金属富勒烯单分子磁体

官润南, 陈木青, 杨上峰*

中国科学技术大学材料科学与工程系, 合肥微尺度物质科学国家研究中心, 中国科学院能量转换材料重点实验室, 合肥 230026

* 联系人, E-mail: sfyang@ustc.edu.cn

2020-04-08 收稿, 2020-05-11 修回, 2020-05-15 接受, 2020-05-21 网络版发表

国家自然科学基金(51925206)资助

摘要 金属富勒烯是一类碳笼内部嵌入了金属离子或者金属团簇的富勒烯。当内嵌的金属离子含有未成对电子时, 金属富勒烯具有顺磁性, 而内嵌的金属团簇则形成了特殊的配位场, 使得金属富勒烯表现出单分子磁体性质。基于金属富勒烯稳定性高、分子结构易于调控的优点, 近年来金属富勒烯在单分子磁体领域崭露头角。自2012年首例内嵌氮化物金属富勒烯单分子磁体被报道以来, 金属富勒烯单分子磁体的种类已扩展到内嵌碳化物金属富勒烯、氧化物金属富勒烯、硫化物金属富勒烯、氟化物金属富勒烯和双金属富勒烯等。本文首先简单介绍了金属富勒烯的结构特点, 然后详细总结了目前报道的所有金属富勒烯单分子磁体, 并通过对比不同类型的金属富勒烯单分子磁体的性能, 讨论了影响金属富勒烯单分子磁体性质的因素, 最后对金属富勒烯单分子磁体的发展前景进行展望。

关键词 富勒烯, 金属富勒烯, 单分子磁体, 稀土金属, 团簇

磁性材料是我们日常生活中应用最广泛的材料之一, 从信息存储到通讯、医疗诊断、航天航海等, 无不跟磁性材料息息相关。随着社会发展的需要, 人们对信息存储量的需求日益增大, 对于传统的磁性材料, 研究人员常常通过缩小用于存储信息的磁性颗粒粒径来提高存储密度, 但随着粒径的不断减小, 磁性颗粒的稳定性会逐渐降低并最终导致存储数据的丢失。幸运的是, 单分子磁体的出现为解决这一问题提供了行之有效的方案^[1,2]。单分子磁体(single molecular magnet)是宏观上表现出慢磁弛豫行为的单个分子, 其磁性来源于分子本身, 而不是像传统的磁性材料那样来源于原子或分子之间相互作用的长程积累^[3,4]。理论上一个分子就可以存储一个二进制“0”或“1”的比特信息, 因此单分子磁体在高密度信息存储中有着诱人的应用前景^[5,6]。单分子磁体的特点是具有磁性的双稳态, 在阻塞温度以下出现磁滞回线。自1993年第一个单分子磁体 $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OAc})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{MeCO}_2\text{H}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 被发现以来^[7], 经过近

30年的努力, 大量基于金属有机配合物的单分子磁体已被合成出来^[8-10]。从未来的实际应用考虑, 人们致力于设计合成具有高有效能垒和高阻塞温度的单分子磁体, 而有效能垒(U)是由基态总自旋值(S)和负的各向异性参数(D)共同决定的^[11]。由于过渡金属单分子磁体的各向异性参数(D)通常较低, 导致其有效能垒不高^[12,13]。而稀土金属离子的f电子由于强的自旋轨道耦合作用而具有相对较大的磁矩和磁各向异性, 因此近年来人们将目光转移到了稀土金属单分子磁体上, 并获得了远高于过渡金属单分子磁体的有效能垒上^[14-16]。

富勒烯(fullerene)作为零维结构的纳米碳材料, 自1985年被发现以来就引起了人们的广泛兴趣^[17-19]。富勒烯是由碳原子组成的封闭球形笼状分子, 其分子结构中最特殊的是其内部为空腔结构, 该特性使得其碳笼内部可以嵌入金属离子或者金属团簇, 由此而形成的富勒烯被称为金属富勒烯(endohedral metallofullerene, EMF)^[20]。由于金属的嵌入, 金属富勒烯具有许

引用格式: 官润南, 陈木青, 杨上峰. 金属富勒烯单分子磁体. 科学通报, 2020, 65: 2209-2224

Guan R N, Chen M Q, Yang S F. Endohedral metallofullerene single molecule magnets (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 2209-2224, doi: 10.1360/TB-2020-0392

多空心富勒烯所不具备的物理性质(如磁性、发光等),而所内嵌的金属可以转移特定数目的电子到外部的碳笼上,使得金属富勒烯具有高稳定性,而且其电子结构完全不同于空心富勒烯,因此金属富勒烯具有更为广阔的应用前景^[21,22]. 根据内嵌金属数量和种类的不同,金属富勒烯可以分为单金属富勒烯、双金属富勒烯、三金属富勒烯以及内嵌团簇金属富勒烯,而内嵌团簇金属富勒烯根据其内嵌非金属种类的不同又可分为内嵌氮化物金属富勒烯、内嵌碳化物金属富勒烯、内嵌氰化物金属富勒烯、内嵌氧化物金属富勒烯和内嵌硫化物金属富勒烯等^[23~26]. 基于其多变的内嵌金属数量和种类,金属富勒烯具有分子结构易于调控的优点,为其在磁性材料、信息存储、量子计算、生物医学等不同领域中的应用奠定了基础^[27,28].

对于金属富勒烯而言,目前所报道的内嵌金属主要是稀土金属,当内嵌的金属离子含有未成对电子时,金属富勒烯具有顺磁性,而内嵌的金属团簇则形成了特殊的配位场,使得金属富勒烯表现出单分子磁体性质^[29,30]. 2012年, Greber研究组^[31]发现了第一个金属富勒烯单分子磁体——内嵌氮化物金属富勒烯 $\text{DySc}_2\text{N}@I_h\text{-C}_{80}$ (I_h 表示 C_{80} 碳笼的对称性). 相比于传统的金属有机配合物单分子磁体, $\text{DySc}_2\text{N}@I_h\text{-C}_{80}$ 具有配位环境简单且磁性金属离子受到外部碳笼的保护从而稳定性高的优点,因此拉开了金属富勒烯单分子磁体研究的序幕. 随后,基于其他类型内嵌团簇的金属富勒烯单分子磁体相继被报道,人们系统研究了内嵌磁性金属离子的种类和数目、非金属配位场的种类、内嵌金属团簇的构型以及碳笼异构体结构对金属富勒烯单分子磁体性能的影响^[32~35].

本文详细介绍了目前报道的所有金属富勒烯单分

子磁体,包括内嵌氮化物金属富勒烯、内嵌碳化物金属富勒烯、内嵌氧化物金属富勒烯、内嵌硫化物金属富勒烯、内嵌氰化物金属富勒烯和双金属富勒烯,及其相应的一维、二维、三维组装结构,并通过对比不同类型的金属富勒烯单分子磁体的性能,讨论影响金属富勒烯单分子磁体性质的因素,期望为设计和合成高性能金属富勒烯单分子磁体提供思路.

1 内嵌氮化物金属富勒烯

内嵌氮化物金属富勒烯(metal nitride clusterfullerenes, NCF)是最早被报道的内嵌团簇金属富勒烯,代表物 $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ 于1999年被发现,因其产率高于其他所有金属富勒烯从而掀起了金属富勒烯的研究热潮^[36]. 内嵌氮化物金属富勒烯所内嵌的三金属氮化物团簇实现了嵌入一个或多个磁性金属的可能性,使其成为最早而且目前研究得最多的金属富勒烯单分子磁体^[37,38]. 2012年, Greber研究组^[31]证实了 $\text{DySc}_2\text{N}@I_h\text{-C}_{80}$ 的单分子磁体性质,使其成为第一个报道的金属富勒烯单分子磁体,其分子结构如图1(a)所示. 图1(b)显示利用超导量子干涉仪(SQUID)测试得出的 $\text{DySc}_2\text{N}@I_h\text{-C}_{80}$ 的磁化曲线,其阻塞温度达到6.9 K,有效能垒为 23.6 ± 1 K. 作者通过比较SQUID和利用X射线磁圆二色谱(XMCD)测得的 Dy-M_5 边处的磁化曲线,确定了 $\text{DySc}_2\text{N}@I_h\text{-C}_{80}$ 磁性的来源于内嵌的 Dy^{3+} 离子. 其磁化曲线呈现明显的“蝴蝶状”,这是由磁化强度量子隧穿(QTM)效应引起的,对于只有一个磁性金属离子的单分子磁体(又称单离子磁体)是很常见的现象. 作者还用相当于 $\text{DySc}_2\text{N}@I_h\text{-C}_{80}$ 10~20倍用量的 C_{60} 去稀释样品,在6 K以下仍然能观测到磁滞现象,说明磁性确实来源于单个 $\text{DySc}_2\text{N}@I_h\text{-C}_{80}$ 分子而不是分子间的磁相互作用^[31].

图1 $\text{DySc}_2\text{N}@I_h\text{-C}_{80}$ 的分子结构图(a)和利用SQUID测试得到的 $\text{DySc}_2\text{N}@I_h\text{-C}_{80}$ 的磁化曲线(b)^[31]

Figure 1 Chemical structure of $\text{DySc}_2\text{N}@I_h\text{-C}_{80}$ (a), and temperature-dependent magnetization curves recorded using SQUID magnetometry (b)^[31]

2014年, Greber研究组^[39]进一步研究了基于不同个数磁性金属Dy的内嵌氮化物金属富勒烯 $\text{Dy}_n\text{Sc}_{3-n}\text{N}@I_h\text{-C}_{80}$ ($n=1, 2, 3$)的磁性. 3种材料通过SQUID测得的磁化曲线均出现了明显的磁滞回线, 表明它们均表现为单分子磁体, 而其磁滞回线的差异也揭示了磁性金属离子数目以及它们之间的相互作用对金属富勒烯单分子磁体性质的显著影响. 有趣的是, $\text{DySc}_2\text{N}@C_{80}$ 在低磁场下磁化强度会出现急剧下降(图2(a)), 这是由增强的量子隧穿效应导致的, 而 $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{80}$ 则表现出较大的剩磁, 其磁滞回线呈现出“台阶状”(图2(b)), 该现象在含有多个磁性金属离子的单分子磁体中是很常见的^[33]. 其原因是两个 Dy^{3+} 离子之间存在强烈的铁磁耦合作用, 去磁过程需要克服较大的磁矩翻转势垒或者两个 Dy^{3+} 离子的磁矩通过量子隧穿同时翻转, 因此可以在零场下保持较大的磁化强度. $\text{Dy}_3\text{N}@C_{80}$ 的磁滞曲线十分狭窄(图2(c)), 这是由于 Dy^{3+} 离子的磁矩沿着Dy-N键方向, 而 Dy_3N 呈三角形排列, 3个Dy-N键夹角为 120° , 使得无法同时实现3对Dy-Dy之间的铁磁耦合作用, 因此产生的基态磁阻挫对剩磁有抑制作用^[39]. 2017年, Popov研究组^[40]对 $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{80}$ 的磁性进行了更加详细的研究, 确定了其阻塞温度为8.0 K, 而通过交流磁法测试其在较高温度下的弛豫机制的研究发现, 它在76 K以下都能表现出磁化强度的慢弛豫行为, 在60~73 K时为Orbach弛豫机制, 有效能垒高达 1735 ± 21 K, 这是当时报道的双核镧系单分子磁体中最高的有效能垒值. 为了更进一步研究碳笼大小和异构体对金属富勒烯单分子磁体性质的影响, Popov研究组^[41]在2018年测试了几种基于不同碳笼的 Dy_2ScN 和 DySc_2N 团簇的氮化物富勒烯内嵌氮化物金属富勒烯 $\text{Dy}_x\text{Sc}_{3-x}\text{N}@C_{2n}$ ($x=1, 2, 2n=68, 80, 84$)的单分子磁体性质, 其磁化曲线如图3所示. 对于 DySc_2N 团簇, $\text{DySc}_2\text{N}@I_h\text{-C}_{80}$ 和

$\text{DySc}_2\text{N}@D_{5h}\text{-C}_{80}$ 异构体的阻塞温度分别为6.9和5.9 K; 而对于 Dy_2ScN 团簇, $\text{Dy}_2\text{ScN}@I_h\text{-C}_{80}$ 和 $\text{Dy}_2\text{ScN}@D_{5h}\text{-C}_{80}$ 异构体的阻塞温度则分别为8.0和5.3 K, 这说明无论在单核还是双核单分子磁体中, $I_h\text{-C}_{80}$ 异构体的磁性优于 $D_{5h}\text{-C}_{80}$ 异构体. 作者还对比研究了2种基于非独立五元环(non-IPR)碳笼的 $\text{DySc}_2\text{N}@D_3(6140)\text{-C}_{68}$ 和 $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_5(51365)\text{-C}_{84}$ 内嵌氮化物金属富勒烯, 其阻塞温度分别是3.8和3.3 K, 明显低于 $\text{Dy}_x\text{Sc}_{3-x}\text{N}@C_{80}$. 对比这6种内嵌 $\text{Dy}_x\text{Sc}_{3-x}\text{N}$ 氮化物金属富勒烯单分子磁体的性能, 作者认为碳笼形状(异构体)对单分子磁体性质的影响超过碳笼的尺寸, 而基于 $I_h\text{-C}_{80}$ 碳笼的金属富勒烯则具有最好的单分子磁体性质^[41]. 最近, Popov研究组^[42]用 Lu^{3+} 替换 $\text{Dy}_n\text{Sc}_{3-n}@C_{80}$ ($n=1, 2$)中的 Sc^{3+} , 研究了反铁磁性金属离子对内嵌Dy基氮化物金属富勒烯单分子磁体性质的影响. 与 $\text{DySc}_2\text{N}@C_{80}$ 相比, $\text{DyLu}_2\text{N}@C_{80}$ 表现出更高的阻塞温度9.5 K(前者为6.9 K), 并且拥有更长的弛豫时间和更大的磁滞面积. 而 $\text{Dy}_2\text{LuN}@C_{80}$ 与 $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{80}$ 相比虽然阻塞温度相近, 但其内部磁矩之间的相互作用完全不同. 两者之间的偶极相互作用大小相近, 但是 $\text{Dy}_2\text{LuN}@C_{80}$ 中的交换作用远小于 $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{80}$. 作者还用低频振动光谱研究了自旋-声子能量交换过程, 发现晶格振动和内嵌团簇振动在 k 空间的强烈混合将促进弛豫行为, 这主要是通过保持翻转的磁矩并使其在晶格中重新分布实现的^[42].

最近, 王太山研究组^[43]设计并合成了内嵌3种不同金属的氮化物金属富勒烯 $\text{DyErScN}@I_h\text{-C}_{80}$, 并将其应用于发光单分子磁体, 相比于单分子磁体, 结合光学和磁学性质的发光单分子磁体有着更广泛的应用, 如磁控发光器件和仿生磁接收^[44,45]. 在发光单分子磁体 $\text{DyErScN}@I_h\text{-C}_{80}$ 中, Dy^{3+} 离子是磁性的主要来源, 而 Er^{3+} 则是发光性质的来源, 内嵌Er的金属富勒烯多在

图2 (网络版彩色)在2 K下测试的 $\text{DySc}_2\text{N}@C_{80}$ (a)、 $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{80}$ (b)、 $\text{Dy}_3\text{N}@C_{80}$ (c)的磁化曲线^[39]

Figure 2 (Color online) Magnetization curves for $\text{DySc}_2\text{N}@C_{80}$ (a), $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{80}$ (b), and $\text{Dy}_3\text{N}@C_{80}$ (c) recorded at 2 K^[39]

图3 在2 K下测试的 $\text{DySc}_2\text{N}@I_h\text{-C}_{80}$ 、 $\text{DySc}_2\text{N}@D_{5h}\text{-C}_{80}$ 、 $\text{DySc}_2\text{N}@D_3(6140)\text{-C}_{68}$ (a)和 $\text{Dy}_2\text{ScN}@I_h\text{-C}_{80}$ 、 $\text{Dy}_2\text{ScN}@D_{5h}\text{-C}_{80}$ 、 $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_s(513645)\text{-C}_{84}$ (b)的磁化曲线^[41]

Figure 3 Magnetization curves for $\text{DySc}_2\text{N}@I_h\text{-C}_{80}$, $\text{DySc}_2\text{N}@D_{5h}\text{-C}_{80}$, $\text{DySc}_2\text{N}@D_3(6140)\text{-C}_{68}$ (a) and $\text{Dy}_2\text{ScN}@I_h\text{-C}_{80}$, $\text{Dy}_2\text{ScN}@D_{5h}\text{-C}_{80}$, $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_s(513645)\text{-C}_{84}$ (b) recorded at 2 K^[41]

1500 nm处有较强的近红外发射^[46]。相比于 $\text{DySc}_2\text{N}@I_h\text{-C}_{80}$ ， $\text{DyErScN}@I_h\text{-C}_{80}$ 有着更高的阻塞温度(9 K)，而且量子隧穿效应得到了极大的抑制，这些主要归因于 Dy^{3+} 和 Er^{3+} 之间的耦合作用^[43]。

除了Dy以外，基于其他磁性金属离子的内嵌氮化物金属富勒烯单分子磁体也有报道。2014年，Greber研究组^[47]发现 $\text{HoSc}_2\text{N}@C_{80}$ 是场诱导的单离子磁体， $\text{HoSc}_2\text{N}@C_{80}$ 和 $\text{DySc}_2\text{N}@C_{80}$ 磁化弛豫时间之间巨大的差异源于 C_{80} 碳笼产生的低对称性配位场，这个低对称性的配位场对 $\text{HoSc}_2\text{N}@C_{80}$ 的影响比 $\text{DySc}_2\text{N}@C_{80}$ 要高几个数量级。随后，Greber研究组^[48]深入研究了 $\text{HoLu}_2\text{N}@C_{80}$ 在磁场中的行为，发现外加的磁场会对 Ho^{3+} 施加力矩，由于强配位场的作用，力矩会被转移到内嵌的 HoLu_2N 团簇上，造成内嵌 HoLu_2N 团簇向着平行于磁场的方向发生偏转。内嵌团簇会在热引发分子旋转起始温度(冻结温度)下保持冻结的分子取向。在7 T及以下的外加磁场下，确定出 $\text{HoLu}_2\text{N}@C_{80}$ 的冻结温度为55 K，并且受冷却速率的影响。他们计算出 HoLu_2N 团簇偏转运动的活化能为185 meV，而 $\text{TbSc}_2\text{N}@C_{80}$ 的活化能值则要高3.5%，表明该值依赖于内嵌团簇尺寸和与碳笼之间的作用力^[48]。

以上讨论的金属富勒烯单分子磁体的研究都是基于粉末样品，而考虑到单分子磁体在器件中的实际应用，需要将金属富勒烯做成一维、二维和三维组装结构^[49]。将金属富勒烯单分子磁体做成一维阵列的方法主要将金属富勒烯嵌入碳纳米管中形成“豆荚”型杂化结构^[50-52]。2018年，Yamashita研究组^[53]通过将 DySc_2

$\text{N}@C_{80}$ 和单壁碳纳米管(SWCNT)混合，然后在真空下580°C加热3 d，制备得到 $[\text{DySc}_2\text{N}@C_{80}]\text{@SWCNT}$ “豆荚”型杂化材料，其结构通过高分辨透射电子显微镜(TEM)得到了证实(图4(a), (b))。从图4(d)可以看出， $[\text{DySc}_2\text{N}@C_{80}]\text{@SWCNT}$ 杂化材料保留了 $\text{DySc}_2\text{N}@C_{80}$ 的单分子磁体性质，但其矫顽磁场由0.5 kOe提升到4 kOe，在2 K时弛豫时间达到了94 min，也较 $\text{DySc}_2\text{N}@C_{80}$ 有所提高。矫顽磁场和弛豫时间的提高来源于杂化结构对 $\text{DySc}_2\text{N}@C_{80}$ 量子隧穿效应的抑制，将金属富勒烯嵌入单壁碳纳米管中使其有序排列成一维阵列，其效果类似于利用 C_{60} 稀释金属富勒烯粉末，通过减小分子之间的相互作用从而提高了其单分子磁体性质^[53]。同年，Avdoshenko等人^[54]制备了类似的 $[\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{80}]\text{@SWCNT}$ 的“豆荚”型杂化材料，X射线吸收光谱表征结果表明 $[\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{80}]\text{@SWCNT}$ 中金属富勒烯的内嵌 Dy_2ScN 团簇的平均取向不同于块体样品的各向同性分布，说明团簇在碳纳米管中局部有序；计算表明嵌入碳纳米管中的金属富勒烯的团簇会有一个能量合适的取向，其排布取决于富勒烯碳笼的尺寸和碳纳米管的直径。在2 K下测得Dy的 M_5 边磁化曲线显示：相比于块体的 $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{80}$ 样品， $[\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{80}]\text{@SWCNT}$ 表现出更低的磁性双稳态以及消除了内嵌的金属富勒烯 $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{80}$ 的磁滞现象^[54]。

在基底上沉积金属富勒烯分子是获得二维组装结构的有效方法^[55-57]。2015年，Greber研究组^[58]通过真空蒸镀的方法将 $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{80}$ 沉积在Rh(111)基底上，研究发现 $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{80}$ 中内嵌的磁性 Dy_2ScN 团簇和Rh(111)

图4 (网络版彩色)[DySc₂N@C₈₀]@SWCNT的TEM图(a, b)和结构模型(c)以及1.8 K下测试的DySc₂N@C₈₀和[DySc₂N@C₈₀]@SWCNT的磁化曲线(d)^[53]

Figure 4 (Color online) TEM images (a, b) and structure model (c) of [DySc₂N@C₈₀]@SWCNT, and magnetization curves of DySc₂N@C₈₀ and [DySc₂N@C₈₀]@SWCNT recorded at 1.8 K (d)^[53]

基底的相互作用使得Dy的4f轨道有序排列。通过对比角各向异性的X射线吸收光谱和相应配体场中的多重计算结果,推断出Dy₂ScN平面与基底平行,而磁化强度的磁滞现象在4 K时可以被观测到。最近, Greber研究组^[59]又将Dy₂ScN@C₈₀沉积在h-BN/Rh(111)基底上,发现相对于Rh(111)基底有着更宽的磁滞面积。2015年, Popov研究组^[60]对金属富勒烯衍生物的单分子磁体性质进行了研究。通过Prato加成反应合成了硫醚修饰的DySc₂N@C₈₀和Dy₂ScN@C₈₀衍生物,发现它们也表现为单分子磁体,但其磁性相对于原始的金属富勒烯发生了明显的变化。对于DySc₂N@C₈₀,其硫醚修饰的衍生物的阻塞温度提高了1 K,但Dy₂ScN@C₈₀的衍生物的阻塞温度却下降了4 K。随后,作者利用溶液化学沉积法在Au(111)基底上制备了自组装单层金属富勒烯衍生物,XMCD测试表明它们在2 K时便表现出磁化强度的磁滞现象,DFT计算表明金属富勒烯衍生物是以内嵌团簇平行于基底的方向排列的^[60]。

将金属富勒烯嵌入到金属有机框架材料的三维孔道中可以得到具有三维组装结构的金属富勒烯单分子磁体^[61]。2016年,王春儒研究组^[62]利用DySc₂N@C₈₀和MOF-177之间的 π - π 相互作用将DySc₂N@C₈₀嵌入到MOF-177孔道中,发现DySc₂N@C₈₀的量子隧穿效应得到了抑制。其抑制机理和前面讨论的[DySc₂N@C₈₀]@SWCNT类似,相对于粉末样品,嵌入到MOF-177内的DySc₂N@C₈₀金属富勒烯分子之间的距离明显增大,导致更弱的偶极磁场,进而缩小了磁化强度的量子隧穿共振^[62]。2018年,该课题组又将DySc₂N@C₈₀嵌入到一种偶氮苯修饰的金属有机框架中,发现DySc₂N@C₈₀的量子隧穿效应同样得到了抑制,对偶氮苯修饰的金属有机框架进行光照则会引发偶氮苯基团顺反异构体

的转变,从而可以提升所嵌入的DySc₂N@C₈₀金属富勒烯的单分子磁体性质^[63]。

2 内嵌碳化物金属富勒烯

内嵌碳化物金属富勒烯(metal carbide clusterfullerenes, CCF)是金属富勒烯家族中另一个重要的分支^[24]。2001年, Shinohara研究组^[64]首次确定Sc₂C₈₆金属富勒烯的真实结构是内嵌碳化物团簇的Sc₂C₂@C₈₄,而不是双金属富勒烯Sc₂@C₈₆,这标志着内嵌碳化物金属富勒烯的发现。随后大量的内嵌碳化物金属富勒烯被报道,除了传统的M₂C₂@C_{2n},独碳金属富勒烯(如M₂TiC@C₈₀, U₂C@C₈₀)甚至含3个碳原子的金属富勒烯Ti₃C₃@C₈₀也相继被发现^[65-72]。2015年, Popov研究组^[32]利用甲烷作为活性气体进行放电,使得独碳金属富勒烯M₂TiC@C₈₀成为主要产物,并成功分离出Dy₂TiC@I_h-C₈₀、Dy₂TiC@D_{5h}-C₈₀、Dy₂TiC₂@I_h-C₈₀三种内嵌碳化物金属富勒烯,还对其进行了单分子磁体性质的测试,磁化曲线见图5。Dy₂TiC@I_h-C₈₀和Dy₂TiC@D_{5h}-C₈₀的阻塞温度相近,均为2.0 K,明显小于相应的内嵌氮化物金属富勒烯Dy₂ScN@I_h-C₈₀(8 K)。这意味着对于内嵌团簇金属富勒烯来说,氮作为配体可以获得比碳作为配体更佳的单分子磁体性质。相比于Dy₂TiC@I_h-C₈₀和Dy₂TiC@D_{5h}-C₈₀独碳金属富勒烯,Dy₂TiC₂@I_h-C₈₀的单分子磁体性质更差,仅在1.8 K以下才表现出较弱的磁滞行为。值得强调的是,Dy₂TiC@I_h-C₈₀和Dy₂TiC₂@I_h-C₈₀虽然仅在内嵌团簇中相差一个碳原子,但其单分子磁体性质却存在着明显的差异,说明内嵌的非金属配体的数目也对金属富勒烯的单分子磁体性质有着显著的影响^[32]。

最近, Popov研究组^[73]制备了内嵌3个不同金属离

图5 $\text{Dy}_2\text{TiC}@C_{80}\text{-I}$ (a), $\text{Dy}_2\text{TiC}@C_{80}\text{-II}$ (b)和 $\text{Dy}_2\text{TiC}_2@C_{80}\text{-I}$ (c)的磁化曲线^[32]

Figure 5 Magnetization curves of $\text{Dy}_2\text{TiC}@C_{80}\text{-I}$ (a), $\text{Dy}_2\text{TiC}@C_{80}\text{-II}$ (b), and $\text{Dy}_2\text{TiC}_2@C_{80}\text{-I}$ (c)^[32]

子的独碳金属富勒烯 $\text{DyYTiC}@C_{80}$, 并将其单分子磁体性质与对应的内嵌氮化物金属富勒烯 $\text{DySc}_2\text{N}@C_{80}$ 进行了对比. $\text{DyYTiC}@C_{80}$ 的阻塞温度为7 K, 与 $\text{DySc}_2\text{N}@C_{80}$ 的阻塞温度相当, 这与上述讨论的基于双核的独碳金属 $\text{Dy}_2\text{TiC}@C_{80}$ 和氮化物金属富勒烯 $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{80}$ 存在显著磁性差异的情况不同, 表明内嵌金属团簇的组成是影响内嵌团簇金属富勒烯单分子磁体性质的主导因素^[32]. 内嵌金属团簇中的非金属配体对单分子磁体性质有两方面的作用: 一是作为大的磁各向异性的来源, 二是作为两个磁性金属的桥梁决定它们之间的交换作用. 当用碳原子替换氮原子时, 单核金属富勒烯的单分子磁体性质变化不大, 而双核金属富勒烯的单分子磁体性质却变化显著, 说明对于金属富勒烯的单分子磁体性质而言, 单离子各向异性的改变不如磁性金属离子之间的交换作用重要^[73].

3 内嵌硫化物/氧化物/氰化物金属富勒烯

对于内嵌团簇金属富勒烯, 除了常见的氮原子和碳原子外, 非金属原子还包括硫原子和氧原子^[23]. 2010年, Dunsch研究组^[74]利用 $\text{CH}_3\text{N}_3\cdot\text{HSCN}$ 作为固体硫源, 首次制备出内嵌硫化物金属富勒烯(metal sulfide clusterfullerenes, SCF) $\text{M}_2\text{S}@C_{3v}(8)\text{-C}_{82}$ ($\text{M}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{Dy}$ 和 Lu); 随后, Echegoyen研究组^[75-77]使用 SO_2 气体硫源也得到了系列硫化物金属富勒烯 $\text{Sc}_2\text{S}@C_{2n}(n=35\sim50)$. 更早发现的内嵌氧化物金属富勒烯(metal oxide clusterfullerenes, OCF)的内嵌金属团簇多为 M_2O 形式, 与硫化物金属富勒烯的结构类似^[25]. 2017年, Popov研究组^[33]利用 Dy_2S_3 作为金属和硫的来源进行电弧放电, 使得硫化物金属富勒烯成为主要产物, 并分离出了 $\text{Dy}_2\text{S}@C_s(6)\text{-C}_{82}$ 、 $\text{Dy}_2\text{S}@C_{3v}(8)\text{-C}_{82}$ 、 $\text{Dy}_2\text{S}@C_s(10528)\text{-C}_{72}$ 和 $\text{Dy}_2\text{C}_2@C_s(6)\text{-C}_{82}$ 四种材料进行磁性测试, 系统地研究了硫化物金属富勒烯的碳笼异构体和尺寸对其单分子磁体性质的影响(图6). 这4种金属富勒烯都具有单分子磁体

性质, 其中基于non-IPR碳笼结构的 $\text{Dy}_2\text{S}@C_s(10528)\text{-C}_{72}$ 的阻塞温度最低, 小于2.0 K, 低于 $\text{Dy}_2\text{S}@C_s(6)\text{-C}_{82}$ 和 $\text{Dy}_2\text{S}@C_{3v}(8)\text{-C}_{82}$. $\text{Dy}_2\text{S}@C_s(6)\text{-C}_{82}$ 和 $\text{Dy}_2\text{S}@C_{3v}(8)\text{-C}_{82}$ 两种异构体展现出了显著不同的单分子磁体性质, $\text{Dy}_2\text{S}@C_{3v}(8)\text{-C}_{82}$ 的阻塞温度高于 $\text{Dy}_2\text{S}@C_s(6)\text{-C}_{82}$, 分别为4.0和2.0 K, 表明碳笼异构体对金属富勒烯的单分子磁体性质有着显著的影响. 进一步地, 对比基于相同碳笼异构体的 $\text{Dy}_2\text{S}@C_s(6)\text{-C}_{82}$ 和 $\text{Dy}_2\text{C}_2@C_s(6)\text{-C}_{82}$ 的单分子磁体性质, 发现其阻塞温度相近, 都在2.0 K左右, 但 $\text{Dy}_2\text{S}@C_s(6)\text{-C}_{82}$ 有着更长的弛豫时间, 说明 C_2^{2-} 配体相比于 S^{2-} 配体不利于单分子磁体性质, 该结论与上述讨论的 $\text{Dy}_2\text{TiC}@C_{80}$ 和 $\text{Dy}_2\text{TiC}_2@C_{80}$ 碳化物金属富勒烯的单分子磁体性质规律是一致的. 对不同种类的内嵌团簇金属富勒烯的从头计算(*ab initio*)也表明, 基于单原子非金属配体的金属富勒烯的单分子磁体性质优于双原子非金属配体的金属富勒烯, 据此作者还预测 $\text{Dy}_2\text{O}@C_{82}$ 具有最高的晶体场分裂能^[33].

2019年, 湛宁研究组^[78]对比研究了内嵌氧化物金属富勒烯 $\text{Dy}_2\text{O}@C_{82}$ 的3种异构体($\text{Dy}_2\text{O}@C_s(6)\text{-C}_{82}$ 、 $\text{Dy}_2\text{O}@C_{3v}(8)\text{-C}_{82}$ 、 $\text{Dy}_2\text{O}@C_{2v}(9)\text{-C}_{82}$)的磁性, 证实其均为单分子磁体, 其阻塞温度分别是4.4、7.4和5.8 K. 其单分子磁体性质表现出了较强的碳笼结构依赖性. 具体而言, 碳笼异构体的改变会造成以下两个变化, 进而影响其内嵌 Dy_2O 团簇的磁性: (1) 内嵌团簇的交换耦合常数的改变; (2) Dy_2O 团簇的内部动力学行为, 这与磁化强度的磁滞行为密切相关. 通过计算 $\text{Dy}_2\text{O}@C_{82}$ 三种异构体中Dy和O原子的概率密度的空间分布, 发现 $\text{C}_{3v}(8)\text{-C}_{82}$ 异构体中的 Dy_2O 团簇几乎可以自由移动, 因而展现出最好的单分子磁体性质; 而 $\text{C}_s(6)\text{-C}_{82}$ 异构体中的团簇有固定的位置, 导致最差的单分子磁体性质(图7(b)). 从图7(c)可以看出, 相比于 $\text{Dy}_2\text{S}@C_{3v}(8)\text{-C}_{82}$, 基于相同异构体的 $\text{Dy}_2\text{O}@C_{3v}(8)\text{-C}_{82}$ 表现出更高的阻塞温度, 更长的弛豫时间, 这是由于Dy-S键长(2.4~2.5

图6 $\text{Dy}_2\text{S}@\text{C}_s(6)\text{-C}_{82}$ (a)、 $\text{Dy}_2\text{S}@\text{C}_{3v}(8)\text{-C}_{82}$ (b)、 $\text{Dy}_2\text{C}_2@\text{C}_s(6)\text{-C}_{82}$ (c)和 $\text{Dy}_2\text{S}@\text{C}_s(10528)\text{-C}_{72}$ (d)在1.8~5 K下测得的磁化曲线^[33]
Figure 6 Magnetization curves of $\text{Dy}_2\text{S}@\text{C}_s(6)\text{-C}_{82}$ (a), $\text{Dy}_2\text{S}@\text{C}_{3v}(8)\text{-C}_{82}$ (b), $\text{Dy}_2\text{C}_2@\text{C}_s(6)\text{-C}_{82}$ (c) and $\text{Dy}_2\text{S}@\text{C}_s(10528)\text{-C}_{72}$ (d) recorded at 1.8–5 K^[33]

Å)大于Dy–O键长(2.0 Å), 导致硫化物金属富勒烯的配体场更小. 有趣的是, 在 $\text{Dy}_2\text{O}@\text{C}_{82}$ 中的两个Dy离子的耦合是反铁磁耦合, 而目前报道的其他的基于双核Dy的金属富勒烯单分子磁体中两个Dy离子都是铁磁耦合, 具体原因仍有待研究^[78].

2013年, 本课题组^[79]首次报道了内嵌氰化物金属富勒烯(metal cyanide clusterfullerenes, CYCF) $\text{YNC}@\text{C}_{82}$, 其内嵌的氰化物团簇呈现三角形, 整个团簇向碳笼转移2个电子. 与上述几种内嵌团簇金属富勒烯不同的是, 内嵌氰化物金属富勒烯是目前报道的唯一一种只含有一个金属离子内嵌团簇金属富勒烯, 而且与金属配位的非金属原子为碳、氮两种不同的原子^[80], 这一特殊结构为研究金属富勒烯单分子磁体提供了理想的模型. 2016年, 本课题组^[34]制备了 $\text{TbNC}@\text{C}_{82}$ 的3个异构体 $\text{TbNC}@\text{C}_{2v}(5)\text{-C}_{82}$ 、 $\text{TbNC}@\text{C}_s(6)\text{-C}_{82}$ 、 $\text{TbNC}@\text{C}_{2v}(9)\text{-C}_{82}$, 利用单晶X射线衍射确定了它们的单晶结构并对比研究了其单分子磁体性质. 图8(a)~(c)的单晶结构表明内嵌的TbNC团簇的形状随着碳笼异构体变化而变化, 从 $\text{C}_{2v}(5)\text{-C}_{82}$ 异构体到 $\text{C}_s(6)\text{-C}_{82}$ 异构体再到 $\text{C}_{2v}(9)\text{-C}_{82}$ 异构体, 其中一个Tb–C(N)键

长逐渐减小, 而另一个Tb–C(N)键长显示增大趋势, C–N键长则逐渐增大, 该结果揭示了内嵌的TbNC团簇构型具有很强的碳笼异构体依赖性. SQUID测试表明 $\text{TbNC}@\text{C}_{82}$ 的3个异构体的交流磁化率的虚部均与外加磁场频率相关(图8(d), (e)), 证明其都是单分子磁体. 有趣的是, 在8 K下3个异构体的磁弛豫时间和其内部团簇中Tb–C(N)键长呈线性关系(图8(h)): $\text{TbNC}@\text{C}_{2v}(9)\text{-C}_{82}$ 中Tb–C(N)的键长最短, 具有最大的磁弛豫时间, 而 $\text{TbNC}@\text{C}_{2v}(5)\text{-C}_{82}$ 键长最长, 磁弛豫时间最短. 该结果表明在低温下, $\text{TbNC}@\text{C}_{82}$ 的磁弛豫行为取决于其内嵌的TbNC团簇的结构, 越短的Tb–C(N)键长意味着越强的非金属配体场, 导致Tb离子的有效能垒得到了提高, 进而使其弛豫时间变长. 但当温度升到6 K时, 由于热激发成为退磁的主要机制, 使得这一趋势变得不明显了. 该研究阐明了内嵌团簇金属富勒烯的单分子磁体性质和内嵌团簇构型的直接关联, 为涉及性能优异的金属富勒烯单分子磁体提供了新的思路^[34]. 随后, 本课题组^[81]还分离出基于non-IPR碳笼的内嵌氰化物金属富勒烯 $\text{TbNC}@\text{C}_{2v}(19138)\text{-C}_{76}$ 和 $\text{YNC}@\text{C}_{2v}(19138)\text{-C}_{76}$, X射线单晶结构显示其内嵌的TbNC团簇变成近直线型,

图 7 $\text{Dy}_2\text{O}@C_{82}$ 异构体单分子磁体性质对比. (a) 在 1.8 K 下测得的 $\text{Dy}_2\text{O}@C_{82}-C_{8s}$ 、 $\text{Dy}_2\text{O}@C_{82}-C_{3v}$ 、 $\text{Dy}_2\text{O}@C_{82}-C_{2v}$ 的磁化曲线. (b) 通过分子动力学模拟确定的 $\text{Dy}_2\text{O}@C_{82}$ 异构体中 Dy 和 O 原子的概率密度的空间分布. (c) 1.8 K 下, $\text{Dy}_2\text{S}@C_{82}-C_{8s}$ 和 $\text{Dy}_2\text{O}@C_{82}-C_{8s}$ 的磁化曲线^[78]

Figure 7 Comparison of SMMs properties of $\text{Dy}_2\text{O}@C_{82}$ isomers. (a) Magnetization curves of $\text{Dy}_2\text{O}@C_{82}-C_{8s}$, $\text{Dy}_2\text{O}@C_{82}-C_{3v}$, $\text{Dy}_2\text{O}@C_{82}-C_{2v}$ recorded at 1.8 K. (b) Spatial distribution of the probability density for Dy and O atoms in $\text{Dy}_2\text{O}@C_{82}$ isomers as determined from molecular dynamics simulations. (c) Comparison of magnetization curves of $\text{Dy}_2\text{S}@C_{82}-C_{8s}$ and $\text{Dy}_2\text{O}@C_{82}-C_{8s}$ at 1.8 K^[78]

这是由于 Tb^{3+} 需要稳定碳笼上的一对相邻五元环, 从而削弱了 Tb^{3+} 与 $[\text{NC}]^-$ 之间的配位作用. 类似于 $\text{TbNC}@C_{82}$, $\text{TbNC}@C_{2v}(19138)-C_{76}$ 也是场诱导的单分子磁体. 用 Arrhenius 公式对弛豫时间和测试温度进行数据拟合, 可以得到有效能垒和指前因子. 在 4 K 以上, 其有效能垒 (U_{eff}/K_B) 为 12 ± 2 K, 指前因子 (τ_0) 为 80 ± 40 ms (图 8(i)).

4 双金属富勒烯

上述所有金属富勒烯单分子磁体都是基于内嵌团簇金属富勒烯, 其单分子磁体性质来源于内嵌金属与非金属原子配体之间的配位作用. 此现状带来一个有趣的问题: 是否可以不通过形成内嵌团簇的方式实现金属富勒烯单分子磁体? 研究表明形成金属键是提高

磁性离子耦合作用的有效方法, 因此如双金属富勒烯 (dimetallofullerene, di-EMF) 中内嵌的两个金属之间形成金属键有望实现单分子磁体性质^[27]. 事实上, 双金属富勒烯中金属键的研究一直是近年来金属富勒烯领域的研究热点. $\text{La}_2@I_h-C_{80}$ 是迄今为止研究得最多的双金属富勒烯, 其内嵌的每个 La 离子的 3 个价电子都转移到了碳笼上, 从而没有金属键的形成; 但是将它进行苄溴自由基反应后, X 射线单晶结构及电子顺磁共振谱 (EPR) 测试表明其苄基单加成产物 $\text{La}_2@I_h-C_{80}(\text{CH}_2\text{Ph})$ 中存在单电子金属键^[82,83]. 2017 年, 卢兴研究组^[84]报道了一系列基于镧的双金属富勒烯 $\text{Lu}_2@C_{2n}(2n=82, 84, 86)$, 根据其 X 射线单晶结构和理论计算结果, 其所内嵌的 2 个 Lu 金属共转移 4 个电子到碳笼上, 各自剩余的 1 个外层价电子位于 2 个 Lu 离子之间形成 Lu-Lu 金属键^[84].

图 8 TbNC@C₈₂异构体的内部团簇结构和单分子磁体性质对比及TbNC@C_{2v}(19138)-C₇₆的单分子磁体性质。TbNC@C₂(5)-C₈₂(a)、TbNC@C_s(6)-C₈₂(b)和TbNC@C_{2v}(9)-C₈₂(c)中的TbNC团簇结构图^[34]。TbNC@C₂(5)-C₈₂(d)、TbNC@C_s(6)-C₈₂(e)、TbNC@C_{2v}(9)-C₈₂(f)^[34]和TbNC@C_{2v}(19138)-C₇₆(g)^[81]的 χ'' 交流磁化率温度依赖和频率依赖曲线。(h) TbNC@C₂(5)-C₈₂、C_s(6)、C_{2v}(9)的磁化弛豫时间和Tb-C(N)键长的关系图^[34]。(i) TbNC@C_{2v}(19138)-C₇₆磁化弛豫时间和时间倒数的数据拟合图^[81]。
Figure 8 Comparison of cluster configuration and SMMs properties of TbNC@C₈₂ isomers as well as SMMs properties of TbNC@C_{2v}(19138)-C₇₆. The geometric structures of the TbNC cluster within TbNC@C₂(5)-C₈₂ (a), TbNC@C_s(6)-C₈₂ (b), TbNC@C_{2v}(9)-C₈₂ (c)^[34]. Imaginary part of AC susceptibility measured at different temperatures for TbNC@C₂(5)-C₈₂ (d), TbNC@C_s(6)-C₈₂ (e), TbNC@C_{2v}(9)-C₈₂ (f)^[34], TbNC@C_{2v}(19138)-C₇₆ (g)^[81]. (h) Magnetic relaxation times of TbNC@C₂(5)-C₈₂, C_s(6), C_{2v}(9) as a function of the distance between the Tb ion and the closest C/N atom of the NC unit^[34]. (i) Magnetic relaxation times as a function of reciprocal temperature for TbNC@C_{2v}(19138)-C₇₆^[81]

Popov研究组^[85]发现另几种双金属富勒烯M₂@C₈₂ (M=Sc, Y, Lu)也存在同样的现象, 由于内嵌的金属离子表观价态为+2价而不是最高的+3氧化态, 剩余的价电子参与金属键的形成。

然而, 理论计算表明, 对于M₂@I_h-C₈₀ (M=Y, Lu, Dy, Gd)而言, 与La₂@I_h-C₈₀截然不同的是, 内嵌的双金属只转移5个电子到碳笼上, 使得每个金属的价态呈+2.5价, 并在它们中间形成1个单电子金属键(其金属键模型见图9(a))^[86,87]。然而, 由于这些分子是不稳定的自由基形式, 它们易在溶剂中形成多聚物从而难以提取。2017年, Popov研究组^[35]通过在DMF溶剂提取Dy₂@I_h-C₈₀时将其与苄溴进行自由基加成反应, 使得其单加成产物Dy₂@I_h-C₈₀(CH₂Ph)在空气中能够稳定存在、并具有很

好的甲苯溶解性, 使得衍生物能够通过高效液相色谱(HPLC)分离出来。随后对含有单电子金属键的Dy₂@I_h-C₈₀(CH₂Ph)进行了SQUID磁性测试, 发现其拥有优异的单分子磁体性质。其阻塞温度达到21.9 K, 不仅打破了之前报道的金属富勒烯单分子磁体阻塞温度的纪录, 而且是当时报道的基于镧系金属的所有单分子磁体的最高阻塞温度。其在2 K时的弛豫时间高达1.5年, 磁矩也达到21 μ_B 。Dy₂@I_h-C₈₀(CH₂Ph)优异的单分子磁体性质来源于三自旋体系{Dy³⁺-e-Dy³⁺}, 其两侧的Dy³⁺离子与中间的单电子都是铁磁耦合, 交换耦合常数高达32 cm⁻¹, 从头计算显示在两个Dy³⁺离子之间的负电荷加强了沿着Dy-Dy金属键的易轴各向异性。Dy₂@I_h-C₈₀(CH₂Ph)优异的单分子磁体性质为开发基于单电子金

图9 带有单电子金属键的 $M_2@C_{80}$ 的示意图、稳定途径和单分子磁体性质。(a) $M_2@C_{80}$ 和 $M_2@C_{82}$ 双金属富勒烯内部金属键示意图^[35]。(b) 两种稳定 $Tb_2@C_{80}$ 途径的示意图^[89]。(c) 具有单电子金属键的 $Dy_2@C_{80}$ 、 $Tb_2@C_{80}$ 、 $Tb_2@C_{79}N$ 的阻塞温度的测定^[27]

Figure 9 The Schematic depiction, stabilization and SMMs properties of $M_2@C_{80}$ with single-electron metal-metal bond. (a) Schematic depiction of metal-metal bond in $M_2@C_{80}$ and $M_2@C_{82}$ ^[35]. (b) Schematic depiction of two routes to stabilize $Tb_2@C_{80}$ ^[89]. (c) Magnetization blocking temperatures of $Dy_2@C_{80}$, $Tb_2@C_{80}$, $Tb_2@C_{79}N$ ^[27]

属键的双金属富勒烯作为稳定性高的高性能单分子磁体提供了新思路^[35]。

最近,在此基础上,同一研究组对双金属富勒烯体系进行了扩展,成功制备了一系列双金属富勒烯苯溴修饰的衍生物 $Ln_2@C_{80}(CH_2Ph)$ ($Ln_2=Y_2, Gd_2, Tb_2, Dy_2, Ho_2, Er_2, TbY, TbGd$),并系统地研究了它们的单分子磁体性质^[88]。他们发现 $Tb_2@C_{80}(CH_2Ph)$ 具有最高的阻塞温度,达到28.9 K,高于相应的Dy基双金属富勒烯 $Dy_2@C_{80}(CH_2Ph)$,是目前报道的金属富勒烯单分子磁体的阻塞温度纪录。有趣的是,他们还研究了混合双金属富勒烯 $TbY@C_{80}(CH_2Ph)$ 的单分子磁体性质,发现它的阻塞温度仅为5 K,明显低于 $Tb_2@C_{80}(CH_2Ph)$ 。这说明单个镧系金属的自旋和离域电子自旋之间的耦合还不足以产生强的单分子磁体性质,想要获得性能优异的双金属富勒烯单分子磁体 $Ln_2@C_{80}$, $\{Ln_2\}$ 中存在2个磁性镧系金属且都是单轴各向异性是必不可少的条件。进一步地,作者发现 $Ln_2@C_{80}(CH_2Ph)$ 中间的单电子金属键还可以通过电化学方法进行调控。对比 $Ln_2@C_{80}(CH_2Ph)$ ($Ln_2=Y_2, Gd_2, Tb_2, Dy_2, Ho_2, Er_2$)的循环伏安曲线,它们的第一氧化电位几乎相同,但第一还原电位

和内嵌离子半径则呈线性关系,从 $\{Gd_2\}$ 的-0.86 eV到 $\{Er_2\}$ 的-0.42 eV。还原过程中得到的电子位于两个内嵌金属离子之间,使得原先的单电子金属键变成两电子金属键,但这种转变会降低两个镧系金属的自旋耦合,从而削弱其单分子磁体性质^[88]。

除了通过化学功能化稳定含有单电子金属键的双金属富勒烯 $M_2@C_{80}$ 外,形成氮杂富勒烯 $M_2@C_{79}N$ 也是一种可行的方式。通过将碳笼上的一个碳原子替换成氮原子可以使 $C_{79}N^{5-}$ 和 C_{80}^{6-} 成为等电子体,形成闭壳结构,从而将双金属富勒烯稳定下来(图9(b))^[89]。早在2008年, Dorn研究组^[90]就合成了双金属氮杂富勒烯 $M_2@C_{79}N$ ($M=Y, Tb$),并且通过单晶结构和电子顺磁共振谱(EPR)测试确定了其中金属键的存在。2019年, Popov研究组^[89]对 $Tb_2@C_{79}N$ 进行了单分子磁体性质的研究,表明通过氮杂富勒烯保护的 $\{Tb^{3+}-e-Tb^{3+}\}$ 自旋体系具有优异的单分子磁体性质, Tb^{3+} 离子和单电子的自旋耦合常数为40~45 cm^{-1} ,它的阻塞温度达到28.0 K,仅比目前报道的具有最高阻塞温度的 $Tb_2@C_{80}(CH_2Ph)$ 低1 K。 $Tb_2@C_{79}N$ 单分子磁体进一步证明了形成双金属富勒烯中的单电子金属键是获得优异性能的金属富勒

烯单分子磁体的有效途径^[89].

具有荧光响应的单分子磁体由于在高密度存储和量子计算中有着重要的应用, 在近几年受到了学者们广泛的关注^[44,45]. 双金属富勒烯给荧光单分子磁体的

设计提供了很好的模板, 可以通过同时内嵌一个单分子磁体性质优异的金属离子和一个具有发光性能的金属离子到碳笼中来构造荧光单分子磁体. 2019年, 王春儒和王太山研究组^[91]合成分离了DyEr@C₈₂的两个异

表 1 目前报道的所有金属富勒烯单分子磁体及其磁性参数^{a)}

Table 1 An exhaustive list of metallofullerene SMMs reported to date and their magnetic parameters

类型	EMF	T_B (K)	U_{eff} (K)	文献
NCFs	DySc ₂ N@I _h -C ₈₀	6.9	23.6±1	[31,41]
	Dy ₂ ScN@I _h -C ₈₀	8.0	10.7±0.3 ^{b)} /1735±21 ^{c)}	[40,41]
	DySc ₂ N@D _{5h} -C ₈₀	5.9	17.7±0.4	[41]
	Dy ₂ ScN@D _{5h} -C ₈₀	5.3	8.4±0.2	[41]
	DySc ₂ N@D ₃ (6140)-C ₆₈	3.8	7.6±0.4	[41]
	Dy ₂ ScN@C _s (51365)-C ₈₄	3.3	—	[41]
	DyLu ₂ N@I _h -C ₈₀	9.5	24.2±0.7	[42]
	Dy ₂ LuN@I _h -C ₈₀	8.0	4.3±0.2	[42]
	DyErScN@I _h -C ₈₀	9.0	12.5	[43]
	HoSc ₂ N@C ₈₀	—	16.5±0.6	[47]
	HoLu ₂ N@C ₈₀	—	—	[48]
CCFs	Dy ₂ TiC@I _h -C ₈₀	2.0	—	[32]
	Dy ₂ TiC@D _{5h} -C ₈₀	2.0	—	[32]
	Dy ₂ TiC ₂ @I _h -C ₈₀	<1.8	—	[32]
	DyYTiC@I _h -C ₈₀	7.0	14.9±0.3	[73]
	Dy ₂ C ₂ @C _s (6)-C ₈₂	2.0	—	[33]
SCFs	Dy ₂ S@C _s (6)-C ₈₂	2.0	15.2±0.3 ^{d)} /61±6 ^{e)} /523±35 ^{f)}	[33]
	Dy ₂ S@C _{3v} (8)-C ₈₂	4.0	6.5±0.5 ^{g)} /48±1 ^{h)} /1232±160 ⁱ⁾	[33]
	Dy ₂ S@C _s (10528)-C ₇₂	<2.0	—	[33]
OCFs	Dy ₂ O@C _s (6)-C ₈₂	4.4	10.8±0.1	[78]
	Dy ₂ O@C _{3v} (8)-C ₈₂	7.4	7.7±0.3	[78]
	Dy ₂ O@C _{2v} (9)-C ₈₂	5.8	18.6±0.2	[78]
CYCFs	TbNC@C ₂ (5)-C ₈₂	—	10~20	[34]
	TbNC@C _s (6)-C ₈₂	—	10~20	[34]
	TbNC@C _{2v} (9)-C ₈₂	—	10~20	[34]
	TbNC@C _{2v} (19138)-C ₇₆	—	12±2	[81]
Di-EMFs	Dy ₂ @I _h -C ₈₀ (CH ₂ Ph)	21.9	40 ^{j)} , 613±8 ^{k)}	[35]
	Tb ₂ @I _h -C ₈₀ (CH ₂ Ph)	28.9	—	[88]
	Ho ₂ @I _h -C ₈₀ (CH ₂ Ph)	—	5.3±0.1 ^{l)} /334±10 ^{m)}	[88]
	TbGd@I _h -C ₈₀ (CH ₂ Ph)	14.4	—	[88]
	TbY@I _h -C ₈₀ (CH ₂ Ph)	5.0	—	[88]
	Tb ₂ @C ₇₉ N	28.0	—	[89]
	DyEr@C _{3v} (8)-C ₈₂	<3.0	—	[91]

a) “—”表示文献中未给出相应数值. b-m) 表示同一物质在不同温度区间测得的数据经拟合得到的有效能垒(U_{eff})值, 对应的温度区间分别为: b) 1.8~5 K; c) 63~76 K; d) 1.6~10 K; e) 15~35 K; f) 40~53 K; g) 1.6~4 K; h) 5~47 K; i) 47~70 K; j) 10~18 K; k) >20 K; l) 1.8~10 K; m) >10 K

构体 $\text{DyEr}@C_{5s}(6)\text{-C}_{82}$ 和 $\text{DyEr}@C_{3v}(8)\text{-C}_{82}$, 其中 Dy^{3+} 作为单分子磁体性质的来源, 而 Er^{3+} 则是在近红外区域1500 nm处产生荧光信号的来源. 他们发现 $\text{DyEr}@C_{3v}(8)\text{-C}_{82}$ 具有单分子磁体性质, 其阻塞温度接近3 K, 但是 $\text{DyEr}@C_{5s}(6)\text{-C}_{82}$ 却并不具有单分子磁体性质, 只表现出顺磁性, 这说明碳笼异构体对金属富勒烯的单分子磁体性质有着显著的影响. 同时, 其荧光性质也随着碳笼异构体改变而变化^[91]. 理论计算表明在 $\text{DyEr}@C_{5s}(6)\text{-C}_{82}$ 和 $\text{DyEr}@C_{3v}(8)\text{-C}_{82}$ 之间存在着单电子金属键, 与上述 $\text{Ln}_2@C_{80}(\text{CH}_2\text{Ph})$ 和 $\text{Ln}_2@C_{79}\text{N}$ 的情况类似^[88-90].

5 总结与展望

自2012年第一例金属富勒烯单分子磁体被报道以来, 经过人们短短几年的共同努力, 已开发了近30种性能各异的材料, 使其在单分子磁体领域崭露头角. 表1总结了目前报道的所有金属富勒烯单分子磁体, 从金属富勒烯的种类来看, 最早报道的内嵌氮化物金属富勒烯也是目前研究得最多的金属富勒烯单分子磁体; 此外, 内嵌碳化物金属富勒烯、内嵌氧化物金属富勒烯、内嵌硫化物金属富勒烯、内嵌氰化物金属富勒烯和双金属富勒烯也陆续被报道具有单分子磁体性质, 极大地丰富了金属富勒烯单分子磁体的种类, 也为实现高性能的金属富勒烯单分子磁体奠定了基础. 目前报道的具有最高阻塞温度的金属富勒烯单分子磁体为 $\text{Tb}_2@C_{80}(\text{CH}_2\text{Ph})$, 达到28.9 K, 因此基于单电子金属键的双金属富勒烯单分子磁体无疑成为最具应用前景的材料. 而有效能垒值最高的内嵌金属富勒烯单分子磁体为 $\text{Dy}_2\text{ScN}@I_h\text{-C}_{80}$, 虽然其阻塞温度(8.0 K)低于 $\text{Tb}_2@C_{80}(\text{CH}_2\text{Ph})$, 但从分子结构的多样性来考虑, 内嵌团簇金属富勒烯更有优势.

通过对比不同类型的金属富勒烯单分子磁体的性能, 影响内嵌团簇金属富勒烯单分子磁体性质的因素

可以总结为以下几点: (1) 内嵌磁性金属离子的种类. 多数情况下基于 Dy^{3+} 离子的金属富勒烯的单分子性能最好. (2) 内嵌磁性金属离子的数目. 双核金属富勒烯单分子磁体由于两个磁性离子较强的耦合作用, 性能一般优于单核单分子磁体, 如 $\text{Dy}_2\text{ScN}@I_h\text{-C}_{80}$ 相较于 $\text{DySc}_2\text{N}@I_h\text{-C}_{80}$ 有更高的阻塞温度和有效能垒. (3) 非金属原子配体的种类. 对于具有相同内嵌磁性金属离子的金属富勒烯而言, 不同类型的非金属原子配体通常其单分子磁体性质也会有显著区别, 如 $\text{Dy}_2\text{O}@C_{3v}(8)\text{-C}_{82}$ 和 $\text{Dy}_2\text{O}@C_{5s}(6)\text{-C}_{82}$ 的阻塞温度都要高于 $\text{Dy}_2\text{S}@C_{3v}(8)\text{-C}_{82}$ 和 $\text{Dy}_2\text{S}@C_{5s}(6)\text{-C}_{82}$. (4) 非金属原子配体的数目. 通常非金属配体的数目越多其单分子磁体性质越差, 如 $\text{Dy}_2\text{TiC}@I_h\text{-C}_{80}$ 的阻塞温度要高于 $\text{Dy}_2\text{TiC}_2@I_h\text{-C}_{80}$. (5) 碳笼异构体. 基于相同的内嵌金属团簇, 不同的碳笼异构体导致不同的单分子磁体性质, 如基于 $\text{Dy}_2\text{ScN}/\text{DySc}_2\text{N}$ 团簇的 $I_h\text{-C}_{80}$ 异构体拥有比 $D_{5h}\text{-C}_{80}$ 异构体更高的阻塞温度; 基于 $\text{Dy}_2\text{O}/\text{Dy}_2\text{S}$ 团簇的 $C_{3v}(8)\text{-C}_{82}$ 异构体拥有比 $C_{5s}(6)\text{-C}_{82}$ 异构体更高的阻塞温度. 因此, 今后设计具有更高性能的内嵌团簇金属富勒烯单分子磁体需要综合考虑上述因素. 探索基于未知新奇结构的内嵌团簇金属富勒烯不仅对于拓展金属富勒烯的种类极为重要, 而且有望开发出性能可以与双金属富勒烯媲美的内嵌团簇金属富勒烯单分子磁体. 另一方面, 目前金属富勒烯单分子磁体的研究大都基于粉末样品, 仅有为数不多的几篇报道研究了金属富勒烯单分子磁体组装结构的单分子磁体性质. 考虑单分子磁体在器件中的实际应用, 构建基于金属富勒烯一维、二维和三维组装结构的单分子磁体是必经之路, 也将成为金属富勒烯单分子磁体的未来研究热点. 相信在众多研究工作者的努力下, 能够使金属富勒烯这类独特的纳米碳材料为单分子磁体领域增添新的机遇与活力.

参考文献

- 1 Sorace L, Benelli C, Gatteschi D. Lanthanides in molecular magnetism: Old tools in a new field. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 3092–3104
- 2 Cornia A, Mannini M, Saintavrit P, et al. Chemical strategies and characterization tools for the organization of single molecule magnets on surfaces. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 3076–3091
- 3 Zhang P, Guo Y N, Tang J. Recent advances in dysprosium-based single molecule magnets: Structural overview and synthetic strategies. *Coord Chem Rev*, 2013, 257: 1728–1763
- 4 Zhu Z, Guo M, Li X L, et al. Molecular magnetism of lanthanide: Advances and perspectives. *Coord Chem Rev*, 2019, 378: 350–364
- 5 Gatteschi D, Sessoli R. Quantum tunneling of magnetization and related phenomena in molecular materials. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42: 268–297
- 6 Woodruff D N, Winpenny R E P, Layfield R A. Lanthanide single-molecule magnets. *Chem Rev*, 2013, 113: 5110–5148

- 7 Sessoli R, Gatteschi D, Caneschi A, et al. Magnetic bistability in a metal-ion cluster. *Nature*, 1993, 365: 141–143
- 8 Beltran L M C, Long J R. Directed assembly of metal-cyanide cluster magnets. *Acc Chem Res*, 2005, 38: 325–334
- 9 Li D, Parkin S, Wang G, et al. An $S = 6$ cyanide-bridged octanuclear $\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Ni}^{\text{II}}_4$ complex that exhibits slow relaxation of the magnetization. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 4214–4215
- 10 Katoh K, Isshiki H, Komeda T, et al. Multiple-decker phthalocyaninato Tb(III) single-molecule magnets and Y(III) complexes for next generation devices. *Coord Chem Rev*, 2011, 255: 2124–2148
- 11 Rinehart J D, Long J R. Exploiting single-ion anisotropy in the design of f-element single-molecule magnets. *Chem Sci*, 2011, 2: 2078–2085
- 12 Ako A M, Hewitt I J, Mereacre V, et al. A ferromagnetically coupled Mn_{19} aggregate with a record $S=83/2$ ground spin state. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 4926–4929
- 13 Ishikawa N, Sugita M, Ishikawa T, et al. Lanthanide double-decker complexes functioning as magnets at the single-molecular level. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 8694–8695
- 14 Liu J L, Chen Y C, Tong M L. Symmetry strategies for high performance lanthanide-based single-molecule magnets. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 2431–2453
- 15 Lu J, Guo M, Tang J. Recent developments in lanthanide single-molecule magnets. *Chem Asian J*, 2017, 12: 2772–2779
- 16 McAdams S G, Ariciu A M, Kostopoulos A K, et al. Molecular single-ion magnets based on lanthanides and actinides: Design considerations and new advances in the context of quantum technologies. *Coord Chem Rev*, 2017, 346: 216–239
- 17 Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, et al. C_{60} : Buckminsterfullerene. *Nature*, 1985, 318: 162–163
- 18 Hirsch A. The era of carbon allotropes. *Nat Mater*, 2010, 9: 868–871
- 19 Guan R, Chen M, Jin F, et al. Strain release of fused pentagons in fullerene cages by chemical functionalization. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 1048–1073
- 20 Popov A A, Yang S F, Dunsch L. Endohedral fullerenes. *Chem Rev*, 2013, 113: 5989–6113
- 21 Bao L, Peng P, Lu X. Bonding inside and outside fullerene cages. *Acc Chem Res*, 2018, 51: 810–815
- 22 Cai W, Chen C H, Chen N, et al. Fullerenes as nanocontainers that stabilize unique actinide species inside: Structures, formation, and reactivity. *Acc Chem Res*, 2019, 52: 1824–1833
- 23 Yang S, Wei T, Jin F. When metal clusters meet carbon cages: Endohedral clusterfullerenes. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 5005–5058
- 24 Lu X, Akasaka T, Nagase S. Carbide cluster metallofullerenes: Structure, properties, and possible origin. *Acc Chem Res*, 2013, 46: 1627–1635
- 25 Feng L, Hao Y, Liu A, et al. Trapping metallic oxide clusters inside fullerene cages. *Acc Chem Res*, 2019, 52: 1802–1811
- 26 Lu X, Bao L, Akasaka T, et al. Recent progress in the chemistry of endohedral metallofullerenes. *Chem Commun*, 2014, 50: 14701–14715
- 27 Liu F P, Spree L, Denis S K, et al. Single-electron lanthanide-lanthanide bonds inside fullerenes toward robust redox-active molecular magnets. *Acc Chem Res*, 2019, 52: 2981–2993
- 28 Wang T, Wang C. Functional metallofullerene materials and their applications in nanomedicine, magnetism, and electronics. *Small*, 2019, 15: 1901522
- 29 Li J, Guan M, Wang T, et al. $\text{Gd}@\text{C}_{82}$ -(ethylenediamine) $_8$ nanoparticle: A new high-efficiency water-soluble ROS scavenger. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 25770–25776
- 30 Spree L, Popov A A. Recent advances in single molecule magnetism of dysprosium-metallofullerenes. *Dalton Trans*, 2019, 48: 2861–2871
- 31 Westerström R, Dreiser J, Piamonteze C, et al. An endohedral single-molecule magnet with long relaxation times: $\text{DySc}_2\text{N}@\text{C}_{80}$. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 9840–9843
- 32 Junghans K, Schlesier C, Kostanyan A, et al. Methane as a selectivity booster in the arc-discharge synthesis of endohedral fullerenes: Selective synthesis of the single-molecule magnet $\text{Dy}_2\text{TiC}@\text{C}_{80}$ and its congener $\text{Dy}_2\text{TiC}_2@\text{C}_{80}$. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 13411–13415
- 33 Chen C H, Krylov D S, Avdoshenko S M, et al. Selective arc-discharge synthesis of Dy_2S -clusterfullerenes and their isomer-dependent single molecule magnetism. *Chem Sci*, 2017, 8: 6451–6465
- 34 Liu F, Gao C L, Deng Q, et al. Triangular monometallic cyanide cluster entrapped in carbon cage with geometry-dependent molecular magnetism. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 14764–14771
- 35 Liu F, Krylov D S, Spree L, et al. Single molecule magnet with an unpaired electron trapped between two lanthanide ions inside a fullerene. *Nat Commun*, 2017, 8: 16098
- 36 Stevenson S, Rice G, Glass T, et al. Small-bandgap endohedral metallofullerenes in high yield and purity. *Nature*, 1999, 401: 55–57
- 37 Stevenson S, Fowler P W, Heine T, et al. A stable non-classical metallofullerene family. *Nature*, 2000, 408: 427–428
- 38 Zhang J, Stevenson S, Dorn H C. Trimetallic nitride template endohedral metallofullerenes: Discovery, structural characterization, reactivity, and applications. *Acc Chem Res*, 2013, 46: 1548–1557
- 39 Westerström R, Dreiser J, Piamonteze C, et al. Tunneling, remanence, and frustration in dysprosium-based endohedral single-molecule magnets. *Phys Rev B*, 2014, 89: 060406

- 40 Krylov D S, Liu F, Avdoshenko S M, et al. Record-high thermal barrier of the relaxation of magnetization in the nitride clusterfullerene $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{80}\text{-}I_h$. *Chem Commun*, 2017, 53: 7901–7904
- 41 Schlesier C, Spree L, Kostanyan A, et al. Strong carbon cage influence on the single molecule magnetism in Dy-Sc nitride clusterfullerenes. *Chem Commun*, 2018, 54: 9730–9733
- 42 Spree L, Schlesier C, Kostanyan A, et al. Single-molecule magnets $\text{DyM}_2\text{N}@C_{80}$ and $\text{Dy}_2\text{MN}@C_{80}$ (M=Sc, Lu): The impact of diamagnetic metals on Dy^{3+} magnetic anisotropy, Dy...Dy coupling, and mixing of molecular and lattice vibrations. *Chem Eur J*, 2020, 26: 2436–2449
- 43 Nie M, Xiong J, Zhao C, et al. Luminescent single-molecule magnet of metallofullerene $\text{DyErScN}@I_h\text{-}C_{80}$. *Nano Res*, 2019, 12: 1727–1731
- 44 Liu Y, Wang D, Shi J, et al. Magnetic tuning of upconversion luminescence in lanthanide-doped bifunctional nanocrystals. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 4366–4369
- 45 Maeda K, Henbest K B, Cintolesi F, et al. Chemical compass model of avian magnetoreception. *Nature*, 2008, 453: 387–390
- 46 Ito Y, Okazaki T, Okubo S, et al. Enhanced 1520 nm photoluminescence from Er^{3+} ions in di-erbium-carbide metallofullerenes $(\text{Er}_2\text{C}_2)@C_{82}$ (isomers I, II, and III). *ACS Nano*, 2007, 1: 456–462
- 47 Dreiser J, Westerström R, Zhang Y, et al. The metallofullerene field-induced single-ion magnet $\text{HoSc}_2\text{N}@C_{80}$. *Chem Eur J*, 2014, 20: 13536–13540
- 48 Kostanyan A, Westerström R, Zhang Y, et al. Switching molecular conformation with the torque on a single magnetic moment. *Phys Rev Lett*, 2017, 119: 237202
- 49 Pineider F, Mannini M, Danieli C, et al. Deposition of intact tetrairon(III) single molecule magnet monolayers on gold: An STM, XPS, and ToF-SIMS investigation. *J Mater Chem*, 2010, 20: 187–194
- 50 Lee J W, Park T H, Lee J T, et al. Enhancement of photocurrent generation by C_{60} -encapsulated single-walled carbon nanotubes in Ru-sensitized photoelectrochemical cell. *Bull Korean Chem Soc*, 2012, 33: 2689–2693
- 51 Li Y F, Kaneko T, Hatakeyama R. Photoinduced electron transfer in C_{60} encapsulated single-walled carbon nanotube. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 183115
- 52 Shiozawa H, Ishii H, Kihara H, et al. Photoemission and inverse photoemission study of the electronic structure of C_{60} fullerenes encapsulated in single-walled carbon nanotubes. *Phys Rev B*, 2006, 73: 075406
- 53 Nakanishi R, Satoh J, Katoh K, et al. $\text{DySc}_2\text{N}@C_{80}$ single-molecule magnetic metallofullerene encapsulated in a single-walled carbon nanotube. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 10955–10959
- 54 Avdoshenko S M, Fritz F, Schlesier C, et al. Partial magnetic ordering in one-dimensional arrays of endofullerene single-molecule magnet peapods. *Nanoscale*, 2018, 10: 18153–18160
- 55 Hermanns C F, Bernien M, Krüger A, et al. Magnetic coupling of $\text{Gd}_3\text{N}@C_{80}$ endohedral fullerenes to a substrate. *Phys Rev Lett*, 2013, 111: 167203
- 56 Bonifazi D, Enger O, Diederich F. Supramolecular [60]fullerene chemistry on surfaces. *Chem Soc Rev*, 2007, 36: 390–414
- 57 Crivillers N, Takano Y, Matsumoto Y, et al. Electrochemical and magnetic properties of a surface-grafted novel endohedral metallofullerene derivative. *Chem Commun*, 2013, 49: 8145–8147
- 58 Westerström R, Uldry A C, Stania R, et al. Surface aligned magnetic moments and hysteresis of an endohedral single-molecule magnet on a metal. *Phys Rev Lett*, 2014, 114: 087201
- 59 Greber T, Seitsonen A P, Hemmi A, et al. Circular dichroism and angular deviation in x-ray absorption spectra of $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{80}$ single-molecule magnets on $h\text{-BN/Rh}(111)$. *Phys Rev Mater*, 2019, 3: 014409
- 60 Chen C H, Krylov D S, Avdoshenko S M, et al. Magnetic hysteresis in self-assembled monolayers of Dy-fullerene single molecule magnets on gold. *Nanoscale*, 2018, 10: 11287–11292
- 61 Feng Y, Wang T, Li Y, et al. Steering metallofullerene electron spin in porous metal-organic framework. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 15055–15060
- 62 Li Y, Wang T, Meng H, et al. Controlling the magnetic properties of dysprosium metallofullerene within metal-organic frameworks. *Dalton Trans*, 2016, 45: 19226–19229
- 63 Meng H, Zhao C, Nie M, et al. Optically controlled molecular metallofullerene magnetism via an azobenzene-functionalized metal-organic framework. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 32607–32612
- 64 Wang C R, Kai T, Tomiyama T, et al. A scandium carbide endohedral metallofullerene: $(\text{Sc}_2\text{C}_2)@C_{84}$. *Angew Chem*, 2001, 113: 411–413
- 65 Pan C, Bao L, Yu X, et al. Facile access to Y_2C_{2n} ($2n=92\text{--}130$) and crystallographic characterization of $\text{Y}_2\text{C}_2@C_1(1660)\text{-}C_{108}$: A giant nanocapsule with a linear carbide cluster. *ACS Nano*, 2018, 12: 2065–2069
- 66 Hu S, Shen W, Zhao P, et al. Crystallographic characterization of $\text{Er}_2\text{C}_2@C_2(43)\text{-}C_{90}$, $\text{Er}_2\text{C}_2@C_2(40)\text{-}C_{90}$, $\text{Er}_2\text{C}_2@C_2(44)\text{-}C_{90}$, and $\text{Er}_2\text{C}_2@C_1(21)\text{-}C_{90}$: The role of cage-shape on cluster configuration. *Nanoscale*, 2019, 11: 17319–17326
- 67 Pan C, Shen W, Yang L, et al. Crystallographic characterization of Y_2C_{2n} ($2n=82, 88\text{--}94$): Direct Y–Y bonding and cage-dependent cluster evolution. *Chem Sci*, 2019, 10: 4707–4713
- 68 Svitova A L, Ghiassi K B, Schlesier C, et al. Endohedral fullerene with μ_3 -carbido ligand and titanium-carbon double bond stabilized inside a

- carbon cage. *Nat Commun*, 2014, 5: 3568–3575
- 69 Junghans K, Ghiassi K B, Samoylova N A, et al. Synthesis and isolation of the titanium-scandium endohedral fullerenes- $\text{Sc}_2\text{TiC}@I_h\text{-C}_{80}$, $\text{Sc}_2\text{TiC}@D_{5h}\text{-C}_{80}$ and $\text{Sc}_2\text{TiC}_2@I_h\text{-C}_{80}$: Metal size tuning of the $\text{Ti}^{\text{IV}}/\text{Ti}^{\text{III}}$ redox potentials. *Chem Eur J*, 2016, 22: 13098–13107
 - 70 Zhao Y X, Yuan K, Li M Y, et al. In-depth theoretical probe into novel mixed-metal uranium-based endohedral clusterfullerenes $\text{Sc}_2\text{UX}@I_h(31924)\text{-C}_{80}$ ($\text{X} = \text{C}, \text{N}$). *Inorg Chem*, 2019, 58: 10769–10777
 - 71 Zhang X, Li W, Feng L, et al. A diuranium carbide cluster stabilized inside a C_{80} fullerene cage. *Nat Commun*, 2018, 9: 2753–2759
 - 72 Yu P, Shen W, Bao L, et al. Trapping an unprecedented Ti_3C_3 unit inside the icosahedral C_{80} fullerene: A crystallographic survey. *Chem Sci*, 2019, 10: 10925–10930
 - 73 Brandenburg A, Krylov D S, Beger A, et al. Carbide clusterfullerene $\text{DyYTiC}@C_{80}$ featuring three different metals in the endohedral cluster and its single-ion magnetism. *Chem Commun*, 2018, 54: 10683–10686
 - 74 Dunsch L, Yang S, Zhang L, et al. Metal sulfide in a C_{82} fullerene cage: A new form of endohedral clusterfullerenes. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 5413–5421
 - 75 Chen N, Beavers C M, Mulet-Gas M, et al. $\text{Sc}_2\text{S}@C_s(10528)\text{-C}_{72}$: A dimetallic sulfide endohedral fullerene with a non isolated pentagon rule cage. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 7851–7860
 - 76 Chen N, Chaur M N, Moore C, et al. Synthesis of a new endohedral fullerene family, $\text{Sc}_2\text{S}@C_{2n}(n = 40\text{--}50)$ by the introduction of SO_2 . *Chem Commun*, 2010, 46: 4818–4820
 - 77 Chen N, Mulet-Gas M, Li Y Y, et al. $\text{Sc}_2\text{S}@C_2(7892)\text{-C}_{70}$: A metallic sulfide cluster inside a non-IPR C_{70} cage. *Chem Sci*, 2013, 4: 180–186
 - 78 Yang W, Velkos G, Liu F, et al. Single molecule magnetism with strong magnetic anisotropy and enhanced $\text{Dy}\cdots\text{Dy}$ coupling in three isomers of Dy-oxide clusterfullerene $\text{Dy}_2\text{O}@C_{82}$. *Adv Sci*, 2019, 6: 1901352
 - 79 Yang S, Chen C, Liu F, et al. An improbable monometallic cluster entrapped in a popular fullerene cage: $\text{YCN}@C_s(6)\text{-C}_{82}$. *Sci Rep*, 2013, 3: 1487–1491
 - 80 Jin F, Wang S, Tamm N B, et al. Synthesis, isolation, and trifluoromethylation of two isomers of C_{84} -based monometallic cyanide clusterfullerenes: Interplay between the endohedral cluster and the exohedral addends. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 11990–11994
 - 81 Liu F, Wang S, Gao C L, et al. Mononuclear clusterfullerene single-molecule magnet containing strained fused-pentagons stabilized by a nearly linear metal cyanide cluster. *Angew Chem*, 2017, 129: 1856–1860
 - 82 Yamada M, Kurihara H, Suzuki M, et al. Hiding and recovering electrons in a dimetallic endohedral fullerene: Air-stable products from radical additions. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 232–238
 - 83 Bao L, Chen M, Pan C, et al. Crystallographic evidence for direct metal-metal bonding in a stable open-shell $\text{La}_2@I_h\text{-C}_{80}$ derivative. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 4242–4246
 - 84 Shen W, Bao L, Wu Y, et al. $\text{Lu}_2@C_{2n}(2n=82, 84, 86)$: Crystallographic evidence of direct Lu–Lu bonding between two divalent lutetium ions inside fullerene cages. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 9979–9984
 - 85 Samoylova N A, Avdoshenko S M, Krylov D S, et al. Confining the spin between two metal atoms within the carbon cage: Redox-active metal-metal bonds in dimetallofullerenes and their stable cation radicals. *Nanoscale*, 2017, 9: 7977–7990
 - 86 Wang Z, Kitaura R, Shinohara H. Metal-dependent stability of pristine and functionalized unconventional dimetallofullerene $\text{M}_2@I_h\text{-C}_{80}$. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 13953–13958
 - 87 Velloth A, Imamura Y, Kodama T, et al. Theoretical insights into the electronic structures and stability of dimetallofullerenes $\text{M}_2@I_h\text{-C}_{80}$. *J Phys Chem C*, 2017, 121: 18169–18177
 - 88 Liu F, Velkos G, Krylov D S, et al. Air-stable redox-active nanomagnets with lanthanide spins radical-bridged by a metal-metal bond. *Nat Commun*, 2019, 10: 571
 - 89 Velkos G, Krylov D S, Kirkpatrick K, et al. High blocking temperature of magnetization and giant coercivity in the azafullerene $\text{Tb}_2@C_{79}\text{N}$ with a single-electron terbium-terbium bond. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 5891–5896
 - 90 Zuo T, Xu L, Beavers C M, et al. $\text{M}_2@C_{79}\text{N}$ ($\text{M}=\text{Y}, \text{Tb}$): Isolation and characterization of stable endohedral metallofullerenes exhibiting M–M bonding interactions inside Aza[80]fullerene cages. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 12992–12997
 - 91 Nie M, Yang L, Zhao C, et al. A luminescent single-molecule magnet of dimetallofullerene with cage-dependent properties. *Nanoscale*, 2019, 11: 18612–18618

Summary for “金属富勒烯单分子磁体”

Endohedral metallofullerene single molecule magnets

Runnan Guan, Muqing Chen & Shangfeng Yang*

*CAS Key Laboratory of Materials for Energy Conversion, Hefei National Laboratory for Physical Sciences at Microscale, Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China** Corresponding author, E-mail: sfyang@ustc.edu.cn

Nanoscale magnetic materials have been attracting enormous interests during the past few decades due to the rapid development of high-density magnetic storage devices. A breakthrough in nanomagnetism is the discovery of single molecule magnets (SMMs), which exhibit slow relaxation and quantum tunneling of the magnetization resulted from a molecular-based blocking anisotropy, and thus have potential applications in high-density data storage, molecular spintronics and quantum computing. Since the report of Mn_{12} -complex as the first SMM by Sessoli et al. in 1993, a large number of SMMs based on organometallic coordination compounds have been synthesized. Compared to the traditional bulk magnets, the magnetic properties of SMMs are determined by their intrinsic spin structures resulting in slow magnetic relaxation. SMM is characterized by a bi-stable magnetic ground state and a certain spin-reversal barrier (U_{eff}). Additionally, hysteresis loops can be observed below the blocking temperature (T_{B}). Therefore, SMMs with excellent magnetic properties always have high T_{B} and U_{eff} . U_{eff} depends strongly on spin ground state (S) and magneto-crystalline anisotropy (D), and can be expressed with the formula $U_{\text{eff}} = |D|S^2$. For transition metal-based SMMs, their low magneto-crystalline anisotropies (D) result in relative low U_{eff} . In recent years, lanthanide based SMMs have been studied intensively and become the most promising high-performance SMMs, owing to their strong single ion anisotropy.

Encapsulating metal atoms or metallic clusters into fullerene cages generate a special class of fullerenes, the so-called endohedral metallofullerenes (EMFs), for which the encapsulation of metal atoms endow EMFs more fascinating properties compared to empty fullerenes. For instance, EMFs are paramagnetic when the entrapped metal ions have unpaired electrons. Furthermore, EMFs were able to show excellent SMM properties when the encapsulated clusters induce appropriate ligand-fields. EMFs with lanthanide open up a new avenue in the field of SMMs in 2012 when single molecule magnetism was proved for the metal nitride clusterfullerene (NCF) $\text{DySc}_2\text{N}@I_h\text{-C}_{80}$. Fullerene cages are stable in air and thus they can protect the magnetic ions from ambient conditions, and the negatively charged nonmetallic atom(s) within the cluster and the negatively charged carbon atoms of fullerene cages provide magnetic anisotropy which is necessary for single molecule magnetism. Moreover, the molecular structures of EMFs can be modulated by varying the encapsulated metal ions, metal cluster and cage isomer; hence the research on EMF-SMMs has been developed rapidly since 2012. Up to now, metal nitride clusterfullerenes (NCFs), metal carbide clusterfullerenes (CCFs), metal oxide clusterfullerenes (OCFs), metal sulfide clusterfullerenes (SCFs), metal cyanide clusterfullerenes (CYCFs) and dimetallofullerenes (di-EMFs) have been confirmed as SMMs. In this paper, we present an exhaustive review on all kinds of EMF-SMMs reported to date including their 1D, 2D and 3D assemblies. We mainly discuss the influences of the types and the numbers of the encapsulated metal ions and non-metal atoms on the magnetic properties of EMF-SMMs. Finally, the prospects and challenges of EMF-SMMs are also discussed.

fullerene, metallofullerene, single molecule magnet, rare earth metal, clusterdoi: [10.1360/TB-2020-0392](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0392)