各向异性的镝

原文作者：
但丁·加泰斯基（Dante Gatteschi），意大利佛罗伦萨大学化学系。

加泰斯基从镝拥有的典型而难以捉摸的稀土元素本质特性开始，解释了为什么镝以及其他镧系金属垄断了分子磁学。

我们为什么要对镝感兴趣呢？作为稀土元素的一员，镝就如朱塞佩·威尔第（Giuseppe Verdi）和弗朗西斯科·玛利亚·皮亚韦（Francesco Maria Piave）在歌剧《茶花女》中将爱情描述为十字架加享乐的比喻一样：镝既是一种诅咒，也是一种祝福。稀土元素化合物的化学相似性使得它们的元素分离非常困难，需要大量的矿石来完成。在20世纪二三十年代，佛罗伦萨大学的路易吉罗拉实验室就是专注于稀土元素分离的实验室之一。曾经有人声称分离得到了第61号元素，并将其暂命名为“florentium”，但确认其元素单质形式的尝试最终失败了。2011年已经是镝被发现的第125年。由于分离镝是如此困难，以至于镝的名字就衍生于希腊语的“dys”和“prositos”，意思分别是“困难”和“获取”。

稀土元素的磁性质就像它们的化学性质一样，取决于其*4f*轨道的性质，这一轨道与外界的相互作用较弱。电子的磁性质来自于电子自旋磁矩以及轨道磁矩。自旋是各向同性的，而轨道磁矩则反映了轨道系统的对称性并且可以是各向异性的。对于*f*轨道上的电子来说，轨道磁矩大部分是未淬灭的，因此对应的磁性质是各向异性的。

如果要说明各向异性相互作用如何导致有趣的性质并得以应用，那么镝是一个很好的例子。镝与铁和铽的合金具有材料中最高的室温磁致伸缩系数——磁致伸缩就是材料在磁场影响下产生尺寸变化的性质。镝的磁性质也被应用在磁共振成像中，与螯合配体共同使用时，它可以作为造影剂。

近来，人们对分子磁学越来越关注，对三价镝离子磁性质的兴趣也随之增加了。在20世纪90年代，我们以及其他一些课题组的工作都涉及分子基磁体的设计——不基于自然存在的金属和氧化物磁体，而是基于分子的块体磁体。

为了纪念60年前佛罗伦萨在稀土元素研究上的传统，我们决定尝试利用镧系元素的磁性质。首先考虑的是钆和镝，钆的轨道磁矩已经完全淬灭，而镝则是一个各向异性离子的例子。为什么是镝而不是其他有各向异性离子的元素，比如铽？这其实并没有多少理性设计的考虑，只是总得选其中某一个开始研究而已。令人惊讶的是，我们发现镝基材料能够在特定温度下整序为块状磁体，而这一温度与锰基材料产生此性能的温度非常接近[1]。一般认为锰基材料的磁结构单元之间

应该具有比镝基材料更强的相互作用，因此这些结果说明了镝的各向异性在分子磁体磁性质中扮演着重要角色。

一部分磁各向异性的类型倾向于沿着易磁化轴磁化。在符合这一特性的磁各向异性类型中，伊辛磁各向异性在单分子磁体（SMMs）里表现得尤为相关。当特定分子体系由于强各向异性阻碍了磁化弛豫时，每个分子将会被转变成一个微小的磁体，这就是“单分子磁体”。曾有一场寻找单分子磁体的“淘金热潮”，镧系元素最受关注。这是因为当时发现，将镝离子夹在两个酞菁环间形成的三明治结构就表现出单分子磁体的性质[2]。其他一些最多包含了三个镝离子的体系表现出一些独特性质，这与其各向异性大于交换相互作用的特性有关。这使得在没有净磁矩的情况下，我们可能可以在自旋排列的手性中存储信息。

这些结果体现了镝在分子磁学中的潜力，并且强调了这样一个事实：尽管涉及镧系元素的相互作用很弱，但它们的磁各向异性却可以产生崭新特性。这些特性如今在分子自旋电子学的框架里得到了积极的研究——为了探索利用这些分子开发新电子产品的可能性。然而，想要实现使用这些分子的新的自旋电子应用，就必须通过详细的量子力学研究来理解并解释稀土元素的电子和磁性结构。

回到最初的那个问题，“为什么我们要对镝感兴趣？”已经变成了“为什么我们要对磁各向异性感兴趣？”我一贯认为，化学家必须解决关于结构性质关联的所有问题。比如，合理解释在发现分子磁性现象时出现的金属离子室温下的非常规的磁矩。我们需要有针对更复杂现象的阐释以及更好的化学理论，以将磁各向异性这样的概念转化为实际应用。

---

[1] C. Benelli, A. Canesch D. Gatteschi and R Sessoli *Adv. Mater.* 504-505; 1992.

[2] N. Ishikawa *Polyhedron* 26, 2147-2153; 2007.

平凡的钬

原文作者：

布雷特·F.桑顿（Brett F. Thornton），瑞典斯德哥尔摩大学地质科学系和柏林气候研究中心；肖恩·C.伯德特（Shawn C. Burdette），美国马萨诸塞州伍斯特理工学院化学与生物化学系。