



单分子磁环最新进展及研究展望

李晓磊

(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)

摘要: 与单分子磁体的定义(SMMs)相类似, 单分子磁环(SMTs)定义为具有环形磁双稳态的一类分子。该类配合物的特征在于弱耦合磁矩的“涡旋”空间分布导致总磁矩为零, 但是分子仍具有环形磁矩。单分子磁环为量子计算和信息存储提供了广阔的应用前景, 也可以作为具有磁电耦合效应的多铁材料。自从在[Dy₃]分子中首次观察到典型的单分子磁环行为以来, 研究人员在合成单分子磁环方面做出了巨大的努力, 致力于合成具有环形磁矩的分子以及设法将环形磁矩增强。本文将对近年报道的新兴单分子磁环配合物进行详细地分析讨论, 旨在阐明影响环形磁矩排列的因素以及单分子磁环配合物的综合设计策略, 指导探索合成具有增强环形磁矩的单分子磁环配合物。

关键词: 配合物; 磁性; 单分子磁体; 单分子磁环

中图分类号: O482.54

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2019)11-1987-12

DOI:10.11862/CJIC.2019.246

Single-Molecule Toroids: Recent Advances and Perspectives

LI Xiao-Lei

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

Abstract: Similar to single-molecular magnets (SMMs), single-molecule toroids (SMTs) are defined as molecules with toroidal magnetic bi-stability. This type of compounds is characterized by the “vortex” spatial distribution of the weakly coupled magnetic moments, resulting in zero total magnetic momentum, but a non-vanishing toroidal magnetic moment. SMTs offer broad application prospects in quantum computing and information storage, and can also be used as a multiferroic materials with magneto-electric coupling effect. Great effort has been paid in the synthesis of SMTs since the first observation of the SMT behavior of typical [Dy₃] molecules, and researchers are committed to the investigation of SMTs with enhanced molecular toroidal magnetization. In this review, several representative examples with SMT behavior will be addressed to provide a down to date overview of the burgeoning SMT complexes reported in recent years. Accordingly, we aim to illuminate the factors governing the arrangement of toroidal magnetic moments and the synthetic strategy on designing SMTs, and ultimately enlighten the study of SMTs with enhanced toroidal magnetization.

Keywords: coordination complexes; magnetic properties; single-molecule magnets; single-molecule toroids

收稿日期: 2019-09-03。收修改稿日期: 2019-10-09。

国家自然科学基金(No.21801237)资助项目。

E-mail: lixl@ciac.ac.cn

0 引言

电偶极 p 来源于正负电荷之间的分离,类似地,磁偶极 m 来源于闭环的电流 j (图 1)。由环形电流诱导产生的磁偶极子 m 沿环排列形成闭环将产生一个环形磁场,该磁场进一步诱导产生垂直于磁场的环形偶极 T (环形磁矩),当然环形偶极 T 也可以直接由沿着环首尾相连排列的磁偶极 m 诱导产生^[1-5]。环形磁矩的特征为磁偶极 m 的涡旋分布^[6-8],其在时间反转和空间反转下都是非对称的^[9]。环形磁矩起源于铁磁材料中磁矩的涡旋排列,可以用向量 $T \propto \sum r_i \times s_i$ (图 2)来描述,其中 r 为半径矢量, s 为第 i 个磁性离子的自旋^[10-12]。寻找新的物质状态和新秩序是现代凝聚态物理学最令人兴奋和最基本的方面之一,而铁性体材料因其具有长程有序的性质(畴)而在信息存储、电学、磁学、光学开关等领域具有重要的应用前景,衡量一种材料是否为铁性体材料的一个重要特征为该材料在一定温度下是否能够自发的长程有序,而铁环性材料定义为环形磁矩单元的长程有序排列。研究人员一直致力于证实铁环性材料中的长程有序(铁环畴)。2007 年研究人员首次在 LiCoPO_4 材料中证实了铁环畴的存在,使铁环性成为继铁磁性(自发磁化)、铁电性(自发极化)和铁弹性(自发应变)后,第 4 类铁性体材料^[13-14](图 2)。

相较于铁磁性和铁电性分别具有时间反演不对称性和空间反演不对称性的特征,铁环性材料同时具有时间和空间反演不对称性而将其与多铁性材料(铁磁体以及铁电体)相联系,使其具有磁相和电相

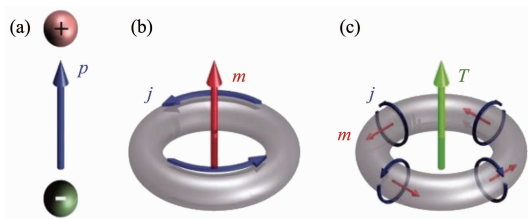


图 1 (a) 相反符号的电荷产生的电(电荷)偶极 p ;
(b) 沿环路流动的电流 j 产生的磁偶极 m ;
(c) 流经圆环表面的电流(极向电流)产生的环形偶极子 T ^[9]

Fig.1 (a) Electric (charge) dipole p created by pair of charges of opposite signs; (b) Magnetic dipole m produced by a current j flowing along a loop; (c) Toroidal dipole T generated by currents flowing on a surface of a torus along its meridians (poloidal currents)^[9]

Time \ Space	Space	Change
	Invariant	Change
Invariant	Ferroelastic 	Ferroelectric
Change	Ferromagnetic 	Ferrotoroidic

For the toroidal moment, spins replace the current loops of Fig.1

图 2 在时空奇偶操作下的所有形式的铁有序^[10]

Fig.2 All forms of ferroic order under the parity operations of space and time^[10]

可控的特性^[15-16]。因此,有可能通过电场 $E(M_j = \hat{a}_{ij} E_i)$ 诱导磁化强度 M 以及通过磁场 $H(P_i = \hat{a}_{ij} H_j)$ 诱导极化 P ,这种性质被称为磁电效应(用二阶张量 $\hat{a}_{ij}$ 表示,具有时空不对称性特征)。这种特性引起了科研人员对铁环体材料的研究兴趣,因为可以通过除磁场外的其他方式对磁化强度进行调控,这是一项重要的技术挑战^[17-19]。

近年来随着研究的不断深入,具有环形磁结构的多铁材料因有望在磁存储和量子计算等领域实现潜在应用而备受关注。研究之初,对环形磁矩的研究主要集中于原子基固体材料上,而原子基材料归属于多铁材料研究中的固体化学和物理领域^[20-25]。尽管已经奠定了大量的理论基础,但文献关于铁环体材料的报道却很少,这可能是由于缺乏简单的实验手段来对铁环体材料进行有效地表征。相对于三维扩展结构,单分子材料为多中心体系非共线环形磁矩排列的设计提供了更丰富的可能性^[26]。此外,由于团簇间较弱的偶极相互作用导致的退相干时间较长,单分子中量子环形磁矩构型的研究将进一步扩展环形磁矩在量子计算领域中的应用^[27-30]。相较于单分子磁体,单分子磁环由于具有零磁矩的特征,其并不与均匀的外部磁场相互作用。同时,单分子磁环的磁场衰减速度远快于常规单分子磁体产生的偶极子磁场。以上特征表明相比较于单分子磁体,单分子磁环分子可以以更高的密度排布在材料表面上的同时而不受外部环境的影响,这对于单分子磁环在信息存储方面的实际应用至关重要。此外,也可以通过合成方面的调控进一步对环形磁矩单元间的偶极相互作用进行调控,诱导环形磁矩单元间的铁磁相互作用

进而诱导铁环体基态,这对于在磁电耦合效应的应用方面至关重要。2006年,唐金魁等报道了一例三角形结构的 $[\text{Dy}_3]$ 分子簇,直流磁性测试显示该配合物基态表现为抗磁,同时交流测试结果又表现出高自旋簇的慢磁弛豫行为^[31-32]。从头算结果表明 Dy(III) 离子的局部磁各向异性轴呈涡旋状方式排布于三角形平面上,首次证实了该分子体系中环形磁矩的特性^[27-28,33]。继首例单分子磁环配合物 $[\text{Dy}_3]$ 报道以来,一系列具有该性质的配合物被相继报道,包括 $[\text{Dy}_3]$ 三角形^[34-36]、平面^[37-38]/立方^[39] $[\text{Dy}_4]$ 和环形 $[\text{Dy}_6]$ ^[40-43]、耦合 $[\text{Dy}_3]$ 三角形^[44-50]以及异金属 $3d-4f$ 大环^[51]等,并通过结构分析、磁性测试以及理论计算等对该系列配合物的环形磁矩基态特性进行表征。

我们课题组于近年^[52-53]发表了关于环形磁矩的综述和书籍,从结构、磁性和从头算等方面对具有代表性的单分子磁环进行了详细地介绍,并详细地阐述了分子对称性、分子内相互作用(偶极/交换)以及环形子单元间的偶极相互作用对环形磁矩排列的影

响。这对于我们进一步了解该领域的发展,以及更好地理解单分子磁环结构中复杂相互作用的量子机制提供了很好的素材。在本综述中,我们将对近几年单分子磁环的最新研究成果进行总结,对一系列具有环形磁矩特征的合作物进行详细分析讨论,我们希望读者能够从中获取对单分子磁环配合物的合成策略方面的灵感,指导单分子磁环配合物的探索合成。

1 单分子磁环研究进展

1.1 $[\text{Dy}_3]$ 单分子磁环

首例单分子基磁环由 Powell 课题组报道于 2006 年: $[\text{Dy}_3(\mu_3\text{-OH})_2\text{L}_3\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_3$ ($[\text{Dy}_3]$)^[31]。结构分析表明该配合物为 3 个 Dy(III) 离子中心组成的 Dy_3 三角形,位于三角形两侧的 $\mu_3\text{-OH}$ 基团分别桥连着 3 个 Dy(III) 离子,3 个邻香草醛的酚羟基氧分别桥连着三角形 3 个边上的 2 个 Dy(III) 离子,3 个 Dy(III) 离子的轴向位置由 2 个水分子以及 2 个氯离子配位(图 3a)。每个 Dy(III) 离子都为八配位扭曲的五角双锥配

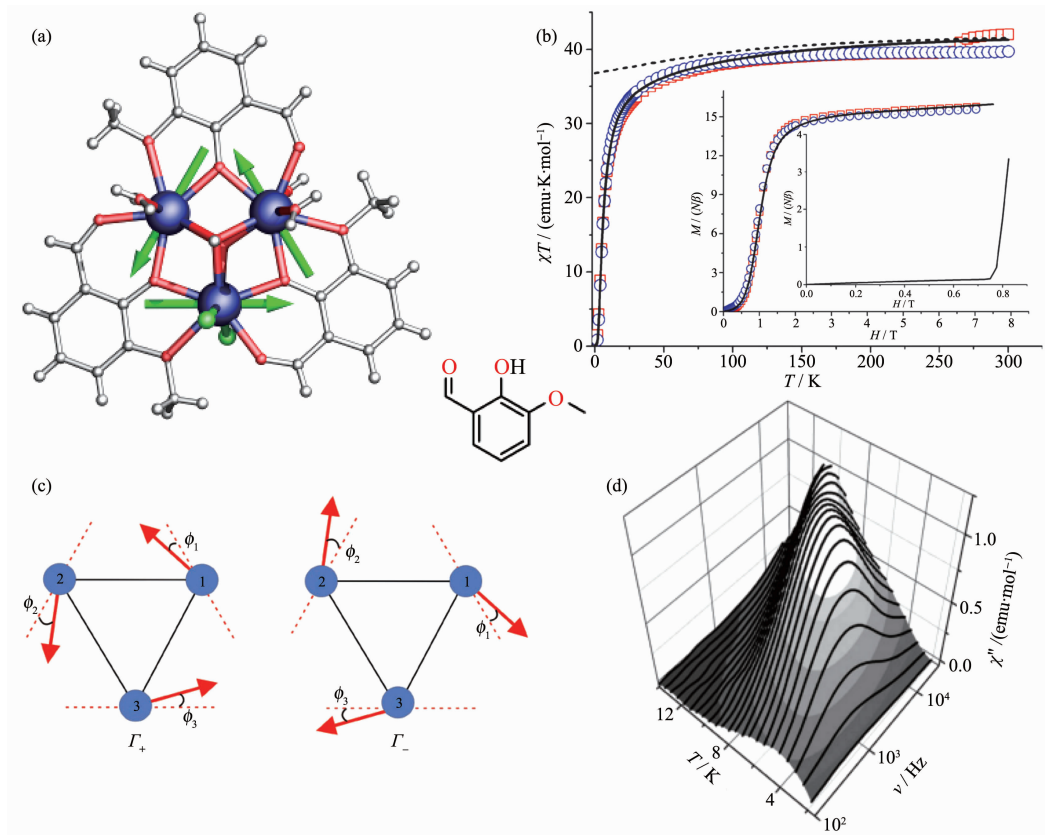


图 3 (a) 配合物 $[\text{Dy}_3]$ 结构及基态各向异性轴(虚线)和局部磁化强度(箭头); (b) $[\text{Dy}_3]$ 的静态磁性性质以及从头算拟合(实线); (c) 基态克拉克双重态的 2 种表现形式; (d) 配合物 $[\text{Dy}_3]$ 的动态磁性性质^[31,55]

Fig.3 (a) Structure of $[\text{Dy}_3]$ with main anisotropy axes (dashed lines) and local magnetizations (arrows) in the ground state; (b) Static magnetic properties of $[\text{Dy}_3]$ and their ab initio simulations (lines); (c) Two components of the ground Kramer's doublet; (d) Dynamic magnetic susceptibility of $[\text{Dy}_3]$ ^[31,55]

位构型,在五角平面上有一个空的位点,由位于该平面的两侧的 2 个 μ_3 -OH 占据(图 3a)。

直流多晶磁性测试结果显示低温磁化率几乎为 0 且 M - H 曲线趋势几乎不变,(图 3b 及插图)。与此同时,交流磁性测试显示 $[\text{Dy}_3]$ 还表现出典型的单分子磁体行为,其有效能垒为 61.7 K。这表明 $[\text{Dy}_3]$ 分子表现为几乎抗磁基态的单分子磁体行为(图 3d),这对于具有半整数 J 值的奇数电子的体系来说绝对是出乎意料的。考虑到该分子准 C_{3h} 对称性的特征,低温处磁化率的几乎消失似乎表明 Dy(III) 离子各向异性轴三角形排列的特征。基于此,Chibotaru 等对该配合物中 3 个 Dy(III) 离子进行了从头计算,以阐明 Dy_3 三角形中抗磁性基态的本质^[54-55]。计算结果如图 3c 所示,局部磁化矢量几乎位于 Dy_3 三角形的顶点切线方向(切向 φ 角为 $8.72^\circ \sim 9.491^\circ$),与 Dy_3 平面之间具有一个小角度且几乎位于 Dy_3 平面内(Dy1, Dy2, Dy3 角度分别为 -4.3° 、 8.8° 和 -2.4°)。如图 3b 插图所示,即使在极低的温度下,基态仍存在一个较小

的剩余磁矩,这表明 Dy_3 三角形中 Dy(III) 离子的磁矩不能完全相互抵消,产生了一个垂直于平面的大约为 $0.56\mu_B$ 的磁矩,该磁矩主要来源于结构相对于理想的 C_{3h} 对称性有一定程度的偏离。以上通过实验和理论研究,首次证实了 $[\text{Dy}_3]$ 三角形分子中基态的环形磁矩排列特征,这为探索合成新的单分子磁环配合物提出了一种原型体系。具有类似抗磁基态性质的体系可以用来降低局部磁场的波动产生的消相干效应,可在量子计算以及信息存储等方面实现潜在应用^[57]。

继首例 $[\text{Dy}_3]$ 单分子磁环报道以来,探索具有类似三角形特征的单分子磁环引起了广泛的研究兴趣。2012 年,程鹏课题组报道了一例利用四羟基氨基多醇配体合成的新颖 Dy_3 配合物 $[\text{Dy}_3(\text{HL})(\text{H}_2\text{L})(\text{NO}_3)_4][\text{Dy}_3]$ -1,图 4,插图^[36]。 $[\text{Dy}_3]$ -1 不仅在低温下表现出两步慢磁弛豫,具有特征的磁滞回线,还同时表现出介电滞回线和高达 470 K 的相转变温度(图 4d)。

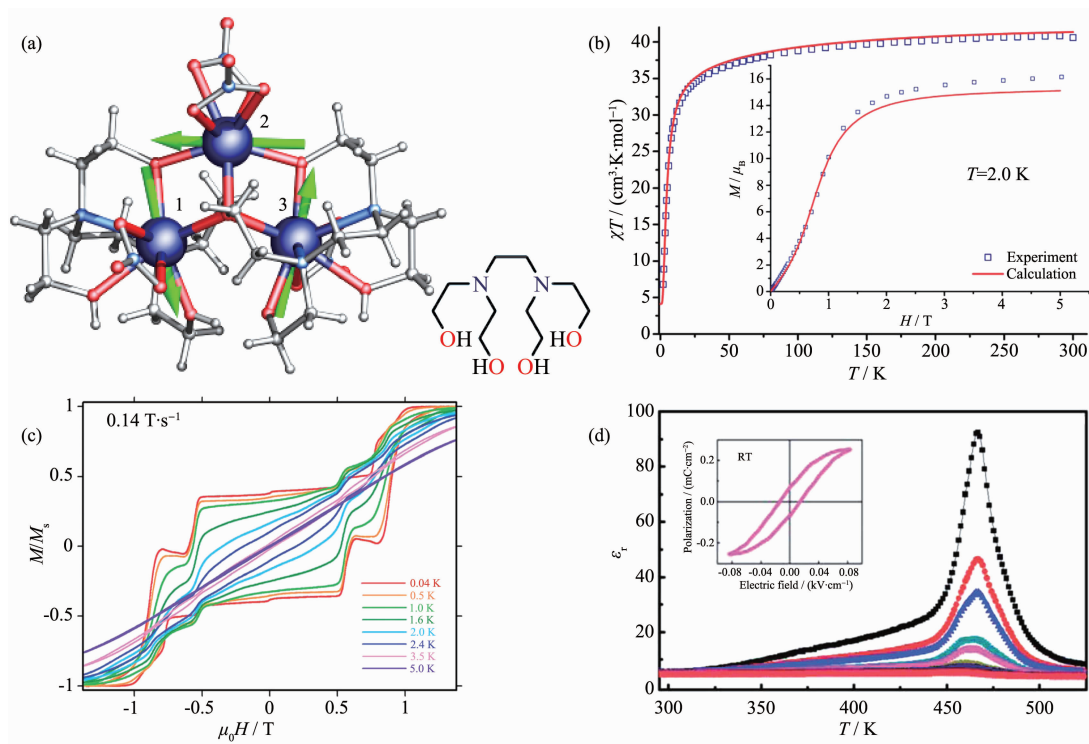


图 4 (a) 配合物 $[\text{Dy}_3]$ -1 的结构及基态各向异性轴(虚线)和局部磁化强度(箭头); (b) 配合物 $[\text{Dy}_3]$ -1 的静态磁学性质; (c) $0.14 \text{ T} \cdot \text{s}^{-1}$ 场扫描速度下不同温度的 $[\text{Dy}_3]$ -1 的磁滞回线; (d) 温度依赖的介电常数图; 插图: $[\text{Dy}_3]$ -1 的电滞回线^[36]

Fig.4 (a) Structure with main anisotropy axes (dashed lines) and local magnetizations (arrows) in the ground state; (b) Static magnetic properties of $[\text{Dy}_3]$ -1; (c) Hysteresis loops at indicated temperatures and sweep rate of $0.14 \text{ T} \cdot \text{s}^{-1}$ for $[\text{Dy}_3]$ -1; (d) Temperature dependence of the dielectric constant ε' ; Inset: dielectric hysteresis loops of $[\text{Dy}_3]$ -1^[36]

结构分析表明 $[\text{Dy}_3]\text{-1}$ 结晶于非心空间群 $Pna2_1$ 中,该空间群归属于 10 个极性点群。 Dy_2 为扭曲的四方反棱柱构型,而 Dy_1 以及 Dy_3 具有扭曲的单帽四方反棱柱几何构型(图 4a)。配体的 2 个 $\mu_3\text{-O}$ 原子通过三角形平面两侧桥连 3 个 $\text{Dy}(\text{III})$ 离子, Dy_3 三角形 3 个边中只有 2 个边的 $\text{Dy}(\text{III})$ 离子通过 2 个 $\mu_2\text{-O}$ 原子桥连,这导致 3 个 $\text{Dy}(\text{III})$ 离子组成了一个准等腰三角形,三角形内 $\text{Dy}\cdots\text{Dy}$ 距离分别是 0.348 8, 0.350 9 和 0.389 8 nm。

如图 4b 所示,低温 $\chi_{\text{M}}T$ 以及低场 $M\text{-}H$ 曲线都表现出明显的拐点,表明该配合物基态的磁矩不为零。从头算结果显示 $g_z > 19.7$, $g_{x,y} < 0.08$,表明每个 $\text{Dy}(\text{III})$ 离子都具有强的轴向性。如此大的 g_z 伴随着偶极相互作用和交换相互作用都有利用于 $\text{Dy}(\text{III})$ 离子磁矩呈环形排列(图 4a, 箭头), $\text{Dy}(\text{III})$ 离子的各向异性轴基本位于三角形面上($\theta = 0.568^\circ \sim 10.398^\circ$)。3 个各向异性轴之间形成的角度区间为 $25.10^\circ \sim 77.971^\circ$,表

明 3 个 $\text{Dy}(\text{III})$ 离子形成的三角形对称性较低,因而基态局部磁矩不能完全相互抵消,在低温仍然存在较大的磁化强度($M = 11.5\mu_{\text{B}}$)。

1.2 $[\text{Dy}_4]$ 单分子磁环

1.2.1 平面型 $[\text{Dy}_4]$ 单分子磁环

除了常规三角形结构特征的单分子磁环外,童明良课题组于 2012 年报道了首例由 4 个 $\text{Dy}(\text{III})$ 离子组成的单分子磁环配合物, $[\text{Dy}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu\text{-OH})_2(2,2\text{-bpt})_4(\text{NO}_3)_4(\text{EtOH})_2][(\text{Dy}_4)]^{37}$ 。该配合物表现出明显的温度和频率的单分子磁体行为,有效能垒为 80 K (图 5d)。单晶结构分析表明 $[\text{Dy}_4]$ 呈中心对称结构,4 个 $\text{Dy}(\text{III})$ 离子呈完美共面平行四边形排列(图 5a), $\text{Dy}\cdots\text{Dy}$ 距离为 0.373~0.428 nm。非对称中心只包含 1 个 $\text{Dy}(\text{III})$ 离子且为八配位的 N_4O_4 配位环境,配位构型为四方反棱柱几何构型,扭曲角 θ 的范围为 $37.2^\circ \sim 53.2^\circ$,这表明配位构型相对理想的四方反棱柱构型($\theta = 45^\circ$)具有一定程度的偏离(图 5b)。4 个 $\text{Dy}(\text{III})$ 离

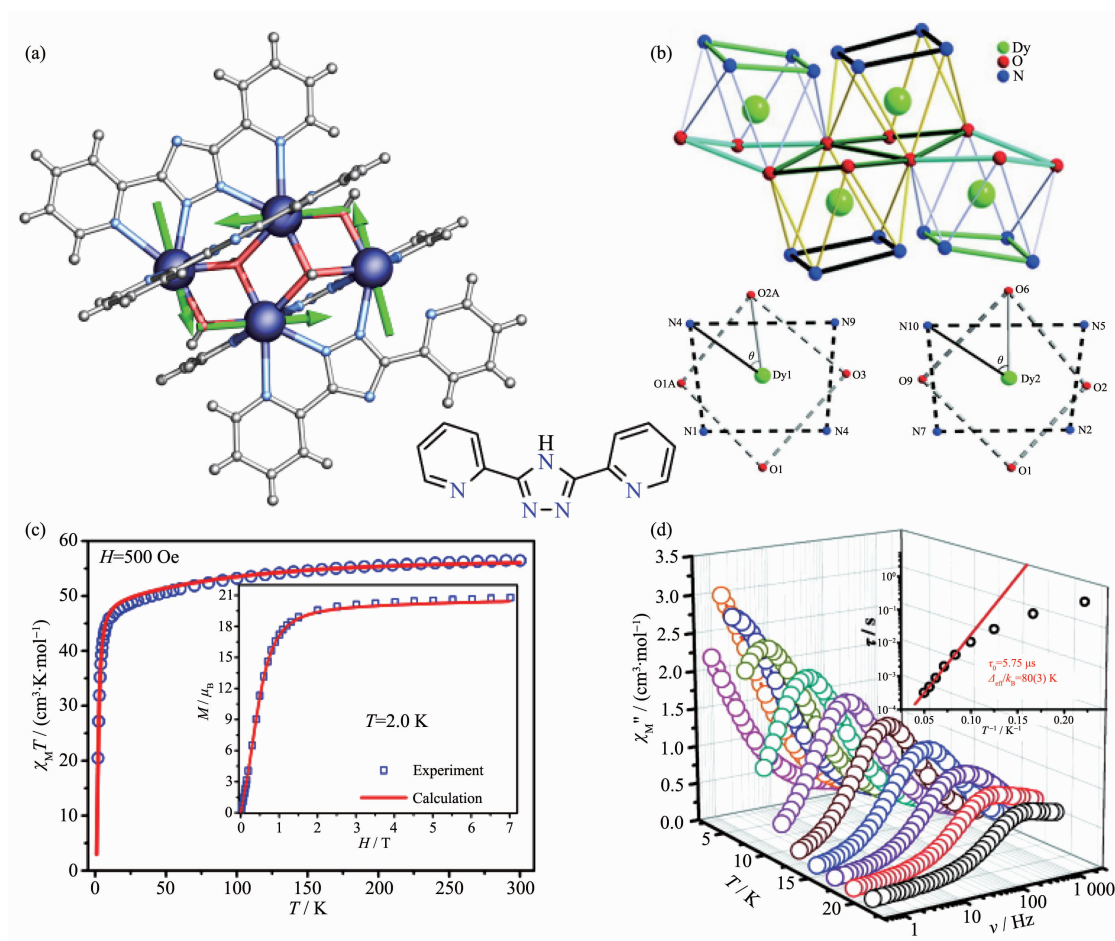


图 5 配合物 $[\text{Dy}_4]$ 的晶体结构,静态、动态磁学性质以及磁各向异性轴的环形排列方式^[37]

Fig.5 Crystal structure, static and dynamic magnetic properties of the first $[\text{Dy}_4]$ SMT, and the calculated anisotropic axes showing a toroidal alignment^[37]

子通过 2 个 μ_3 -OH、2 个 μ -OH 和 4 个 μ -bpt 配体相连接,其中 2 个 μ_3 -OH 位于 $[\text{Dy}_4]$ 平面的两侧。

$\chi_M T$ 曲线如图 5c 所示,低温区 $\chi_M T$ 的显著降低表明体系存在晶体场效应和/或反铁磁相互作用。从头算结果显示 $[\text{Dy}_4]$ 中 Dy(III) 离子基态 Kramers 双重态的各向异性轴几乎位于 $[\text{Dy}_4]$ 平面上且呈完美的平行四边形形式排列,与平面的夹角在 $4.52^\circ \sim 10.77^\circ$ 之间(图 5a, 箭头)。基于磁性测试及理论计算,配合物 $[\text{Dy}_4]$ 基态呈抗磁, Dy(III) 离子的局部磁矩呈环形排列。同时计算表明基态与第一激发态之间的能量差相对较小,激发态磁矩已经达到最大,所以并不能观察到明显的 S 形低温 $\chi_M T$ 和低场 $M-H$ 曲线。与 $[\text{Dy}_3]$ 三角形中基态仍具有较大的环形磁矩相比,中心对称 $[\text{Dy}_4]$ 所有 Dy(III) 离子的局部磁矩则完全相互抵消,从而形成一个净的环形磁矩。

1.2.2 立方体型 $[\text{Dy}_4]$ 单分子磁环

前文所讨论的 $[\text{Dy}_3]$ 以及 $[\text{Dy}_4]$ 单分子磁环中金属离子都呈平面型排列特征,2018 年, Le Guennic 课题组报道了一例金属离子呈三维形式排列的立方体构型的 Dy_4 配合物, $[\text{Dy}_4(\text{Bppd})_4(\mu_3\text{-OH})_4(\text{Pa})_4(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot$

$0.333\text{H}_2\text{O}([\text{Dy}_4]\text{-1})$ 。尽管稀土离子呈三维形式排列,但是磁性测试以及理论计算表明该配合物仍然表现为基态环形磁矩排列的特征^[39]。结构分析显示非对称单元包含 1 个 Dy(III) 离子, $[\text{Dy}_4]\text{-1}$ 中立方体核的顶点一半被 Dy(III) 中心占据,另一半被 μ_3 -OH 氧占据(图 6a)。中心 Dy(III) 离子呈四方反棱柱几何构型,与 8 个氧原子配位,立方体内的 Dy...Dy 距离几乎相同 ($0.383 \sim 0.385$ nm)。此外,立方体间的 $\text{Dy}_4 \cdots \text{Dy}_4'$ 的最短距离为 1.40 nm,这可以忽略分子间磁相互作用,但是分子之间存在通过配体传递的较强的 $\pi \cdots \pi$ 相互作用。

如图 6b 及插图所示,直流磁性测试显示 $M-H$ 曲线在 0.5 K 附近呈 S 型且磁化率 χ 在 2 K 附近表现出最大值,这表明该配合物具有抗磁基态。从头算结果显示 g 张量为 19.6,表明基态双重态具有很强的轴向性,基态与第一激发态间能级差约为 100 cm^{-1} 。从 c 轴的角度观察,各向异性轴的对应方向与 c 轴之间的角度为 30.58° ,并且由于几乎完美的四面体结构的对称性而呈环形排列(图 6c)。值得注意的是, $[\text{Dy}_4]\text{-1}$ 代表了首例三维拓扑结构单分子磁

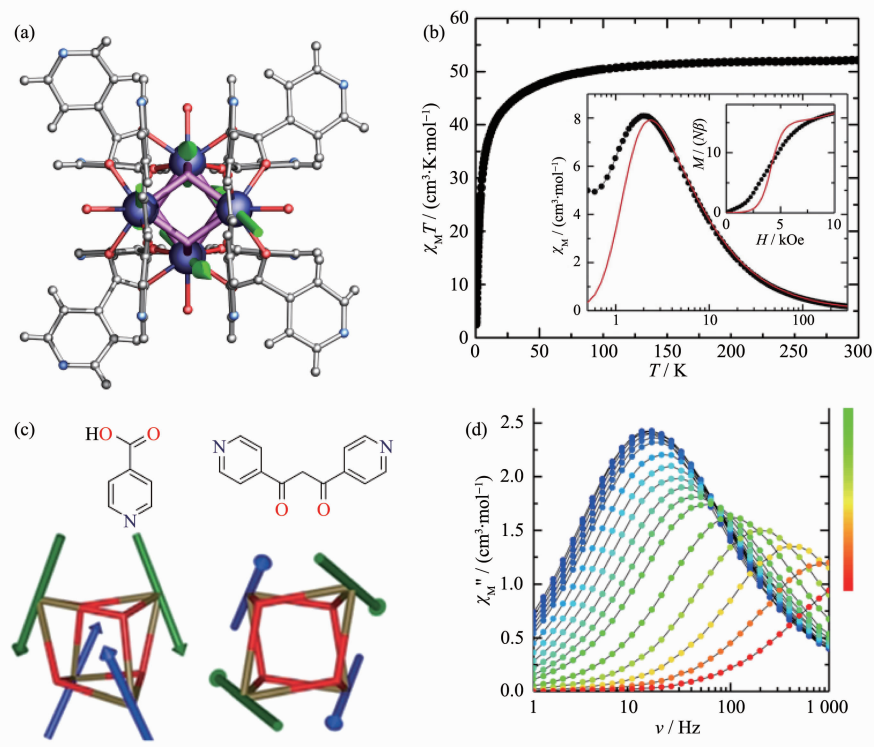


图 6 (a) $[\text{Dy}_4]\text{-1}$ 的晶体结构; (b) $[\text{Dy}_4]\text{-1}$ 的静态磁学性质; (c) 立方烷型金属核结构及磁各向异性轴方向; (d) $[\text{Dy}_4]\text{-1}$ 的交流磁学性质^[39]

Fig.6 (a) Representation of the crystal structure of $[\text{Dy}_4]\text{-1}$; (b) Static magnetic properties of $[\text{Dy}_4]\text{-1}$; (c) Cubane core (dysprosium ions in blue and oxygen atoms in red) with the easy magnetic axes; (d) Ac magnetic properties of $[\text{Dy}_4]\text{-1}$ ^[39]

环。此外,在零场下 2~11 K 的温度区间可以明显观察到频率依赖的交流磁化率虚部峰,表明该配合物典型的单分子磁体行为,拟合有效能垒为 54.5 K。该研究结果为新颖的三维单分子磁环的设计提供了有价值的思路。

1.3 $[\text{Dy}_6]$ 单分子磁环

基于配合物 $[\text{Dy}_6]$ 的研究基础上,我们课题组在 2012 年报道了一例新颖 $[\text{Dy}_6]$ 配合物 $[\text{Dy}_6\text{L}_4(\mu_4\text{-O})(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ ($[\text{Dy}_6]$ -1, 图 7a)^[45]。该 $[\text{Dy}_6]$ 分子是由 2 个 $[\text{Dy}_3(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-O})_2]$ 三角形单元通过 1 个 $\mu_4\text{-O}^{2-}$ 离子和 4 个去质子的配体酚氧以边对边的形式连接而成。每个三角形单元中 3 个 Dy(III)离子都是通过来自配体的 $\mu_3\text{-O}$ 羟氧桥联。Dy₃单元并不是等边三角形,三角形内 Dy...Dy 间的距离在 0.339~0.354 nm 范围内。与已报道的 $[\text{Dy}_6]$ 分子中 2 个三角形单元严格共面不同, $[\text{Dy}_6]$ -1 中 2 个三角形平面之间的夹角为 29.656°。

磁性测试显示 $[\text{Dy}_6]$ -1 低温磁化率曲线在 1 kOe 外加场下最大值出现在 7 K,而相比之下 $[\text{Dy}_6]$ 出现

在 3 K,这表明 $[\text{Dy}_6]$ -1 中存在弱的反铁磁相互作用。然而,在外加场为 13 kOe 的情况下,磁化率曲线的持续上升表明弱的反铁磁相互作用可以通过施加适当的外加场克服(图 7b,插图)。1.9 K 的 M - H 曲线在 9 kOe 附近表现出明显的拐点,这表明 $[\text{Dy}_6]$ -1 基态为抗磁双重态(图 7b)。从头算结果显示该配合物基态与激发态分离较好,且每个 Dy(III)离子都具有很强的磁各向异性($g_z > 19.6, g_{x,y} < 0.02$)。每个 Dy₃ 三角形单元的磁各向异性轴(图 7a)几乎都位于三角形平面上且指向相应顶点的切线方向($\theta = 5.368^\circ \sim 9.7541^\circ$),即与化合物 $[\text{Dy}_3]$ 相同, $[\text{Dy}_6]$ -1 中每个 Dy₃ 三角形单元的局部磁各向异性轴都呈环形排列。另外,2 个 Dy₃ 三角形单元的环形磁矩都为逆时针方向排列。直流磁化率拟合结果表明强的偶极和交换相互作用有利于稳定基态中环形磁矩的排列。此外,三角形单元之间的磁相互作用要强于 $[\text{Dy}_6]$,因此这一强相互作用稳定了 2 个相似的逆时针排布的环形磁矩基态,使得这个化合物的环形磁矩呈现最大化。能级计算结果显示第一磁激发态与基态间的能级差为 7.6 cm⁻¹,

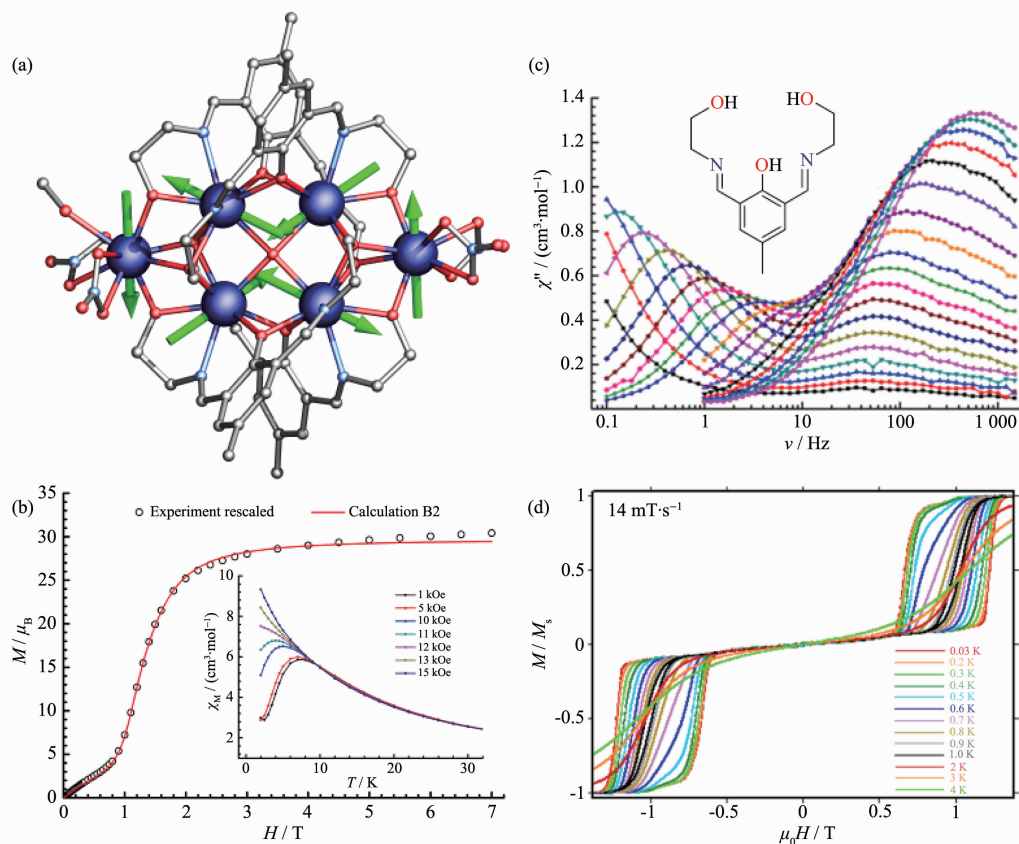


图 7 (a) 配合物 $[\text{Dy}_6]$ -1 的结构及基态各向异性轴(虚线)和局部磁化强度(箭头); (b, c, d) 配合物 $[\text{Dy}_6]$ -1 的磁学性质^[45]
Fig.7 (a) Structure of $[\text{Dy}_6]$ -1 with main anisotropy axes (dashed lines) and local magnetizations (arrows) in the ground state;
(b) Magnetic properties of $[\text{Dy}_6]$ -1^[45]

($[\text{Dy}_6]$ 为 0.4 cm^{-1}) 这样高的第一激发态稳定了 2 个三角形中逆时针排列的环形磁矩, 因此, 在 $M-H$ 曲线中观察到明显的台阶状(图 7d)。 $[\text{Dy}_6]\text{-1}$ 中明显的 2 组频率依赖的交流磁化率峰值以及磁滞回线表明了明显的单分子磁体行为(图 7c~d), 多弛豫过程可能与该化合物中多个晶体学独立的各向异性中心以及磁相互作用有关。

我们课题组一直致力于通过调节帽配体以及辅助配体对单分子磁体的性质进行调控, 并取得了一些有趣的研究成果。通过已有的研究结果, 可以通过配体交换的方式对已知具有 $[\text{Dy}_3]$ 三角形结构特征体系中的局部配体场进行调控, 进而对每个 $\text{Dy}(\text{III})$ 位点的易磁化轴方向进行调控, 这可以加深我们对磁构关系的理解, 有助于我们对新型单分子磁环的探索合成。基于以上分析, 我们选取了 2 例具有较高弛豫能垒的 $[\text{Dy}_6]$ 单分子磁体, 2 个配合物都具有耦合三角形 Dy_3+Dy_3 结构, 但是这 2 例配合物并没有表现出环形磁矩行为。基于此, 我们尝试对 2 个配合物的终端配体进行调控来调节 $\text{Dy}(\text{III})$ 离子周围的配体场, 进一步对每个 $\text{Dy}(\text{III})$ 离子的各向异性轴的取向进行调节。按照这种方法, 我们期望在保留体系原有单分子磁体性质的同时能够引入环形磁矩特征^[58]。

我们通过对 2 例 $[\text{Dy}_6]$ 配合物进行端基配体调控成功合成了一例由中性 H_2O 分子作为轴向配体的平面型 Dy_3+Dy_3 配合物 $[\text{Dy}_6\text{L}_2(\mu_3\text{-OH})_4(\mu_2\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{12}]\cdot 8\text{Br}\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}\cdot 6\text{CH}_3\text{OH}([\text{Dy}_6]\text{-2})$ 。 $\text{Dy}(\text{III})$ 离子轴向位置中性 O 原子的引入使得配合物 $[\text{Dy}_6]\text{-2}$ 表现出基态磁矩环形排列特征。配合物 $[\text{Dy}_6]\text{-2}$ 中 6 个 $\text{Dy}(\text{III})$ 离子可以看作是由 2 个 $[\text{Dy}_3(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-O})_3]$ 三角形单元以边对边排列方式相连接而成, 2 个 Dy_3 三角形分别位于 2 个 L_2 -配体的 2 个四齿 N_2O_2 口袋中(图 8a~b)。 Dy_3 三角形平面两侧的 2 个 $\mu_3\text{-OH}$ 氧分别桥连着 3 个 $\text{Dy}(\text{III})$ 离子, 2 个去质子化配体 L_2 -的酚氧(O2, O4)以及 1 个羟基氧原子(O3)分别桥连着三角形的 3 个顶点(图 8b)。由于所有 $\text{Dy}(\text{III})$ 离子轴向位置的配位点都被水分子占据, 所以所有的 $\text{Dy}(\text{III})$ 离子都是八配位, 但是配位构型不同。 Dy_3 三角形中的 $\text{Dy}\cdots\text{Dy}$ 平均距离距离为 $0.350\ 1(6) \text{ nm}$, 2 个三角形之间的最短距离为 $0.666\ 40(13) \text{ nm}(\text{Dy}2\cdots\text{Dy}3)$ 。2 个三角形各自所构成的平面相互平行, 两平面之间的距离仅为 $0.026\ 10(6) \text{ nm}$ 。

如图 8c 所示, $\chi_{\text{M}}T$ 曲线在低温区迅速降低, $M-H$ 曲线在 7 kOe 外加场附近表现出明显的拐点, 这表明 $[\text{Dy}_6]\text{-2}$ 中可能存在反铁磁相互作用以及环形磁

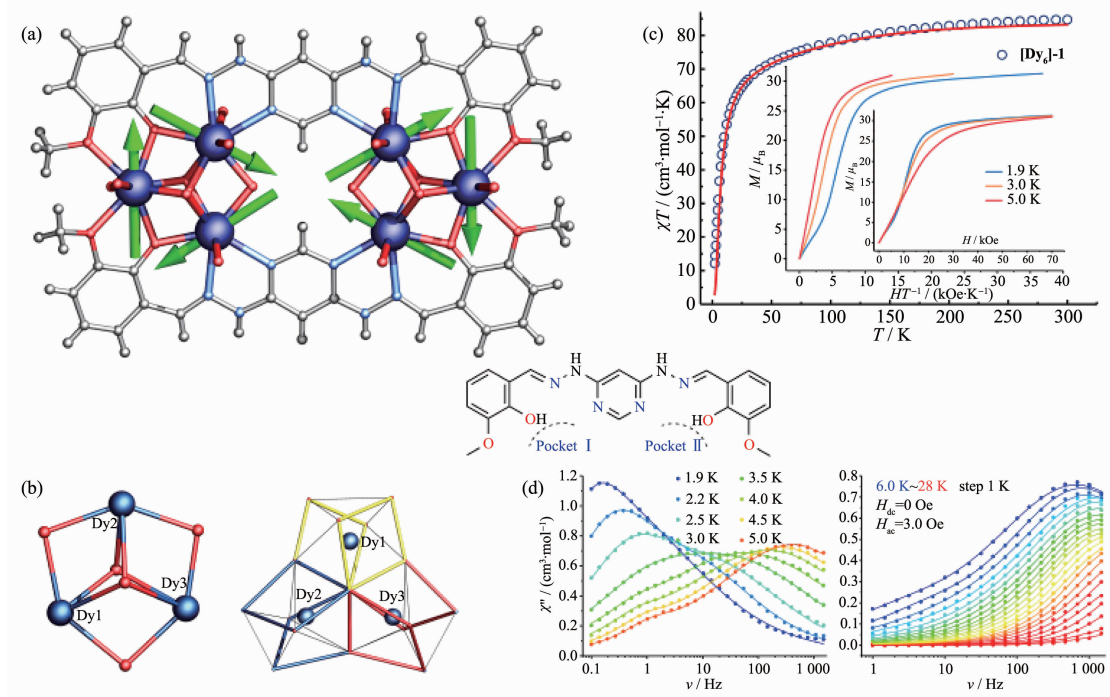


图 8 (a, b) 配合物 $[\text{Dy}_6]\text{-2}$ 的结构、配位构型及基态各向异性轴(虚线)和局部磁化强度(箭头);
(c, d) $[\text{Dy}_6]\text{-2}$ 的直流和交流磁学性质^[46]

Fig.8 (a, b) Structure of $[\text{Dy}_6]\text{-2}$ with main anisotropy axes (dashed lines) and local magnetizations (arrows) in the ground state; (c, d) dc and ac magnetic properties of $[\text{Dy}_6]\text{-2}$ ^[46]

矩排列特征。该配合物的直流磁行为与已报道的具有几乎抗磁基态的 $[\text{Dy}_3]$ 以及 $[\text{Dy}_6]\text{-1}$ 相类似。从头算结果表明该配合物基态与激发态分离较好,且每个 Dy(III) 离子的局部基态 g 张量都具有很强的轴向性($g_z=19.7, g_{xy}=0.01$)。三角形单元内 Dy(III) 离子的各向异性轴呈环形排列且几乎位于各自 Dy_3 三角形平面内($\theta=3.2^\circ\sim 7.0^\circ$),同时各向异性轴与相对应的顶点切线方向之间的角度较小。此外,与 $[\text{Dy}_6]$ 和 $[\text{Dy}_6]\text{-1}$ 相类似, $[\text{Dy}_6]\text{-2}$ 也表现出2个磁弛豫过程,有效能垒分别为27和98 K(图8d)。该研究结果证实了在稀土单分子磁环合成过程中共配体的重要性,进一步为单分子磁环的探索合成提供了一条新的路径。

前文提到我们课题组报道的一例 $[\text{Dy}_6]\text{-1}$ 配合物,由于该配合物中2个 Dy_3 三角形通过一个 $\mu_4\text{-O}^{2-}$ 以边对边形式相连接,这种边对边排列方式和分子内的强耦合作用共同稳固了2个逆时针排列的环形

磁矩,使得这个化合物的环形磁矩呈现最大化^[45]。相类似地,2017年 Vignesh 等报道了一例异金属配合物 $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{Dy}^{\text{III}}_6(\text{OH})_8(\text{ortho-tol})_{12}(\text{NO}_3)(\text{MeOH})_5]\cdot 3\text{MeOH}$ ($[\text{CrDy}_6]$),该配合物亦同时表现出单分子磁体以及单分子磁环行为^[47-48]。单晶结构分析表明该配合物结晶于三斜空间群 $P\bar{1}$,顶点共享三角锥金属核由2个 Dy_3 三角形单元与位于中心的 Cr(III) 离子构成,并由8个 $\mu_3\text{-O}$ 桥连进一步稳定(图9a,上)。其中6个 $\mu_3\text{-O}$ 分别桥连2个 Dy_3 三角形边上的2个 Dy(III) 离子和中心 Cr(III) 离子,而剩下的2个 $\mu_3\text{-O}$ 桥连着2个三角形中的3个 Dy(III) 离子。 Cr(III) 离子为六配位的八面体构型,而6个 Dy(III) 离子都为八配位但具有不同的配位构型。 $[\text{CrDy}_6]$ 中2个 Dy_3 三角形单元为近似的等边三角形,三角形内的 $\text{Dy}\cdots\text{Dy}$ 距离为0.374 9~0.378 0 nm而 $\text{Dy}\cdots\text{Dy}\cdots\text{Dy}$ 的夹角范围为 $55.99^\circ\sim 60.52^\circ$ 。此外,2个 Dy_3 三角形单元之间中心到中心

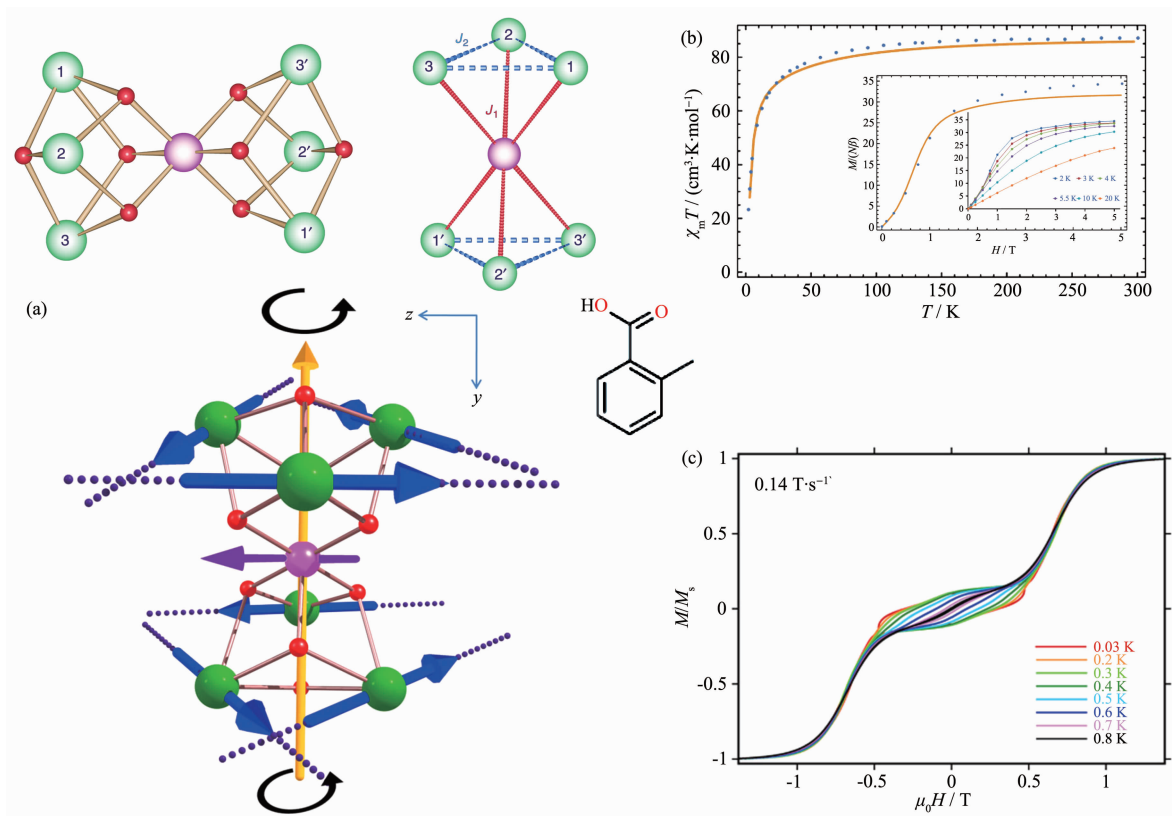


图9 (a) 配合物 $[\text{CrDy}_6]$ 的核结构(上),每个 Dy(III) 和 Cr 位点上基态Kramers双重态局部各向异性轴的方向(下);(b) 配合物 $[\text{CrDy}_6]$ 的 $\chi_m T$ 以及 $M-H$ 曲线(插图);(c) 温度区间0.03~0.8 K,场扫描速度为 $0.14\text{ T}\cdot\text{s}^{-1}$ 条件下的单晶磁滞回线^[48]

Fig.9 (a) Structure of $[\text{CrDy}_6]$ (top), the directions of the local anisotropy axes in the ground Kramers doublet on each Dy site (dotted lines) in $[\text{CrDy}_6]$ (bottom); (b) $\chi_m T$ vs T plot and molar magnetization (M) vs magnetic field (H) at 1.9 K (Inset) for $[\text{CrDy}_6]$; (c) Single-crystal magnetization (M) vs applied field measurements ($\mu\text{-SQUID}$) for complex $[\text{CrDy}_6]$ at a range of 0.03~0.8 K with the scan rate of $0.14\text{ T}\cdot\text{s}^{-1}$ ^[48]

的距离为 0.538 nm, 可能会诱导单元间强的偶极相互作用。

相类似地, 直流磁性测试显示低温区 $\chi_M T$ 曲线急剧下降以及低场处的 $M-H$ 曲线呈明显的 S 形, 表明 $[\text{CrDy}_6]$ 中存在环形磁矩和/或可能的磁阻塞, 进而导致慢磁弛豫行为(图 9b)。从头算结果显示 Dy(III) 离子的磁各向异性轴几乎位于 Dy_3 三角形平面上 ($\theta=0.29^\circ, 4.5^\circ, 4.7^\circ$) 并且几乎与各自的切线方向相一致 ($\varphi=1.1^\circ\sim 7.9^\circ$, 图 9a, 下)。进一步对配合物中的磁耦合拟合显示环内偶极相互作用有利于环内的磁矩呈环形排列, 而环间的偶极相互作用因 Dy(III) 离子距离较远而相比于环内耦合作用更小, 但有利于稳定 $[\text{CrDy}_6]$ 中的铁环体(FT)基态。 Dy_3 三角形内的环形磁矩在均匀外加场下保持稳定, 当塞曼能级随磁场的增加而增加时, 只有 Cr(III) 离子发生能级交叉, 对应于磁激发态变成基态, 从而解释了 S 形的 $M-H$ 曲线(图 9c)。事实上, 三角形单元间的偶极相互作用仅

取决于 2 个单元之间距离, 而与 Cr(III) 离子没有相关性。

1.4 磁耦合诱导异金属 3d-4f 单分子磁环

通过在稀土体系中引入过渡金属可以增强体系内的磁相互作用, 进而对稀土离子局部磁各向异性进行调控。我们课题组一直致力于探索异金属 3d-4f 体系, 并报道了一系列异金属超分子大环^[51,59]。值得注意的是, 用顺磁 Cu(II) 离子替换抗磁 Zn(II) 离子引入到 Tb(III)/Dy(III) 超分子大环中后, $[\text{Ln}_6\text{Cu}_6]$ ($\text{Ln}=\text{Tb(III)}$ 和 Dy(III)) 中的稀土离子的磁各向异性轴呈现出环形排列特征, 即 $[\text{Ln}_6\text{Cu}_6]$ 表现出单分子磁环性质。此外, $[\text{Dy}_6\text{Cu}_6]$ 和 $[\text{Tb}_6\text{Cu}_6]$ 也同时都表现出了典型的单分子磁体行为, 有效能垒分别为 19.6 和 12.9 K。结构分析表明所有同构配合物都结晶于 $P\bar{3}c1$ 空间群中且具有 S_6 对称性, 表现出典型的六边形轮状构型(图 10a), $[\text{Tb}_6\text{Cu}_6]$ 的尺寸为 2.602 nm $\times$ 2.788 nm, 高度为 1.185 nm, 为迄今报道的尺寸最大的 Tb(III) 基超

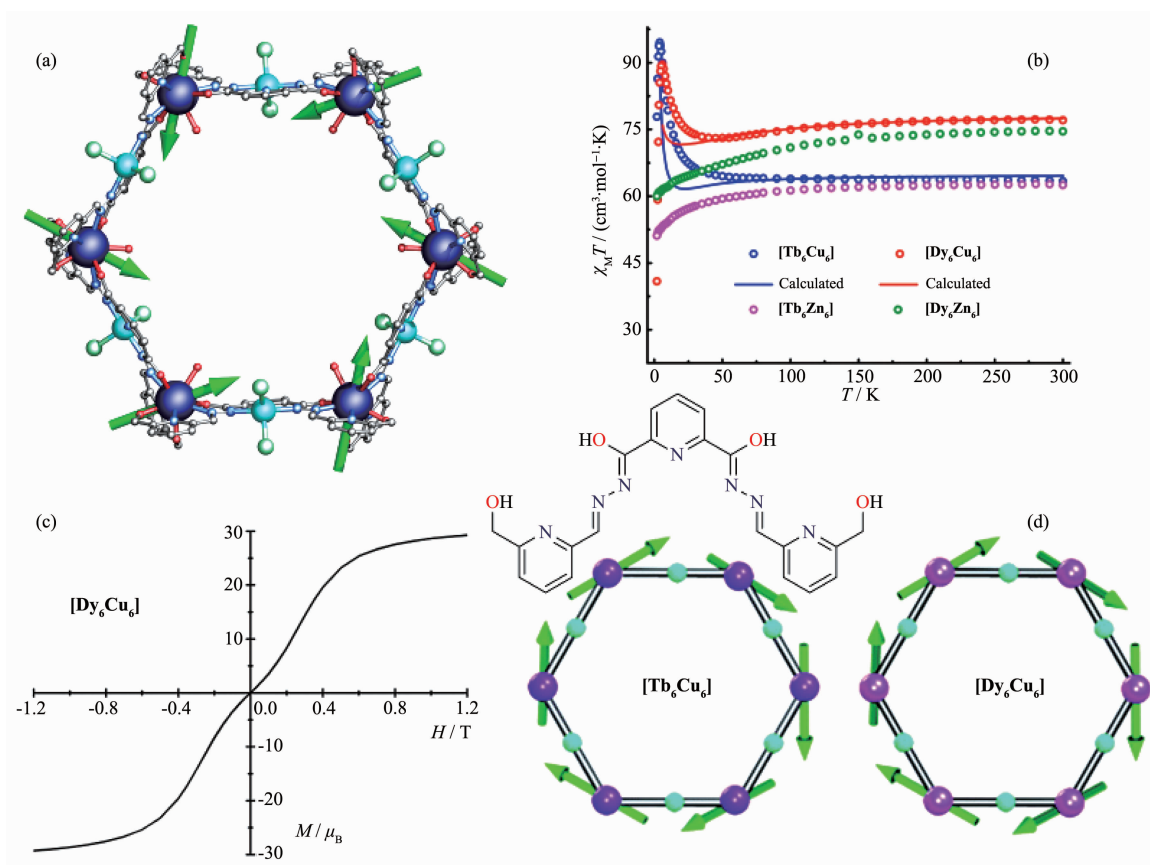


图 10 (a) 配合物 $[\text{Ln}_6\text{Cu}_6]$ ($\text{Ln}=\text{Tb}, \text{Dy}$) 的结构及基态各向异性轴; (b) $[\text{Ln}_6\text{Cu}_6]$ 和 $[\text{Ln}_6\text{Zn}_6]$ 的 $\chi_M T$ 曲线; (c) 1.9 K 下 $[\text{Dy}_6\text{Cu}_6]$ 的 $M-H$ 曲线; (d) 3d-4f $[\text{Ln}_6\text{Cu}_6]$ ($\text{Ln}=\text{Tb}, \text{Dy}$) 单分子磁环示意图^[51]

Fig.10 (a) Structure of $[\text{Ln}_6\text{Cu}_6]$ ($\text{Ln}=\text{Tb}$ and Dy) with main anisotropy axes in the ground state; (b) $\chi_M T$ vs T plot for $[\text{Ln}_6\text{Cu}_6]$ and $[\text{Ln}_6\text{Zn}_6]$; (c) Molar magnetization (M) vs magnetic field (H) at 1.9 K for $[\text{Dy}_6\text{Cu}_6]$; (d) Schematic drawings of 3d-4f $[\text{Ln}_6\text{Cu}_6]$ ($\text{Ln}=\text{Tb}$ and Dy) SMTs^[51]

分子环。6 个配体呈六边形的轮式排列, Cu(II) 离子占据每个配体中间的 N-N-N 口袋, Tb(III)/Dy(III) 离子占据六边形的 6 个角位置, 与相邻 2 个配体两端的配位口袋配位。所有对称性相关的 Tb(III)/Dy(III) 离子都为九配位的扭曲单帽四方反棱柱配位构型。

直流磁性测试表明 $[\text{Dy}_6\text{Cu}_6]$ 和 $[\text{Tb}_6\text{Cu}_6]$ 表现出类似的 $\chi_{\text{M}}T$ 曲线 (图 10b), 但是与 $[\text{Dy}_6\text{Zn}_6]$ 以及 $[\text{Tb}_6\text{Zn}_6]$ 完全不同, 两配合物 $\chi_{\text{M}}T$ 曲线伴随着温度的降低而急剧上升, 之后又急剧下降, 该行为表明体系中存在来源于分子间的磁相互作用或磁阻塞行为, 当然也不能排除体系的抗磁性基态。但是 $[\text{Dy}_6\text{Cu}_6]$ 的 S 形 $M-H$ 曲线在 0.2 T 附近表现出明显的拐点, 这与具有典型的环形磁矩行为相一致, 证实了该体系几乎抗磁的基态 (图 10c)。从头算结果显示 $[\text{Dy}_6\text{Cu}_6]$ 和 $[\text{Tb}_6\text{Cu}_6]$ 中 Tb(III) 和 Dy(III) 基态多重态与激发态分离较好且这基态的 g 张量具有很强的轴向性。拟合结果显示两配合物中 Tb(III)···Cu(II) 以及 Dy(III)···Cu(II) 间的相互作用分别为 2.01 和 1.59 cm^{-1} , 表明稀土离子与 Cu(II) 离子之间存在铁磁相互作用, 这与直流磁性测试结果相一致。与传统的磁矩沿六边形切线方向的排列方式不同, Tb(III) 和 Dy(III) 离子的磁各向异性轴表现为大致沿大环的边缘的涡旋形式排列 (图 10a, 绿色箭头)。虽然环形磁矩排列方式不同, 但是由于整个分子的几乎完美的六边形对称性, 6 个 Ln(III) (Tb(III) 和 Dy(III)) 的磁矩相互抵消, 使得整体的磁矩之和为零, 体系呈现抗磁基态。

如图 10b 所示, 当体系中的 Cu(II) 离子用抗磁的 Zn(II) 离子取代后产物 $[\text{Tb}_6\text{Zn}_6]$ 以及 $[\text{Dy}_6\text{Zn}_6]$ 表现出与 $[\text{Dy}_6\text{Cu}_6]$ 和 $[\text{Tb}_6\text{Cu}_6]$ 完全不同的直流性质, 在 $[\text{Tb}_6\text{Zn}_6]$ 中并没有检测到交流虚部信号, 而 $[\text{Dy}_6\text{Zn}_6]$ 也仅仅表现出慢磁弛豫行为。此外, $[\text{Dy}_6\text{Zn}_6]$ 和 $[\text{Tb}_6\text{Zn}_6]$ 都没有表现出类似 $[\text{Dy}_6\text{Cu}_6]$ 和 $[\text{Tb}_6\text{Cu}_6]$ 的抗磁基态行为, 这表明设计 SMMs 和 SMTs 的过程中, 3d-4f 离子间的磁相互作用扮演着关键的角色, 该研究结果也拓展了基于非 Dy(III) 的异金属 SMTs 体系。

2 结论与展望

自首例单分子磁环配合物 $[\text{Dy}_3]$ 分子报道以来, 一系列具有环形磁矩特征的单分子配合物被相继合成并报道, 近年来伴随着合成方法与测试手段的不断改进以及理论计算的不断完善, 对单分子磁环的研究取得了长足的进步, 获得了很多创新性成果, 单分子磁环的研究现状以及未来的发展概述如下:

与从头算相比, 非弹性中子散射、宽频高场 EPR 等测试, 都不能获得局部磁各向异性轴具体方向的信息, 即使是单晶角度相关的磁性测试, 也只能通过测试结果对可能的非共线磁结构进行大致的推测, 而不能直接确定磁各向异性轴的方向, 进而得出基态磁矩环形排列的结论。所以迄今为止, 具有环形磁矩特征的体系都毫无例外地通过从头算的方法得到了充分而完全的证明, 所以从头算是对环形磁矩特征进行明确解释的必不可少的工具, 因此推动着该领域的不断发展并在以后单分子磁环的发展中扮演关键角色。

首次在三维拓扑 $[\text{Dy}_4]-1$ 立方体中确定了抗磁性环形磁矩基态, 这一发现颠覆了研究人员对于单分子磁环必须具有平面结构的传统认知, 这为拓展单分子磁环配合物至三维 (相较于金属离子平面型的排列方式) 领域提供了一条新的途径。此外, 对于利用轴向配体调控的方式 (上文提到的耦合的 $\text{Dy}_3 + \text{Dy}_3$ 体系) 引入基态环形磁矩特征的研究结果表明: 除了顺磁中心的排列方式外, 在未来新单分子磁环的设计过程中, 也应同时考虑对各向异性中心周围的局部配体场进行调控。

对于异金属 3d-4f 单分子磁环的设计中, 可以利用 3d 和 4f 离子之间的磁耦合对 4f 离子的磁矩方向进行调控 ($[\text{Ln}_6\text{Cu}_6]$ 体系), 从而实现体系的环形磁矩排列特征。综上所述, 理想的单分子磁环配合物可以通过控制环形磁矩单元之间的距离以及 3d 与 4f 离子间的耦合相互作用来实现环形磁矩单元之间的强铁磁耦合, 使环形磁矩最大化, 最终实现其在量子计算、信息存储以及具有磁电耦合效应的多铁材料等方面的潜在应用。

参考文献:

- [1] Kimura T, Goto T, Shintani H, et al. *Nature*, **2003**, **426**(6962): 55-58
- [2] Hur N, Park S, Sharma P A, et al. *Nature*, **2004**, **429**(6990): 392-395
- [3] Lottermoser T, Lonkai T, Amann U, et al. *Nature*, **2004**, **430**(6999): 541-544
- [4] Wachowiak A, Wiebe J, Bode M, et al. *Science*, **2002**, **298**(5593): 577-580
- [5] Zagoskin A M, Chipouline A, Il'ichev E, et al. *Sci. Rep.*, **2015**, **5**: 16934-16941
- [6] Haxton W C. *Science*, **1997**, **275**(5307): 1753-1753

- [7] Radescu E E, Vaman G. *Phys. Rev. E*, **2002**, **65**(4):046609
- [8] Afanasiev G N, Dubovik V M. *J. Phys. A: Math. Gen.*, **1992**, **25**(18):4869-4886
- [9] Kaelberer T, Fedotov V A, Papasimakis N, et al. *Science*, **2010**, **330**(6010):1510-1512
- [10] Van Aken B B, Rivera J P, Schmid H, et al. *Nature*, **2007**, **449**(7163):702-705
- [11] Kopaev Y V. *Phys. Usp.*, **2009**, **52**(11):1111-1125
- [12] Ceulemans A, Chibotaru L F, Fowler P W. *Phys. Rev. Lett.*, **1998**, **80**(9):1861-1864
- [13] Gnewuch S, Rodriguez E E. *J. Solid State Chem.*, **2019**, **271**:175-190
- [14] Schmid H. *J. Phys.: Condens. Matter*, **2008**, **20**(43):434201
- [15] Rabe K M. *Nature*, **2007**, **449**:674-675
- [16] Schmid H. *Ferroelectrics*, **2001**, **252**(1):41-50
- [17] Eerenstein W, Mathur N D, Scott J F. *Nature*, **2006**, **442**(7104):759-765
- [18] Talebi N, Guo S, van Aken Peter A. *Nanophotonics*, **2018**, **7**(1):93-110
- [19] Katsura H, Nagaosa N, Balatsky A V. *Phys. Rev. Lett.*, **2005**, **95**(5):057205
- [20] Spaldin N A, Fiebig M, Mostovoy M. *J. Phys.: Condens. Matter*, **2008**, **20**(43):434203
- [21] Arima T. *J. Phys.: Condens. Matter*, **2008**, **20**(43):434211
- [22] Naumov I I, Bellaiche L, Fu H. *Nature*, **2004**, **432**(7018):737-740
- [23] Dubovik V M, Tugushev V V. *Phys. Rep.-Rev. Sec. Phys. Lett.*, **1990**, **187**(4):145-202
- [24] Delaney K T, Mostovoy M, Spaldin N A. *Phys. Rev. Lett.*, **2009**, **102**(15):157203
- [25] Wang Y X, Ma Y, Chai Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, **140**(25):7795-7798
- [26] Ederer C, Spaldin N A. *Phys. Rev. B*, **2007**, **76**(21):214404
- [27] Plokhov D I, Zvezdin A K, Popov A I. *Phys. Rev. B*, **2011**, **83**(18):184415
- [28] Plokhov D I, Popov A I, Zvezdin A K. *Phys. Rev. B*, **2011**, **84**(22):224436
- [29] Soncini A, Chibotaru L F. *Phys. Rev. B*, **2008**, **77**(22):220406
- [30] Soncini A, Chibotaru L F. *Phys. Rev. B*, **2010**, **81**(13):132403
- [31] Tang J K, Hewitt I, Madhu N T, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, **45**(11):1729-1733
- [32] Salman Z, Giblin S R, Lan Y, et al. *Phys. Rev. B*, **2010**, **82**(17):174427
- [33] Popov A I, Plokhov D I, Zvezdin A K. *Europhys. Lett.*, **2009**, **87**(6):67004-67008
- [34] Xue S, Chen X H, Zhao L, et al. *Inorg. Chem.*, **2012**, **51**(24):13264-13270
- [35] Zhu Z H, Ma X F, Wang H L, et al. *Inorg. Chem. Front.*, **2018**, **5**(12):3155-3162
- [36] Wang Y X, Shi W, Li H, et al. *Chem. Sci.*, **2012**, **3**(12):3366-3370
- [37] Guo P H, Liu J L, Zhang Z M, et al. *Inorg. Chem.*, **2012**, **51**(3):1233-1235
- [38] Wu J F, Lin S Y, Shen S, et al. *Dalton Trans.*, **2017**, **46**(5):1577-1584
- [39] Fernandez Garcia G, Guettas D, Montigaud V, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, **57**(52):17089-17093
- [40] Ungur L, Langley S K, Hooper T N, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, **134**(45):18554-18557
- [41] Langley S K, Vignesh K R, Moubaraki B, et al. *Chem. Eur. J.*, **2019**, **25**(16):4156-4165
- [42] Baniodeh A, Magnani N, Brse S, et al. *Dalton Trans.*, **2015**, **44**(14):6343-6347
- [43] Langley S K, Moubaraki B, Forsyth C M, et al. *Dalton Trans.*, **2010**, **39**(7):1705-1708
- [44] Hewitt I J, Tang J K, Madhu N T, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, **49**(36):6352-6356
- [45] Lin S Y, Wernsdorfer W, Ungur L, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, **51**(51):12767-12771
- [46] Li X L, Wu J F, Tang J K, et al. *Chem. Commun.*, **2016**, **52**(61):9570-9573
- [47] Vignesh K R, Langley S K, Swain A, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, **57**(3):779-784
- [48] Vignesh K R, Soncini A, Langley S K, et al. *Nat. Commun.*, **2017**, **8**(1):1023-1034
- [49] Hussain B, Savard D, Burchell T J, et al. *Chem. Commun.*, **2009**:1100-1102
- [50] Lin S Y, Wu J F, Xu Z K. *RSC Adv.*, **2017**, **7**(75):47520-47526
- [51] Wu J F, Li X L, Guo M, et al. *Chem. Commun.*, **2018**, **54**(9):1065-1068
- [52] Ungur L, Lin S Y, Tang J K, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, **43**(20):6894-6905
- [53] Tang J K, Zhang P. *Lanthanide Single Molecule Magnets*. Berlin, Heidelberg: Springer, **2015**:127-166
- [54] Chibotaru L F, Ungur L, Soncini A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, **47**(22):4126-4129
- [55] Ungur L, Van den Heuvel W, Chibotaru L F. *New J. Chem.*, **2009**, **33**(6):1224-1230
- [56] Luzon J, Bernot K, Hewitt I J, et al. *Phys. Rev. Lett.*, **2008**, **100**(24):247205
- [57] Baum M, Schmalzl K, Steffens P, et al. *Phys. Rev. B*, **2013**, **88**(2):024414
- [58] Li X L, Li H, Chen D M, et al. *Dalton Trans.*, **2015**, **44**(47):20316-20320
- [59] Wu J F, Zhao L, Zhang L, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, **55**(50):15574-15578