

• 专论与综述 •

单分子磁体的研究进展^{*}

北京工业大学材料科学与工程学院 (北京 100022) 孟笑天 李永利 李保卫

摘要: 单分子磁体为纳米尺寸, 磁特性源自单个分子的内部, 可以独立地作为一个磁功能单元, 是突破尺寸对传统磁体性能制约的一条途径。已知单分子磁体基本上是含 Mn、Fe、V、Cr 和一些其他金属元素的簇合物, 有望用来制造分子器件、磁存储材料等。本文介绍了一些典型的单分子磁体的研究和发展趋势。

关键词: 单分子磁体; 金属簇合物; 磁性

Progress of Research on Single Molecular Magnets

MENG Xiao-tian, LI Yong-li, LI Bao-wei

The key Laboratory of Advanced Functional Material of Education of Beijing University of Technology, Beijing 100022, China

ABSTRACT: Single Molecular Magnets (SMM) could act as independent magnetically functional units since they are nano-sized compound molecules and molecular clusters. The related magnetic properties are attributed to the metallic ions interior of molecule, which indicates the dimension restrict for traditional magnets could be surmounted. SMMs representatively contain metal clusters such as Mn, Fe, V and Cr etc, and can potentially be used to produce such as molecular device and magnetic recording materials. The progress of research on SMMs are introduced this paper.

Key words: Single Molecular Magnets; clusters; magnetism

引言

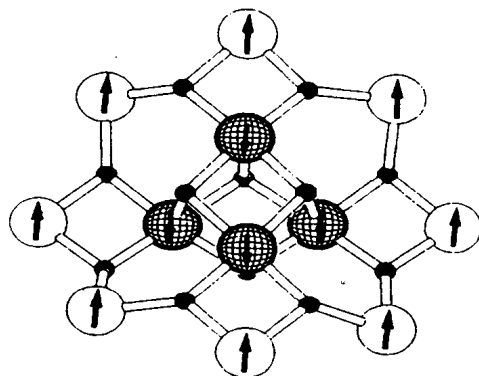
磁学是物理学中一个古老的重要分支, 磁性材料的应用也为人类社会的发展带来了巨大影响。长期以来, 人们更多研究的是传统磁体的性质, 主要是合金与金属氧化物、金属配合物基于三维扩展晶格的长程作用, 在畴结构排列下产生的宏观磁性能。近年, 作为新兴的理化交叉学科, 以探索开壳层分子及开壳层分子聚集体现出来的磁特征为目的分子磁学越来越受到人们的关注。在这一领域中, 单分子磁体由于身为独立的纳米磁单位, 具有众多奇异的性能, 所以更是成为了研究热点。

1 单分子磁体的产生

四十年以来, 研究者在铁磁体、亚铁磁体的设计与制备中广泛引入顺磁性分子作为构筑单元, 开创了所谓的分子基磁体学。1967年 Wickman 等人^[1-2]对第一个分子基磁体进行了报道, 他们发现 $[\text{Fe}(\text{dnc})_2\text{Cl}]$ 分子具有的基态自旋, 在时结晶状态中呈现铁磁有序。1987年 Joel S. Miller, Arthur J. Epstein 等人^[3-4]宣布 $[\text{Fe}(\text{Cp}^*)_2][\text{TCNE}]$ 粒子的铁磁有序温度为 $T_c = 4.8\text{K}$ 。此后, 其它若干分子基铁磁体相继被发现, 其中一些有序温度达到了室温^[5]。

1993年, Roberta Sessoli, Hui Lien Tsai 等^[6]发表了关于单分子 $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ 低温下具有超顺磁的文章。像

这样的纳米簇合物被命名为单分子磁体 (Single Molecular Magnets, SMM), 开创了分子基磁体的一个纳米尺度的分支。此类化合物簇单元中的所有磁性金属离子的自旋都有序排列 (如图 1, 箭头指向代表外磁场作用下磁矩的取向^[7]), 磁矩反转需要克服较高能垒, 故而每一个离散的大分子都独立拥有磁性。

图 1 $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ 原子簇的核结构示意图Fig. 1 Structural sketch of the core of the $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ cluster

2 主要单分子磁体的性能原理

由存在着多种交互作用的磁性单分子的简单哈密顿表达式:

$$\hat{H}_s = D \cdot S_z^2 + g\beta H + \sum J_i, S_j \cdot S_j$$

* 北京工业大学博士启动金资助(52009011200401)

第一作者: 孟笑天(1984-), 男, 现从事纳米复合磁性材料研究

通讯联系人: 李永利*(导师, 副研究员), Tel: 010-67396129, Email: LYL@bjut.edu.cn

收稿日期: 2006-01-16, 接受日期: 2006-02-08

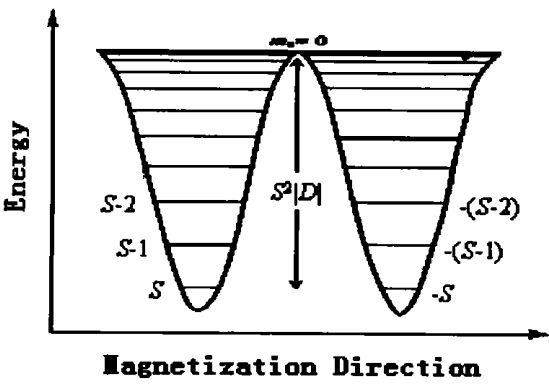


图 2 基态自旋为 S 的单分子 $[Mn_{12}O_{12}(O_2CR)_{16}(H_2O)_4]$ 磁体在零场下的能级图

Fig.2 Energy plot for an S ground state single $[Mn_{12}O_{12}(O_2CR)_{16}(H_2O)_4]$ molecule in 0 applied magnetic filed

对于高自旋分子,在不着重考虑赛曼效应和分子内自旋磁耦合(分别对应于式中右侧第二、三项)的情况下,零场分裂引起的能量变化便成了决定性影响因素。零场分裂导致了高自旋基态的负磁各向异性,使最大自旋态 S 所对应的能量最低,和间的跃迁即单分子磁体在磁化时分子内粒子磁矩反转所需克服的能垒较高(如图 2)。正是由于高能垒,低温下分子自旋和磁矩反转极为缓慢,出现磁弛豫现象。该能垒低于按热激发模型计算所得到的理论能垒,于是在一定高温下,分子内粒子具有足够的反转能量,磁矩会在正、负方向上快速振荡,分子表现出顺磁行为。而当温度低于阻塞温度(Blocking Temperature)时,无法反转的磁矩将被固定在某一方向。

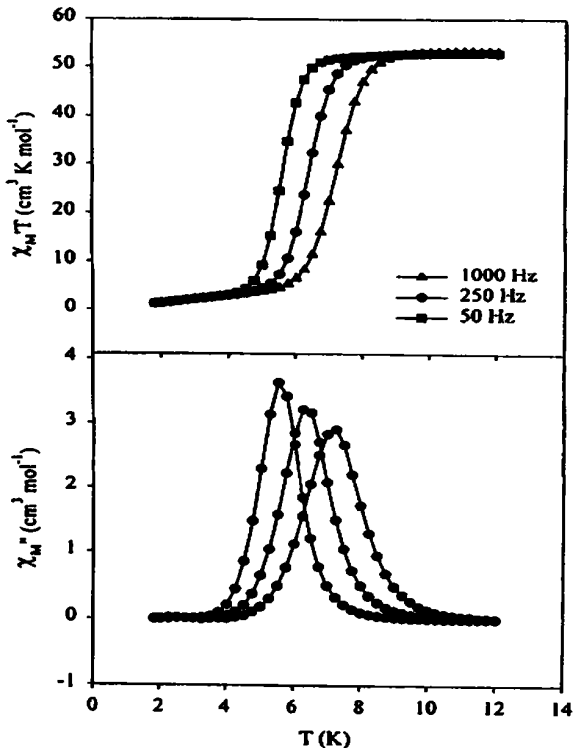


图 3 50、250、1000Hz 外场下 $[Mn_{12}O_{12}(O_2CCH_2C_6H_4)_8(O_2CCH_2Bu^t)_8(H_2O)_3]$ 单分子磁体的交流磁化率温度曲线

Fig.3 Plot of susceptibility versus temperature for $[Mn_{12}O_{12}(O_2CCH_2C_6H_4)_8(O_2CCH_2Bu^t)_8(H_2O)_3]$ at the 3 frequencies: (■)50, (▲)250, (●)1000Hz

磁场保持相的匹配。但如果外场很强或者样品较大即样品体内同步性较差,那么我们便可以观察到一定的异相(虚部)磁化率信号。图 3 上下两图分别描述 50、250、1000Hz 交流磁场中单分子磁体 $[Mn_{12}O_{12}(O_2CCH_2C_6H_4)_8(O_2CCH_2Bu^t)_8(H_2O)_3]$ 实部(同相)磁化率、虚部(异相)磁化率随温度的变化^[8]。可以看到,该样品虚部磁化率对温度的极值与外场频率相关,并且虚部磁化率的极值温度落在实部磁化率温度曲线上上下拐点的陡变区内,这类现象先后被 M. A. Novak, Aubin S. M. J. 等人^[9,10]认为是超顺磁性的体现。

根据报导,单分子磁体的晶态样品,与多晶样品以及通过溶液冻结法或聚合物包埋粉体法制得的固化样品,其磁滞回线和交流磁化率结果等磁学行为是相同的^[11,12]。这就证明单分子磁体的磁特性并不依赖于分子间排列的长程有序和交互作用,而可以源自单个分子的内部。所以单分子磁体可以独立地作为一个磁功能单元。

3 几类典型单分子磁体

到目前,已知典型的单分子磁体基本上是含 Mn、Fe、V、Cr 和一些其他金属元素的簇合物,且以高核簇为多。Mn、Fe、V、Cr 等的离子未成对 d 电子较多,同时有多种不同价态可以在同一簇合物分子内形成两种磁性中心,零场分裂效应也较强,适合于形成高自旋分子,从而趋向于获得比较强的磁性。

3.1 Mn 离子簇单分子磁体

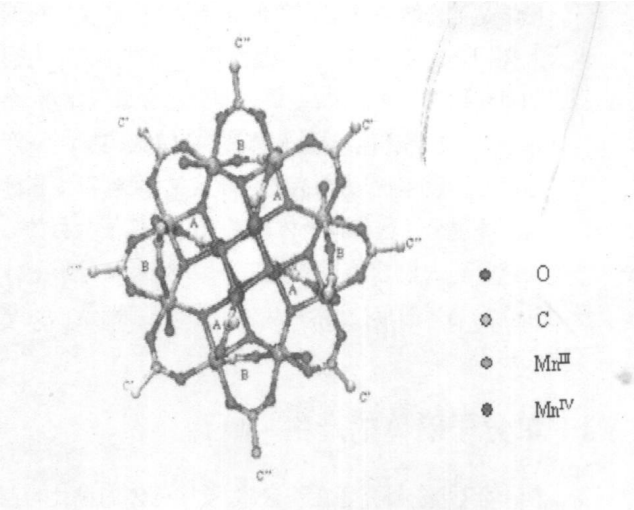


图 4 $[Mn_{12}O_{12}(O_2CCH_3)_{16}(H_2O)_4] \cdot 2(CH_3COOH) \cdot 4H_2O$ 构型示意图
Fig.4 structural representation of $[Mn_{12}O_{12}(O_2CCH_3)_{16}(H_2O)_4] \cdot 2(CH_3COOH) \cdot 4H_2O$

Mn 离子簇单分子磁体研究较先开展,其代表物 Mn_{12} 的通式为 $[Mn_{12}O_{12}(O_2CR)_{16}(H_2O)_4]$,是相对而言工作温度最高的单分子磁体^[25]。C. Delfs 等人^[13]认为磁各向异性引起了 Mn_{12} 的超顺磁性表现。图 4 是 $[Mn_{12}O_{12}(O_2CCH_3)_{16}(H_2O)_4] \cdot 2(CH_3COOH) \cdot 4H_2O$ 构型示意图^[14],其核心是一个 $[Mn_4O_3]$ 立方烷结构,外围由 8 个 Mn^{III} 离子通过 μ_3-O_2- 桥连成环, $Mn^{III}-Mn^{IV}$ 间反铁磁耦合作用明显。除了这样的 M_{12} 型,还有 Mn_4 ^[15]、 Mn_5 ^[16]、 Mn_6 、 Mn_7 ^[17]、 Mn_8 ^[17,18]、 Mn_9 ^[18]、 Mn_{10} ^[19]、 Mn_{18} ^[20]、 Mn_{22} ^[21]、 Mn_{25} ^[22]、 Mn_{26} 、 Mn_{30} 、 Mn_{84} ^[21] 等,都受到了不同程度的关注。

3.2 Fe 离子簇单分子磁体

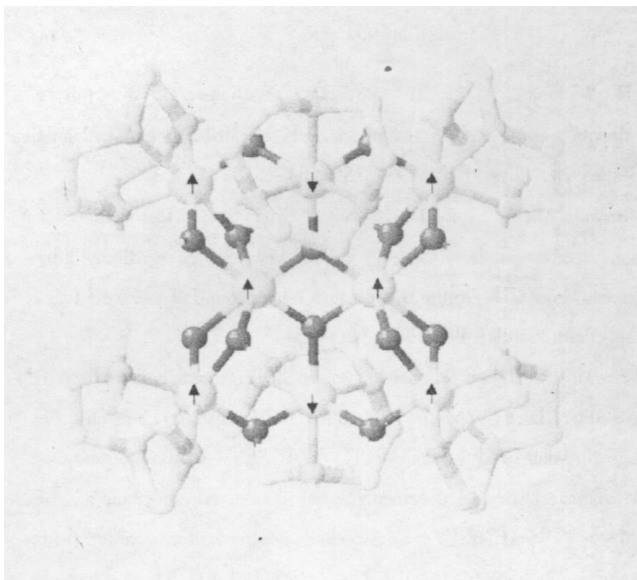


图5 $[Fe_8O_2(OH)_{12}(tacn)_6]^{8+}$ 构型示意图 (tacn: 1, 4, 7- 三氮杂环壬烷, 三氮大环)

Fig. 5 structural representation of $[Fe_8O_2(OH)_{12}(tacn)_6]^{8+}$ (tacn= 1, 4, 7-triazacyclononane)

在 Mn_{12} 奇特的磁学特性被发现之后不久, 人们发现了一种新的单分子磁体 Fe_8 ^[23, 24]。图5描述的是 $[Fe_8O_2(OH)_{12}(tacn)_6]^{8+}$ 构型中磁距的有序排列^[23]。在该簇中, 4个 Fe^{III} 离子通过含O桥连形成“蝴蝶结构”, 而“蝴蝶结构”再通过OH桥连与另外四个 Fe^{III} 联结; 反铁磁耦合与簇的拓扑交换使得 Fe_8 在基态具有极高的自旋^[13]。

在Fe簇系列中, 人们还进一步开展了广泛的工作。Oshio H. 及其合作者^[25] 提出了立方四核型单分子磁体 Fe_4 。Rumrberger E. M. 研究组^[26] 的工作表明 $[Fe_6F_6(edea)_6]$ 的强反铁磁交互作用致使基态。Gatteschi D.^[27] 在文章中也提到了对 Fe_6 小环在高场下的磁数据的报导, 及用Hamiltonian 矩阵计算出的相应能级值与实测值的良好吻合; 同时他还指出轮环型 Fe_{10} 具有理想的激发态能级。此外, Fe_{11} 、 Fe_{12} 、 Fe_{16} 以及更大的Fe簇合物都有文献介绍^[28~31]。

3.3 V、Cr 离子簇单分子磁体

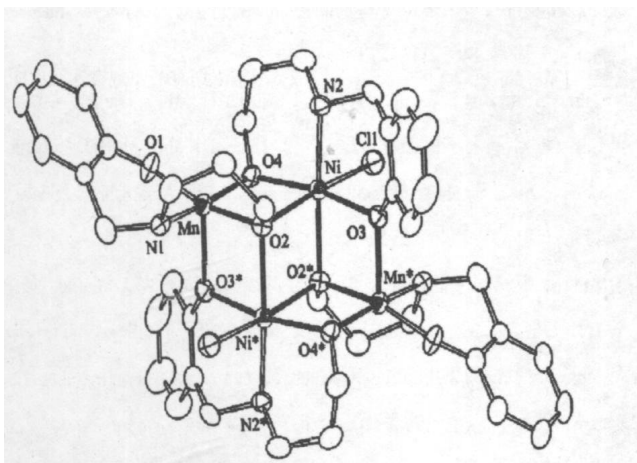


图6 $[V_4O_2(O_2CEt)_7(bpy)_2]^+$ 的 ORTEP 作图 (bpy: 2, 2' - 联吡啶)

Fig. 6 Structural representation of the core of the $[V_4O_2(O_2CEt)_7(bpy)_2]^+$ by ORTEP (bpy = 2, 2'-bipyridine)

V、Cr 都能形成类似于 $[M_4O_2(O_2CR)_7(bpy)_2](ClO_4)$ 的磁性单簇 (M: V^{III} 或 Cr^{III} , R: Et 或 Ph), 这也是四核型“蝴蝶结构” (如图6), 存在一个 $[M_4O_2]^{8+}$ 团, 外围可以包绕 M^{III} (V^{III} 、 Cr^{III} 、 Mn^{III} 等)^[24]。这是继 Mn 、 Fe 两种磁单簇被人类认识之后, 又一重要的单分子磁化合物。2003 年 Barbara Bernard^[31] 发表了关于 V_{15} 分子反铁磁交互作用的论文, 更拓展了这一方面探索。

3.4 其它金属离子簇单分子磁体

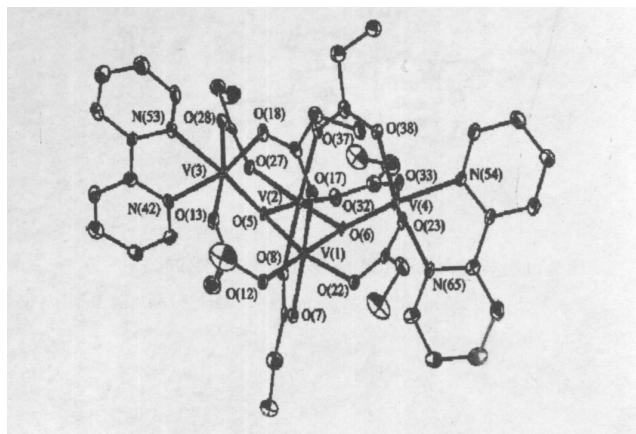


图7 $[Mn_2Ni_2Cl_2(salpa)_2]$ 的 ORTEP 作图 [salpa: N- (2- 羟苄基) - 3- 氨基 - 1- 丙醇]

Fig. 7 Structural representation of the core of the $[Mn_2Ni_2Cl_2(salpa)_2]$ by ORTEP [salpa = N- (2- hydroxybenzyl) - 3- amino - 1- propanol]

对单分子磁体的构成而言, Ni 也有不可忽视的表现。图7是 $[Mn_2Ni_2Cl_2(salpa)_2]$ 的 ORTEP 作图, Ni^{II} 和 Mn^{III} 组成了不完全共面的双立方结构, 而且已测得整个簇合物有台阶形磁滞回线^[32]。另一种含 $[Ni_{12}(cit)_{12}(OH)_{10}(H_2O)_{10}]^{16-}$ 的低基态自旋分子在毫开 (mk) 温度范围内显示出了慢弛豫行为^[33]。

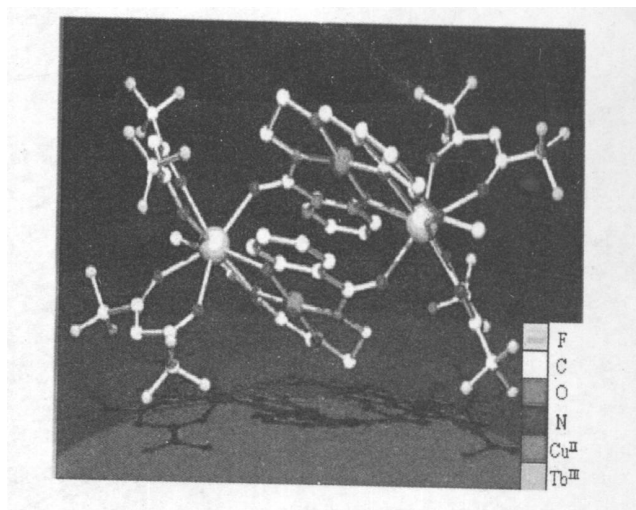


图8 $[Cu^{II}Tb^{III}(hfac)_2]_2$ 构型示意图 (hfac: 六氟乙酰丙酮)

Fig. 8 structural representation of $[Cu^{II}Tb^{III}(hfac)_2]_2$ (hfac= hexafluoroacetylacetone)

Osa S. 等^[34] 在将 $[Ni^{II}Tb^{III}(hfac)_2]_2$ 和 $[Cu^{II}Ln^{III}(hfac)_2]_2$ 进行对照的研究, 表明这样的多核分子是非常有前途的研究点 (如图8)。

Isikawa N.^[35] 宣布了 $[Po_2Ln]^-$ 的合成和表征结果, 提出了不同于传统的双配位场中镧系离子的轨道和自旋共同致磁机制 (如图9)。

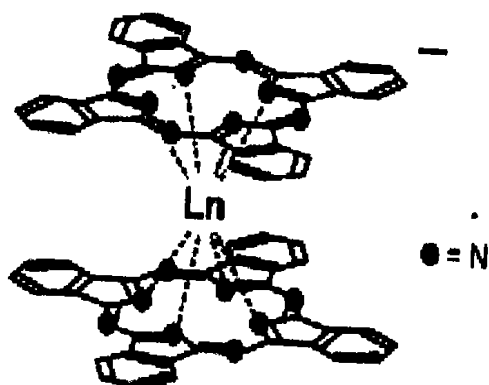


图 9 $[Pc_2Ln]^-$ 配位场示意图(Ln: Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb)

Fig. 9 Sketch of Ligand field structural of $[Pc_2Ln]^-$ (Ln= Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb)

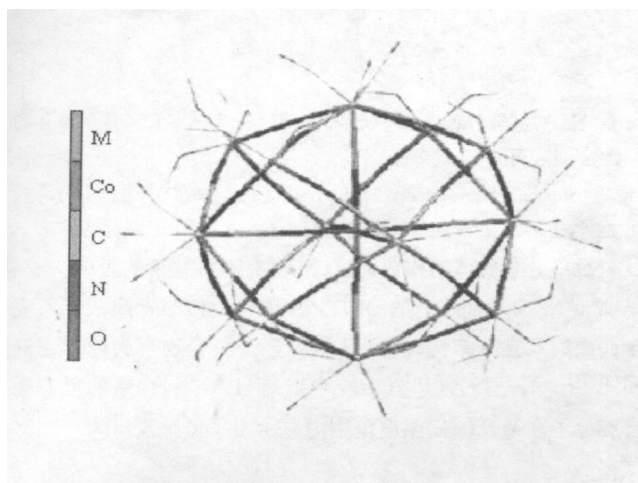


图 10 $\{Co_9[MV(CN)_8]_6 \cdot (CH_3OH)_{24}\}$ (M = W, Mo) 构型示意图

Fig. 10 structural representation of $\{Co_9[MV(CN)_8]_6 \cdot (CH_3OH)_{24}\}$ (M = W, Mo)

2005 年游效曾小组^[36]又公开了自旋轨道耦合的八氰基金属配合物 $\{Co_9[MV(CN)_8]_6 \cdot (CH_3OH)_{24}\}$ (如图 10)。值得一提的是, 较早时就有一些巨核磁性分子出现, 如 Pt_{38} 、 Ni_{38} ^[37]、 Pd_{56} ^[38], 但目前没有明显性能突破。

4 结语

单分子磁体的研究历史并不悠久, 但是成果是令人瞩目的, 从学术角度讲, 多种磁性单分子的发现证明了经典效应和量子效应能够共存, 通过这类物质可以为相应理论体系的发展作出贡献。从应用上看, 作为突破传统磁子性能受尺寸制约的一条途径, 具备量子磁效应的单分子磁体可以用来制造分子器件, 在微尺度上发挥开关、传导等电功能, 还能作为超高密度的磁存储材料。正因为有着重大的理论和实际意义, 科学工作者在这一领域作出了不懈的努力, 也将取得更大的进展!

致谢:

感谢北京工业大学岳明、张东涛同志的合理建议和大力

帮助。

参考文献

- [1] H. H. Wickman, A. M. Trozzolo, H. J. Williams, G. W. Hull, F. R. Merritt. Spin- 3/2 Iron Ferromagnet: Its Mössbauer and Magnetic Properties[J]. Phys. Rev.; 1967, 155: 563- 575
- [2] Naoto Arai, Michio Sorai, Hiroshi Suga, Syûji Seki. Heat capacity of a five- coordinated ferromagnet, chloro bis (N, N - diethyldithiocarbamate) iron(III), in the temperature range from 0. 4 to 20 K[J]. J. Phys. Chem. Solids; 1977, 38: 1341- 1344
- [3] Joel S. Miller, Joseph C. Calabrese, Heiko Rommelmann, Sailesh R. Chittipeddi, Jian H. Zhang, William M. Reiff, Arthur J. Epstein. Ferromagnetic behavior of $[Fe(C_5Me_5)_2]^{++} [TCNE]^{--}$. Structural and magnetic characterization of decamethylferrocenium tetracyanoethenide, $[Fe(C_5Me_5)_2]^{++} [TCNE]^{--} \cdot MeCN$ and decamethylferrocenium pentacyanopropenide, $[Fe(C_5Me_5)_2]^{++} [C_3(CN)_5]^{--}$ [J]. J. Am. Chem. Soc.; 1987, 109(3): 769- 781
- [4] Joel S. Miller, Arthur J. Epstein. Prescription for stabilization of ferromagnetic exchange in molecular solids via admixing of the ground state with a virtual charge- transfer excited state[J]. J. Am. Chem. Soc.; 1987, 109(13): 3850- 3855
- [5] Manriquez Juan M., Yee Gordon T, McLean R. S., Miller Joel S., Epstein Arthur J. . A room- temperature molecular/ organic- based magnet[J]. Science; 1991, 252: 1415- 1417
- [6] Roberta Sessoli, Hui Lien Tsai, Ann R. Schake, Sheyi Wang, John B. Vincent, Kirsten Folting, Dante Gatteschi, George Christou, David N. Hendrickson. High- spin molecules: $[Mn_{12}O_{12}(O_2CR)_{16}(H_2O)_4][J]$. J. Am. Chem. Soc.; 1993, 115(5): 1804- 1816
- [7] A. Caneschi, T. Ohm, C. Paulsen, D. Rovai, C. Sangregorio, R. Sessoli. Quantum tunneling of the magnetic moment in manganese and iron molecular clusters[J]. J. Magn. Magn. Mater.; 1998, 177: 1330- 1336
- [8] Monica Soler, Pau Artus, Kirsten Folting, John C. Huffman, David N. Hendrickson, George Christou. Single- Molecule Magnets: Preparation and Properties of Mixed - Carboxylate Complexes $[Mn_{12}O_{12}(O_2CR)_8(O_2CR')_8(H_2O)_4][J]$. Inorg. Chem.; 2001, 40: 4902- 4912
- [9] M. A. Novak, R. Sessoli, A. Caneschi, D. Gatteschi. Magnetic properties of a Mn cluster organic compound[J]. J. Magn. Magn. Mater.; 1995, 146: 211- 213
- [10] Aubin S. M. J., Wemple M. W., Adams D. M., Tsai H. - L., Christou G., Hendrickson D. N. . Distorted MnVMnIIIB Cubane Complexes as Single- Molecule Magnets[J]. J. Am. Chem. Soc.; 1996, 118(33): 7746- 7754
- [11] Aubin, S. M. J., Dilley, N. R., Wemple, M. W., Maple, M. B., Christou, G., Hendrickson, D. N. . Half- Integer- Spin Small Molecule Magnet Exhibiting Resonant Magnetization Tunneling[J]. J. Am. Chem. Soc.; 1998, 120(4): 839- 840
- [12] WANG Tian- Wei(王天维), LIN Xiao- Ju(林小驹), WEI Ji- Zong(韦吉宗), HUANG Hui(黄辉), YOU Xiao- Zeng(游效曾). Single- Molecular Magnets. Wujia Huaxue Xuebao(Chin[J]. J. Inorg. Chem.); 2002, 18: 11
- [13] C. Delfs, D. Gatteschi, L. Pardi, R. Sessoli, K. Wieghardt, D.

- Hanke. Magnetic properties of an octanuclear iron(III) cation[J]. *Inorg. Chem.*; 1993, 32(14): 3099– 3103
- [14] Dott. ssa Zobbi Laura. Organizzazione di Nanomagnetici Molecolari su Matrice Solida. Università degli studi di Modena e Reggio Emilia, Dipartimento di Chimica
- [15] Yamaguchi Akira, Mitamura Hiroyuki, Mōri Nobuo, Goto Tsuneaki, Ishimoto Hidehiko. Nonexponential magnetization relaxation in a manganese single- molecule magnet[J]. *Physica B*; 2003, 329– 333: 1174– 1175
- [16] Myoung Soo Lah, Vincent L. Pecoraro. Isolation and characterization of $\{MnII[MnII(salicylhydroximate)]_4(acetate)_2(DMF)_6\} \cdot 2DMF$: an inorganic analog of M^{2+} (12- crown- 4) [J]. *J. Am. Chem. Soc.*; 1989, 111(18): 7258– 7259
- [17] Rajaraman G., Murugesu M., Sanudo E. C., Soler M., Wernsdorfer W., Helliwell M., Muryn C., Raftery J., Teat S. J., Christou G., Brechin E. K.. A Family of Manganese Rods: Syntheses, Structures, and Magnetic Properties[J]. *J. Am. Chem. Soc.*; 2004, 126(47): 15445– 15457
- [18] Boskovic C., Wernsdorfer W., Folting K., Huffman J. C., Hendrickson D. N., Christou G.. Single- Molecule Magnets: Novel Mn_8 and Mn_9 Carboxylate Clusters Containing an Unusual Pentadentate Ligand Derived from Pyridine- 2, 6- dimethanol[J]. *Inorg. Chem.*; 2002, 41(20): 5107– 5118
- [19] Michael Cavallaro, Qin Chen, Jon Zubieta. Synthesis and crystal and molecular structure of $(Et_4N)_2[Mn_{10}O_2C_{18}((OCH_2)_3CMe)_6] \cdot 4MeOH \cdot 2H_2O$, a $Mn^{II, III}$ mixed- valence cluster with the decanometal core geometry[J]. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; 1993, (2): 131– 133
- [20] Brechin E. K., Boskovic C., Wernsdorfer W., Yoo J., Yamaguchi A., Sanudo E. C., Concolino T. R., Rheingold A. L., Ishimoto H., Hendrickson D. N., Christou G. Quantum Tunneling of Magnetization in a New $[Mn^{18}]^{2+}$ Single- Molecule Magnet with $S = 13$ [J]. *J. Am. Chem. Soc.*; 2002, 124(33): 9710– 9711
- [21] Murugesu M., Raftery J., Wernsdorfer W., Christou G., Brechin E. K. Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of a $[Mn_{22}]$ Wheel- like Single- Molecule Magnet[J]. *Inorg. Chem.*; 2004, 43(14): 4203 – 4209
- [22] Murugesu M., Habrych M., Wernsdorfer W., Abboud K. A., Christou G. Single- Molecule Magnets: A Mn_{25} Complex with a Record $S = 51/2$ Spin for a Molecular Species[J]. *J. Am. Chem. Soc.*; 2004, 126(15): 4766– 4767
- [23] D. Gatteschi. Single molecule magnets: a new class of magnetic materials[J]. *J. Alloy. Compd.*; 2001, 317: 8– 12
- [24] Castro S. L., Sun Z., Grant C. M., Bollinger J. C., Hendrickson D. N., Christou G. Single- Molecule Magnets: Tetranuclear Vanadium(III) Complexes with a Butterfly Structure and an $S = 3$ Ground State[J]. *J. Am. Chem. Soc.*; 1998, 120: 2365– 2375
- [25] Oshio H., Hoshino N., Ito T., Nakano M.. Single- Molecule Magnets of Ferrous Cubes: Structurally Controlled Magnetic Anisotropy[J]. *J. Am. Chem. Soc.*; 2004, 126(28): 8805– 8812
- [26] Rumberger E. M., Zakharov L. N., Rheingold A. L., Hendrickson D. N. Synthesis and Magnetic Properties of Wheel- Shaped $[Mn_{12}]$ and $[Fe_6]$ Complexes[J]. *Inorg. Chem.*; 2004, 43(21): 6531– 6533
- [27] Gatteschi D.. Physical Techniques for the Investigation of Molecular Magnetic Clusters[J]. *J. Phys. Chem. B.*; 2000, 104(42): 9780– 9787
- [28] Jones L. F., Brechin E. K., Collison D., Helliwell M., Mallah T., Piligkos S., Rajaraman G., Wernsdorfer W.. A Novel Undecanuclear Iron(III) Cluster with an $S = 11/2$ Spin Ground State[J]. *Inorg. Chem.*; 2003, 42(21): 6601– 6603
- [29] Boskovic C., Gudel H. U., Lahat G., Neels A., Wernsdorfer W., Moubarki B., Murray K. S.. High- Nuclearity Mixed- Chelate Ferric Complexes from a New Family of Polynuclear Precursors[J]. *Inorg. Chem.*; 2005, 44(9): 3181– 3189
- [30] Wolfgang Micklitz, Stephen J. Lippard. Heptadecanuclear Mixed Metal Iron Oxo- Hydroxo Complexes, $[Fe_{16}MO_{10}(OH)_{10}(O_2CPh)_{20}]$, $M = Mn$ or Co , Structurally Comprised of Two Fragments Derived from $[Fe_{11}O_6(OH)_6(O_2CPh)_{15}]$ [J]. *J. Am. Chem. Soc.*; 1989, 111(17): 6856 – 6858
- [31] A. K. Powell, S. L. Heath, D. Gatteschi, L. Pardi, R. Sessoli, G. Spina, F. Del Giallo, F. Pieralli. Synthesis, Structures, and Magnetic Properties of Fe_2 , Fe_{17} , and Fe_{19} Oxo- Bridged Iron Clusters: The Stabilization of High Ground State Spins by Cluster Aggregates[J]. *J. Am. Chem. Soc.*; 1995, 117(9): 2491– 2502
- [32] Barbara Bernard. On the richness of supra- molecular chemistry and its openings in physics[J]. *J. Mol. Struct.*; 2003, 656: 135– 140
- [32] Oshio H., Nihei M., Koizumi S., Shiga T., Nojiri H., Nakano M., Shirakawa N., Akatsu M.. A Heterometal Single- Molecule Magnet of $[Mn^{II}Ni^{II}Cl_2(salpa)_2]$ [J]. *J. Am. Chem. Soc.*; 2005, 127(13): 4568– 4569
- [33] Ochsenbein S. T., Murrie M., Rusanov E., Stoeckli- Evans H., Sekine C., Gudel H. U.. Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of the Single- Molecule Magnet $[Ni_{21}(cit)_{12}(OH)_{10}(H_2O)_{10}]^{16-}$ [J]. *Inorg. Chem.*; 2002, 41(20): 5133– 5140
- [34] Osa S., Kido T., Matsumoto N., Re N., Podhala A., Mrozinski J.. A Tetranuclear 3d– 4f Single Molecule Magnet: $[Cu^{II}Tb^{III}(hfac)_2]_2$ [J]. *J. Am. Chem. Soc.*; 2004, 126(2): 420– 421
- [35] Ishikawa N., Sugita M., Ishikawa T., Koshihara S.- y., Kaizai Y.. Lanthanide Double- Decker Complexes Functioning as Magnets at the Single- Molecular Level[J]. *J. Am. Chem. Soc.*; 2003, 125(29): 8694– 8695
- [36] Song Y., Zhang P., Ren X.- M., Shen X.- F., Li Y.- Z., You X.- Z. Octacyanometallate- Based Single- Molecule Magnets: $Co-19MV6$ ($M = W, Mo$) [J]. *J. Am. Chem. Soc.*; 2005, 127(11): 3708– 3709
- [37] B. J. Pronk, H. B. Brøn, A. Ceriotti, G. Longoni. Physical properties of metal cluster compounds III: NMR study of platinum carbonyl clusters[J]. *Solid State Commun.*; 1987, 64(1): 7– 10
- [38] Günter Schmid, Norbert Klein. Novel Modifications of Gold, Rhodium, and Ruthenium – M13 Clusters as Building Blocks of "Superclusters". *Angew. Chem. Int. Edit.*; 1986, 25(10): 922– 923