的理论计算方法, 目前在研究单分子磁体的磁构关系和弛豫机理方面被广泛应用. 与经验晶体场模型、点电荷静电模型、密度泛函等理论计算方法比较, 从头计算表现出明显的优势, 它可以在实验的基础上最全面、最准确地给出电子结构的信息. 目前, 从头计算在计算速度和准确性上都取得了重要突破, 已由最初的标准CASSCF计算发展到更加精确的CASPT2计算^[55], 主要表现在三个方面: (1) 由4f壳层延伸至4f+5d壳层; (2) 将电子之间的动态相关性(dynamical electron correlation)考虑其中; (3) 从晶格的角度, 将临近分子的作用和Madelung静电势考虑其中.

5.2 单分子磁环

单分子磁环的产生主要是由于磁性分子内环形磁矩单元顺时针方向或逆时针方向的有序排列, 其最典

型的代表当属2006年报道的[Dy₃]化合物^[56], 直流磁化率研究表明此化合物呈抗磁基态, 但是交流磁化率信号表明它仍然表现出了典型的单分子磁体特征. 随后, Sessoli等^[57]对其进行了单晶磁化率的测试, Chibotaru等^[58]对其进行了理论计算, 结果均表明, 抗磁基态是由于Dy^{III}离子强各向异性轴的环形非线性连接导致, 其仍然是二重简并的, 分别对应于磁矩的顺时针和逆时针排列, 表现出自旋手性的特征. 近几年, 其他拓扑结构的单分子磁环也相继被报道, 这里不再展开叙述. 需要特别指出的是, 2017年, Murray等^[59]报道了第一例3d-4f异金属单分子磁环[Cr^{III}Dy^{III}]₆, 过渡金属Cr^{III}离子处在中心位置, 作为桥联原子将两个Dy₃平面连接在一起. 随后, 本课题组^[60]报道了[Tb₆Cu₆]异金属单分子磁环.

5.3 单分子磁体相关的测试技术

对单分子磁体的测试使用频率最高的是SQUID磁学测量系统. 2009年Sessoli等首次将角度依赖的单晶磁学测试技术应用到单分子磁体领域^[61], 但是该技术受到晶系和阻塞温度的限制, 随后该课题组又将扭矩磁学测量技术应用到单分子磁体领域^[62], 该技术突破了高阻塞温度的制约, 具有更广阔的应用前景. 这两项技术可以使我们从实验上获得单分子磁体磁各向异性方面的信息, 弥补理论计算的不足. 此外, 分子光谱

技术对单分子磁体而言也是尤为重要的, 它可以帮助研究者获取能级分布的信息, 从而帮助我们确定弛豫路径和有效能垒, 同时它还可以验证和修正理论计算的结果, 目前荧光光谱技术、远红外测试技术以及中子散射技术均已应用到单分子磁体领域.

单分子磁体发展至今亟需解决的问题主要有:

(1) 高性能、高稳定性稀土单分子磁体的合成; 诸多高性能单分子磁体在空气中是不稳定的, 如前文提到的二配位的 Co^{II} 单分子磁体 $[(\text{NHC})\text{CoNDmp}]$ 以及阻塞温度为60 K的 $[(\text{Cp}^{\text{III}})_2\text{Dy}][\text{BPh}_4]$ 化合物, 这将在一定程度上阻碍单分子磁体的应用, 因此合成更高性能、更高稳定性的单分子磁体仍是目前面临的主要任务.

在高性能单分子磁体的表面负载方面, 化合物 $[\text{Ln}(\text{Pc})(\text{Pc}')]$ 由于具有优越的化学稳定性而备受青睐.

(2) 单分子磁体的负载, 通过自组装或定向成键的方式将分子磁体负载在基底上实现单层有序排布是其实现广泛应用的重要前提, 目前在分子磁体与基体之间相互作用的认知上仍然存在盲区;

(3) 强轴向性晶体场的突破: Dy^{III} 基卡宾化合物(氮卡宾、碳卡宾)的合成面临较大阻力; 将稀土离子包覆在富勒烯等空腔中是获得高对称性和强轴向性晶体场不可忽视的重要方法;

(4) 分子内强相互作用与自旋中心强轴向性晶体场的结合.

参考文献

- Sessoli R, Gatteschi D, Caneschi A, Novak MA. *Nature*, 1993, 365: 141–143
- Donati F, Rusponi S, Stepanow S, Wäckerlin C, Singha A, Persichetti L, Baltic R, Diller K, Patthey F, Fernandes E, Dreiser J, Šljivančanin Ž, Kummer K, Nistor C, Gambardella P, Brune H. *Science*, 2016, 352: 318–321
- Casimir HBG, du Pré FK. *Physica*, 1938, 5: 507–511
- Guo YN, Xu GF, Gamez P, Zhao L, Lin SY, Deng R, Tang J, Zhang HJ. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 8538–8539
- Ungur L, Chibotaru LF. *Inorg Chem*, 2016, 55: 10043–10056
- Guo YN, Xu GF, Guo Y, Tang J. *Dalton Trans*, 2011, 40: 9953–9963
- Liddle ST, van Slageren J. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 6655–6669
- Guo Y-N. Relaxation dynamics of Dysprosium(III) single molecule magnets. *Dissertation for the Doctoral Degree*. Changchun: Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 2012
- Guo YN, Ungur L, Granroth GE, Powell AK, Wu C, Nagler SE, Tang J, Chibotaru LF, Cui D. *Sci Rep*, 2015, 4: 5471
- Ruiz E, Cirera J, Cano J, Alvarez S, Loose C, Kortus J. *Chem Commun*, 2008, 113: 52–54
- Feng M, Tong ML. *Chem Eur J*, 2018, 365
- Yao XN, Du JZ, Zhang YQ, Leng XB, Yang MW, Jiang SD, Wang ZX, Ouyang ZW, Deng L, Wang BW, Gao S. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 373–380
- Zadrozny JM, Atanasov M, Bryan AM, Lin CY, Rekker BD, Power PP, Neese F, Long JR. *Chem Sci*, 2013, 4: 125–138
- Zadrozny JM, Xiao DJ, Atanasov M, Long GJ, Grandjean F, Neese F, Long JR. *Nat Chem*, 2013, 5: 577–581
- Zhang P, Guo YN, Tang J. *Coord Chem Rev*, 2013, 257: 1728–1763
- Cotton S. Introduction to the lanthanides. In: *Lanthanide and Actinide Chemistry*. Hoboken: John Wiley & Sons, Ltd., 2006. 1–7
- Tang J, Zhang P. Lanthanide single-ion molecular magnets. In: *Lanthanide Single Molecule Magnets*. Heidelberg: Springer, 2015. 1–39
- Lu E, Li Y, Chen Y. *Chem Commun*, 2010, 46: 4469–4471
- Rong W, Cheng J, Mou Z, Xie H, Cui D. *Organometallics*, 2013, 32: 5523–5529
- Ishikawa N, Sugita M, Ishikawa T, Koshihara SY, Kaizu Y. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 8694–8695
- Goodwin CAP, Ortu F, Reta D, Chilton NF, Mills DP. *Nature*, 2017, 548: 439–442
- Guo FS, Day BM, Chen YC, Tong ML, Mansikkamäki A, Layfield RA. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 11445–11449
- Ungur L, Chibotaru LF. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13: 20086–20090
- Jiang SD, Wang BW, Gao S. Advances in lanthanide single-ion magnets. In: *Molecular Nanomagnets and Related Phenomena*. Heidelberg: Springer, 2015. 111–141
- Zhang P, Zhang L, Wang C, Xue S, Lin SY, Tang J. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 4484–4487

- 26 Rinehart JD, Long JR. *Chem Sci*, 2011, 2: 2078–2085
- 27 Harriman KLM, Brosmer JL, Ungur L, Diaconescu PL, Murugesu M. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 1420–1423
- 28 Ganivet CR, Ballesteros B, de la Torre G, Clemente-Juan JM, Coronado E, Torres T. *Chem Eur J*, 2013, 19: 1457–1465
- 29 Wu J, Jung J, Zhang P, Zhang H, Tang J, Le Guennic B. *Chem Sci*, 2016, 7: 3632–3639
- 30 Chen YC, Liu JL, Ungur L, Liu J, Li QW, Wang LF, Ni ZP, Chibotaru LF, Chen XM, Tong ML. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 2829–2837
- 31 Gupta SK, Rajeshkumar T, Rajaraman G, Murugavel R. *Chem Sci*, 2016, 7: 5181–5191
- 32 Liu J, Chen YC, Liu JL, Vieru V, Ungur L, Jia JH, Chibotaru LF, Lan Y, Wernsdorfer W, Gao S, Chen XM, Tong ML. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 5441–5450
- 33 Ding YS, Chilton NF, Winpenny REP, Zheng YZ. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 16071–16074
- 34 Gregson M, Chilton NF, Ariciu AM, Tuna F, Crowe IF, Lewis W, Blake AJ, Collison D, McInnes EJJ, Winpenny REP, Liddle ST. *Chem Sci*, 2016, 7: 155–165
- 35 Liu JL, Chen YC, Zheng YZ, Lin WQ, Ungur L, Wernsdorfer W, Chibotaru LF, Tong ML. *Chem Sci*, 2013, 4: 3310–3316
- 36 Sun WB, Yan PF, Jiang SD, Wang BW, Zhang YQ, Li HF, Chen P, Wang ZM, Gao S. *Chem Sci*, 2016, 7: 684–691
- 37 Blagg RJ, Ungur L, Tuna F, Speak J, Comar P, Collison D, Wernsdorfer W, McInnes EJJ, Chibotaru LF, Winpenny REP. *Nat Chem*, 2013, 5: 673–678
- 38 Demir S, Gonzalez MI, Darago LE, Evans WJ, Long JR. *Nat Commun*, 2017, 8: 2144
- 39 Rinehart JD, Fang M, Evans WJ, Long JR. *Nat Chem*, 2011, 3: 538–542
- 40 Rinehart JD, Fang M, Evans WJ, Long JR. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 14236–14239
- 41 Demir S, Zadrozny JM, Nippe M, Long JR. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 18546–18549
- 42 Demir S, Nippe M, Gonzalez MI, Long JR. *Chem Sci*, 2014, 5: 4701–4711
- 43 Gould CA, Darago LE, Gonzalez MI, Demir S, Long JR. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 10103–10107
- 44 Vieru V, Iwahara N, Ungur L, Chibotaru LF. *Sci Rep*, 2016, 6: 24046
- 45 Giansiracusa MJ, Moreno-Pineda E, Hussain R, Marx R, Martínez Prada M, Neugebauer P, Al-Badran S, Collison D, Tuna F, van Slageren J, Carretta S, Guidi T, McInnes EJJ, Winpenny REP, Chilton NF. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 2504–2513
- 46 Sulway SA, Layfield RA, Tuna F, Wernsdorfer W, Winpenny REP. *Chem Commun*, 2012, 48: 1508–1510
- 47 Layfield RA, McDouall JJW, Sulway SA, Tuna F, Collison D, Winpenny REP. *Chem Eur J*, 2010, 16: 4442–4446
- 48 Tuna F, Smith CA, Bodensteiner M, Ungur L, Chibotaru LF, McInnes EJJ, Winpenny REP, Collison D, Layfield RA. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 6976–6980
- 49 Liu K, Shi W, Cheng P. *Coordin Chem Rev*, 2015, 289–290: 74–122
- 50 Liu JL, Wu JY, Chen YC, Mereacre V, Powell AK, Ungur L, Chibotaru LF, Chen XM, Tong ML. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 12966–12970
- 51 Cook TR, Stang PJ. *Chem Rev*, 2015, 115: 7001–7045
- 52 Wu J, Zhao L, Guo M, Tang J. *Chem Commun*, 2015, 51: 17317–17320
- 53 Wu J, Zhao L, Zhang L, Li XL, Guo M, Tang J. *Inorg Chem*, 2016, 55: 5514–5519
- 54 Wu J, Zhao L, Zhang L, Li XL, Guo M, Powell AK, Tang J. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 15574–15578
- 55 Ungur L, Chibotaru LF. *Chem Eur J*, 2017, 23: 3708–3718
- 56 Tang J, Hewitt I, Madhu NT, Chastanet G, Wernsdorfer W, Anson CE, Benelli C, Sessoli R, Powell AK. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 1729–1733
- 57 Luzon J, Bernot K, Hewitt IJ, Anson CE, Powell AK, Sessoli R. *Phys Rev Lett*, 2008, 100: 247205
- 58 Chibotaru LF, Ungur L, Soncini A. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 4126–4129
- 59 Vignesh KR, Soncini A, Langley SK, Wernsdorfer W, Murray KS, Rajaraman G. *Nat Commun*, 2017, 8: 1023
- 60 Wu J, Li XL, Guo M, Zhao L, Zhang YQ, Tang J. *Chem Commun*, 2018, 54: 1065–1068
- 61 Bernot K, Luzon J, Bogani L, Etienne M, Sangregorio C, Shanmugam M, Caneschi A, Sessoli R, Gatteschi D. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 5573–5579
- 62 Perfetti M, Cucinotta G, Boulon ME, El Hallak F, Gao S, Sessoli R. *Chem Eur J*, 2014, 20: 14051–14056

Recent advance on single molecule magnets

Zhenhua Zhu^{1,2}, Mei Guo^{1,2}, Xiao-Lei Li¹, Jinkui Tang^{1*}

¹ State Key Laboratory of Rare Earth Resource Utilization, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China

² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China

*Corresponding author (email: tang@ciac.ac.cn)

Abstract: Molecules which exhibit a macroscopically measurable slow relaxation of their magnetization are named single molecule magnets (SMMs). SMMs mainly including transition metal SMMs (TM-SMMs) and lanthanide SMMs (Ln-SMMs) have received much attention in recent years as they can behave as quantum objects showing potential applications covering quantum computing, high-density data storage devices and spintronics. This review highlights the recent breakthroughs in the field of SMMs with special focus on synthetic strategies towards high-performance SMMs.

Keywords: SMMs, transition metal, lanthanide, relaxation

doi: [10.1360/N032018-00059](https://doi.org/10.1360/N032018-00059)