北京大学实现单金属镝氮杂富勒烯单分子磁体的高温磁阻塞

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/24091.html

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

北京大学实现单金属镝氮杂富勒烯单分子磁体的高温磁阻塞。
2023年9月1日，北京大学施祖进教授与西班牙瓦伦西亚大学分子科学研究所Eugenio Coronado教授团队在Chem期刊上发表题为High-temperature Magnetic Blocking in a Monometallic Dysprosium Azafullerene Single-molecule Magnet的新研究。

该研究报道了一种具有特殊低配位结构的内嵌单金属氮杂富勒烯单分子磁体Dy@C81N，验证了其在阻塞温度（TB）45 K以下可以保持长于100
s的磁弛豫时间，并基于此提出了无须构建强轴向配体场的单分子磁体设计策略。

论文通讯作者是施祖进、Alejandro Gaita-Ari ñ o、Eugenio Coronado教授，第一作者是胡子琦和汪源浚。

具有磁双稳态的单分子磁体可以在分子水平上存储二进制信息，是实现高密度信息存储和量子信息处理的潜在途径。但是，这种分子尺度的磁双稳态对温度特别敏感，只能在低于一定的阻塞温度（TB）时产生。现有的合成策略利用配体在磁性镧系金属离子周围诱导强的轴向配体场，从而产生大的能量势垒以保持磁化状态并提高阻塞温度。目前报道的具有高阻塞温度（大于30 K）的单分子磁体均以环戊二烯基（茂基）衍生物或其类似物作为配体，且配合物通常为离子形态而不是中性分子，化学稳定性和热稳定性较低，极大阻碍了基于单分子磁体分子自旋电子学器件的设计开发及其实际应用。

内嵌金属富勒烯具有特殊的主客体分子结构，金属离子被完全隔离在单个碳笼中，化学稳定性和热稳定性高、可升华、分子和电子结构易于调控，为实现高性能的单分子磁体提供了新的机遇。在这项工作中，施祖进教授团队基于碳笼原位氮掺杂调控内嵌金属富勒烯电子结构的研究思路（J. Am. Chem. Soc. 2018, 140, 1123-1130; Nanoscale 2020, 12, 11130-11135; J. Am. Chem. Soc. 2022, 144, 21587-21595），合成了具有闭壳层碳笼结构的内嵌单金属富勒烯Dy@C81N，通过避免碳笼上额外自由基与镝离子电子自旋的磁相互作用，在该例空气稳定的单分子磁体上实现了高温磁阻塞，阻塞温度可达45
K，仅次于镧系金属茂基配合物，大幅度提升了内嵌金属富勒烯单分子磁体的阻塞温度纪录。

Dy@C81N分子具有独特的低配位结构：镝离子仅有一边与碳笼配位，而另一边没有任何非金属原子。这种特殊低配位结构造成了镝离子周围弱的配位场，使得Dy@C81N分子展现出与众不同的磁行为：分子的磁能级基态为混合态；低温下的磁滞回线开口较小；高温下的磁弛豫机制并非

常见的Orbach过程，因此弛豫时间随温度升高而降低的温度依赖性相对较弱。这些反常现象进一步通过X射线磁圆二色测试、电子顺磁共振波谱表征、量化计算等方法得到了验证。尽管配位场非常弱，研究表明Dy@C81N单分子磁体高的阻塞温度归因于单金属在这类低配位环境下最低的振动自由度，这大大减弱了自旋能级与分子振动的耦合作用，从而有效抑制了磁弛豫现象的发生。该分子因此类似于附着于基底上的镧系金属单原子磁体。

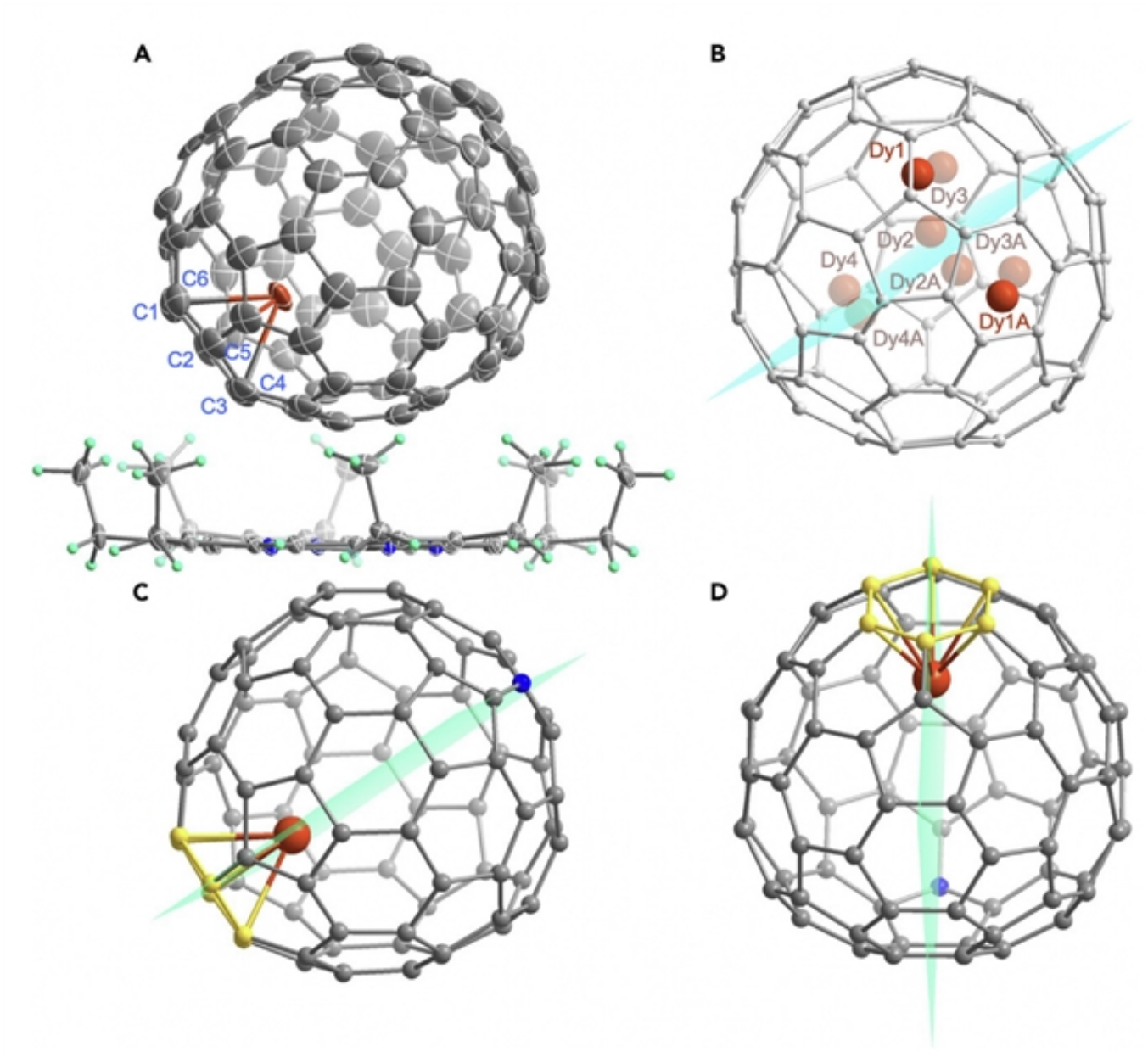


图1：单晶与计算结构。

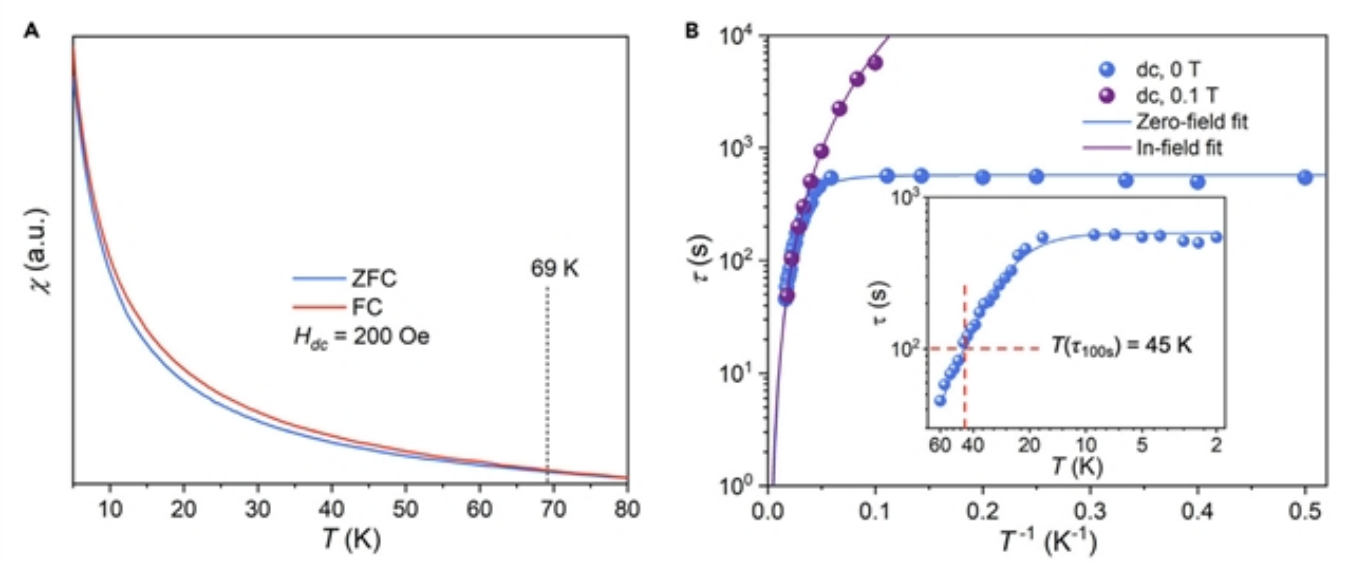


图2：直流磁化率和磁弛豫时间。

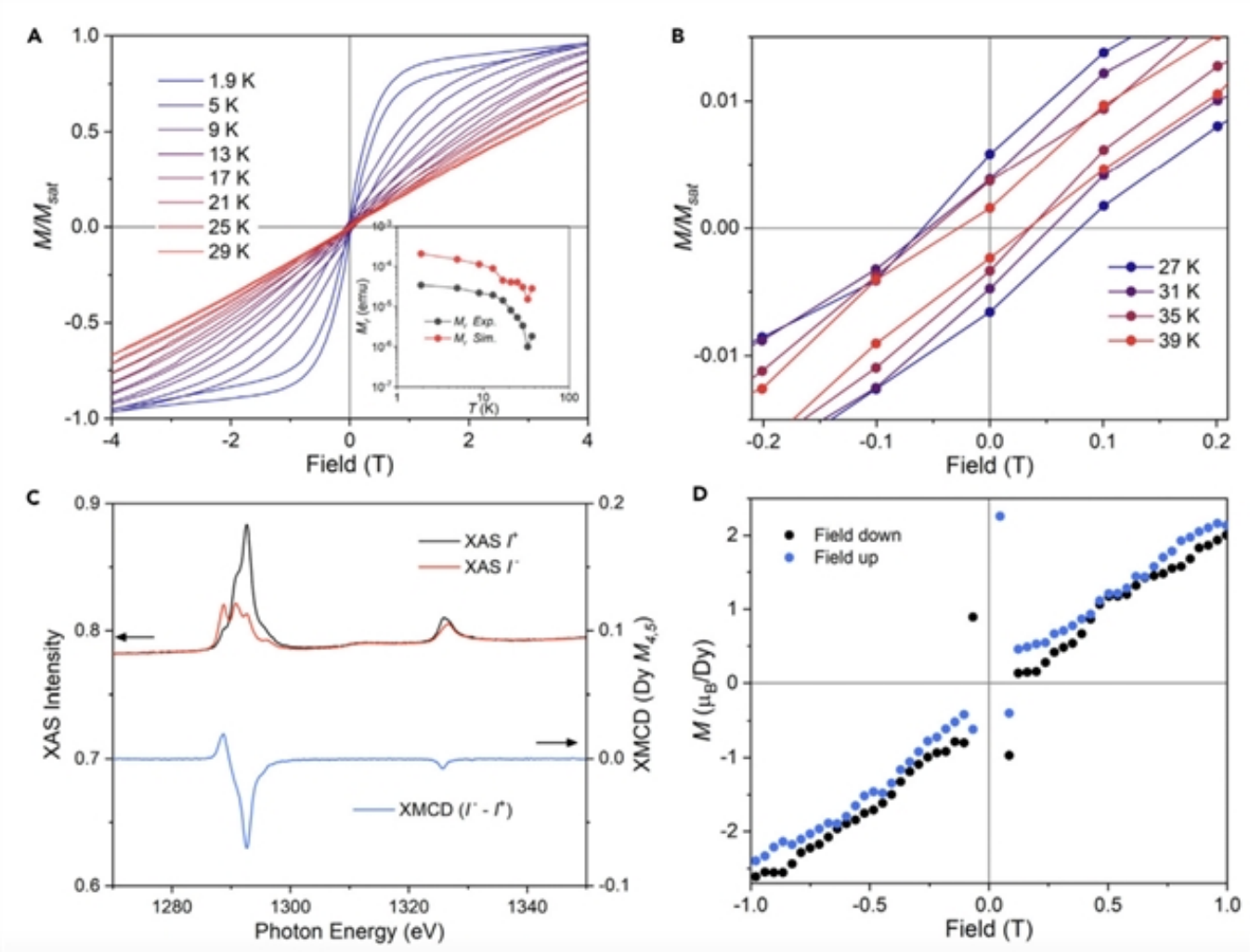


图3：磁滞行为表征。

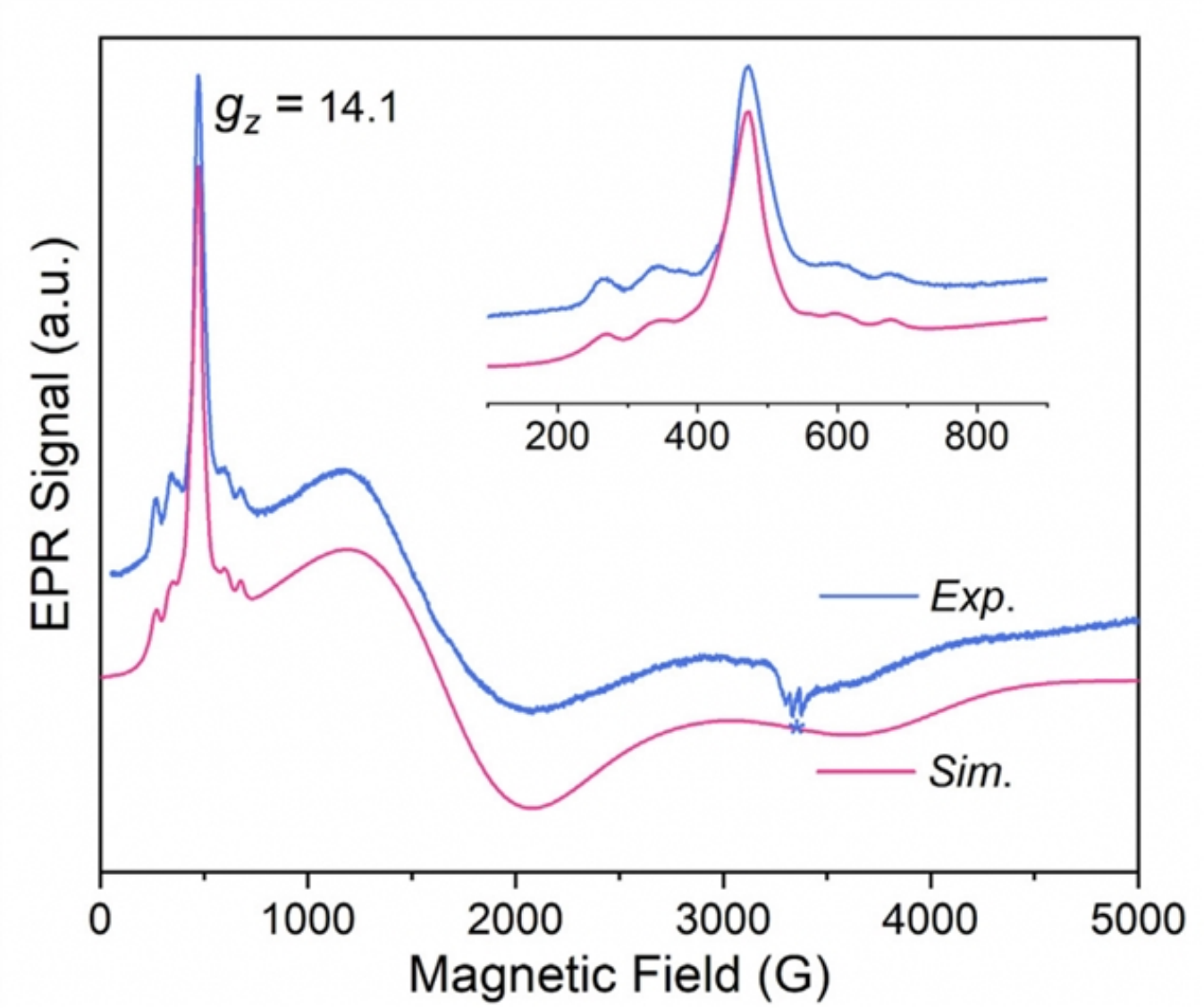


图4：电子顺磁共振谱。

这项工作提供了一种无须引入强配位场构筑高性能单分子磁体的新颖方法，揭示了单个镧系金属离子在低配位环境下的新奇磁现象。这类内嵌金属富勒烯分子可以通过理性设计进一步优化，而其化学稳定性意味着它有潜力用于分子自旋电子学器件。该工作得到了来自国家自然科学基金委、科技部和欧洲研究委员会（ERC）等项目的资助。（来源：科学网）

相关论文信息：https://doi.org/10.1016/j.chempr.2023.08.007

作者：施祖进等 来源：《化学》

更多 科学进展 请访问 https://www.iikx.com/news/progress/

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，爱科学iikx.com转发