

## 铒的发现之旅

---

原文作者：

克劳德·皮盖（Claude Piguet），瑞士日内瓦大学分析与无机化学系。

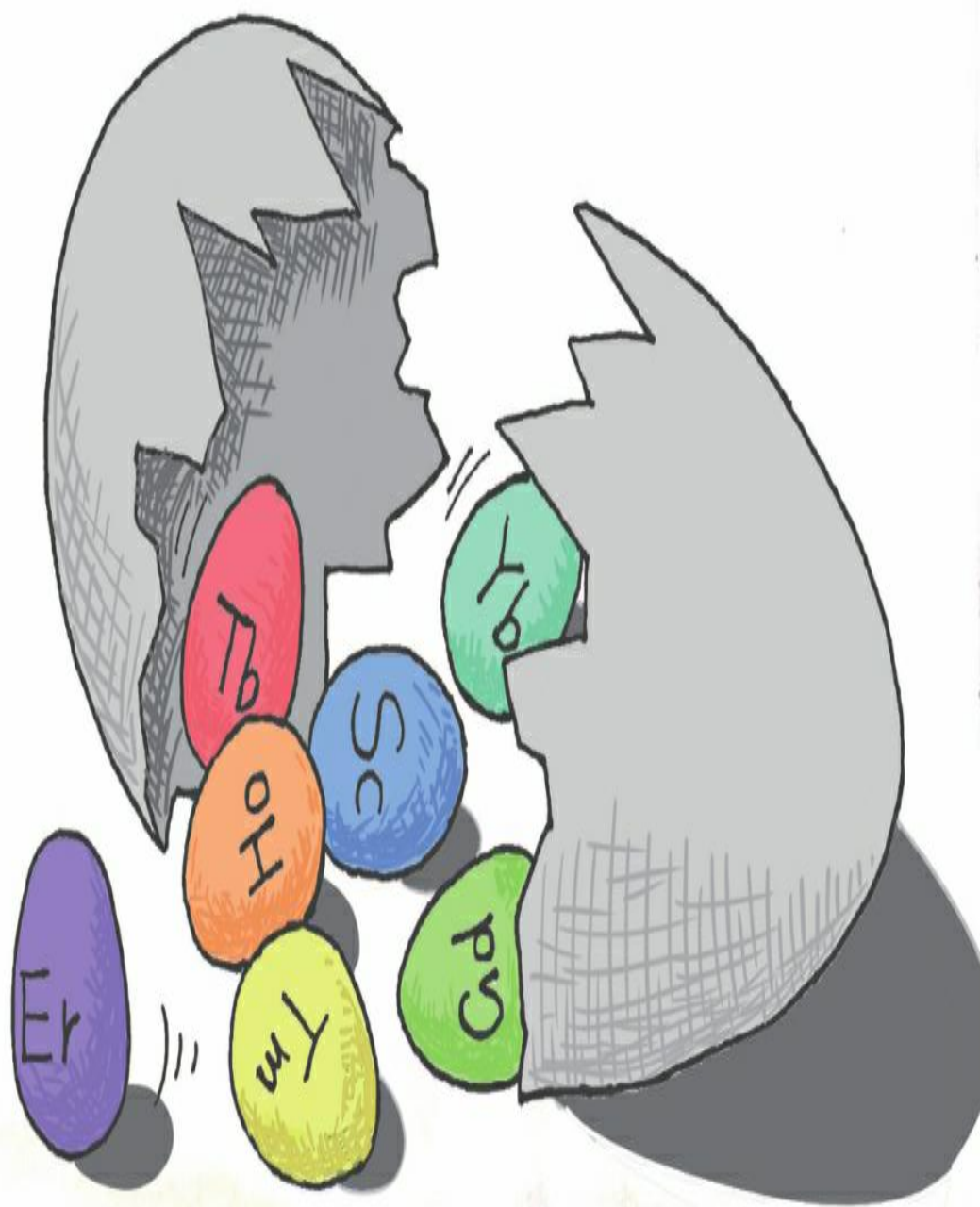


皮盖回顾了铒元素和它的稀土表亲钇、镱和铽元素紧密交织的发现史。

铒的发现不是一个简单的“尤里卡时刻”，而是一个曲折的故事，并且与一座瑞典小镇附近多个新元素的发现有着密不可分的联系。小镇居民绝没有料到身边居然能发现如此多的新元素。故事开始于1787年，瑞典皇家军队的中尉阿伦尼乌斯在距离斯德哥尔摩10 mile（约1.6 km）的伊特比（Ytterby）发现了一块奇特的黑色石头。经过化学分析发现，这块石头含有一种新的稀土（现在的术语为金属氧化物，但在当时被认为是一种化学元素）。随后，人们根据发现地伊特比的名字将它命名为钇土（yttria）。

同时期，法国大革命爆发，革命政策——法兰西共和国既不需要科学家也不需要化学家——将拉瓦锡送上了断头台。拉瓦锡发现氧化反应没能拯救他的性命，但足以使他同时代的化学家重新审视元素的概念，放弃燃素说并开始研究如何从氧化物中提取金属元素。让我们将视角切回瑞典，化学家莫桑德利用新开发的还原技术从前述的钇土中还原出钇。直到这时，他才意识到这一原本被认为是“单一成分”的稀土不仅含有氧化钇（一种白色氧化物），还含有另外两种氧化物：一种是淡黄色的物质，他称之为氧化铒；另外一种为浅紫色粉末，他称为氧化铽。

因为导师要求他尽快发布其研究成果，莫桑德于1843年公布了铒和铽的发现，但他对所得到的新物质的纯度保留了相当的意见<sup>[1]</sup>。在接下来的几十年里，化学家、地质学家和光谱学家组成的梦之队在日内瓦展开了系统研究，结果证明莫桑德提取的铒和铽的样品是含有至少七种元素的混合物：除了铒和铽，还有镱、铈、铊、铟和钆。伊特比真是一座“元素宝藏”！从那里开采的矿石中总共提取出了八种新元素，而且其中四种元素是根据同一小镇名命名的。后来，通过分步法分离这些元素的难度变得更加明显，1907年，在一个氧化镱样品中又发现了一种元素：镱——19世纪末20世纪初的法国化学家和德国化学家分别称为“lutetium”和“cassiopeium”。



1864年，光谱学研究给出了钇、铽和**铒**元素存在的确凿证据。然而，**铒**元素故事到最后又再起波折，光谱学家德拉方丹在确定它们存在时，错误地对调了莫桑德原先给定的名称——将紫色化合物当成了氧化**铒**，而将淡黄色物质当成了氧化铽。这个历史性反转的影响一直持续到现在，所以我们现在所知的三氧化二**铒**是淡粉色的，而不是莫桑德当年认为的黄色。

19、20世纪之交，原子理论与元素周期表的调和最终将**铒**和其他镧系元素放在了4f区，之后有关**铒**的研究停滞了50年。但在1959年，因为与新兴的光子学领域的联系，**铒**重新引起了人们的兴趣。三价**铒**离子具有大量分布规则且寿命较长的激发态，使它成为理论红外探测器的实验证明的完美材料。通过固体中特定离子连续激发能级依次吸收光子来对光子进行检测和计数，即利用超激发作为光子检测器<sup>[2]</sup>。

对于光子检测，上述的上转换路径严格依赖于从基态到连续激发态的线性吸收，但是三价**铒**离子直接吸收光子的效率不高。这个问题直到1966年才迎来一次突破，弗朗索瓦·奥泽尔 (François Auzel) 在这一年证实了可以通过辅助离子间接捕获光，再将能量转移给**铒**。这对于实现超激发十分有利。**铒**激光器<sup>[3]</sup>的工作机制与该机制类似，目前该类激光器被应用于口腔和皮肤的护理中。

回到光子上转换的问题，人们正在探索在含**铒**固体中引入少量三价镱杂质来获得可以高效地将近红外光转化为绿光的材料，以便应用于激光笔、太阳能电池技术中，或者作为可见光光纤掺杂材料。早期化学家为了分离和纯化这些元素，运用了非凡的创造力，付出了大量的努力，而我们现在居然要在**铒**中掺入镱，这多少有点让人啼笑皆非。

---

[1] Szabadvary, F. in Handbook on the Physics and Chemistr of Rare Earths Vol. 11 (eds Gschneidner K. A. Jr & Eyring, L. 33-80 (Elsevier, 1988).

[2] Auzel, F. Chem. Rev. 104, 139-173 (2004).

[3] Auzel, F. C. R. Acad. Sci. Paris B262, 1016-1019 (1966).