中国科学: 化学 2017 年 第 47 卷 第 6 期: 724 ~ 733
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS
评 述 固体无机化学专题

# 光诱导的单链磁体性质及其研究进展

王俊丽, 朱海浪, 刘强, 段春迎, 刘涛*

精细化工国家重点实验室, 大连理工大学, 大连 116024
*通讯作者, E-mail: liutao@dlut.edu.cn

收稿日期: 2017-01-04; 接受日期: 2017-03-31; 网络版发表日期: 2017-05-26
国家自然科学基金(编号: 21421005, 21322103, 91422302)资助项目

**摘要** 单链磁体展现出磁性双稳态和缓慢的磁弛豫行为, 使其在化学、物理学和材料科学领域备受关注. 虽然各种各样的单链磁体已经被设计并合成出来, 但是通过光、热和压力外界刺激诱导单链磁体的性能依然是一个科学难题. 光子的能量可以匹配不同电子结构间的能垒, 调控磁各向异性以及磁耦合作用, 进而有效地调控单链磁体的磁性双稳态, 所以光诱导单链磁体近年来成为分子材料领域研究的热点课题. 本文全面地介绍了现有光诱导单链磁体的种类、结构、磁性质, 并对其研究方向进行了展望.

**关键词** 单链磁体, 光诱导自旋交叉, 光诱导金属到金属电荷转移

## 1 引言

磁性双稳态对应于信息存储二进制中的0和1两种状态, 使其在高密度信息存储、量子计算以及自旋量子学等领域具有潜在的应用[1~3]. 迄今为止, 已经报道了各种各样的具有磁双稳态的化合物[4~8], 其中最引人注目的是分子纳米磁体, 包括单分子磁体(single-molecule magnets, SMMs)和单链磁体(single-chain magnets, SCMs)[9~11]. 在此领域中, 一个重要的科学难题是通过光、热和压力等外界刺激控制分子纳米磁体的磁性. 为了实现光诱导的单链磁体行为, 设计构筑的化合物必须满足单链磁体的要求: 大的磁各向异性、强的链内磁相互作用和弱的链间磁相互作用[12~15]. 同时, 结构中需具有对光响应的结构基元: 自旋交叉(spin crossover, SCO)基元或电荷转移基元. 由于诸多限制, 很难同时满足这两点需求, 因此合成光诱导的单链磁体依然存在巨大的挑战.

在外界刺激下, 自旋交叉配合物可以实现高、低自旋态之间的可逆转化, 尤其是光诱导低自旋(low spin, LS)态到高自旋(high spin, HS)态的转变引起了研究者极大的兴趣[16~20]. 光诱导激发自旋态捕获(light-induced excited spin-state trapping, LIESST)效应已经在各种二价铁以及少数三价铁的单核配合物中得到了深入地研究[21,22]. 已有的研究结果表明, 自旋交叉单元可以和其他顺磁性金属离子通过短桥配体相连接, 并且通过光诱导激发自旋态捕获产生磁有序, 获得光诱导分子磁体[23]. 利用激光调控自旋交叉基元的未成对电子个数, 不仅实现了单个金属位点顺磁性的高自旋态和抗磁性的低自旋态之间的转变, 而且伴随着这种转变, 打开和关闭链内的磁相互作用通道, 控制一维链双稳态的产生和消失, 为发展光诱导单链磁体提供了合成策略.

引用格式: 王俊丽, 朱海浪, 刘强, 段春迎, 刘涛. 光诱导的单链磁体性质及其研究进展. 中国科学: 化学, 2017, 47: 724–733
Wang J, Zhu H, Liu Q, Duan C, Liu T. Research progress and magnetic properties of light-induced single-chain magnets. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 724–733, doi: 10.1360/N032017-00002

© 2017 《中国科学》杂志社

光、热诱导的金属到金属的电荷转移(metal-to-metal charge transfer, MMCT)过程也伴随着金属中心的自旋态、各向异性及磁耦合作用的变化[24~26]. 因此, 将光诱导电荷转移基元引入到单链中也可以实现光对单链磁体的双稳态和磁弛豫行为的开关和调控, 为调控和优化纳米磁体的性质、控制磁性信息的写入和擦除提供了研究思路. 本文针对光诱导的自旋交叉和光诱导的电荷转移驱动的单链磁体的结构、磁性及其最新研究进展进行了概述.

## 2　单链磁体的特征及构筑方法

单链磁体是指在一个维度上自旋载体具有强的磁相互作用, 而在另外两个维度上的磁相互作用非常弱的一维 Ising链, 且在低温下出现缓慢的磁弛豫现象. 1963年, Glauber[27]从理论上预言了单链磁体的存在, 并对其缓慢磁弛豫的动力学机制进行了分析. 直到2001年, Gatteschi等[28]合成并报道了单链磁体, 在实验上证实了Glauber的预言. 根据Glauber的理论, 缓慢的磁弛豫源于大的单轴磁各向异性、强的链内磁相互作用、极其弱的链间磁相互作用. 因此, 可以从以下两个方面来构筑单链磁体. (1) 选择能够有效传递磁交换的桥联配体连接单轴各向异性自旋载体, 如$Co^{2+}$、$Ni^{2+}$、$Mn^{3+}$和$Fe^{2+}$离子等, 形成一维链. (2) 选择合适的抗磁性配体, 使一维链在磁性上很好地被孤立. 在已报道的SCMs中, $CN^-$、$N_3^-$、$COO^-$等可以有效地传递磁耦合作用, 常被用作桥联配体连接自旋载体. 同时, 引入一些大的共配体可以减弱链间相互作用. 因此, 根据自旋载体和桥联配体以及共配体的结构和性质, 设计与调控自旋载体间的连接方式, 优化自旋电子间的耦合方式和作用强度, 是构筑单链磁体的关键.

## 3　光诱导激发自旋态捕获效应

光诱导磁性双稳态, 即光磁现象, 于1984年被Gütlich等[29]发现, 并提出了光诱导激发自旋态捕获效应. Gütlich在二价铁自旋交叉配合物$[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$(ptz= 1-propyltetrazole)中, 发现了光诱导的LS态($^1A_{1g}$)到HS态($^5T_{2g}$)的转变. 低温下(<50 K), 捕获到的高自旋态是一个稳定相; 当温度高于50 K时, 激发态的HS通过热弛豫的方式又回到正常的LS态. 随后, 一系列关于Fe(II)或Fe(III)的光诱导自旋转变化合物被报道. 2014年, Collet等[30]结合飞秒光学和X射线光吸收光谱研究了光诱导LS态到HS态转变的基本机制. 通过光激发, 处于低自旋态的分子先到达$^1$MLCT态($t^5_{2g}e^0_gL^1$), 然后通过快速的隙间穿越, 经过可能的中间态电子态, 最后回到HS态. 伴随着LS态到HS态的转变, 分子的呼吸振动首先被激活并快速衰减, 进而通过连续的振动能量转移, 快速地转变为分子弯曲振动. 分子结构的变化是光诱导HS态稳定存在的主要原因. 超快光谱技术揭开了光诱导过程中电子的动力学变化以及结构变化. 极高的时间分辨率使超快光谱技术为深入研究光诱导自旋转变的动力学机理提供了途径.

## 4　金属到金属电荷转移诱导的自旋转变

采用含有价态可调的金属离子的分子构筑基元, 通过对配体的化学修饰调控金属离子的配位构型和氧化还原电位, 可控制光诱导的分子内氧化还原反应和金属-金属间电荷转移, 进而调控金属离子的自旋双稳态. 这种金属到金属电荷转移诱导的自旋转变主要集中在氰基桥联的异双金属配合物[31]. 以$Fe^{III}_{LS}$–CN–$Co^{II}_{HS}$为例来进行解释说明, 铁中心和钴中心之间发生一个可逆的电子转移, 使其分子在顺磁性的$Fe^{III}_{LS}$–CN–$Co^{II}_{HS}$状态和抗磁性的$Fe^{II}_{LS}$–CN–$Co^{III}_{LS}$状态之间切换. 由于钴中心发生了不同的电子排布(HS或LS), 因此这种现象被命名为电荷转移诱导的自旋转变(charge-transfer-induced spin transition, CTIST). 温度的变化(热诱导电荷转移)以及低温下的光照(光诱导电荷转移)都能驱动这个可逆的变化过程. 相关的电子重组机理仍处于争论中.

## 5　光诱导单链磁体性质的研究进展

### 5.1　光诱导$Fe^{II}$自旋交叉驱动的单链磁体行为

目前已报道的基于自旋交叉基元的光调控单链磁体仅有一例, 即Liu等[32]报道的二维层状配合物$\{[Fe^{III}(Tp^*)(CN)_3]_2Fe^{II}(bpmh)\}\cdot 2H_2O$ ($Tp^*$=hydrotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borate, bpmh=*N*,*N*'-bis-pyridin-4-yl-methylene hydrazine). 利用三氰基构筑单元$[Bu_4N][Fe(Tp^*)(CN)_3]$, bpmh和$Fe(ClO_4)_2\cdot 6H_2O$通过扩散法合成$[Fe^{III}(Tp^*)(CN)_3]_2Fe^{II}(bpmh)\cdot 2H_2O$. X射线单晶衍射分析表明, 化合物为单斜晶系$C_{2/m}$空间群, 具有二维层状结构. 每个$[Fe^{III}(Tp^*)(CN)_3]^-$单元通过3个氰基中的两个与$Fe^{II}$离子连接, 而每个$Fe^{II}$离子与4个$[Fe^{III}(Tp^*)(CN)_3]^-$单元连接, 进而形成$\{Fe^{III}_2Fe^{II}\}$双

“之”字链结构(图1). $Fe^{II}$中心处于拉长的$N_6$八面体配位环境中. 296 K, $Fe^{II}$–$N_{cyanide}$和$Fe^{II}$–$N_{bpmh}$键长分别为2.158~2.162和2.179 Å, 而$Fe^{III}$–C和$Fe^{III}$–N键长分别为1.893~1.926和1.976~2.020 Å, 表明$Fe^{II}$离子处于HS态, 而$Fe^{III}$离子处于LS态, 且二者以$Fe^{III}_{LS}$(μ-CN)$Fe^{II}_{HS}$形式连接. 当测试温度降低到13 K时, $Fe^{II}$–N键长约缩短了0.20 Å, 表明发生了从$Fe^{II}_{HS}$到$Fe^{II}_{LS}$的自旋交叉行为. 相邻的{$Fe^{III}_2Fe^{II}$}双“之”字链通过双齿桥联配体bpmh沿$Fe^{II}$中心顶端方向进一步连接形成二维层. 链间最短的金属-金属距离为10.69 Å, 长的金属-金属距离减弱了链间磁相互作用, 为SCMs行为提供可能.

变温磁化率测试表明, 在降温过程中, {$[Fe^{III}(Tp^*)(CN)_3]_2Fe^{II}$(bpmh)}· $2H_2O$的$\chi T$值从200 K的4.5 $cm^3 mol^{-1} K$急剧减小到70 K的1.21 $cm^3 mol^{-1} K$. 在升温过程中, $\chi T$值逐渐增大并恢复到初始值, 没有出现热滞现象(图2(a)). 低温下的$\chi T$值1.21 $cm^3 mol^{-1} K$与两个仅自旋的$Fe^{III}_{LS}$离子的理论值一致, 表明$Fe^{II}_{HS}$离子完全转变为$Fe^{II}_{LS}$离子. 磁性分析结果证实, $Fe^{II}$离子发生了可逆的自旋交叉行为. 等温磁化曲线表明, 磁化强度随磁场强度的增强而缓慢增大(图2(b)). 当磁场为50 kOe时, 磁化强度增大至1.95 Nβ, 说明两个孤立的$Fe^{III}_{LS}$具有顺磁性行为. 交流磁化率的实部($\chi'$)和虚部($\chi''$)均未观测到频率依赖行为, 与低温下的顺磁性行为一致.

光磁测试结果表明, 由于光诱导从抗磁性的$Fe^{II}_{LS}$到亚稳态顺磁性的$Fe^{II}_{HS}$的自旋转变, $\chi T$值明显增大. 光照之后, 缓慢升温过程中, $\chi T$值在4.6 K迅速增大到最大值14.7 $cm^3 mol^{-1} K$, 远大于300 K时的$\chi T$值4.75 $cm^3 mol^{-1} K$, 表明光诱导的$Fe^{II}_{HS}$ ($S$=2)和$Fe^{III}_{LS}$ ($S$=1/2)之间存在链内磁相互作用. 光照后, 随着磁场强度的增强, 等温磁化强度在10 kOe下迅速增大. 在50 kOe, 磁化强度线性增大到4.49 Nβ, 表明链内的$Fe^{III}_{LS}$和光诱导的$Fe^{II}_{HS}$之间存

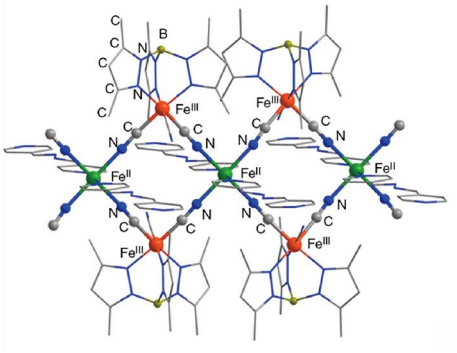


**图 1** {$[Fe^{III}(Tp^*)(CN)_3]_2Fe^{II}$(bpmh)}· $2H_2O$的一维链状结构. 图片来自于文献[32] (网络版彩图)

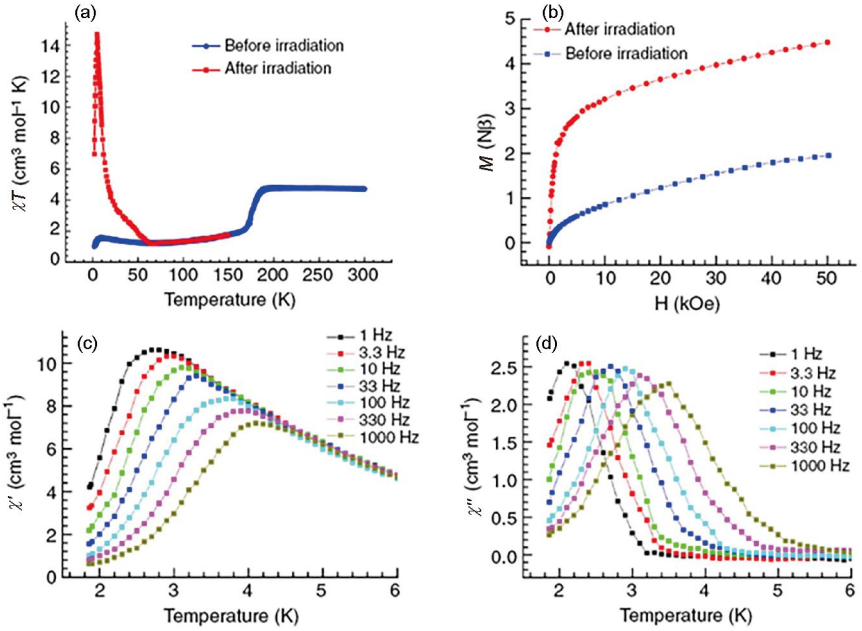



**图 2** (a) {$[Fe^{III}(Tp^*)(CN)_3]_2Fe^{II}$(bpmh)}· $2H_2O$光照前后的变温磁化率; (b) 1.8 K, 光照前后的等温磁化曲线; (c) 光照后的变温交流磁化率(实部); (d) 光照后的变温交流磁化率(虚部). 图片来自于文献[32] (网络版彩图)

在铁磁性相互作用. 磁化强度在50 kOe依然没有达到饱和状态, 归因于不完全的光诱导自旋转变以及光诱导$Fe^{II}_{HS}$强的各向异性.

交流磁化率的实部($\chi'$) (图2(c))和虚部($\chi''$) (图2(d))都表现出较强的频率依赖行为, 这与其他单链磁体的性质一致. 由于峰值温度的位移参数$\Phi=(\Delta T_p/T_p)/\Delta(\log\omega)=0.15$, 处于单链磁体的预期范围内, 排除了自旋玻璃行为的可能. 动力学数据分析表明, $\tau(T)$数据遵从Arrhenius定律(图3), 其中指前因子$\tau_0=5.0\times10^{-10}$ s, 驰豫能垒$\Delta_\tau/k_B=43.0$ K. 光照后的磁化率测试表明, $\{[Fe^{III}(Tp^*)(CN)_3]_2Fe^{II}(bpmh)\}\cdot 2H_2O$具有光诱导的单链磁体行为.

### 5.2　光诱导$Fe^{III}Co^{II}$电荷转移驱动的单链磁体行为

这类光调控的单链磁体行为集中在氰基桥联的$Fe^{III}Co^{II}$链体系中, 利用光诱导的$Fe^{III}$–CN–$Co^{II}\leftrightarrow Fe^{II}$–CN–$Co^{III}$电荷转移实现光调控单链磁体. 典型的代表是Liu等报道的$\{[Fe(bpy)(CN)_4]_2Co(4,4'\text{-bipyridine})\}\cdot 4H_2O$ (bpy=2,2′-bipyridine)[33]和$\{[Fe(pzTp)(CN)_3]_2Co(Spd)_2\}\cdot 2H_2O\cdot 2CH_3OH$ (pzTp=tetrakis(pyrazolyl)borate, Spd=4-styrylpyridine)[34], 以及Oshio等报道的$\{[Co(II)((R)\text{-pabn})][Fe(III)(tp)(CN)_3](BF_4)\}\cdot MeOH\cdot 2H_2O$ ((R)-pabn=(R)-N(2),N(2′)-bis(pyridin-2-ylmethyl)-1,1′-binaphtyl-2,2′-diamine; tp=hydrotris(pyrazol-1-yl)borate)[35]. 根据构筑单元所包含的氰基数目, 可以分为以下两种.

(1) 基于四氰基构筑单元的光诱导单链磁体行为

选择$Li[Fe(bpy)(CN)_4]$作为基本构筑单元, 与$Co(ClO_4)_2\cdot 6H_2O$和4,4¢联吡啶在水中反应得到$\{[Fe(bpy)(CN)_4]_2Co(4,4¢\text{bipyridine})\}\cdot 4H_2O$. $[Fe(bpy)(CN)_4]^-$构筑单元作为一个双-单齿桥连配体通过位于顺式的两个氰基连接两个$Co^{II}$离子. 每个$Co^{II}$离子与4个氰基氮原子连接形成双“之”字链结构(图4). 一维链通过4,4¢联吡啶在钴中心的轴向方向上进一步连接, 形成二维网络结构. 每个钴离子均处于一个拉长的$N_6$八面体中心, 4个较短的Co–N键位于赤道平面, 两个较长的Co–N键位于轴向位置, 这样的结构提供了一个负的各向异性常数$D$, 为SCMs行为提供了条件. 270 K, Fe–C和Co–N键长分别为1.911~1.952和2.123~2.154 Å. 根据价键分析与电荷平衡理论, 推算出钴中心为$Co^{II}_{HS}$, 铁中心为$Fe^{III}_{LS}$, 通过氰基桥联形成$Fe^{III}_{LS}(\mu\text{-CN})Co^{II}_{HS}$连接单元. 链间最近的Fe··· Fe和Co··· Co距离分别为8.849和10.631 Å. 当温度降到173和100 K时, Co–N键长分别缩短到1.971~2.028和1.927~1.999 Å. 在这两个温度下, Co–N键长明显比$Co^{II}_{HS}$ (»2.10 Å)短, 但是又比$Co^{III}_{LS}$ (»1.9 Å)稍长, 说明分子内的电荷转移使得部分$Fe^{III}_{LS}(\mu\text{-CN})Co^{II}_{HS}$转变成了$Fe^{II}_{LS}(\mu\text{-CN})Co^{III}_{LS}$.

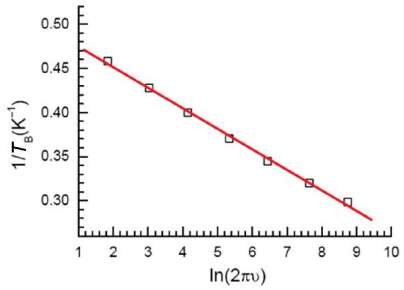



**图 3**　根据阿伦尼乌斯方程对$\tau(T)$数据的拟合结果. 图片来自于文献[32] (网络版彩图)

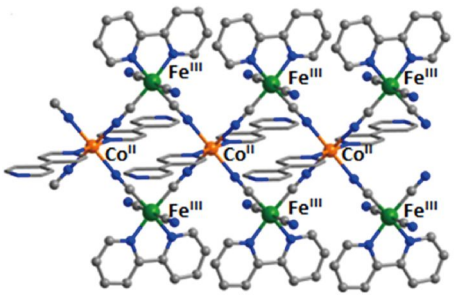



**图 4**　$\{[Fe(bpy)(CN)_4]_2Co(4,4¢\text{bipyridine})\}\cdot 4H_2O$的双“之”字链结构. 图片来自于文献[33] (网络版彩图)

磁性测试进一步证实了MMCT过程的发生. 室温下, 每个$Fe_2Co$单元的$\chi T$值为4.20 $cm^3 mol^{-1} K$, 对应着两个孤立的$Fe^{III}_{LS}$离子, 一个孤立的$Co^{II}_{HS}$离子以及部分的轨道贡献. 随着温度的降低, $\chi T$值在300~250 K几乎保持不变(图5); 从250 K缓慢降温到200 K时, $\chi T$值突然下降, 并在200 K达到最小值1.70 $cm^3 mol^{-1} K$. 缓慢升温, $\chi T$值增大并回到最初值, 且伴随着热滞行为. 根据$\chi T$值可以推算出在降温过程中, 大约2/3的$Co^{II}_{HS}$离子转变成了$Co^{III}_{LS}$. 因此这个转变过程可以写成$\{[Fe^{III}(bpy)(CN)_4]_2Co^{II}(4,4¢\text{bipyridine})\}\cdot 4H_2O \rightleftarrows [Fe^{II}(bpy)(CN)_4]_{2/3}[Fe^{III}(bpy)(CN)_4]_{4/3}Co^{III}_{2/3}Co^{II}_{1/3}(4,4¢\text{bipyridine})\}\cdot 4H_2O$. 156~106 K之间的热滞, 是由结构的变化引起的.

在5 K的黑暗环境中, 用532 nm波长的激光照射样

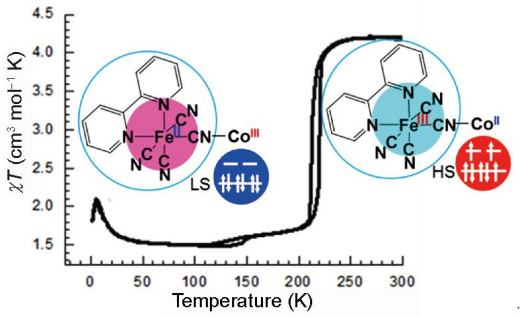



**图 5** {[Fe(bpy)(CN)$_4$]$_2$Co(4,4′-bipyridine)}·4H$_2$O的变温磁化率曲线(网络版彩图)

品约12h, 由于光诱导从抗磁性$Fe^{II}_{LS}$(μ–CN)$Co^{III}_{LS}$单元到顺磁性$Fe^{III}_{LS}$(μ–CN)$Co^{II}_{HS}$单元的转变, $\chi T$值迅速增大(图6(a)). 光照后的$\chi T$值从4.4K迅速增大到35.7cm$^3$mol$^{-1}$K. 随着温度逐渐升高, $\chi T$值不断减小, 当温度升高到100K时, 与光照前的值相重叠. 交流磁化率测试表明, 其实部($\chi'$)和虚部($\chi''$)都存在明显的频率依赖行为(图6(b)), 表明该化合物具有典型的单链磁体行为. 根据这些数据, 通过Arrhenius公式进行拟合, 得到指前因子$\tau_0$=1.4×10$^{-9}$s, 弛豫能垒$\Delta_\tau/k_B$=29K. 交流磁化率实部在3.8K出现一个与频率无关的峰, 这可能是由于链间弱的反铁磁相互作用引起的. $\chi''$的最大值随频率的降低而降低也说明了这一点. 用Debye模型对Cole-Cole曲线进行拟合(图6(c)), 得到$\alpha$值为0.34. 这些磁性分析表明, 光照后的化合物是一个反铁磁有序的SCMs.

(2) 基于三氰基构筑单元的光诱导单链磁体行为

利用三氰基构筑单元Bu$_4$N[Fe(pzTp)(CN)$_3$]、4-苯乙烯基吡啶和Co(ClO$_4$)$_2$·6H$_2$O反应合成了一个异金属双“之”字链配合物{[Fe(pzTp)(CN)$_3$]$_2$Co(Spd)$_2$}·2H$_2$O·2CH$_3$OH. [Fe(pzTp)(CN)$_3$]$^-$单元通过3个氰基中的两个桥联$Co^{II}$离子. 每个$Co^{II}$离子和4个氰基氮原子, 以及2个4-苯乙烯基吡啶氮原子配位. [Fe(pzTp)(CN)$_3$]$^-$单元具有大的空间位阻, 导致两个Fe$_2$Co平面存在一个二面角(38.7°). 相比之下, 在其他已报道的Fe$_2$Co化合物中, Fe$_2$Co$_2$单元构成的平面是相互平行的. 260K, Co1和Co2离子的Co–$N_{equatorial}$键长分别为2.092~2.115和2.087~2.112Å, 而Co–$N_{apical}$键长分别为2.150和2.162Å. 拉长的N$_6$八面体表明, Co中心存在一个负的各向异性常数$D$, 这是具备单链磁体行为的基本条件. Fe1和Fe2

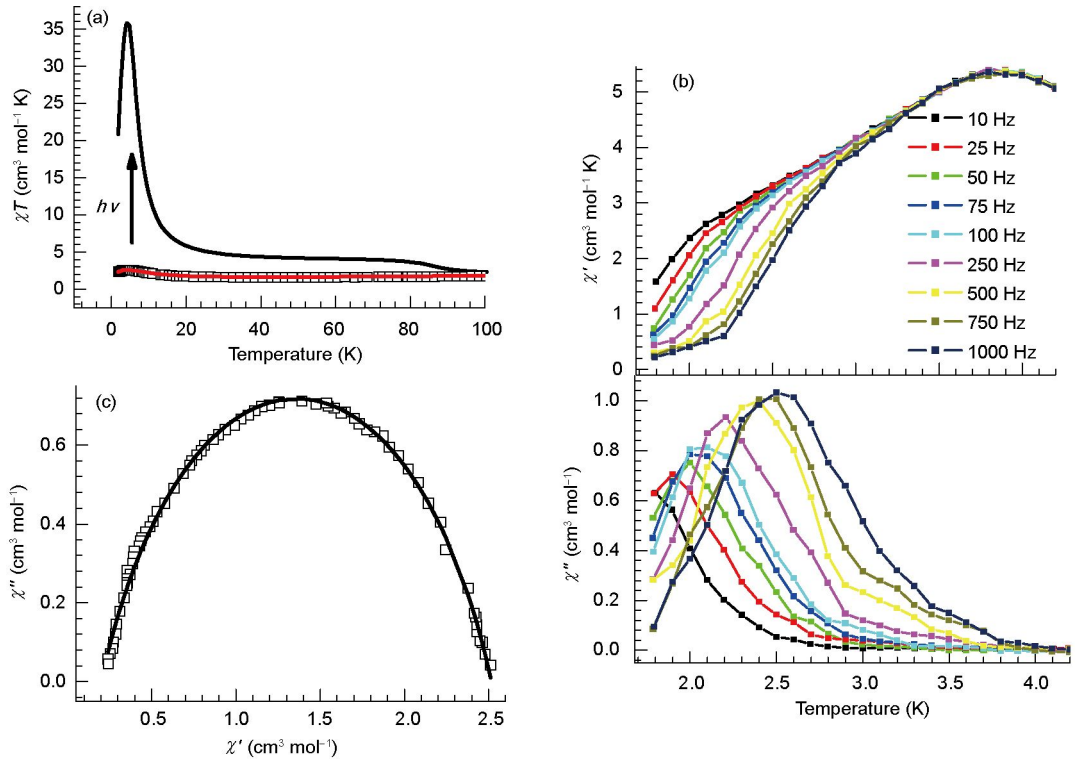



**图 6** {[Fe(bpy)(CN)$_4$]$_2$Co(4,4′-bipyridine)}·4H$_2$O光照前后的变温磁化率曲线(a), 光照后的交流磁化率(b), 光照后的Cole-Cole图及Debye拟合曲线(c). 图片来自于文献[33] (网络版彩图)

原子的Fe–C键长分别为1.905~1.924和1.903~1.921 Å, Fe–N键长分别为1.965~1.973和1.961~1.979 Å. 这些结构参数表明, Co中心是$Co^{II}_{HS}$, Fe中心是$Fe^{III}_{LS}$, 最终形成$Fe^{III}_{LS}$(μ-CN)$Co^{II}_{HS}$连接单元. 最短的链间金属到金属距离为11.945 Å. 这样一个长的距离减少了链间的磁相互作用, 更有利于构筑单链磁体.

随着温度的降低, 在140 K时, Co–N键长约缩短了0.20 Å. 对于Fe2原子, Fe–C以及Fe–N键长与260 K的键长几乎相同. 然而对于Fe1原子, 与其在260 K的键长相比, 平均的Fe–C键长约减少了0.033 Å, 而平均的Fe–N键长却增加了0.020 Å. 这些温度依赖的结构变化表明在$Fe^{III}_{LS}$(μ-CN)$Co^{II}_{HS}$单元与$Fe^{II}_{LS}$(μ-CN)$Co^{III}_{LS}$单元之间发生了分子内的电荷转移, 而且这种电荷转移主要发生在三价的Fe1离子与所有的$Co^{II}$离子之间(图7).

变温磁化率测试进一步表明, {[Fe(pzTp)-$(CN)_3]_2Co(Spd)_2$}·$2H_2O$·$2CH_3OH$发生了一个可逆的电荷转移(图8(a)), **在这个过程中存在约8 K的热滞**, 其中$T_{1/2}^{-}$=224 K, $T_{1/2}^{-}$ =232 K. 根据$\chi T$值的大小以及结构变化可以确定从高温相到低温相转变的过程中, 所有的$Co^{II}_{HS}$都转变为$Co^{III}_{LS}$离子, 1/2的$Fe^{III}_{LS}$变为$Fe^{II}_{LS}$离子. 这个转化过程可以表达为{[$Fe^{III}$-(PzTp)$(CN)_3]_2Co^{II}(Spd)_2$}·$2H_2O$·$2CH_3OH$⇆{[$Fe^{II}$(PzTp)-$(CN)_3$][$Fe^{III}$(PzTp)$(CN)_3$]$Co^{III}(Spd)_2$}·$2H_2O$·$2CH_3OH$.

在化合物{[Fe(pzTp)$(CN)_3]_2Co(Spd)_2$}·$2H_2O$·$2CH_3$-OH中, 电荷转移集中发生在所有$Co^{II}$和一个$Fe^{III}$ (Fe1)离子之间, 形成一个规则的结构. 一般情况下, 电荷转移都是发生在任意两个金属位点. 这种来自固定的金属位点的电荷转移现象是罕见的. Fe1和Fe2表现出不同的行为归因于游离的甲醇或水分子与未参与配位的氰基氮原子形成不同的氢键. 对于Fe1位点, 氢键形

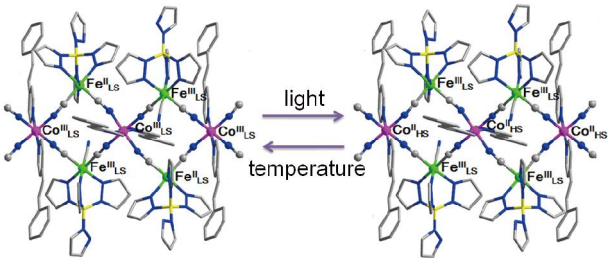



图 7　{[Fe(pzTp)$(CN)_3]_2Co(Spd)_2$}·$2H_2O$·$2CH_3OH$的热和光诱导MMCT结构示意图(网络版彩图)

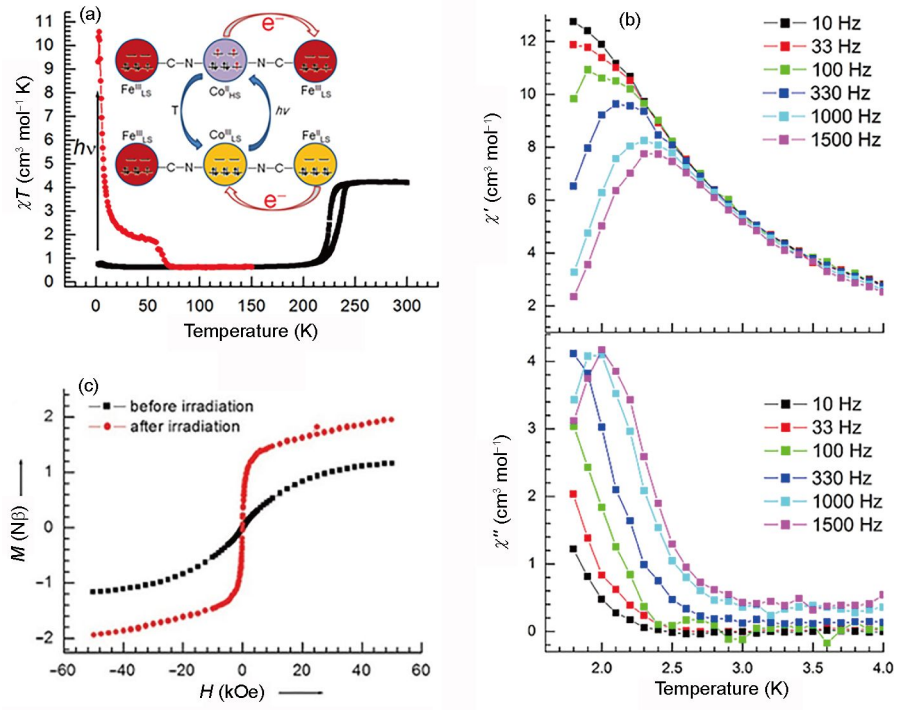



图 8　(a) {[Fe(pzTp)$(CN)_3]_2Co(Spd)_2$}·$2H_2O$·$2CH_3OH$光照前后的$\chi T$ vs. $T$曲线; (b) 1.8 K, 光照前后的等温磁化曲线; (c) 光照之后在3.5 Oe下的交流磁化率. 图片来自于文献[34] (网络版彩图)

成于未配位的氰基N原子与$O_{CH_3OH}$原子之间(O–N距离: 2.80 Å); 对于Fe2位点, 氢键形成于未配位的氰基N原子与$O_{H_2O}$原子之间(O–N距离: 2.91 Å). 甲醇分子中供电子的甲基使Fe1的氧化还原电势向正电势移动, 破坏了$Fe^{III}_{LS}$(μ-CN)$Co^{II}_{HS}$单元的稳定性, 形成稳定的$Fe^{II}_{LS}$(μ-CN)$Co^{III}_{LS}$单元.

光磁测试结果表明, 由于光诱导抗磁性的$Fe^{II}_{LS}$(μ-CN)$Co^{III}_{LS}$单元到亚稳态的顺磁性$Fe^{III}_{LS}$(μ-CN)$Co^{II}_{HS}$单元的转变, 光照后的$\chi T$值在3 K迅速增大到10.5 $cm^3 mol^{-1} K$(图8(a)). 然后随温度逐渐升高而不断减小, 当温度升高到70 K时与光照前的值相重叠. 磁化强度随磁场强度的增加而逐渐增大(图8(b)), 没有出现磁滞现象. 交流磁化率的实部($\chi'$)和虚部($\chi''$)都存在强的频率依赖关系(图8(c)), 这是典型的单链磁体特征. 通过Arrhenius公式对这些数据进行拟合, 其中指前因子$\tau_0=1.5\times10^{-10}$ s, 弛豫能垒$\Delta_\tau/k_B$=27 K. 该分析结果表明, 光照后的化合物具有单链磁体行为.

在不同的温度下测试了该材料的光诱导亚稳态的热弛豫过程(图9). 通过指数定律$\gamma(t)=\gamma(0)\exp(-t/\tau)^\beta$对衰减过程进行拟合, 其中$\gamma$为光诱导百分数, $\tau$为在温度$T$时的弛豫时间. 在高温范围(50~65 K), 弛豫时间遵循Arrhenius公式$\tau(T)=\tau_0\exp(\Delta E/(k_BT))$, $\tau_0$为指前因子, $\Delta E$为能垒. 能垒$\Delta E$为1348±200 $cm^{-1}$, 指前因子$\tau_0$为$8.4\times10^{-12}$ s. 在低温范围(10~30 K), 弛豫时间展现出很弱的温度依赖关系. 根据Arrhenius公式得到最佳的拟合结果$\Delta E$为3.4±0.7 $cm^{-1}$, 指前因子$\tau_0$为$2.8\times10^7$ s, 该结果表明, 低温下体系从亚稳态$Fe^{III}_{LS}$(μ-CN)$Co^{II}_{HS}$到稳态$Fe^{II}_{LS}$(μ-CN)$Co^{III}_{LS}$的转变对温度的依赖性较弱.

属于这一类光调控的单链磁体还有Oshio等[35]报道的{[Co(II)((R)-pabn)][Fe(III)(Tp)$(CN)_3$]$(BF_4)$}· $H_2O$ (**1**· $H_2O$). 利用 ($n$-$Bu_4N$)[Fe(III)$(CN)_3$(Tp)] (Tp=hydrotris(pyrazol-1-yl)borate) 和手性构筑单元 [Co(II)-((R)-pabn)]$^{2+}$ ((R)-pabn=(R)-N(2),N(2′)-bis(pyridin-2-ylmethyl)-1, 1′-binaphtyl-2,2′-diamine) 反应合成了一例手性配合物 {[Co(II)((R)-pabn)][Fe(III)(Tp)-$(CN)_3$]$(BF_4)$}· MeOH· $2H_2O$ (**1**· MeOH· $2H_2O$). 在氮气氛围中, **1**·MeOH· $2H_2O$通过单晶到单晶的转变形成**1**· $H_2O$. 在空气中干燥**1**·MeOH· $2H_2O$, 甲醇被空气中的水分子取代, 生成粉末**1**· $3H_2O$. 在惰性气体中对**1**· $3H_2O$进行干燥得到**1**· $H_2O$. **1**· MeOH· $2H_2O$具有类似于一维四方波浪状的链结构, 铁原子和钴原子被氰基交替桥联, 钴原子位于一个扭曲的八面体配位环境中, 分别与来自于一个(R)-pabn的4个氮原子和2个氰基氮原子配位(图10(a)).

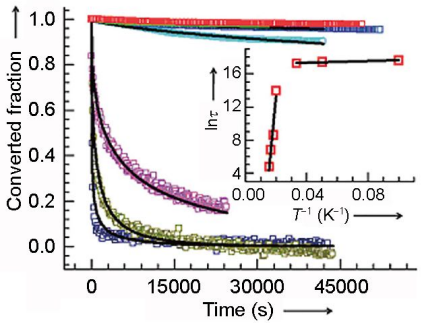



**图 9** {[Fe(pzTp)$(CN)_3$]$_2$Co(Spd)$_2$}·$2H_2O$·$2CH_3OH$在10 K (红), 20 K (绿), 30 K (蓝), 50 K (青绿), 55 K (粉), 60 K (茶青)和65 K (深蓝)下的光诱导弛豫动力学($t$=0, 转化分数=1)曲线. 内图: 根据Arrhenius方程在高温区(50~65 K)和低温区(10~30 K)的弛豫动力学曲线. 图片来自于文献[34] (网络版彩图)

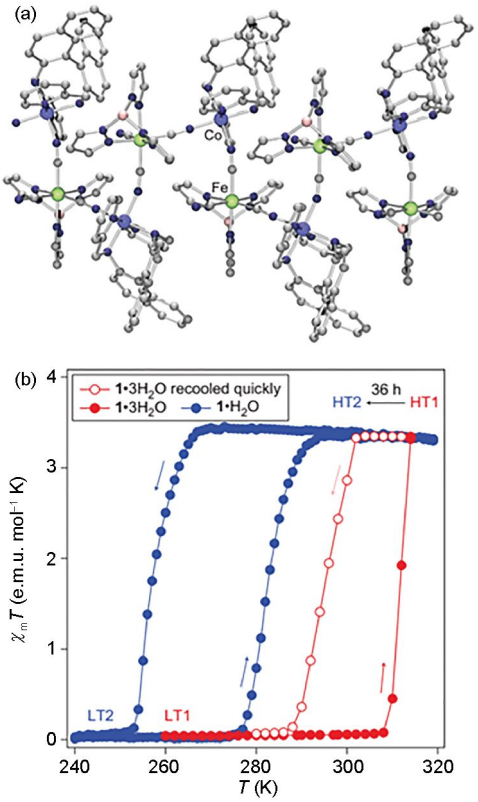



**图 10** (a) {[Co(II)((R)-pabn)][Fe(III)(tp)$(CN)_3$]$(BF_4)$}的一维链结构; (b) **1**·$3H_2O$和**1**·$H_2O$的变温磁化率(网络版彩图)

分别在加热和冷却模式下对**1**·3$H_2O$进行磁化率测试(图10(b)). 当样品**1**·3$H_2O$被加热到320K时, 开始失去溶剂水分子. 为了使其完全转变为**1**· $H_2O$, **1**· 3$H_2O$在320K下保持了36 h. 在第一个加热过程中, 当温度低于310K时, **1**· 3$H_2O$表现出抗磁性. 当温度高于310K时, $\chi T$值迅速增大到一个饱和值3.35 e.m.u. mol$^{-1}$K, 对应于仅自旋的$Co^{II}_{HS}$和$Fe^{III}_{LS}$. **1**· $H_2O$的变温磁化率曲线展现出一个热滞, 其中$T_{1/2}$⁻=258K, $T_{1/2}$- =281K. 在电荷转移诱导的自旋转变配合物中, 氢键作用对转变温度的高低起着重要的作用. **1**·MeOH· 2$H_2O$中的甲醇分子和未配位的氰基氮原子形成了O–H··· N氢键, 氢键对Fe离子有一个电子牵引效应, 能够很好地稳定$Fe^{II}$的氧化态, 导致转变温度升高. 这个现象在**1**· 3$H_2O$中更为明显, 用具有更强电子牵引效应的水分子取代甲醇作为氢键供体能够使$Fe^{II}$离子更稳定, 转变温度更高. 在**1**· $H_2O$的低温单晶数据中, 溶剂水分子并没有和未配位的氰基氮原子形成氢键, 而是和$BF_4^-$相互作用. 氢键作用的缺失可能会稳定$Fe^{III}$离子, 并且使转变温度向低温区移动. 5K下, 用808 nm的激光照射**1**· $H_2O$ 10 h, $\chi T$值快速增大, 并达到一个饱和值300 e.m.u. mol$^{-1}$K. 随着温度的升高, $\chi T$值逐渐降低, 表明链内存在铁磁性耦合作用. 当温度升高到72K时,激发态热弛豫回到低温相态, 导致$\chi T$值突然降到了零. 光诱导亚稳态的交流磁化率虚部表现出了频率依赖行为. 随着频率的增加, 虚部信号向低温区移动(图11). 这些磁性分析表明, **1**· $H_2O$具有单链磁体的行为.

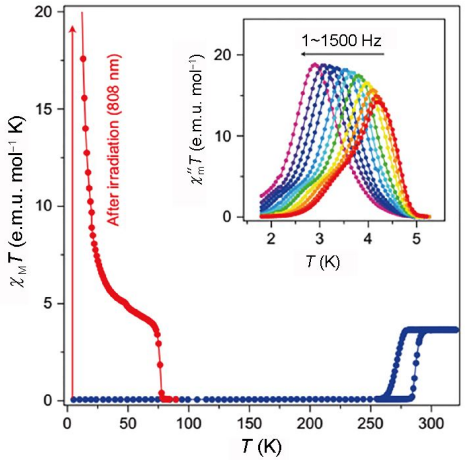



**图 11**　**1**· $H_2O$光照前后的变温磁化率(内图为光照后的交流磁化率虚部信号) (网络版彩图)

## 6　总结与展望

利用氰基成功地将光响应的$Fe^{II}$自旋交叉基元和光诱导的金属到金属电荷转移基元$Fe^{III}_{LS}$–CN–$Co^{II}_{HS}$↔$Fe^{II}_{LS}$–CN–$Co^{III}_{LS}$引入到单链中, 以光作为外部刺激匹配双稳态间的能垒, 调控未成对自旋电子的迁移及排布, 控制自旋态、各向异性及磁耦合作用, 实现了激光对单链磁体行为的控制. 尽管光诱导的单链磁体已经取得突破性进展, 但现有的光诱导单链磁体的光诱导自旋转变温度, 单链磁体的阻塞温度都远低于室温, 而且目前报道的光诱导单链磁体都是光单向驱动的, 并没有实现光可逆调控SCMs. 为了克服这些挑战, 可能需要从以下几个方面考虑: (1) 选择一些具有各向异性的金属离子如$Co^{II}$、$Fe^{II}$离子参与单链磁体的构筑. (2) 增大链内的磁耦合作用, 提高阻塞温度. (3) 将双向的光诱导SCO或MMCT基元引入到单链中, 通过调节光的波长, 实现光可逆调控SCMs. 光诱导的单链磁体为纳米级分子信息存储器件的制备打开了一个突破点. 由于分子磁体的结构多样化, 因此以光诱导的单链磁体为代表的分子基磁性材料必定会有更加广阔的应用前景.

## 参考文献


1　Halcrow MA. *Chem Soc Rev*, 2008, 37: 278–289
2　Sessoli R, Gatteschi D, Caneschi A, Novak MA. *Nature*, 1993, 365: 141–143
3　Kahn O, Martinez CJ. *Science*, 1998, 279: 44–48
4　Venkataramani S, Jana U, Dommaschk M, Sönnichsen FD, Tuczek F, Herges R. *Science*, 2011, 331: 445–448
5　Avendano C, Hilfiger MG, Prosvirin A, Sanders C, Stepien D, Dunbar KR. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 13123–13125
6　Dreiser J, Wäckerlin C, Ali ME, Piamonteze C, Donati F, Singha A, Pedersen KS, Rusponi S, Bendix J, Oppeneer PM, Jung TA, Brune H. *ACS Nano*, 2014, 8: 4662–4671
7　Li J, Liu BG. *J Magn Magn Mater*, 2015, 378: 186–1891403.3188

8 Jiang W, Zhang Y, Jiao C, Zhao L, Hu J, Wang J, Liu T. *Sci China Chem*, 2016, 59: 735–739
9 Blagg RJ, Muryn CA, McInnes EJL, Tuna F, Winpenny REP. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 6530–6533
10 Sessoli R, Powell AK. *Coordin Chem Rev*, 2009, 253: 2328–2341
11 Zhang YZ, Zhao HH, Funck E, Dunbar KR. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 5583–5587
12 Lescouëzec R, Toma LM, Vaissermann J, Verdaguer M, Delgado FS, Ruiz-Pérez C, Lloret F, Julve M. *Coordin Chem Rev*, 2005, 249: 2691–2729
13 Sun HL, Wang ZM, Gao S. *Coordin Chem Rev*, 2010, 254: 1081–1100
14 Clérac R, Miyasaka H, Yamashita M, Coulon C. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 12837–12844
15 Liu TF, Fu D, Gao S, Zhang YZ, Sun HL, Su G, Liu YJ. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 13976–13977
16 Halder GJ, Kepert CJ, Moubaraki B, Murray KS, Cashion JD. *Science*, 2002, 298: 1762–1765
17 Bousseksou A, Molnár G, Salmon L, Nicolazzi W. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 3313–3335
18 Valverde-Muñoz FJ, Seredyuk M, Muñoz MC, Znovjyak K, Fritsky IO, Real JA. *Inorg Chem*, 2016, 55: 10654–10665
19 Stock P, Deck E, Hohnstein S, Korzekwa J, Meyer K, Heinemann FW, Breher F, Hörner G. *Inorg Chem*, 2016, 55: 5254–5265
20 Milin E, Patinec V, Triki S, Bendeif EE, Pillet S, Marchivie M, Chastanet G, Boukheddaden K. *Inorg Chem*, 2016, 55: 11652–11661
21 Gütlich P, Garcia Y, Goodwin HA. *Chem Soc Rev*, 2000, 29: 419–427
22 Arroyave A, Lennartson A, Dragulescu-Andrasi A, Pedersen KS, Piligkos S, Stoian SA, Greer SM, Pak C, Hietsoi O, Phan H, Hill S, McKenzie CJ, Shatruk M. *Inorg Chem*, 2016, 55: 5904–5913
23 Ohkoshi SI, Imoto K, Tsunobuchi Y, Takano S, Tokoro H. *Nat Chem*, 2011, 3: 564–569
24 Koumousi ES, Jeon IR, Gao Q, Dechambenoit P, Woodruff DN, Merzeau P, Buisson L, Jia X, Li D, Volatron F, Mathonière C, Clérac R. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 15461–15464
25 Ohkoshi S, Tokoro H. *Acc Chem Res*, 2012, 45: 1749–1758
26 Jeon IR, Calancea S, Panja A, Piñero Cruz DM, Koumousi ES, Dechambenoit P, Coulon C, Wattiaux A, Rosa P, Mathonière C, Clérac R. *Chem Sci*, 2013, 4: 2463–2470
27 Glauber RJ. *J Math Phys*, 1963, 4: 294–307
28 Caneschi A, Gatteschi D, Lalioti N, Sangregorio C, Sessoli R, Venturi G, Vindigni A, Rettori A, Pini MG, Novak MA. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40: 1760–1763
29 Decurtins S, Gütlich P, Köhler CP, Spiering H, Hauser A. *Chem Phys Lett*, 1984, 105: 1–4
30 Cammarata M, Bertoni R, Lorenc M, Cailleau H, Di Matteo S, Mauriac C, Matar SF, Lemke H, Chollet M, Ravy S, Laulhé C, Létard JF, Collet E. *Phys Rev Lett*, 2014, 113: 227402
31 Aguilà D, Prado Y, Koumousi ES, Mathonière C, Clérac R. *Chem Soc Rev*, 2016, 45: 203–224
32 Liu T, Zheng H, Kang S, Shiota Y, Hayami S, Mito M, Sato O, Yoshizawa K, Kanegawa S, Duan C. *Nat Commun*, 2013, 4: 2826
33 Liu T, Zhang YJ, Kanegawa S, Sato O. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 8250–8251
34 Dong DP, Liu T, Kanegawa S, Kang S, Sato O, He C, Duan CY. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 5119–5123
35 Hoshino N, Iijima F, Newton GN, Yoshida N, Shiga T, Nojiri H, Nakao A, Kumai R, Murakami Y, Oshio H. *Nat Chem*, 2012, 4: 921–926

# Research progress and magnetic properties of light-induced single-chain magnets

Junli Wang, Hailang Zhu, Qiang Liu, Chunying Duan, Tao Liu*

*State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China*
**Corresponding author (email: liutao@dlut.edu.cn)*

**Abstract:** Single-chain magnets (SCMs) which exhibit magnetic bistable state and slow magnetic relaxation have attracted much attention in chemistry, physics, and materials science fields. Although various single-chain magnets have been designed and prepared, it is a challenge to introduce spin-crossover units or metal-to-metal charge transfer units into molecular nanomagnets to switch the bistable state of the nanomagnets by external stimuli. The progress, structure and magnetic properties of light-induced single-chain magnets are briefly reviewed in this article.

**Keywords:** single-chain magnets, light-induced spin crossover, light-induced metal-to-metal charge transfer

**doi:** 10.1360/N032017-00002