

•专题•

doi: 10.3866/PKU.DXHX201911055

www.dxhx.pku.edu.cn

钆离子：周期表中最高自旋的离子

蒋尚达*

北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

摘要: 钆离子是元素周期表中自旋值最大的离子, 其轨道角动量被完全淬灭, 具有十分特殊的电子结构。本文以核磁共振造影剂以及分子自旋量子比特为例介绍了钆离子在前沿科技中的应用。

关键词: 钆元素; 核磁共振造影剂; 分子量子比特

中图分类号: G64; O6

Gd³⁺ Ion: The Ion of Highest Spin in the Periodic Table

JIANG Shangda *

College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China.

Abstract: The 4f orbitals of Gd³⁺ ion are half-filled. This sort of unique electronic structure makes it behave the largest ground spin state and completely quenched orbital momentum over all the possible ions in the periodic table. Based on the introduction of the electronic structure of Gd³⁺, this paper briefly discusses the application of Gd³⁺ in the field of nuclear magnetic resonance imaging contrast agent and molecule qubit.

Key Words: Gadolinium; MRI contrast agents; Molecular qubits

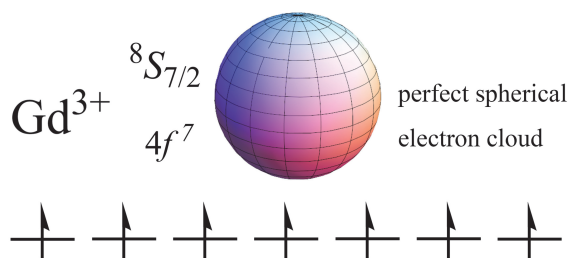
稀土元素是元素周期表中钪、钇和镧系(57–71 号)元素的总称。在 15 个镧系元素(镧、铈、镨、钕、钷、铽、镱、铕、钆、铈、镨、钕、钷、铽、镱)中, 钆处于中心位置。镧系元素正三价离子基态价电子组态为 4f^{0–14}, 即 4f 轨道中电子从全空到全满。由于 4f 轨道的径向分布极大值更靠近内部, 其受晶体场影响较小, 很大程度上保留了轨道角动量。稀土离子的自旋和轨道角动量均为不可观测量, 不是好量子数, 两者发生强烈的自旋-轨道相互作用, 因此在涉及稀土离子的电子磁矩时, 通常需要考虑旋轨耦合, 采用总角动量来描述。对于绝大多数稀土离子来说, 由于十分明显的旋轨耦合作用, 在晶体场中, 它们通常表现出较大的零场分裂和磁各向异性, 人们正是利用了稀土离子的这一特色优势, 制备了永磁材料^[1]和稀土单离子磁体^[2]。

在镧系元素三价离子中, 镧和镱离子是抗磁离子, 其他 13 个是顺磁的, 其中钆离子尤为特殊(图 1): 4f 轨道填入了 7 个电子, 是半充满结构。这样的半充满结构为其带来了特殊的磁行为。一方面, 钆离子是元素周期表中单个离子表现出自旋值最高的离子, 总自旋 $S = 7/2$, 比过渡金属离子(如 Fe³⁺, Mn²⁺)半充满结构的自旋值($S = 5/2$)大, 这种高自旋特点也就被广泛应用于核磁共振造影剂中; 另一方面, 钆离子的半充满结构使得其基态轨道角动量被天然地完全淬灭, 是一个唯自旋(spin only)离子。Gd³⁺ 表现出的零场分裂比较小, 使其在通常实验室的 X 波段电子顺磁共振谱仪上可以看到几乎所有的能级跃迁, 被人们用来做分子自旋量子比特。本文将从以上两个方面介绍钆离子在科技前沿的应用。

收稿: 2019-11-26; 录用: 2019-12-02; 网络发表: 2019-12-05

*通讯作者, Email: jiangsd@pku.edu.cn

基金资助: 国家重点研发计划项目(2017YFA0204903, 2018YFA0306003)

图1 Gd^{3+} 的基态电子结构

Gd^{3+} 有7个4f电子, 平均占据在7个4f轨道上, 其基态光谱支项为 $^8S_{7/2}$, 由于其轨道角动量被完全淬灭, 表现出各向同性, 其电子云为完美的球形。

1 核磁共振造影剂

生物组织体内存在大量的水分子, 其中的质子具有核自旋磁矩 $I = 1/2$, 质子核的旋磁比($\gamma_{\text{H}} = 42.5775 \text{ MHz/T}$)也是所有原子核中最大的。将氢原子置于磁场中, 由于塞曼效应(Zeeman effect), 原本简并的两个核自旋能级($M_I = \pm 1/2$)发生分裂(图 2a), 并表现出拉莫进动(Larmor precession), 其进动频率和分裂能量与外磁场成正比(图 2b)。当外磁场恒定时, 对质子施加的电磁波频率与分裂能量相匹配时, 即可引起质子核自旋从低能级至高能级的跃迁, 发生核磁共振现象, 引起跃迁的电磁波通常为射频频率($< 1 \text{ GHz}$)。对质子持续施加共振射频, 可以使核自旋磁矩在外磁场方向表现出平行-反平行的周期性翻转(图 2c), 使得核磁矩在检测方向出现 Rabi 振荡现象(图 2d), 也被称为核自旋章动(nutation)实验。适当地调整施加射频的时间长度, 可以恰好使核自旋磁矩反转到与外磁场反平行的状态, 这时质子处在激发态, 会逐渐弛豫回到基态, 这就是原子核的自旋-晶格弛豫过程。

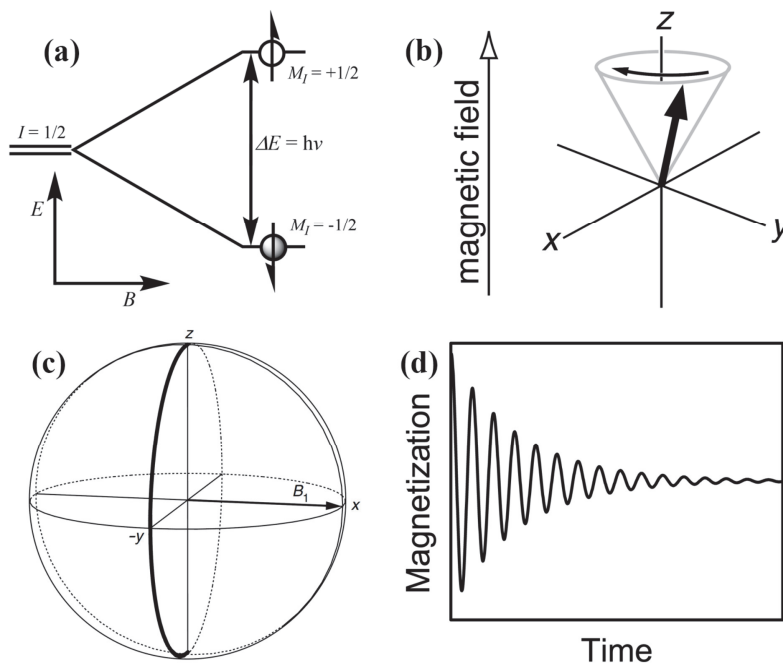


图2 核自旋在磁场和共振射频作用下的能级劈裂和自旋动力学行为

- (a) 氢原子核在磁场中发生塞曼效应, 能级发生劈裂; (b) 氢原子磁矩在磁场(B_0)中发生拉莫进动, 进动轴为磁场(B_0)方向; (c) 在旋转坐标系下, 氢原子磁矩随着射频场的磁矢量(B_1)发生进动, 此时外磁场(B_0)方向沿 z 轴, 该进动使氢原子磁矩在外磁场(B_0 , z 轴)方向表现出平行-反平行的周期性持续翻转(z - y 平面内); (d) 检测方向(y)可以看到磁矩的振荡, 即 Rabi 振荡。

由于组织含水量不同,通过检测不同组织内质子的弛豫时间,即可实现无创伤前提下对内部组织的核磁共振造影。需要说明的是,对活体组织造影的空间选择性是通过施加梯度磁场实现的,即不同组织位置的磁场大小并不相同,通过施加不同频率的射频场分别实现共振,进而实现活体组织的空间分辨。

每一个电子自旋均可被看作一个局域的小磁场,因此原子核的自旋晶格弛豫会显著受到环境中电子自旋的影响而加速弛豫,这被称为顺磁弛豫增强(paramagnetic relaxation enhancement)现象。生命体中绝大多数物质在分子层面电子均已成对,不表现电子磁矩,因此通过在特定组织中富集顺磁物即可大幅度缩短该组织中质子的核自旋弛豫时间,这样在相同的检测时间长度中,可以多次重复该组织中的质子反转弛豫过程,从而增强该部位的信号,因此在临床应用中加入核磁共振造影剂增强与周围组织的对比可以大幅度提高检测精度。

实际上所有的顺磁物质都可被用作核磁共振造影增强剂,目前临床上也有利用 Mn^{2+} 及 Fe^{3+} 作为造影剂的药物。但如前所述,在周期表上所有的顺磁离子中,只有 Gd^{3+} 具有最高的电子自旋,因此其造影效率是最高的。造影剂设计需要考虑到水分子与造影剂药物上水分子的交换速度、造影剂分子的反转速度、造影剂的毒性和代谢效率等因素,因此多采用具有螯合作用的配体,包括大环配体。临床上使用最早也最广泛的造影剂 Gd-DTPA 是 Gd^{3+} 离子与二亚乙基三胺五乙酸形成的化合物^[3],随后开发的具有大环结构的钆特酸葡胺(Gd-DOTA)等造影剂(图 3),也进入了临床应用。

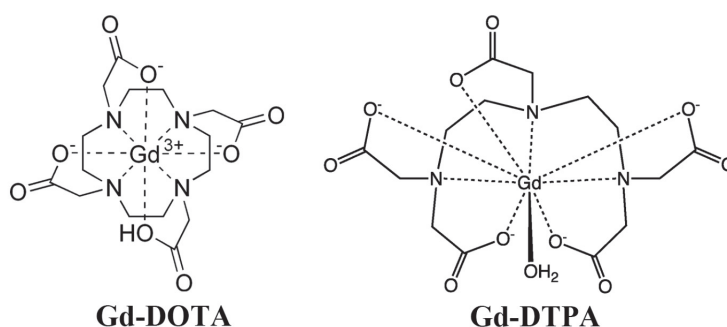


图 3 两种最常见的核磁共振造影剂分子结构

值得注意的是 Gd^{3+} 作为一种水溶性离子具有一定的毒性,在动物体内游离的 Gd^{3+} 离子的半致死量约为 $100\text{--}200\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,但其螯合物在临床上通常是安全的,其半致死量为游离状态的 100 倍以上。实验结果显示环状离子型 Gd^{3+} 化合物很难释放出游离的 Gd^{3+} ,最为安全。

2 分子量子比特

现代计算机是基于二进制下 0 和 1 两个基本位元开展的,并且每一个位元都确定地处在 0 和 1 中任意一个状态下。近些年提出的量子计算机与上述概念不同,利用了量子叠加态的概念,对 0 和 1 两个位元同时进行操作,实现并行运算,每一个 0 和 1 的叠加态就被称为一个量子比特(图 4),将多个的量子比特制备为量子纠缠态,从而实现量子逻辑门,就可以实现大规模并行运算,极大地提升计算效率^[4]。目前的量子算法中,Shor 算法可以对合数进行质因数分解^[5],Grover 算法可以对数据库进行搜索^[6],理论和实践都证明量子算法将远快于经典算法。目前的保密系统主要基于计算机对大数进行质因数分解不能快速进行这一基本事实构建的,因此 Shor 算法一旦在实践中应用起来,整个世界将无密可保,那时利用量子计算将可以实现量子霸权(quantum supremacy)^[7]。

目前用于量子计算探索的主要量子比特包括半导体掺杂、超导环和孤立原子等体系,其可控性和拓展性成为限制量子计算发展的主要瓶颈。磁性分子具有精准合成可调控、化学组装可拓展以及

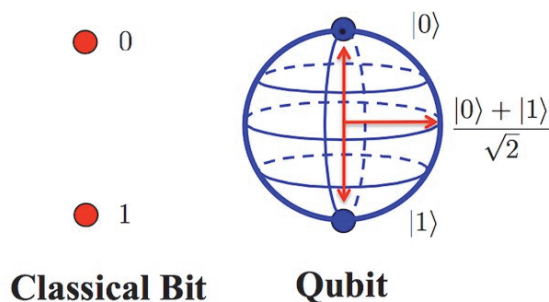


图4 经典比特和量子比特的区别

经典比特的位元是确定的本征态，量子比特则是叠加态。

量子态维度高等优点，有可能突破现有瓶颈，成为量子计算发展的重要支撑点。进行量子计算的先决条件是制备具有足够长相干时间的量子比特，因此化学家目前在努力提升分子基量子比特的相干时间，这类研究通常需要使用时间分辨的电子顺磁共振谱仪。

稀土离子中具有较大磁矩的离子并不少见，例如仅含一个 f 电子的 Ce^{3+} 离子由于其明显的旋轨耦合作用，也可以表现出 $J=5/2$ 的基态总量子数。但是绝大多数稀土离子的轨道角动量被保留，在晶体场中表现出很大的零场分裂，其微观态的分裂能通常在 100 cm^{-1} 以上，这远远超过了微波频率，几乎不可能实现量子态操控。 Gd^{3+} 离子由于其 $4f$ 轨道半充满的结构，通过高激发态轨道角动量的混入，其基态的零场分裂与其他稀土离子相比非常小，恰好落在微波频率范围内，这一优势使微波操控 Gd^{3+} 离子的自旋态十分便利，更重要的是每个 Gd^{3+} 离子的自旋态 $S=7/2$ ，其多重度为 8，相当于一个 Gd^{3+} 可以作为 3 个量子比特，很好地实现了拓展性。

西班牙 Coronado 课题组最先展示了 Gd^{3+} 离子的优越性，他们在一例含钆的多酸化合物中观察到了所有 8 个能级中的 7 个允许跃迁(图 5)，并对所有的跃迁实现了 Rabi 振荡的相干操控。由于每一个跃迁所涉及的量子态不同，在相同的微波功率下，他们观察到的振荡频率也各不相同。遗憾的是该分子由于处在丰富的核自旋周围，这些核自旋构造的局域小磁场使得电子自旋迅速退相干，其相干时间在 470 至 600 纳秒之间^[8]。

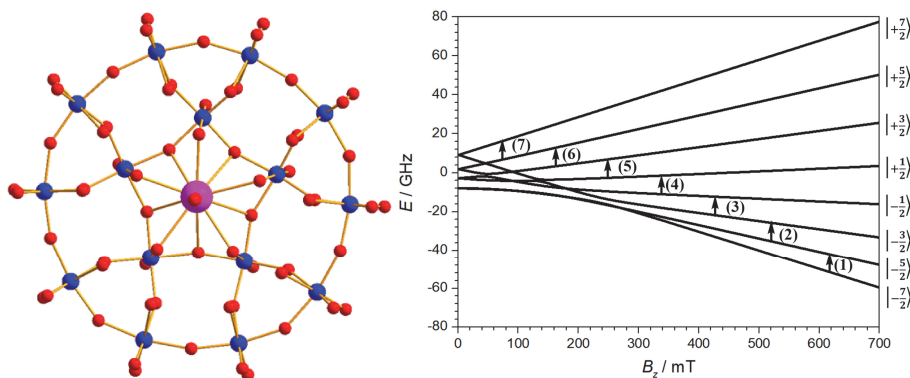


图5 含钆多酸化合物的分子结构和能级劈裂

左：含钆多酸化合物的多能级分子量子比特的晶体结构(紫色为钆，蓝色为钨，红色为氧)；
右：当磁场施加在晶体学 b 轴(量子化 z 轴)方向时，可观测到 8 个能级中的全部 7 个允许跃迁。
电子版为彩图

为了提升钆离子的量子相干时间并且进一步提高量子态多重度，北京大学的研究团队将两个 Gd^{3+} 离子包裹进一个氮杂富勒烯中，合成了 $\text{Gd}_2@\text{C}_{79}\text{N}$ 分子(图 6)^[9]。氮杂富勒烯提供了一个自由电

子,与两个钆离子实现铁磁耦合,形成了较大的自旋基态($S=15/2$),具有 16 重多重度,相当于在一个分子中实现了 4 个量子比特的拓展。由于富勒烯包含的核自旋较少,并且将顺磁中心与外界隔离开,该分子的量子相干时间达到了 5 微秒。玻璃态冷冻溶液中的脉冲电子顺磁共振实验可以看到 22 个跃迁,并均可实现 Rabi 振荡相干操控,我们也观察到了不同的 Rabi 频率,使用自旋哈密顿参量计算得到的 Rabi 频率与实验结果符合。

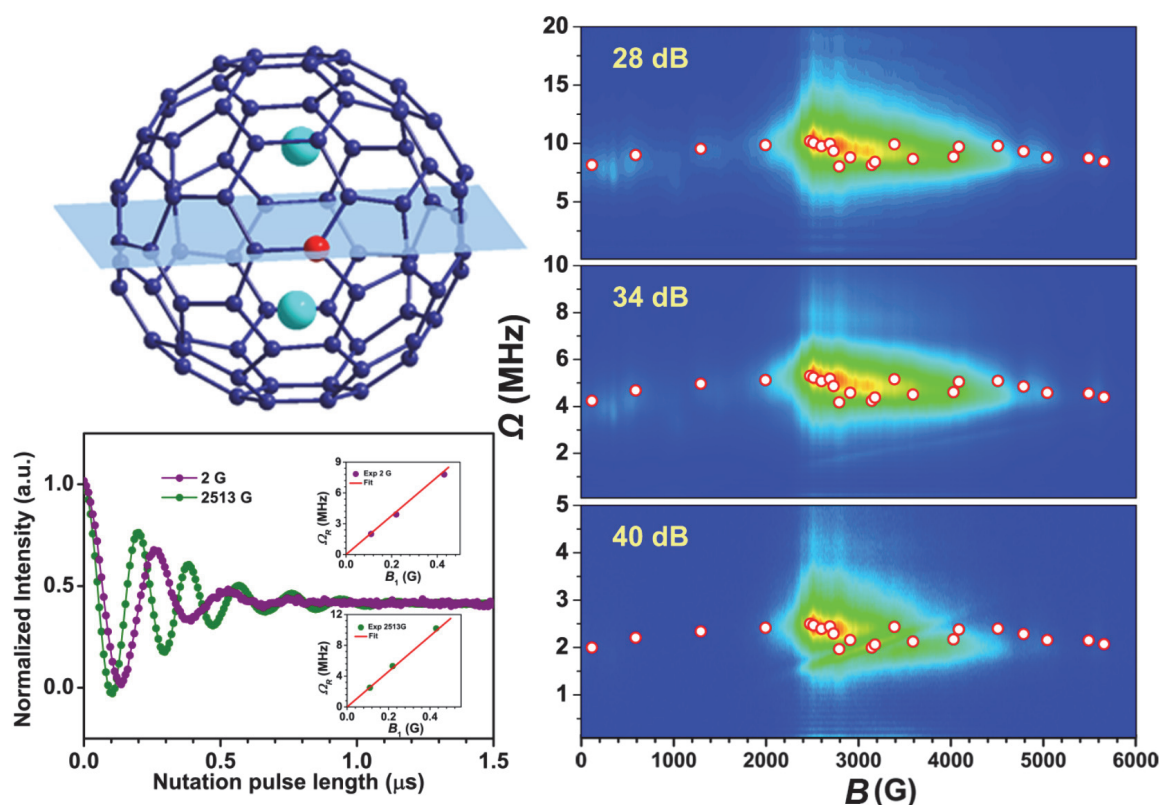


图 6 Gd₂@C₇₉N 分子结构和各向异性 Rabi 振荡

本文简要介绍了钆离子在核磁共振造影剂和分子自旋量子比特中的应用,相信仍有更多的奇特性质等待我们去发现。作为“21 世纪的战略元素”,稀土元素的储备、开发和研究具有重要的地位。根据我国政府 2012 年发布的《中国稀土状况与政策》白皮书的统计数据,我国的稀土储量约占世界总储量的 23%,但承担了世界 90% 以上的市场供应。如何开发稀土、用好稀土,是我们的责任。20 世纪 70 年代以来,以北京大学徐光宪院士为首的团队原创性地提出了稀土串级萃取的理论并加以实践,打破了国外对高纯稀土的垄断,使我国成为稀土资源强国,为此徐光宪院士 2009 年也获评“国家最高科学技术奖”。近年来在国家科技部和国家自然科学基金委的支持下,多项与稀土相关的重大研发计划和基础重大研究得以开展,在稀土元素的基础科研和技术研究方面获得了不少突破,但仍在不少方面缺少核心技术和知识产权,这需要国家进行部署和规划,需要更多从事与稀土相关的科技后备力量,相信在不久的将来我国会成为名副其实的稀土科技强国。

参 考 文 献

- [1] Herbst, J. F. *Rev. Mod. Phys.* **1991**, 63, 819.
- [2] Jiang, S. D.; Wang, B. W.; Sun, H. L.; Wang, Z. M.; Gao, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 4730.

- [3] Laniado, M.; Weinmann, H. J.; Schorner, W.; Felix, R.; Speck, U. *Physiol. Chem. Phys. Med. NMR* **1984**, *16*, 157.
- [4] Feynman, R. P. *Int. J. Theor. Phys.* **1982**, *21*, 467.
- [5] Shor, P. W. Algorithms for Quantum Computation: Discrete Logarithms and Factoring//*Proc. 35th Annual Symposium on Foundations of Computer Science*, Nov 20–22, 1994; Goldwasser, S., Eds.; IEEE Computer Society Press, 1994; pp 124–134.
- [6] Grover, L. K. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79* (23), 4709.
- [7] Harrow, W. A.; Montanaro, A. *Nature* **2017**, *549*, 203.
- [8] Jenkins, M. D.; Duan, Y.; Diosdado, B.; Garcia-Ripoll, J. J.; Gaita-Arino, A.; Gimenez-Saiz, C.; Alonso, P. J.; Coronado, E.; Luis, F. *Phys. Rev. B* **2017**, *95*, 064423.
- [9] Hu, Z.; Dong, B. W.; Liu, Z.; Liu, J. J.; Su, J.; Yu, C.; Xiong, J.; Shi, D. E.; Wang, Y.; Wang, B. W.; Ardavan, A.; Shi, Z.; Jiang, S. D.; Gao, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1123.

【作者简介】



蒋尚达, 北京大学化学与分子工程学院副研究员, 2011 年在北京大学化学学院获得博士学位, 获得 2013 年全国百篇优秀博士论文。2011–2014 年在德国斯图加特大学进行博士后研究, 洪堡学者, 2014–2015 年在法国国家强磁场实验室进行博士后研究。2015 年 11 月起受聘于北京大学化学学院无机化学所。2016 年入选中国科协青年人才托举工程, 同年当选中国科协第九届全国委员会委员和科普专委会委员, 2018 年获得国家基金委优秀青年科学基金。主要从事分子磁性和电子顺磁共振谱学研究, 研究磁性分子的量子相干行为及电、光和磁等对分子自旋的相干操纵方法。2019 年成为中国化学会“青年化学家元素周期表”钆元素代言人。