

单分子磁体

王天维 林小驹 韦吉宗 黄 辉 游效曾*

(南京大学配位化学研究所, 配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

单分子磁体是涉及合成化学、材料科学和凝聚态物理等边缘学科的一个新颖课题。本文对单分子磁体的主要性质、功能、研究方法和最新进展做了评述。重点介绍了含 Mn 和 Fe 这两类重要的单分子磁体。

关键词: 单分子磁体 簇合物 纳米材料 信息材料 量子隧穿效应
分类号: O646.8 641.4

设计和合成具有特定结构和物理功能的分子材料是近年来化学研究的一个重要方向。这类材料在高新技术中有着广泛的应用前景^[1]。分子磁体的研究受到人们广泛的重视, 例如高温有序磁体^[2-6]和自旋交叉配合物^[7-12]的研究。近来, 具有纳米尺寸相的纳米磁体已发展成为又一重要分支。从材料科学观点来看, 当其研究对象是由化学键结合在一起的原子集合体所形成的单一分子时, 例如纳米大小的簇合物 $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (简记为 Mn_{12}Ac , 图 1)^[13], 我们称它为纳米簇合物材料 (nanocluster materials), 或更广义地称之为纳米分子材料。纳米簇合物材料由于它具有的大表面/体积比例而引起特殊的尺寸效应或量子效应, 以及其小型化带来的响应时间、能量损耗和输送效率的改善而在均相催化、光催化、光电子器件和生物体系中原子和电子输送等领域中都受到了重视。本文将重点介绍纳米簇合物所具有的磁性质。

高密度信息储存器件的发展推动了新型磁性材料的研究。例如从铁磁性转变到顺磁性的过渡状态就是一种很好的信息功能。一般认为小粒子可以用来制造高密度的信息储存材料, 但这个过程进行到一定极限大小, 就不再具有原来的磁效应。这里所要介绍的均匀纳米大小的单分子磁体就是摆脱其因

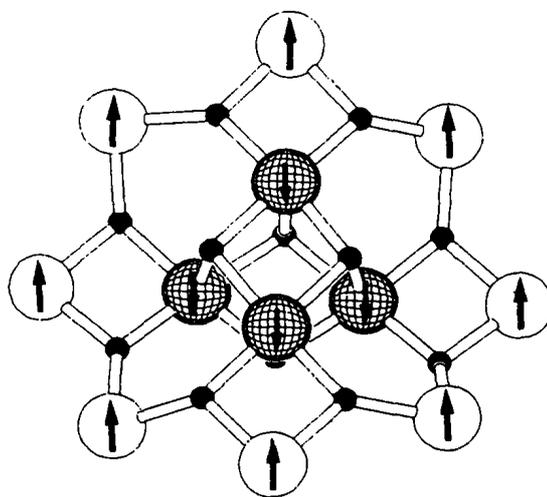


图 1 $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ 核的结构

Fig. 1 Structure of the core of the $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ cluster

境的一种新途径^[14]。这一状态不仅在磁冷冻机、磁量热计、磁共振显像、巨磁阻、磁流体、细胞和抗体标记等^[15, 16]方面有重要用途, 而且在理论研究方面也有重要意义, 因为它提供了量子效应和经典效应并存的证据^[17]。

早在 20 世纪 70~80 年代就合成了不少具有单分子磁性的簇合物, 但当时无人注意到它们的特殊

收稿日期: 2002-08-06。收修改稿日期: 2002-09-18。

国家自然科学基金委员会重点基金资助项目 (No. 90101028) 和国家基础研究重大资助项目 (No. G200077500)。

* 通讯联系人。E-mail: xy2@netra.nju.edu.cn

第一作者: 王天维, 男, 27 岁, 博士研究生; 研究方向: 功能配合物。

磁性质。直到 20 世纪 90 年代初,对其磁性的研究才真正揭开了单分子磁体研究的序幕^[18]。

1 单分子磁体的特征

我们知道,铁磁性物质的特征是其晶格上全部磁矩或磁畴自发地平行排列。如果我们在一个如图 1 所示的大的金属簇合物分子中每个磁性金属离子的自旋(分别用箭头 \uparrow 和 \downarrow 表示其磁矩和外磁场的相对取向)都定向排列,就有可能使一个分子具有了与大块磁体类似的磁结构,从而具有大块磁体才具有的磁性质,这就是单分子磁体(Single Molecular Magnets, SMM)。这类簇合物分子大小已达到纳米级范围,从而使它又具有了纳米粒子的特殊性质和用途。

由于纳米簇合物的组成是固定的,它的结构可以准确测定,所有粒子的结构都相同,它的大小固定,因而是完全单一分布但可进行化学裁剪的纳米材料。它们通常可以在溶液中保持结构,并可包埋在聚合物中。这是它比物理方法合成纳米材料优越的地方。从分子轨道理论不难理解,当增加簇合物中心金属离子的数目时,其分离的能级差减小而使能级倾向于熔合成一个连续的能带,从而可以用经典力学来描述。但当邻近能级分离足够大时,则要求用量子力学对该体系进行描述。对于具有 n 个自旋组分的簇合物,当 n 小时其磁性为简单的顺磁性,当 $n \rightarrow \infty$ 时在某临界温度 T 下则成为铁磁性、亚铁磁性或反铁磁性。这种材料一般呈现和该粒子体积成正比的磁各向异性,由此引起在无外磁场下磁化作用的各向异性。当粒子变小时各向异性减小而最终变成和热能相当,这时磁化作用的方向在空间不再确定,而是由于热震荡而自由翻转。结果在无外磁场下由于时间平均而观察不到永久的磁化作用。在外磁场下,相对于简单的顺磁体其磁化作用很快增加而成为超顺磁体,这是磁性纳米簇合物必然出现的第一个宏观性质的信号之一。

磁化强度的弛豫时间 τ 可以表示为指数规律:

$$\tau = \tau_0 \exp(KV/kT) \quad (1)$$

其中 V 为粒子的体积, K 为体积各向异性, k 为玻兹曼常数, τ_0 为没有各向异性时的弛豫时间。当 τ 和测定磁化强度随时间变化所用技术的时间标度为同一数量级时磁化强度就被阻塞了(blocked)。例如当应用磁化强度进行实验时,阻塞时间 $\tau_0 \approx 10^{-2}$ s,

而应用 Mössbauer 谱时, $\tau_0 \approx 10^{-8}$ s。所以用不同的技术进行研究时从简单的顺磁性到超顺磁性的过渡行为并不一样。

对于高自旋分子,磁性计算依赖于体系中所存在的各种相互作用。在量子力学中,一般采用唯象的自旋哈密顿 \hat{H}_s 来描述。对于单个磁性粒子,最简单的表达式为:

$$\hat{H}_s = g\beta H + S \cdot D \cdot S + \sum J_{i,j} S_i \cdot S_j \quad (2)$$

其中第一项为考虑了磁场 H 下的塞曼(Zeeman)效应,第二项为由旋-轨耦合或不对称场引起的零场分裂,第三项为分子中自旋组分 i, j 间的磁偶合作用。实际计算时,对单分子磁体的研究重要的是考虑(2)式右边第二项所引起的零场分裂 DS^2 造成的能量变化。

对于基态自旋为 S 的纳米簇合物,在磁场中零场分裂能级有两个简并的能量(DM_s^2)最低态 $M_s = +S$ 和 $M_s = -S$ (图 2),如要使样品自旋从 $M_s = +S$ 跃迁到 $M_s = -S$,需要越过一个势垒。实验表明,这个势垒比按热激发算出的势垒要低,这就表明在这二个等价的状态间具有量子隧穿效应^[19-21]。它的两个自旋态可以视作计算机中的 0 和

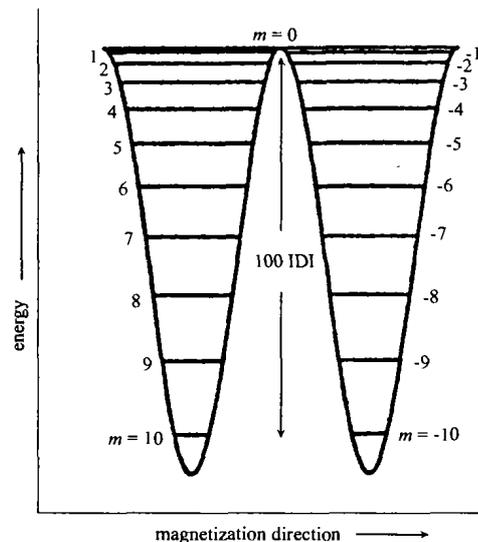


图 2 单分子磁体 $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ 基态 $S = 10$ 在零外场下的能级示意图

轴向零场分裂, $H = DS^2$, $D < 0$

Fig. 2 Plot of potential energy versus magnetization direction for a single $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ molecule in zero applied magnetic field with a $S = 10$ ground state. There is an axial zero field splitting, characterized by $H = DS^2$ where $D < 0$

1. 从而使它可能成为信息器件。这类分子的直径只有 $10 \sim 20 \text{ \AA}$, 这就使其可能成为高密度信息储存载体。它的量子效应也使之可能成为将来建造量子计算机的材料, 并在基础研究中成为磁学经典理论和量子理论之间的桥梁。

单分子磁体是一个较新的课题, 对什么是单分子磁体还没有一个公认的标准。寻找和合成单分子磁体目前还有一定的偶然性。一般来说, 首先合成高自旋分子, 然后看它的磁性质是否符合单分子磁体的要求。对基态高自旋分子, 通常要求有以下几个条件: (1), 分子中包含两种磁性中心(也可以是同种元素的不同混合价态, 如 Mn^{III} 和 Mn^{IV}); (2), 分子中有较多的未成对 d 电子, 因此较多使用 Mn , Fe 之类金属离子作核; (3), 金属具有较大的零场分裂常数 D 值。 D 值大时, 多重态比单重态能量低, 电子倾向于平行排列, 自旋值较大。而一般来说, 自旋值越大磁性越强。

和靠分子间磁子有序排列的宏观铁磁性类似, 由分子内磁子有序排列的单分子磁体有几个典型的磁学性质。例如在低于居里温度 T_c 后具有铁磁性及其所具有的磁滞回线(图 3)^[22]; 交流磁化率虚部 χ'' 对频率的依赖性(图 4)^[23]; 零场冷却(ZFC)和场冷却(FC)时磁阻塞温度(blocking temperature)不同(图 5)^[23]; 如(1)式所示, 温度低于阻塞温度时, 移去外场后磁性衰减很慢, (图 6)^[24]。用单分子磁体的冻结溶液或单分子磁体分散在聚合物中的样品测得的磁滞回线和交流磁化率与固体样品的结果类似, 表明这些都是孤立分子短程有序的性质, 而不象一般的金属氧化物那样源于长程有序。

2 研究单分子磁体的方法

在研究这类簇合物的磁性中心结构时, 物理方

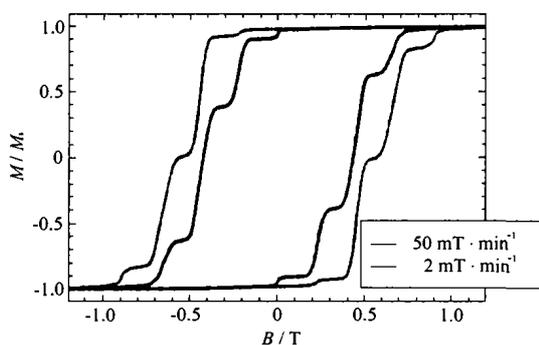


图 3 单分子磁体 Fe_8Br 的磁滞回线

Fig. 3 Hysteresis loops recorded for Fe_8Br

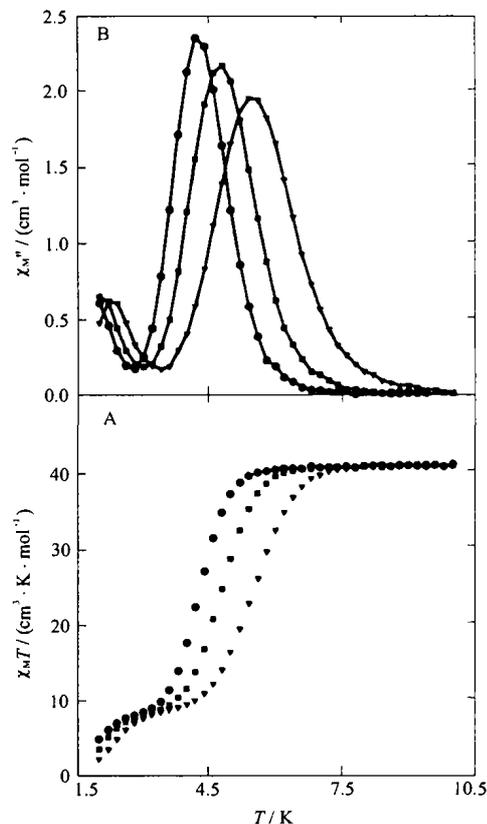


图 4 单分子磁体 $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CET})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ 的交流磁化率对温度图

Fig. 4 Plot of ac magnetic susceptibility data versus temperature for $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CET})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$
((\blacktriangledown)499, (\blacksquare)100, (\bullet)50Hz)

法的研究可以提供重要信息, 特别是要研究它们在低温下的行为是否符合单分子磁体的要求。单分子磁体的特点是通过磁偶合而具有较大的基态自旋值, 大的磁各向异性和较长的弛豫时间。因而除了最基本的分子结构鉴定方法, 如 X-射线单晶衍射, 红外光谱等外, 还使用一些特殊的研究手段来帮助确定结构和测定磁性。包括超导量子干涉仪(SQUID), 高频电子顺磁共振(HF-EPR), 中子衍射, 热分析, 电化学分析, 穆斯堡尔谱等。

研究分子磁性时最重要的几个参数是(2)式中的朗德(Lande)因子 g 、交换常数 J_{ij} 和零场分裂常数 D 。得到这些参数有两种方法: 一是量子化学算法^[25], 二是实验数据的拟合^[26, 27]。

在用拟合方法推求 g 值和 J 值时就需要磁化率 χ 和磁化强度 M 等实验数据。SQUID 是当前精度最高的测量方法。对 $\text{Mn}_{12}\text{Ac}^{[18]}$ 单晶的交流磁化率实

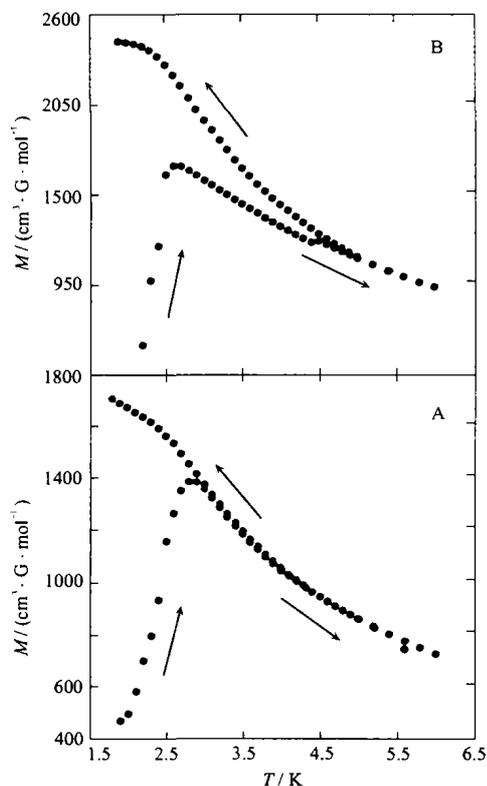


图 5 $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CEt})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (A) 和 $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CEt})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]^-$ (B) 磁化率对温度图

Fig. 5 Temperature dependence of the dc magnetization of $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CEt})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (A) and $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CEt})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]^-$ (B)

Each sample is first cooled to 2.0K in zero field, then a 100G field is applied and magnetization is measured as the temperature is increased to 6.0K to give the zero-field cooled (ZFC) data. This is then followed by cooling the sample from 2.0K to 6.0K with the 100G field maintained to give the field-cooled (FC) data.

部 χ' 随温度变化的实验表明了其各向异性, 在 8 ~ 80K 之间, 平行于晶轴 c 方向的 $\chi' T$ 值大于垂直于 c 方向的 $\chi' T$ 值, 只有在大于 80K 时二者才相同。低于 7K 时 $\chi' T$ 值的下降是由于交流磁化率的虚部 χ'' 开始出现。由高场饱和磁化强度的 M_{max} 值可以证实其 $S = 10$ 。虚部磁化率 χ'' 对频率的依赖性表明了磁化强度的慢弛豫性, 这和超顺磁体时的行为类似, 但没有外磁场下顺磁体不会出现这种情况。从 χ' 极值对应的频率或磁化强度对时间的衰减曲线公式 $M = M_0 \exp(-t/\tau)$ 可以求出弛豫时间 τ , 进而由 Arrhenius 公式可求出有效势垒 U_{eff} , 并由公式 (1) 可

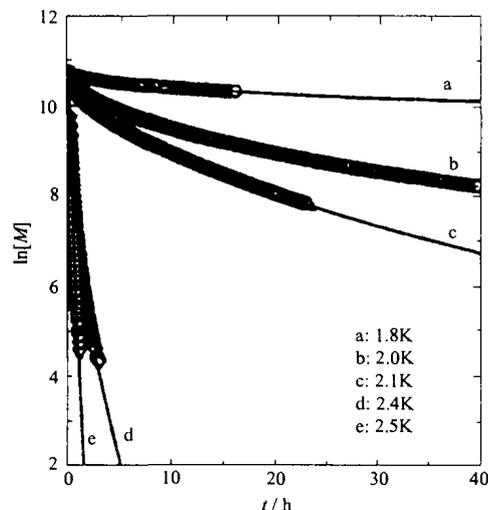


图 6 单分子磁体 $(\text{PPh}_4)[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CEt})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ 的磁化强度的自然对数对时间图

Fig. 6 Plot of natural logarithm of magnetization vs time of SMM $(\text{PPh}_4)[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CEt})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$

以求出其 $\tau_0 = 2.1 \times 10^{-7} \text{s}$ 。它比通常超顺磁体的要大三个数量级。磁化作用的慢弛豫性也表现在零场冷却和场冷却磁化强度间的差别 (图 5)。这两条曲线只有在 $\approx 3\text{K}$ 以上才与磁取向无关而叠合在一起。比热实验证实这不是相变, 而是由于在 3K 以下磁化作用在该实验的时标下被“冻结”了。这种所谓的阻塞温度是指在低于这种温度下势垒很大, 弛豫很慢而使磁化作用阻塞在图 2 所示二个势阱极小中之一。当势阱很小时则磁化作用会自由地从一个极小翻转到另一个极小。考虑实际应用时, 要求单分子磁体有尽可能高的阻塞温度。

Mn^{II} 是单分子磁体中重要的金属中心, 由于它有更多的未成对电子, 并在八面体场中发生各向异性的 Jahn-Teller 畸变, 使 Mn^{II} 产生了很大的零场分裂, 这就使它在通常的顺磁共振谱 (EPR) 中由于频率 ν 太小 (不满足共振条件 $h\nu \geq DS_0^2$) 而得不出信号。 Fe^{II} 也有类似的情况。近年, 由于高频顺磁共振 (HF-EPR) 技术的发展, 使研究者能够观测到此类金属离子的信号, 得到零场分裂参数 D 的数值, 从而成为研究中的一件有力工具。由此证实 Mn_{12} 簇合物的最低能级为 $M_s = \pm 10$, 而 $M_s = \pm 9$ 的能级处在 $\approx 10 \text{cm}^{-1}$ 。对于整数自旋体系其热活化势垒为 $|D| M_s^{2[17]}$ 。对于另一个重要的单分子磁体 Fe_8Br , 也可以做类似的研究^[27]。

一般的 X-射线衍射法通过光和原子中电子的

散射作用只能得到晶体中原子的位置, 但得不到其中未成对电子的自旋方向。由于中子有非零自旋值, 因此与不同自旋方向的电子有不同的作用, 这使得人们能够用偏振中子衍射来得到电子自旋分布的图象^[28], 就象由 X-射线衍射得到电子密度分布一样。用非弹性中子散射 (INS) 也可以研究基态的零场分裂。

磁性的变化也是一种相变, 可以用热分析的方法来测量相变的热效应。特别是用比热中反常热效应现象来证明磁有序化。由零场条件下多晶样品绝热热容的测量证实了分子磁体慢弛豫的单分子特性^[24], 如果慢弛豫是由于分子间相互作用, 则在有序或阻塞温度时应当呈现热效应。

在单分子磁体研究中, 了解金属中心的价态及其电子分布非常重要, 这对磁性影响很大。从循环伏安或单扫描极谱中可以获得这些信息^[29, 30]。

对于以铁离子为金属中心的单分子磁体, 例如 $S = 33/2$ 的 $\text{Fe}_{17}\text{-Fe}_{19}$ 簇, 通过 Mössbauer 谱得到的化学位移和四极矩分裂常数可以分别确定 Fe 核周围的化学环境及其对称性的重要信息^[31]。另外, 由于 Mössbauer 谱的时间标为 $10^{-8} \sim 10^{-9}\text{s}$, 所以可在较高的 20K 下观察到磁化作用的慢弛豫作用。

3 单分子磁体簇合物

和物理中采用由上到下 (up down) 的溅射等方法不同, 从化学的观点看, 最有兴趣的是从溶液或气相原子的由下而上 (bottom-up) 的方法合成单分子磁体。目前在这类簇合物合成中关键是选择端基使氧化物粒子周边不至于无限生长, 或者使聚氧金属盐含非活性的 $\text{M}=\text{O}$ 的基团。单分子磁体大多为 Mn, Fe, Cr, V 等金属的氧化物或氰化物的簇合物。已经合成了一系列高核金属簇合物。典型例子是由少数配体稳定的高至五百多个原子组成的 $\text{Pd}_{561}(\text{Phen})_{36}\text{O}_{190-200}$ 分子^[32]。也合成了一些高核 Pt_{38} 和 Ni_{38} 的羰基簇合物, 但它们只表现了顺磁特性^[33]。用蒸汽沉积技术也可以合成出一些 10~20 nm 的磁性镍簇合物。下面介绍几类研究较多的 Mn 和 Fe 单分子磁体簇合物。

3.1 Mn-O 簇合物

混合价 Mn 簇合物存在于多种金属酶和金属蛋白中, Mn 能稳定存在的价态至少有 II, III 和 IV, 这种多价态性在自然界得到了充分的利用。生物体内的

混合价簇合物种类繁多, 并且起着重要的生物功能^[13, 34]。

对 Mn 簇的研究主要有两个方面, 对 Mn_3 和 Mn_4 主要是作为生物模拟物, 对它们的磁性已作了较多的研究^[34, 35]。对 Mn_5 以上的簇主要用于获取高自旋分子。 $\text{Mn}_5\text{-Mn}_{12}$ 混合价均有不少例子, (表 1)^[13]。目前得到的单分子磁体有 Mn_4 ^[36-38], Mn_{10} ^[39], Mn_{12} , Mn_{30} 而 Mn_6 , Mn_7 , Mn_8 , Mn_9 仅仅得到高自旋分子。

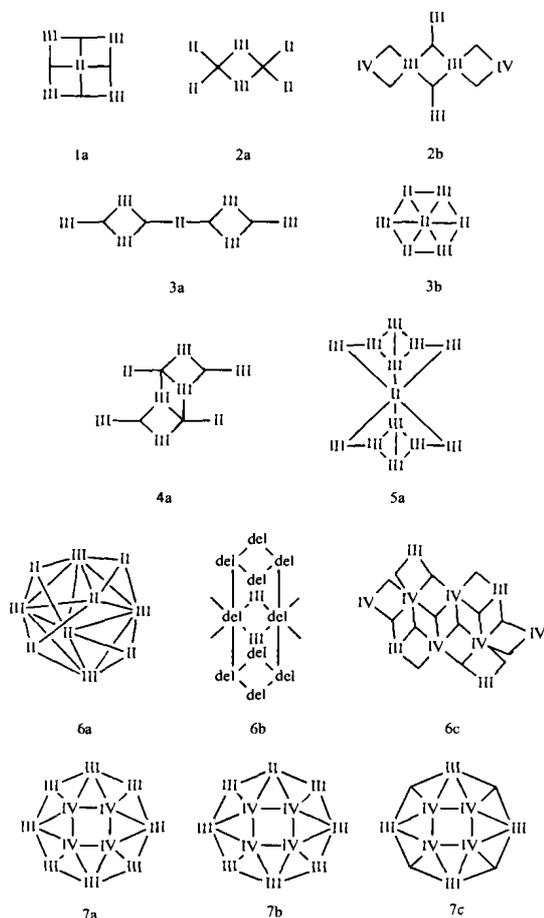
表 1 大 Mn 簇的自旋值和结构

Table 1 Structure Types and Magnetic Properties of Large $\text{Mn}_n (n > 4)$ Manganese Clusters

compound	structure	ground state
$n = 5$		
$[\text{Mn}^{\text{II}}\{\text{Mn}^{\text{III}}(\text{sal})\}_4(\text{OAc})_2(\text{dmf})_6]$	1a	
$n = 6$		
$[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}_2^{\text{III}}(\text{O}_2\text{CPh})_{10}(\text{py})_2(\text{MeCN})_2]$	2a	0
$[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}_2^{\text{III}}(\text{O}_2\text{CPh})_{10}(\text{py})_4]$	2a	0
$[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}_2^{\text{III}}(\text{O}_2\text{CPh})_{10}(\text{EtOH})_4(\text{H}_2\text{O})]$	2a	0
$[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}_2^{\text{III}}(\text{O}_2\text{CBu}^t)_{10}(\text{py})_4]$	2a	0
$[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}_2^{\text{IV}}(3, 2, 3\text{-tet})_4\text{O}_6(\text{OAc})_3]^{5+}$	2b	
$n = 7$		
$[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}_6^{\text{III}}(\text{trien})_2(\text{dien})_2\text{O}_4(\text{OAc})_6]^{4+}$	3a	
$[\text{Mn}_3^{\text{II}}\text{Mn}_4^{\text{III}}(\text{OH})_3\text{Cl}_3(\text{hmp})_9]^{2+}$	3b	≥ 10
$n = 8$		
$[\text{Mn}_2^{\text{II}}\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_4(\text{O}_2\text{CPh})_{12}(\text{Et}_2\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$	4a	3
$n = 9$		
$[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}_8^{\text{III}}\text{O}_4(\text{O}_2\text{CPh})_8(\text{sal})_4(\text{Hsal})_2(\text{py})_4]$	5a	0
$n = 10$		
$[\text{Mn}_6^{\text{II}}\text{Mn}_4^{\text{III}}\text{O}_4(\text{biphen})_4\text{X}_{12}]^{4-}$	6a	12
$[\text{Mn}_2^{\text{II}}\text{Mn}_8^{\text{III}}\text{O}_2\text{Cl}_8\{(\text{OCH}_2)_2\text{CMe}\}_6]$	6b	
$[\text{Mn}_4^{\text{II}}\text{Mn}_6^{\text{IV}}\text{O}_{14}(\text{tren})_6]^{8+}$	6c	
$n = 12$		
$[\text{Mn}_8^{\text{II}}\text{Mn}_4^{\text{IV}}\text{O}_{12}(\text{OAc})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$	7a	10
$[\text{Mn}_8^{\text{II}}\text{Mn}_4^{\text{IV}}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CPh})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$	7a	9
$[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}_7^{\text{III}}\text{Mn}_4^{\text{IV}}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CPh})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]^{-}$	7b	19/2
$[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}_7^{\text{III}}\text{Mn}_4^{\text{IV}}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CEt})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]^{-}$	7b	19/2
$[\text{Mn}_4^{\text{II}}\text{Mn}_4^{\text{IV}}\text{Fe}_4^{\text{III}}\text{O}_{12}(\text{OAc})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$	7c	

Abbreviations used: Hsal = salicylaldehyde; dmf = dimethylformamide; 3, 2, 3-tet = N, N'-bis(3-aminopropyl) ethane-1, 2-diamine; trien = triethylenetetraamine; dien = diethylene-triamine; hmp = 2-hydroxymethylpyridine; Et₂mal = pentane-3, 3-dicarboxylate; biphen = biphenoxide; tren = tris(2-aminoethyl)amine.

Mn_3O 在生物体内很常见, 研究较多。尽管 Mn_3O 并非单分子磁体, 但它是通过缩合反应合成更大簇合物的重要原料, 因此对 $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6\text{L}_3]^{z-}$ ($z = 0, \text{Mn}^{\text{II}}, 2\text{Mn}^{\text{III}}; z = +1, 3\text{Mn}^{\text{III}}$) ($\text{R} = \text{Me}^{[40]}, \text{Ph}^{[40, 41]}, \text{CCl}_3^{[42]}$, 间苯二丙酸^[43]等, L 为中性电子给体) 的研究很多。从 $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6\text{L}_3]^{z-}$ 可以合成 Mn_2 , 蝴蝶型 Mn_4 , 金刚烷型 Mn_4 , Mn_6 , Mn_7 , Mn_8 , Mn_9 , Mn_{10} ,



大 Mn 簇的结构简图

Schemes of the structural types of manganese clusters with more than four metal ions (del in 6b stands for delocalized)

Mn_{12}^{13} 。

早在 80 年代就合成了 $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$, 但对其磁性的深入研究是 90 年代的事。 $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OAc})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ 是迄今为止研究得最为彻底的单分子磁体的例子。其自旋拓扑结构见图 1, 内部核心是四个 Mn^{IV} 离子 (d^3 , $S = 3/2$), 通过 $\mu_3\text{-O}$ 桥联成正四面体结构, 外围八个 Mn^{III} 离子 (d^4 , $S = 2$) 通过 $\mu_3\text{-O}$ 桥联构成一个环并与内层相连。外围八个 Mn^{III} 提供了 $S = 16$, 核心四个 Mn^{IV} 提供了 $S = 6$, 但方向与外围相反, $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-Mn}^{\text{IV}}$ 间有强烈反铁磁耦合, 因此基态的总自旋 $S = 10$ ^[18]。由于 Mn(III) 离子 Jahn-Teller 变形引起低对称性, 与激发态分离很远的基态具有很大的零场分裂能 D 。负的 D 值使得 S 态的 $M = \pm 10$ 组分处于最低状态, 从而导致 Ising 型磁各向异性, 亦即磁化强度优先沿簇合物的四方轴向取向。为了使该簇合物的磁化作用反转, 必须

克服约 90cm^{-1} 的能垒。这个过程在低温时很慢, 在 2K 时约为 1 个月。这种行为和超顺磁体类似, 其弛豫时间对温度的关系也遵守 (1) 式。虽然他们在晶体中没有长程有序, 但在簇合物中却是短程有序, 从而具有类似图 3 的磁滞回线。

在此基础上还发展出了一系列簇合物, 主要有三种修饰方法。

第一种是用其它羧基替换 OAc, 如脂肪酸系的 O_2CEt ^[23], $\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3$ ^[43, 44], $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{X}$ ^[45] 等, 芳香系的 O_2CPh ^[46] 和各种取代苯甲酸等。 $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ 的性质受桥羧基影响相当大, 在 $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CEt})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ 时, $S = 9$, 在 $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CPh})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ 时, $S = 14$ 。取代时可以只取代部分羧基配体, 形成 $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_n(\text{O}_2\text{CR}')_{16-n}(\text{H}_2\text{O})_4]$ ^[47], 甚至可以用无机酸取代, 如 $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{NO}_3)_4(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Bu}')_{12}(\text{H}_2\text{O})_4]$ ^[48]。

第二种是用 $n\text{-Bu}_4\text{PI}$ 或 $n\text{-Ph}_4\text{PI}$ 将 $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ 还原, 如 $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}_7^{\text{III}}\text{Mn}_4^{\text{IV}}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CEt})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]^{-[23]}$, $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}_7^{\text{III}}\text{Mn}_4^{\text{IV}}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CPh})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]^{-[49]}$ 阴离子等 (它们的结构与前者类似, 但由于一个 Mn^{III} 被还原为 Mn^{II} , 使电子数从 44 增加到 45, 总自旋减少了 $1/2$, 变为 $19/2$); $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}$ ($x = 3$ 或 4)^[29, 30] (有两个 Mn^{III} 被还原, 电子数增加到 46, S 值变为 9)。甚至可用顺磁性物质作阳离子, 如 $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2][\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{F}(-o))_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ ($S = 21/2$)^[50]。

第三种是用其他三价金属取代 Mn^{III} , 如: $[\text{Mn}_7^{\text{III}}\text{CrMn}_4^{\text{IV}}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (一个 Mn^{III} 被 Cr^{III} 取代, 电子数变为 43, $S = 19/2$, 磁性减弱, 但仍是单分子磁体)^[51], $[\text{Mn}_4^{\text{III}}\text{Fe}_4^{\text{III}}\text{Mn}_4^{\text{IV}}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (四个 Mn^{III} 被 Fe^{III} 取代, 电子数为 48, $S = 2$, 反铁磁性)^[52]。

2001 年又发现了一种新的 Mn_{12} 簇单分子磁体 $[\text{Mn}_{12}\text{O}_8\text{Cl}_4(\text{O}_2\text{CPh})_8(\text{hxp})_6]$ ($\text{hxp} = \text{hmp}$ 或 hep), 它的结构完全不同, 对称性较低^[53]。 $[\text{Mn}_{30}\text{O}_{24}(\text{OH})_8(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Bu}')_{32}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{NO}_2)_4]$ 是目前发现的最大的 Mn 簇单分子磁体。不过它的自旋值较小, $S = 7$ ^[54]。

3.2 Fe-O 簇合物

大的 Fe-O 簇合物早已受到广泛的研究, 它在生物体中广泛存在, 如铁蛋白, 储铁蛋白等。这时还可以借助自然界铁蛋白中合成 ferrihydrite 的策略来组

装磁性纳米簇合物。例如脱铁铁蛋白的中间有由多肽壳层包围的直径 6~7nm 空穴, 其中就包有组分为 $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的簇合物^[55]。人们对它们的水合机理一直很关注。长期以来, 合成大的 Fe-O 簇为这些研究提供了模型物^[56]。与 Mn 簇的发展类似, 随着对其磁性研究的深入, 寻求新的 Fe 簇纳米磁性材料成为目前研究的新方向^[57, 58]。

聚铁氧分子存在于水中, 其生长是不可控的。但是, 当外加羧基这样的配体时, 它能够通过占据金属周围的配位空位阻止颗粒生长。 μ_3 -O-六- μ -羧基-三铁(III)分子片是稳定的, 1981 年报道了 $[\text{Fe}^\text{II}\text{Fe}_2^\text{III}\text{O}(\text{O}_2\text{CH}_3)_6\text{L}_3]$ ($\text{L} = \text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)^[59] 的晶体结构。这是一个常用的合成大 Fe-O 簇的构筑块。可以使用的不仅是羧基, 还有其它配体, 如二酮。在乙醇介质中将甲醇 Fe(III)盐加入 β -二酮已被证明是合成 Fe_2 , Fe_3 , Fe_4 , Fe_6 , Fe_{10} 簇合物的良好途径^[59, 60]。另外, 用 $[\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}-(\text{CH}_2\text{COOH})_2]$ (H_3heidi), 从 $\text{pH} = 2.4$ 的溶液中合成了 $[\text{Fe}_{17}\text{-Fe}_{19}]$ ^[31]。

$[\text{Fe}_4(\text{OMe})_6(\text{dmp})_6]$, 是一个中心 Fe 离子自旋朝下, 三个顶点 Fe 离子自旋朝上的三角形自旋拓扑结构 ($S = 5$), 这是一个单分子磁体。这一结果已为磁化率实验所证实^[61]。也有蝶型 Fe_4 簇存在, 如 $[\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CR})_7(\text{bpy})_2](\text{ClO}_4)$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$)^[62]、 $[\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{OCH}_3)_6(\text{acac})_4(\text{N}_3)_2]$ ^[63], 但这两者都不是单分子磁体。2000 年报道了第一个立方烷型的 Fe_4^II 超顺磁体^[64]。

Fe_6 ^[65], Fe_{10} ^[66] 轮式结构是重要的高自旋分子, 该种结构也可能由其他元素组成, 例如 Cr_{10} , 但目前尚未发现有单分子磁体。

Fe_8Br 单分子磁体的磁滞回线 (图 3) 呈现随场扫描速率而变化, 并出现多台阶式的动力学特性。曲线平台表示慢弛豫, 而坡梯表示在该场下弛豫速率的快速增加。在磁量子体系中, 磁性弛豫有两种情况。一是从能级 M 跃迁到 $M \pm 1$, 二是通过量子隧穿效应在一对简并的能级间跃迁。单分子磁体中, 在零场时, 能量最低的一对能级间允许跃迁, 此时弛豫速度相对较快。当有外场时, 能级 $+M$ 的能量高于与 $-M$, 跃迁为禁阻, 但当外场符合某些特殊值时, 能级 $+M$ 与 $-M + n$ ($n = 1, 2, \dots, \text{etc}$) 能量相同, 也允许跃迁, 有较快的弛豫。这些隧穿效应引起的跃迁过程不仅存在于能量最低能级之间, 而且存在于能量较高的热激发能级之间, 因此称为热协同

下的量子隧穿效应^[60]。

最引人注目的单分子磁体是 $[\text{Fe}_{16}\text{MO}_{10}(\text{OH})_{10}(\text{O}_2\text{CPh})_{20}]$ ^[67]。在没有外磁场下其低温 Mössbauer 谱呈现六根谱线, 具有典型的慢弛豫磁性粒子, 即表现了某些典型的超顺磁性行为。

已报导的最大的铁簇 SMM 为 $\text{Fe}_{17}\text{-Fe}_{19}$ (1995 年)。它是由 $[\text{Fe}_{17}(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_6(\mu_2\text{-OH})_{10}(\text{heidi})_8(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{3+}$ 和 $[\text{Fe}_{19}(\mu_3\text{-O})_6(\mu_3\text{-OH})_6(\mu_2\text{-OH})_8(\text{heidi})_{10}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^+$ 共结晶, 二者的结构很相似。 Fe_{19} 的核心部分结构与 $[\text{NaFe}_6(\mu_2\text{-OMe})_{12}(\text{dbm})_6]\text{Cl}$ 相同, 只是少了一个 Na。总自旋 $S = 33/2$ (平均值), 是当时发现的自旋最大的簇^[31]。其低温 ESR 信号呈现各向异性, 而且其 g 值类似于一维或二维的主体磁性材料。有趣的是这类簇合物中氧原子都是采取堆积结构。

进一步的研究中, 用 $\text{H}_3\text{methedi}$ 和 H_3theidi 代替 H_3heidi , 使 Fe_{17} 和 Fe_{19} 能分离开, 得到了 $S = 35/2$ 的 Fe_{19} 。随着支链的增大, 簇之间距离增大, 簇间相互作用减小, 对于研究独立的簇的性质更有利^[68]。

4 进展和展望

磁性纳米簇合物的研究还是在新近才受到重视。目前用作单分子磁体的金属元素和配体还只有很少几类, 因此还有很大的发展余地。与 Mn、Fe 类似, 早期就对钒簇合物的磁性进行了研究, 比较重要的是蝴蝶型结构的 $[\text{V}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CEt})_7\text{L}_2]^z$ ($\text{L} = \text{bpy}$ or pic , $z = 1, -1$), 已证实其交流磁化率的虚部对温度的依赖性, 可以认为是单分子磁体^[69, 70]。1998 年从 Cr_5O 合成了高自旋分子 $[\text{Cr}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CMe})_7(\text{bpy})_2](\text{ClO}_4)$ ^[70]。

在开发新的簇合物体系时, 改变配体的途径也很多。对 Mn_{12} 的研究表明, 更换配体羧酸对磁性的影响相当大, 直到最近仍然有使用新羧基配体的 Mn_{12} 的文章发表。

对氰化物普鲁士蓝的磁性早已进行了详细的研究, 三维结构的 $\text{KV}^\text{II}[\text{Cr}^\text{III}(\text{CN})_6]_2\text{H}_2\text{O}$ 的居里温度高达 373K ^[71]。样品 $[\text{Cr}^\text{III}\{(\text{CN})\text{Ni}(\text{tetren})\}_6](\text{ClO}_4)$, ($\text{tetren} = \text{tetraethylenepentamine}$) 中 Cr^III 自旋 $3/2$, 每个 Ni^II 自旋 $S = 1$, 所有自旋都平行, 总自旋 $S = 15/2$ ^[72]。这是典型的氰根配合物高自旋分子。

最近庄金钟等制备了 $[\text{Mn}^\text{II}\{\text{Mn}^\text{II}(\text{EtOH})_3\}_8$

$(\mu\text{-CN})_{30}\{\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_3\}_6\} \cdot 12\text{EtOH}$, 其中九个 Mn^{II} 的自旋 $S = 45/2$, 六个 W^{V} 的自旋 $S = 6/2$, $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-W}^{\text{V}}$ 之间通过 CN 桥反铁磁耦合, 总自旋 $S = 39/2$, 这是当时发现的自旋值最大的单分子磁体^[73]。数周之后, 另一组研究者报导了类似结构的 $[\text{Mn}^{\text{II}}\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{MeOH})_3\}_8(\mu\text{-CN})_{30}\{\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CN})_3\}_6] \cdot 5\text{MeOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 由于 $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-Mo}^{\text{V}}$ 之间通过 CN 桥铁磁耦合, 自旋值更增大为 $51/2$ ^[74]。这些样品的居里温度都在 $30 \sim 50\text{K}$, 而前面提及的那些 Mn-O 簇的居里温度都在 $< 10\text{K}$ 。

几年前有报道合成了二个很大的聚氧金属盐 $(\text{NH}_4)_{21}[\{\text{VO}(\text{H}_2\text{O})\}_6\{\text{Mo}(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})\text{Mo}\}_3\{\text{Mo}_{15}(\text{MoNO})^{3+}_2\text{O}_{58}(\text{H}_2\text{O})_2\}_3] \cdot 65\text{H}_2\text{O}$, 和 $\text{Na}_3(\text{NH}_4)_{12}[\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_2\}_6\{\text{Mo}(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})\text{Mo}\}_3\{\text{Mo}_{15}(\text{MoNO})^{3+}_2\text{O}_{58}(\text{H}_2\text{O})_2\}_3] \cdot 76\text{H}_2\text{O}$ ^[75]。在这些化合物中虽然在其 63 个金属离子中只有 12 个 (六个钒或铁离子和六个 Mo(V)) 磁性离子, 但其特点是由中等大小的簇合物作基块组装出了这种分子量已经接近于小蛋白质分子量的簇合物。这对于组装大的磁性簇合物是一种很重要的策略。

要想让单分子磁体有实用价值, 还需要增强它的磁性, 获得更大的基态自旋值, 提高它的磁阻塞温度, 工作相当艰巨。在构筑纳米簇合物时, 化学处于主要地位, 特别是合成化学和超分子化学组装的技术将得到充分应用。作为自旋学 (Spintronics) 和自旋电子学 (Spinelectronics) 这类跨学科的一个分支, 它与凝聚态物理和材料科学的进一步结合, 必将在不久的将来取得重要突破。

参 考 文 献

- [1] YOU Xiao-Zeng (游效曾) *Molecular-based Materials-Opto-Electronic Functional Compounds* (《分子材料 - 光电功能化合物》), Shanghai: Science and Technology Press, 2001.
- [2] Kahn O. *Molecular Magnetism*, VCH: New York, 1993.
- [3] Liu J. C., Zhuang J. Z., You X. Z. et al *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 2337.
- [4] Miller J. S., Manson J. L. *Acc. Chem. Res.*, 2001, 34, 563.
- [5] Zuo J. L., Fun H. K., You X. Z. et al *New J. Chem.*, 1999, 22, 923.
- [6] Shen Z., Zuo J. L., You X. Z. et al *Angew. Chem. Intl. Ed. Engl.*, 2000, 39, 3633.
- [7] Gütlich P., Hauser A., Spiering H. *Angew. Chem. Intl. Ed. Engl.*, 1994, 33, 1995.
- [8] Zhuang J. Z., Tao J. Q., You X. Z. et al *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, 327.
- [9] Zhu D. R., Xu Y., You X. Z. et al *Chem. Mater.*, 2002, 14, 838.
- [10] Yu Z., Liu J. Q., You X. Z. *Apply. Phys. Lett.*, 1999, 74, 4029.
- [11] Yu Z., Spiering H., Gütlich P. *J. Mat. Sci.*, 1997, 32, 6579.
- [12] Gütlich P., Dei A. *Angew. Chem. Intl. Ed. Engl.*, 1997, 36, 2734.
- [13] Caneschi A., Gatteschi D., Sessoli R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 3963.
- [14] Dahlberg E. D., Zhu J. -G. *Phys. Today*, 1995, 48, 34.
- [15] Gatteschi D., Caneschi A., Pardi L. et al *Science*, 1994, 265, 1054.
- [16] Gatteschi D. *Adv. Mater.*, 1996, 6, 635
- [17] Friedman J. R., Sarachik M. P., Tejada J. et al *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 76, 3830.
- [18] Sessoli R., Gatteschi D., Caneschi A. et al *Nature*, 1993, 365, 141.
- [19] Thomas L., Lionti F., Ballou R. et al *Nature*, 1996, 383, 145.
- [20] Hendrickson D. N., Christou G., Ishimoto H. et al *Polyhedron*, 2001, 20, 1479.
- [21] Lius F., Mettes F. L., Tejada J. et al *Polyhedron*, 2001, 20, 1451.
- [22] Sheila M. J., Spagna S., Eppley H. J. et al *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1998, 803.
- [23] Eppley H. J., Tsai H. -L., Vries N. et al *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 301.
- [24] Aubin S. M. J. et al *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 7746.
- [25] REN Jie (任杰), CHEN Zhi-Da (陈志达) *Wuji Huaxue Xuebao (Chin. J. Inorg. Chem.)*, 2002, 18, 753.
- [26] Delfs C., Gatteschi D., Pardi L. et al *Inorg. Chem.*, 1993, 32, 3099.
- [27] Maccagnano S., Achey R., Negusse E. et al *Polyhedron*, 2001, 20, 1441.
- [28] Pontillon Y., Caneschi A., Gatteschi D. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 5342.
- [29] Solar M., Chandra S. K., Ruiz D. et al *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2000, 2417.
- [30] Solar M., Chandra S. K., Ruiz D. et al *Polyhedron*, 2001, 20, 1279.
- [31] Powell A. K., Heath S. L., Gatteschi D. et al *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 2491.
- [32] Schmid G., Klein N. *Angew. Chemie*, 1986, 98, 910.

- [33] Pronk B. J., Brom H. B., Ceriotti A. et al *Solid State Commun.*, **1987**, **64**, 7.
- [34] Aubin S. M. J., Dilley N. R., Pardi L. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, **120**, 4991.
- [35] Christou G. *Acc. Chem. Rev.*, **1989**, **22**, 392.
- [36] Brechin E. K., Yoo J., Nakano M. et al *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1999**, 783.
- [37] Aleela B., Fallah M. A. E., Ribas J. *Inorg. Chem.*, **2001**, **40**, 1037.
- [38] Aubin S. M. J., Dilley N. R., Wemple M. W. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, **120**, 839.
- [39] Barra A. L. *J. Solid State Chem.*, **1999**, **145**, 484.
- [40] Vincent J. B., Chang H. -R., Folting K. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, **109**, 5703.
- [41] Xu H., Li J. -Y., You X. Z. et al *Chinese J. Struct. Chem.*, **1994**, **13**, 272.
- [42] HUANG Hui (黄辉), WANG Tian-Wei (王天维), YOU Xiao-Zeng (游效曾) *Wuji Huaxue Xuebao (Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2002**, **18**(8), 797.
- [43] Canada-Vilalta C., Huffman J. C., Streib W. E. et al *Polyhedron*, **2001**, **20**, 1375.
- [44] Sun Z., Ruiz D., Rumberger E. et al *Inorg. Chem.*, **1998**, **37**, 4758.
- [45] An J., Chen Z. D., Zhang X. X. et al *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 3352.
- [46] Sessoli R., Tsai H. -L., Schake A. R. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, **115**, 1804.
- [47] Solar M., Artus P., Folting K. et al *Inorg. Chem.*, **2001**, **40**, 4902.
- [48] Artus P., Boskovic C., Yoo J. et al *Inorg. Chem.*, **2001**, **40**, 4199.
- [49] Aubin S. M. J., Sun Z., Pardi L. et al *Inorg. Chem.*, **1999**, **38**, 5329.
- [50] Kuroda-Sowa T., Motohiro N., George C. et al *Polyhedron*, **2001**, **20**, 1529.
- [51] Li J. -Y., Xu H., You X. Z. et al *Polyhedron*, **1996**, **15**, 3325.
- [52] Schake A. R., Tsai H. -L., Webb R. J. et al *Inorg. Chem.*, **1994**, **33**, 6020.
- [53] Boskovic C., Brechin E. K., Streib W. E. et al *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **2001**, 467.
- [54] Solar M., Rumberger E., Folting K. et al *Polyhedron*, **2001**, **20**, 1365.
- [55] Mann S., Franxel R. B. in Mann S., Webb J., Williams R. J. P. (eds) *Biomaterialization Chemical and Biochemical Perspectives*, VCH: Weinheim, **1989**, 389.
- [56] Taft K. L., Papaefthymious G. C., Lippard S. J. *Science*, **1993**, **259**, 1302.
- [57] Gatteschi D., Caneschi A., Sessoli R. et al *Chem. Soc. Reviews*, **1996**, 101.
- [58] Gilder S., Awschalom D. D., Douglas T. et al *Science*, **1995**, **268**, 77.
- [59] Dziobkowski C. T., Wroblewski J. T., Brown D. B. *Inorg. Chem.*, **1981**, **20**, 679.
- [60] Gatteschi D., Sessoli R., Cornia A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **2000**, 725.
- [61] Barra A. L., Caneschi A., Cornia A. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, **121**, 5302.
- [62] McCusker J. K., Vincent J. B., Schmitt E. A. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, **113**, 3012.
- [63] Li H., Zhang J. Z., You X. Z. et al *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 463.
- [64] Oshio H., Hoshino N., Ito T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, **122**, 12602.
- [65] Caneschi A., Cornia A., Lippard S. J. *Angew. Chem. Intl. Ed. Engl.*, **1995**, **34**, 467.
- [66] Taft K. L., Delfs C. D., Papaefthymious G. C. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, **116**, 823.
- [67] Micklitz W., Lippard S. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, **111**, 6856.
- [68] Goodwin J. C., Sessoli R., Gatteschi D. et al *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2000**, 1835.
- [69] Sun Z., Grant C. M., Castro S. L. et al *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1998**, 721.
- [70] Castro S. L., Sun Z., Grant C. M. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, **120**, 2365.
- [71] Holmes S. M., Girolami G. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, **121**, 5593.
- [72] Mallah T., Auberger C., Verdaguer M. et al *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1995**, 61.
- [73] Zhuang J. Z., Seino H., Mizobe Y. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, **122**, 2952.
- [74] Larionova J., Gross M., Pilkington M. et al *Angew. Chem. Intl. Ed. Engl.*, **2000**, **39**, 1605.
- [75] Müller A., Plass W., Krickemeyer E. et al *Angew. Chem. Intl. Ed. Engl.*, **1994**, **33**, 849.

Single-Molecular Magnets

WANG Tian-Wei LIN Xiao-Ju WEI Ji-Zong HUANG Hui YOU Xiao-Zeng*

(*Institute of Coordination Chemistry, State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093*)

Many polynuclear clusters with nano-scale have high spins (S) in the ground states, which have large magneto-anisotropy and zero-field splitting. They could be magnetized by external magnetic fields and hold this state while below a critical temperature. These compounds are called single-molecular magnets (SMM), whose behaviours are similar to those of bulk magnets. The most important of these properties are slow relaxation and quantum tunneling. The research on nano cluster is important not only for fundamental point of view but also for their application. The synthesis of clusters comprising mixed-valent transition-metal ions and organic ligands, for example, $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$, has been attempted with the aim to get new SMM for about ten years. Some other types of SMM such as some cyanide-bridge clusters have also been found recently.

SMM is a novel area which is involved in several frontier sciences including synthetic chemistry, advanced material and condensate-state physics, etc. The main properties, functions, physical methods, and prospect on SMM are briefly introduced with the emphasis on two typical clusters of Mn and Fe. For achieve the goal of application, we need to search new class of SMM in the future which have higher magnetization and can be use at room temperature.

Keywords: single-molecular magnets cluster nanomaterial information material
quantum tunneling