

神奇之土

——稀土科学
基础研究

FUNDAMENTAL RESEARCH ON
RARE-EARTH MATERIALS ■

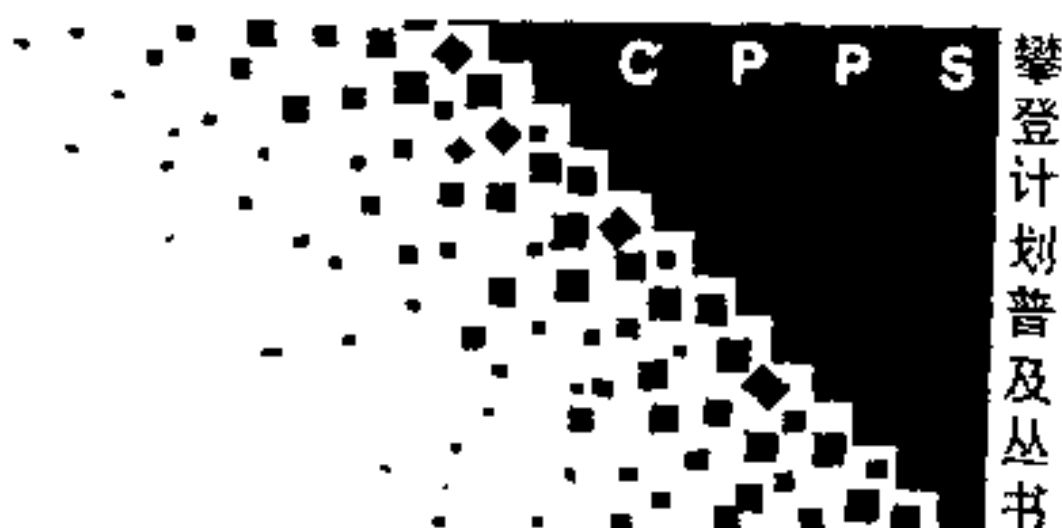
徐光宪 倪嘉缵 主编 ■
湖南科学技术出版社 ■

HUNAN SCIENCE &
TECHNOLOGY PRESS ■

THE CLIMBING PROGRAM POPULAR SERIES
HUMAN SCIENCE & TECHNOLOGY PRESS

13

FINALS



13

神奇之土

——稀土科学基础研究

主 编:徐光宪 倪家骥
执行主编:阮慎康

参加编写人员:

苏 锵	苏勉曾	左铁镛	杨应昌
严纯华	黄春辉	金林培	沈 琪
吴瑾光	施 鼎	张思远	王世华
金天柱	任玉芳	陈念貽	于志华

湖南科学技术出版社

攀登计划丛书

神 奇 之 土

编 者: 徐光宪 倪嘉缙

责任编辑: 王一方

出版发行: 湖南科学技术出版社

社 址: 长沙市展览馆路3号

印 刷: 湖南省新华印刷三厂

(印装质量问题请直接与本厂联系)

厂 址: 长沙市韶山路158号

邮 码: 410004

经 销: 湖南省新华书店

出版日期: 1995年4月第1版第1次

开 本: 850×1168毫米1/32

印 张: 45

插 页: 11

字 数: 90000

印 数: 1—3100

书 号: ISBN 7-5357-1676-8/P·4

定 价: 8.80元

湘新登字 004 号

《攀登计划普及丛书》编辑委员会

主 任:冯思健

副 主 任:朱新民 丁乃刚 邵立勤 唐洪渭

编辑委员:李文范 白松乾 马宏建 李永平 王一方

策 划:朱新民 张碧金

JY1/96/17
代 序

——在攀登计划实施大会上的讲话

国务委员、国家科委主任 宋 健

今天，“攀登计划实施大会”胜利召开，听了几位同志的发言我们大家都感到非常高兴。我们能够宣布攀登计划的启动和实施，清楚地说明，在科学技术的整体发展中，基础性研究工作受到党和国家的高度重视和关怀。

借此机会，我就当前科技工作的形势和进一步加强基础性研究工作的向题向大家作一简要说明。

自从小平同志视察南方的谈话发表以来，全国各族人民在党中央和国务院的领导下，进一步解放思想，加快改革开放的步伐，各条战线呈现出生机勃勃、欣欣向荣的景象。事实证明，经过几年治理整顿以后，我国已具备进一步加快发展的条件，正处在一个千载难逢的重要历史发展时期。我们面临的任务是：坚定不移地全面贯彻执行党的基本路线，牢牢把握经济建设这个中心，坚持四项基本原则，坚持深化改革和扩大开放，大力发展社会生产力，全体科技界的同志们将和全国人民一起，为实现这一战略方针做出历史性贡献。这是当代最高的战略目标，其他各方面工作都要服从这一目标。

党中央把发展科学技术列为我国经济和社会发展战略的重点，多次强调要把国民经济切实转移到依靠科技进步的轨道上来。在当前全国加快改革开放，尽快地把经济建设搞上去的新形势下，国家对科学技术工作提出了更高的要求。科技战线已经积极行动起来，加快科技体

制改革的步伐。动员广大科技工作者更好地面向经济建设主战场，引导经济和社会发展的。与此同时，要努力稳住和加强基础性研究和大力发展高新技术，攀登科学技术高峰，提高科技创新和自主开发的水平，增强科技实力和后劲，使科技在我国经济建设和社会发展中发挥更大的作用。简单地说就是两句话：一是“面向、依靠、攀高峰”，二是“加强一头，放开一片”。

“面向、依靠”，就是坚决贯彻党中央“经济建设必须依靠科学技术，科学技术工作必须面向经济建设”的战略方针，加快科技体制改革的步伐。发展和提高全民族科学技术水平，促进科技与经济的紧密结合，鼓励广大科技工作者直接为推动企业科技进步，加快高技术产业开发区的建设、加强农业科技服务、合理开发资源、推动社会进步和保护生态环境等各方面贡献力量。

“攀高峰”，就是小平同志在视察南方的谈话中说的，“搞科技，越高越好，越新越好。越高越新，人民高兴，国家高兴。”

科学技术高峰，首先是我国社会主义现代化建设和社会进步的需要，只有创造出大量的、高水平的研究成果，才能更有力地推进国民经济发展和社会主义文明的建设。

攀登科学技术高峰也是科学技术自身发展的需要。近几十年来，科学技术以前所未有的速度向深度和广度迅猛发展，新思想、新概念、新发现层出不穷。加强知识产权保护 and 我国争取恢复在关贸总协定中的地位这种形势也对我国的科技工作的创新能力提出了更高的要求。只有树立雄心壮志，在各层次上勇攀科技高峰，才能不断提高科技工作水平，为中华民族在世界科技前沿领域占有一席之地建功立业。

总之，“攀登科学技术高峰”是新形势下为更好地贯彻“面向、依靠”

的战略方针的一部分，是国家对科技工作提出的要求。这是指科技工作的各个方面包括攻关、高技术、基础性研究三个层次，研究、开发、建立产业等各项工作，理论、实验、工程技术各类专家，各个学科都要有自己的目标，努力创新、提高研究开发工作的水平。

在我国科学技术工作中，基础性研究的发展具有十分重要的意义。它不仅为人类利用和改造自然提供必要的知识基础，是新技术、新发明的先导和源泉；而且是培养高水平科技人才的摇篮。因此，确保基础性研究持续稳定地发展应是我国长期坚持的一项基本方针。建国以来，在毛主席、周总理等老一辈无产阶级革命家的关怀下，我们建立了一大批研究机构，形成了多种学科的基础科学研究体系，为社会主义建设作出了历史性的贡献。党的十一届三中全会召开以后，我国采取了一系列重要措施推动基础性研究的发展。例如，

1980年，中国科学院学部恢复了活动。

1981年，国家恢复了博士研究生制度。1985年7月，经国务院批准，我国开始办博士后科研流动站，试行博士后研究制度。

1986年2月，国务院决定成立国家自然科学基金委员会。

1987年，国家科委组织了对全国基础研究和应用基础研究现状及发展情况的调查研究。

1989年2月，经国务院批准，国家科委召开了全国基础研究和应用基础研究工作会议，会议明确指出，基础性研究是我国科技发展战略部署中的三个层次之一，对促进国民经济、社会发展和国防建设等具有重大意义。

近十年来我国先后建立的北京正负电子对撞机、兰州重离子加速器、合肥同步辐射加速器、高功率激光实验装置、受控热核反应HT-6H实验装置、长基线干涉仪、大型光学望远镜和毫米波射电望远

镜、太阳磁场望远镜、中国环流器一号、低温核供热实验堆、串列静电加速器等十多项大型科学与工程；建立了 77 个国家重点实验室和近 100 个部门开放实验室。增拨了实验室运行补助经费，为这些实验室更好地发挥作用和改善基础性研究的学术环境创造了条件。

今年，国家进一步增加对基础性研究的投入，国家自然科学基金有了较大幅度的增加，又拨出专款支持“攀登计划”的实施。这对于加强基础性研究，攀登科学技术高峰，具有重要的支撑意义。

随着对基础性研究重要性认识的提高，国家对基础性研究更加重视和支持，工作条件还将逐步得到改善。十多年来，我国科学家奋战在基础科学研究各前沿领域，学术水平不断提高，国际地位逐渐上升。如高临界温度超导体的研究，计算机科学的理论研究，若干人工功能晶体的理论和实验发现，微分动力系统数学理论研究，分子轨道图形理论方法，以酵母丙氨酸转移核糖核酸的人工全合成，蛋白质功能基因的修饰与其生物活性之间的定量关系等为代表的生物科学方面的新成就都处于世界先进行列；我国科学家对东亚大气环流、大地构造、成矿（成油）理论的研究，对新疆、青藏高原的考察，以及对雄性不育杂种优势、固氮基因的结构与调节，中国植物和动物分类编目等研究都取得了世界瞩目的成就，为我国资源勘探开发、自然灾害防治、环境保护提供了科学依据，为我国面临的与人口问题相关的农业、医药、卫生等重大社会问题的解决开辟了道路，也为世界科学技术的繁荣做出了贡献。“七五”期间，我国共有 238 项成果荣获国家自然科学奖，其中有一批荣获国际高层次科学奖。与此同时，基础性研究的成果应用于社会和生产的速度大大加快。

事实表明，我国基础性研究工作已经进入了一个持续稳定发展的新阶段。

但是我们也要看到当前我国基础性研究与国际前沿水平相比还有较大差距和面临着许多困难。例如，首创性不够，经费不足，仪器设备陈旧，课题分散，新秀培养不够等。还要预计到在加快改革开放的过程中，由于社会主义市场经济的发展和各方面的新变化，基础性研究还可能受到一定的冲击。因此，我们要采取果断措施，加强对基础性研究的指导，决心投入必要的人力物力，以求在力所能及的范围内，对重要的科学前沿和保证中华民族持续发展的最重要的基础科学方面，造就和保持一支有战斗力的精干队伍，务求取得第一流成就。为中国的发展和社会进步提供支撑，为世界科学事业作出我们应有的贡献。在增加基础性研究经费，逐步改变目前投资偏低的情况的同时，要采取强有力的措施，发挥各方面的积极性，开创基础性研究的新局面。

在新的形势下加强基础性研究，我们特别要注意以下四个方面的问题

第一，基础性研究要强调创新，强调高水平。基础性科学研究的主要目的是探索自然界的本质，发现自然界变化、发展的规律，提高我们对自然界的理性认识水平和深度。因此，对基础性研究的要求是要创新，要创造新思想、新方法，要争世界先进水平。有的科学家讲，基础研究只有第一，没有第二。事实证明，在当代科技发展中谁有更多的创新，有更高的水平，有更大的突破，谁就处于主动地位，就掌握了后来居上的机遇。基础性研究工作一定要坚持高标准，出突破性的成果，出高水平的人才，才能攀上新的高峰。这对提高一个国家科技创新和自主开发的能力是非常关键的。

第二，基础性研究项目要精选。在现代社会中，基础性研究已不仅仅是科学家的个人兴趣和行为问题，已成为一个有一定社会规模的科

学事业。由政府或科学机构直接组织和推动基础性研究重大项目是当前世界科学技术发展的趋势。因此，国家在通过科学基金等方式支持科学家根据自己的特长和意向提出的自选课题和从学科发展的优先领域中选取的重点课题的同时，还要组织实施一些对国家的发展和科学技术的进步具有全局性和带动性、为我国科技界所公认的基础性研究重大关键课题。

根据这样的考虑，从1989年开始到现在，经科学界的认真讨论研究后遴选了30个国家基础性研究重大关键课题，构成了“攀登计划”的首批项目，受到科技界广泛关注和欢迎。攀登计划的制订和实施，有利于完善我国科技工作的纵深部署，有利于吸引培养和造就新的学术带头人，形成高水平的科学家队伍；有利于集中力量，提高投资强度，在一些有优势和对国家长远发展有重大意义的重要领域取得突破，在世界科技发展的竞争中树立起中国的旗帜。对我国科技事业和国民经济的长远发展具有十分重大的意义。

第三，队伍要精干。中国是发展中国家，财力有限，不可能全面出击，要选择重点，组织一支精干的基础性研究队伍，集中兵力打歼灭战。我们衷心希望老科学家们的作用得到更多更好的发挥，更希望年轻一代科学家迅速成长。青年人思想活跃，精力充沛，容易冲破旧思想的束缚，始终是推动基础研究不断发展的生力军。要创造条件，让年轻的学术带头人在国际科学前沿拼搏；同时也要注意根据实际需要和个人特长，使优秀的人才及时开辟新的研究领域。要鼓励研究人员带着已经取得的成果参与应用研究和科技开发方面的工作。只有这样，才能使基础研究队伍始终充满活力，使基础性研究的成果和人才不断推向应用技术领域，为经济建设和社会进步服务。

第四，基础性研究工作要创造一个宽松、民主、有利于新思想产生

和优秀人才脱颖而出的环境和条件。首先，我们要加强从事基础性研究的科研机构，建设和运行好已建成的各种大型科学工程、国家重点实验室和部门开放实验室，使它们在向国内外开放的大环境中，逐步形成具有自己特色的，在国际学术前沿努力拼搏的基础性研究的科学基地。我们还要加强科学数据积累工作，建立科学数据库，促进国际国内数据交换。为科学研究、经济建设和社会发展提供确切、快速、方便的信息服务。

我们要继续大力倡导尊重科学、尊重人才的社会风尚，要求科学界遵守科学道德规范。基础性研究是艰苦的探索性劳动，具有较大的不确定性。它需要科学家们数年、数十年、甚至毕生的探索，经过无数次失败后，才有可能取得进展。在少数成功者的后面，有很多科学家默默无闻的奉献。他们的工作应该得到人们的理解和支持，他们的成就应该得到政府和社会的鼓励和尊敬。这是尊重科学、尊重人才的社会风尚的一个重要组成部分。要尽可能为科学工作者创造较好的工作和生活条件，以利于更好地发挥他们的聪明才智。

随着改革开放的深入进行，我国的基础性研究已经步入持续稳定发展的新阶段，展现出更加美好的前景。攀登计划的出台，在我国科学界受到了广泛重视和热情支持。这对稳定基础性研究队伍，落实“加强一头，放开一片”的方针，为基础性研究多出成果，多出人才，攀登科学高峰，必将产生深远的影响。我们希望有幸从事基础性研究的科学工作者，能密切关注我国经济建设和社会发展，从中抽象出新问题、新学科并组织力量加以研究。我们还希望从事基础性研究的同志们，能够尽力支持战斗在经济第一线的同行们，热诚地帮助他们，鼓励他们，分享他们的成就和喜悦。为了国家的未来，为了中华民族的前途，让我们一切从事基础性研究、技术开发和向产业转化的科技工作

者，团结一致，相互支持，共同努力，为把我国科技工作提高到世界先进水平而努力奋斗。

(1992年7月22日)

一个国家、一个民族要自立于世界之林，经济实力、发展速度固然十分重要，但经济长期稳定发展的后劲取决于科技进步，尤其是基础科学的发展水平。循因果，是基础科学带动整个科技的发展，科技发展又带动社会经济的进步。这个道理人人都能懂。20 世纪的一个显著的时代特点就是科学的社会化与社会的科学化。科学技术的发展、进步与成果直接改变了我们周围的一切，影响着人们的生产、生活和思维方式。

科学活动大致可分为基础性研究和应用基础研究。基础性科学研究的目的，在于探索人类生存于其中的宇宙的本质，即自然界的本质。从这个意义说，基础性科学研究，是人类必需的理智行为之一。人类的每一次重大的基础性研究的突破，都对整个文明的进程带来从观念到现实的巨大震撼。然而，这种突破，在本世纪中叶以前，基本上只是以个别科学家的个人兴趣而存在着。

今天，科学已不再只是少数科学精英在书斋和实验室中运作的个人追求，而是需要全社会都来关注、理解、支持的公众事业。因此，我们的科学工作者肩负着两个使命，使用着两种语言，当一项成功的科学成果，包括理论发现和技术发明诞生时，不仅要用专家语言公诸同行，还必须用通俗语言告知大众，后者就是科学普及的使命。很难设想一个没有科学普及的时代会有科学技术的全面、高速发展。基于这种思考，我们在国家科委基础 Research 高技术司的支持与指导下策划了这套以大众语言反映我国基础科学研究顶尖水平的国家攀登计划的科普读物，恭请攀登计划的首席科学家主编了这套《攀登计划普及丛书》，每个项目一本。目的在于唤起社会，尤其是广大科技工作者及大、中学生对这一跨世纪伟大工程的了解与理解。

值得指出的是，本书的作者大部分是两院院士、国家级功勋科学家，他们惯常使用专家语言表达思想和智慧，此次他们改用通俗语言推介高技术知识及其进展，实不是一件轻而易举的事。为此，他们付出了极大的努力。在紧张繁忙的科研工作间隙，以十分严谨的态度构

思写作计划，反复修改提纲，一遍遍为文稿润色，核实资料，推敲提法并雕凿文辞，力求深入浅出，生动活泼，可读易懂，同时又不失真涂与全貌。他们的这种求实笃诚的科学精神与严谨学风十分令人钦佩。当然，书中也有某些理论与技术问题由于本身的灰度，很难在不失原意的基础上做出通俗的表述，只好留给读者一些灰色的谜。也许当读者在掌握某些学科的阶梯知识与背景材料之后，理解起来就会水到渠成。这就是说，科学普及，不能单方面强求我们的科学家走下高台，更重要的是，也要求我们的读者逐渐提高自己的科学知识，迈上台阶。理解与沟通永远是双向的。

科学普及工作是一项长期艰巨的社会文化工程，要做的事还很多，目标也将会越来越高。我们衷心希望一切关注社会进步与民族命运的同志和朋友都能与我们结伴而行，给我们批评和鼓励。科普的事业大有可为。

从书自 1992 年组织起始，朱新民、丁乃刚、李文范、白松乾等同志在选题、组稿的策划中做了大量的工作，国家科委基础研究高技术

司及湖南省新闻出版局给予了极大的关心和支持，谨此表示衷心的感谢。

《攀登计划普及丛书》编辑委员会

1995年3月

主编简介

徐光宪一攀登项目“稀土科学基础研究”首席科学家。1920年11月生于浙江绍兴，1944年毕业于上海交通大学化学系，获理学士学位并留校任教，1947~1951年赴美国留学，就读于纽约哥伦比亚大学研究

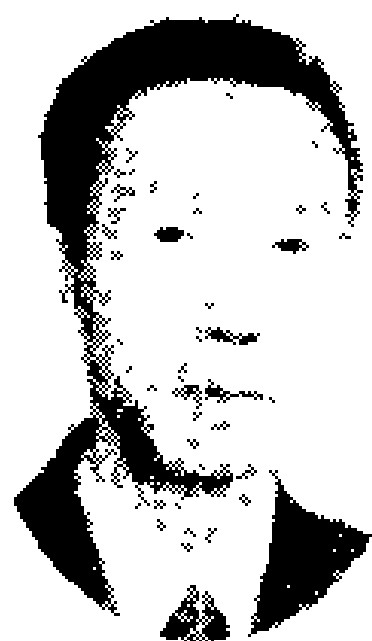


徐光宪

院，1949年获硕士学位，1951年获博士学位。回国后担任北京大学化学系副教授，从事物理化学研究，1956年调任原子能系副主任，兼核燃料教研室主任。1960年晋升为教授，1978年，返回化学系，从事稀土化学的研究。徐教授在化学园地里辛勤耕耘四十余年，先后从事量子化学、稀土化学、配位化学、萃取化学等领域的教学与研究工作，成绩斐然，共发表学术论文350余篇，出版专著、教材8部，其中《稀土溶剂萃取》（与袁承业合著）获国家优秀科技图书一等奖；稀土萃取分离工艺的研究获国家自然科学三等奖、国家科技进步三等奖及国家科委科技进步一等奖。

徐教授现为中国科学院院士，主要担任北京大学稀土化学研究中心主任及亚洲化学联合会主席等职。

主编简介



倪嘉缙

倪嘉缙 攀登项目“稀土科学基础研究”首席科学家。1932年5月生于上海，1952年毕业于上海大同大学化学系，同年至中国科学院长春应用化学研究所工作，1956~1961年赴苏联留学，获副博士学位，回

国后从事配位化学、核燃料化学的研究，1978年出任中国科学院长春应用化学研究所副所长，1980年当选为中国科学院学部委员，1988~1992年出任中国科学院长春应用化学研究所所长。近年来主要从事稀土配合物的结构及性能研究与稀土生物无机化学研究，先后发表学术论文100余篇，是我国著名的无机化学家。

倪嘉缙先生现为中国科学院院士，中国科学院长春应用化学研究所“稀土化学与物理”开放实验室主任。

前 言

稀土元素包括 15 个镧系元素和钪、铈共 17 个元素，它们在一百多种元素的大家族中占据独特的位置。从我们所绘制的元素周期表中，可以看到从镧（La）到镥（Lu）共 15 个镧系元素处于周期表的同一格子中，因此有人把这一类元素称作“类同位素”。它们的性质比较可见表 1。提到稀土也许会觉得它们是一种稀少之土，稀为人知的土。但实际上，稀土并不稀，它们在地球上的含量比人们熟悉的铅、锌还多，大大超过金和铂的含量，其储量可供人类开采使用 500 年以上，比铁（100 年）、铝（30 年）和铜（40 年）可供开采使用的年代长得多。更为重要的是，稀土以其丰富的物理和技术特性成为新材料的宝库，从而进入国民经济的各个领域，进入千家万户的日常生活之中。我们晚上回家所看到的色彩绚丽的电视，其鲜艳的红色主要来自稀土元素铕和铈；您外出带的照相机，其镜头里就有稀土镨；您

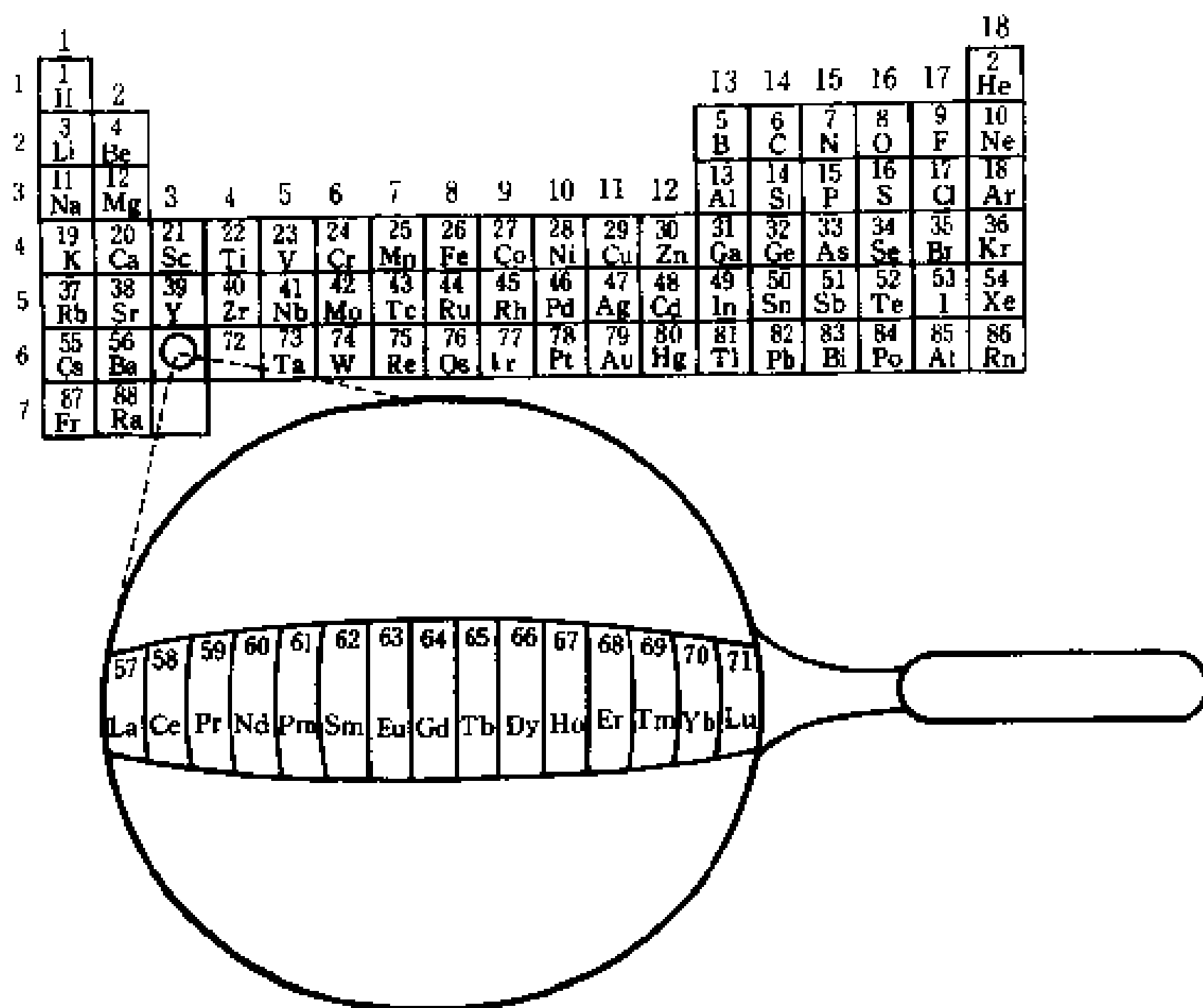


图 1 处于同一格内的镧系元素及周期表

带的石英表、小型录放机里面就装有由钐和钕做成的永磁体……。另外，钢铁工业离不开稀土，全世界 20~30%的稀土用于炼钢，以提高钢的性能；稀土分子筛是石油化工的主要催化剂；激光、超导、轻纺、陶瓷和光学玻璃等领域更少不了稀土元素。

从表 1 可见，镧系元素具有特殊的电子结构，它们最外二层的电子壳层基本相同，而内层的 4f 轨道从镧到镥逐一得到填充。 $(Xe) 4f^{0-14}5d^{0-1}6s^2$ 相同的外层电子决定了它们的共性。又由于有不同数目的 4f 电子，使它们之间产生明显的个性，它们三价离子的半径随着原子序数增加而有规律地缩小，这被称为“镧系收缩”。对应于镧系收缩，有些性质又呈现“镧系膨胀”，例如有的稀土的某些物相，其晶格参数 c 有随原子序数的增大而增大的现象。稀土的特殊电子结构是其光、电、磁等功能性质的基础，例如其原子或离子具有多达 3 万条可观察到的谱线，因而它们可以吸收或发射从紫外到红外区的各种波长的光而形成多种多样的发光材料。它们光谱的另一特征是激发态的平均寿命长达 10^{-2} — 10^{-6} 秒（一般原子或离子的激发态平均寿命为 10^{-8} — 10^{-10}

表 1

稀土元素

原子序数	元素名称	元素符号	原子量	外层电子构型 (原子)	外 层 电子构型 (3 价离子)	原子价	原子半径 (A)
21	钪	Sc	44.96	$3d^14s^2$	$3s^23p^6$	3	1.641
39	钇	Y	88.91	$4d^15s^2$	$4s^24p^6$	3	1.803
57	镧	La	138.91	$5d^16s^2$	$5s^25p^6$	3	1.877
58	铈	Ce	140.12	$4f^15d^16s^2$	$4f^15s^25p^6$	3,4	1.824
59	镨	Pr	140.91	$4f^36s^2$	$4f^25s^25p^6$	3,4	1.828
60	钕	Nd	144.24	$4f^46s^2$	$4f^35s^25p^6$	3	1.822
61	钷	Pm	(145)	$4f^56s^2$	$4f^45s^25p^6$	3	1.810
62	钐	Sm	150.35	$4f^66s^2$	$4f^55s^25p^6$	2,3	1.802
63	铕	Eu	151.90	$4f^76s^2$	$4f^65s^25p^6$	2,3	2.401
64	钆	Gd	157.25	$4f^75d^16s^2$	$4f^75s^25p^6$	3	1.802
65	铽	Tb	158.92	$4f^96s^2$	$4f^85s^25p^6$	3,4	1.783
66	镝	Dy	162.50	$4f^{10}6s^2$	$4f^95s^25p^6$	3	1.775
67	钬	Ho	164.93	$4f^{11}6s^2$	$4f^{10}5s^25p^6$	3	1.767
68	铒	Er	167.26	$4f^{12}6s^2$	$4f^{11}5s^25p^6$	3	1.756
69	铥	Tm	168.93	$4f^{13}6s^2$	$4f^{12}5s^25p^6$	3	1.747
70	镱	Yb	173.04	$4f^{14}6s^2$	$4f^{13}5s^25p^6$	2,3	1.939
71	镥	Lu	174.97	$4f^{14}5d^16s^2$	$4f^{14}5s^25p^6$	3	1.753

的各种性质

离子 半径 (R^{3+} Å)	金 属		克拉克值 (%) (大小次序)	磁化率 (B.M) 3 价离子	氧化电位 E_{ox}^0 ($R \rightarrow R^{3+}$ 13 $^{\circ}$)
	密度 (g/cm 3)	熔点 ($^{\circ}$ C)			
0.885	2.99	1539	5×10^{-4} (50)	0.00	2.08
1.040	4.47	1509	3×10^{-3} (32)	0.00	2.37
1.172	6.19	920	1.8×10^{-3} (35)	0.00	2.52
1.15	6.77	795	4.5×10^{-3} (28)	2.56	2.48
1.13	6.78	935	5×10^{-4} (48)	3.62	2.47
1.123	7.00	1024	2.2×10^{-5} (33)	3.68	2.44
1.11	—	—	—	2.83	2.42
1.098	7.54	1072	6×10^{-4} (44)	1.50	2.41
1.087	5.26	826	1×10^{-4} (58)	3.45	2.41
1.078	7.88	1312	6×10^{-4} (45)	7.94	2.40
1.063	8.27	1356	8×10^{-5} (59)	9.7	2.39
1.052	8.54	1407	4×10^{-4} (52)	10.6	2.35
1.041	8.80	1461	1×10^{-4} (57)	10.6	2.32
1.033	9.05	1497	2×10^{-4} (56)	9.6	2.30
1.020	9.33	1545	2×10^{-5} (66)	7.6	2.28
1.008	6.98	824	2.5×10^{-4} (55)	4.5	2.27
1.001	9.84	1652	7×10^{-5} (60)	0.00	2.25

秒)，从而形成亚稳态。因此，稀土可以形成波长覆盖范围宽、性质优良的激光材料。由于4f电子受外层 $5s^25p^6$ 电子的屏蔽，它们的轨道(L)和自旋矩(S)都能参与磁化，并具有较强的自旋-轨道偶合作用和通过导电电子发生c-f的相互作用从而产生间接交换作用。特别是某些轻稀土与d过渡元素的化合物，因产生磁矩的叠加使总磁矩增大而成为高性能的水磁材料。稀土的硫属化合物具有窄的禁带宽度及可浮动的价态，因而成为有希望的高温半导体。

稀土元素由于其独特的性能和广泛的用途，已经引起世界理论界、技术界的广泛重视，被称为二十一世纪的战略元素。美国国防部公布的35种高技术元素中包含除钽以外的全部16种稀土元素，日本科技厅也把16种稀土元素列入26种高技术元素的范围。美俄德日法瑞士等许多国家都十分重视有关稀土元素的基础研究。近几年来，稀土科学研究大大促进了新技术的发展，几乎每隔3~5年就有一次突破性进展。例如1962年发现了稀土分子筛用于石油的催化裂化，使汽油产量大幅度提高，1966年发现了稀土红色荧光粉使彩电亮度提高一倍。

1970年发现的稀土钴永磁材料和1983年问世的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 有可能实现电机的微型化及高效化。1986年稀土高温超导材料的发现使超导温度从液氦温区进入液氮温区。稀土元素从镧到镥因4f电子壳层有规律地进行充填，是研究许多固体化学及结构与性能关系的理想模型，同时世界各国均十分重视稀土的基础研究，以发现新的性质和现象，开拓新的应用领域。对一些具有重大潜在应用前景的新材料，如新型稀土强磁材料、磁光材料、磁致伸缩材料、稀土半导体等的基础和应用基础研究也在加紧进行。对稀土的本征性质，例如稀土的价态浮动现象，稀土在磁场中自旋涨落的猝灭，不同温度下稀土金属及合金的比热及相变规律，在超高压、超低温、强磁场、高真空等极端条件下稀土的行为等，研究工作也相当活跃。在稀土化学方面，开展系统的合成、性质、结构研究工作，特别注重发现新型稀土化合物如稀土原子簇或稀土多核、异核络合物等，并希望逐步达到能合成出具有指定性质的新化合物及新材料，实现材料的分子设计。稀土对生命过程的影响及其作用机理也是人们关心的研究课题。

稀土对我国的经济发展尤其重要，我国是世界上的稀土大国，稀土资源的总储量达 10472 万吨，约占世界总储量的三分之二以上，工业储量约占世界总工业储量的 80%。我国稀土资源不但储量大，而且品种全，分布广。仅以内蒙包头白云鄂博铁矿为例，每年随铁矿石而采出的稀土多达 30 多万吨（REO）。由于市场有限，只提取 2 万余吨，采出的稀土大部分又流入尾矿坝，形成世界上独一无二的“人造稀土矿”。同时南方离子型稀土矿已遍及五省，都具有开采容易和中重稀土及重稀土含量高的特点。这就形成了我国南北两大稀土基地。最近几年，我国稀土的开发和生产规模已达每年 15000 吨，占世界首位。我国有得天独厚的稀土优势，理应在稀土的研究、开发上做出独特的成绩。正如邓小平同志南巡讲话中指出：“中东有石油，中国有稀土，地位可与中东石油相比，具有极其重要的战略意义，一定要把稀土的事情办好，把我国的稀土优势发挥出来”。要发挥我国稀土的优势，关键在于加强稀土科学的基础研究和应用开发。

我国对稀土科学研究和应用开发一直很重视。“七五”期间，国家自

然科学基金委员会将“稀土化学基础研究”列为重大基金项目,“八五”期间,国家科委进一步把“稀土科学基础研究”列入攀登计划。在这些经费的支持下,我们的研究已经取得了一些重大成果,并在我国稀土科研和生产中发挥了巨大的作用。但我国稀土科学基础研究与世界先进水平相比还有相当大的差距,主要表现为高纯单一稀土产品的质量不够稳定,稀土高技术产品基本上处于仿制阶段,生产控制的自动化程度很低。如按近年资料,稀土在高技术中的应用日本为 22%,美国为 4%,而我国仅为 1.2%。稀土工业如此被动的局面,主要原因之一是我国稀土的基础研究水平低,与发达国家相比差距较大,一些新技术、新材料大多处于仿制阶段,很少有独创性的成果,而基础研究需要较多的投入,需要长期坚持,才能出高水平成果,一般从化合物的合成、研究到形成材料、制成器件、进入市场的周期需十年左右。如果我们从现在起采取一些特殊措施,加大投入,组织力量,经过五到十年的苦战,完全有可能在稀土新性质、新材料方面取得某些突破,从而建立起一批高新技术产业,使我国的稀土资源优势尽快转化为技

术经济优势。

我们编写这本小册子，就是为了向各行各业关心我国稀土科学发展的人们，介绍我们这个项目的思路、任务及意义，一起来攀登我国“稀土元素基础研究和应用的新高峰”。我国拥有世界上最丰富的宝贵稀土资源，理应有高水平的稀土理论研究，开发出最丰富的稀土应用材料。我们的稀土科学研究应当走在世界最前列，这是时代赋予我们的责任。生我养我的国土有那么丰富的稀土资源，我们怎能不抓住这宝贵的条件、机遇，调动尽可能多的人力、物力，为发展我国的稀土科学事业而努力登攀呢？

编 者

1995 年春

目 录

前 言	(1)
1 稀土分离面临的挑战	(1)
1.1 稀土元素的发现与应用离不开稀土分离	(1)
1.2 稀土串级萃取理论及其应用	(7)
1.3 新萃取剂及新萃取体系的研究	(11)
2 丰富多彩的稀土元素是新材料的宝库	(16)
2.1 给人类带来光明的稀土发光材料	(17)
2.2 造福于人类的稀土 X 射线发光和存贮发 光材料	(31)
2.3 无处不在的稀土磁性材料	(42)
2.4 有待开发的稀土电性及其他功能材料	(49)
3 稀土的重要领域 稀土配位化学和稀土金属 有机化学	(61)
3.1 稀土配合物的晶体结构	(65)
3.2 稀土大环配位体配合物	(71)
3.3 稀土发光探针的应用	(74)
3.4 稀土功能配合物的研究	(76)
3.5 富勒烯的稀土配合物	(81)

3.6	二价稀土配合物	(84)
3.7	稀土金属有机化学	(85)
4	稀土与生命	(92)
4.1	稀土进入食物链 有益、有害?	(92)
4.2	稀土生命科学基本理论研究的紧迫课题	(100)
5	稀土谱学与理论化学研究	(107)
5.1	稀土谱学的研究	(108)
5.2	稀土溶液胶团和微乳状态的谱学研究	(113)
5.3	稀土化合物的结构、成键理论及分子设计	(115)
	小 词 典	(119)
	后 记	(129)

1.1 稀土元素的发现与应用离不开稀土分离

稀土元素被人类发现，已经整整 200 年了。从 1794 年芬兰化学家加多林 (J. Gadolin) 首先从瑞典首都斯德哥尔摩附近的一个小镇伊特比发现了钇的矿石后的 100 多年里，人们寻找、分离稀土的过程中，历经了千辛万苦。由于稀土元素的性质十分相似，它们往往共生于一种矿石之中，有时刚刚宣布发现一个新的稀土元素，不久就被证明是个多组分稀土混合物，历史上关于 17 种稀土元素被正式发现的报道达 100 多种次，一部稀土元素曲折复杂的发现史可以说始终与稀土元素的分离相联系，首先发现的钇土，其实是一个混合物，经过大约 40 年，于 1842 年莫桑德尔 (C. Mosander, 瑞典) 经过仔细分析，发现钇土不是单纯 1 种稀土氧化物而是 3 种元素氧化物的混合物，他把其中一种称为钇

上，其余两种分别命名为铒土（Er）和铽土（Tb）。又过了35年，到1878年瑞士化学家马利纳克（Marignac）又从铒土中分离出一个新的稀土，命名为镱（Yb）；两年后，瑞典化学家尼尔逊（L. Nilson）详细分析了镱，发现它也是一种混合物，并从中分离新的元素，称为铥，人们利用千百次的重结晶、分离，以及离子交换、光谱法等等，终于又从这些稀土中分离得到了钬和铈。其后法国化学家布瓦博法朗对氧化钬进行了上千次的重结晶，以除去杂质，才得到一种新的元素镱（Dy），它的意思是“难以取得”（dysprositos）。1905年，法国化学家乌尔宾（Urban）又把氧化镱分离成两种氧化物：镱（Yb）和镱（Lu）。可见，人们经历了110年，才从铒土中先后分离得到铒、铽、铒、镱、钬、铈、镱、镱等一共9种稀土元素。”

其他8种稀土元素的发现，也经历了类似艰辛的分离过程，1803年法国化学家克拉普罗特（Klaproth）等发现了铈土（Ce），经过约40年，莫桑德尔于1839年才通过对硝酸铈加热分解，分离中得到新的元素镧（La），希腊文为Lanthano（“隐藏”之意）。以后几十年里，人们用光谱法、化学分离法先后得到了钐、铈、钐和铈等元素，钐的发现到确认经过一番周折，1878年德拉方坦从铈铈矿中提取分离出一种新化合物，他用光谱分析法得到结论，认为其中含有一种元素，（decipium，意为“使人迷惑”），次年，布立博法朗揭开“ ”的秘密，从铈铈矿中分离出一种新的氧化物，并命名为钐，但当时很多科学家不承认它是一个纯净的化学元素，并且不断宣布从中又分离出新的元素，直到1896年从钐中分离得到了铈（Eu），钐才得到确认。镱，铈的性质十分相似，因此，1885年威尔斯巴赫（Welsbach）把分离得

到的两个组份，分别命名为 Pr（镨，Praseodymium，绿色双生子）和 Nd（钕，neodymium，意为新的双生子）。

化学家们在分离鉴定稀土元素的艰苦探索中，逐渐建立了一整套完善的研究方法，例如分级结晶，分级沉淀以及离子交换等技术，从而把性质极其相似的稀土元素一一分离开来，而为了分离镨、钕，用了长达四年的时间，科学家为了把性质极其相似的稀土元素分离出来，要通过一次又一次溶解、浓缩、结晶、分离才能取得单一的稀土，有的竟达到 2 万次之多。稀土元素的发现凝结着几代科学家艰苦卓绝的努力，这里有成功的喜悦也有失败的教训，一个错误的出现常常为新的发现提供有价值的线索，而一种新元素的发现又往往为获得另一种新元素奠定了基础，一百多年的稀土元素发现史就是一部应用化学方法（尤其是化学分离方法）打开稀土元素大门的艰辛历史。

稀土元素的发现与稀土分离息息相关，而稀土元素的应用更越来越依靠稀土分离提纯。稀土元素的物理和技术特性极其丰富，而且每个元素又各具特色，因此在现代新技术材料中，更需要单一的纯稀土，这就对稀土分离提出更高的要求，例如，用于原子能反应堆的控制棒，要求氧化镅或氧化钐不含有铁等杂质离子；用于制造高折射率潜望镜的氧化钐，要求其中铈的含量小于万分之一；用于彩色电视机的红色荧光粉，要求氧化镨和氧化钐的纯度大于 99.99%，其中铈、钕、镨等（特别是铈）有害杂质的含量应小于十万分之一；用于激光材料的氧化钕，要求钐、铈、镨的含量在 0.01% 以下。为了获得这些高纯的氧化物材料，就要预先对混合稀土元素进行有效的分离。因此分离提纯单一高纯稀土元素是发展稀土生产和应用的首要任务。

我国稀土工业储量为 3600 万吨，最近几年稀土的开采和生产规模发展很快。到 1991 年我国出口稀土量约 8024 吨，单一稀土出口量达 2100 吨，其创汇额超过了原料级产品的创汇额，近年来，我国稀土的生产和研究不断发展，但要使我国的稀土资源优势充分转化为生产、应用和出口优势，还需加强稀土分离的应用研究。

反观日本，日本没有稀土资源，它所需要的稀土原料的 46.7% 来源于中国，其中 95% 为混合稀土。但是日本的稀土工业技术却高度发展，他们能有效地把稀土进行分离，提纯出单一稀土元素，供进一步再加工制成稀土荧光粉、荧光灯、稀土永磁体、玻璃陶瓷、储氢材料等，应用于生产彩色电视机、永磁电机、照相机、陶瓷、电疗器、复印机、催化剂等高级产品，使稀土增值几十倍、上百倍。

法国也没有稀土资源，但有一个工艺先进、产量占世界四分之一的稀土分离工厂（罗纳·普纳克公司），并且对于稀土的固体化学的新材料的研究十分重视。美国对于稀土的开发应用早在 30 年代就开始了，美国最早实现大规模的稀土分离，几项重大的稀土应用工业（彩色电视，医用增感屏及稀合金等）也是首先在美国开始的。美国对于稀土的基础研究一直很活跃。美国科学家已经连续办了 20 次国际稀土研究学术会议。我国稀土的开发应用近十年来发展很快，从事稀土生产和研究的人员也很多，生产和应用已有相当规模，应用领域也很广。但是与欧美、日本相比，水平还不高，大部分稀土是用于球墨铸铁，稀土钢、石油裂解催化剂，荧光粉，抛光粉，打火石，农作物增产，羊毛染色等方面，应用范围和规模都有待拓宽和深入。

稀土的应用与稀土分离密切相关，经分级结晶、离子交换到溶剂萃取，目前制取单一稀土的主要方法是溶剂萃取，从原理和实践上，用萃取法分离提纯四个九至五个九的单一稀土的问题已经得到了解决，萃取法不仅分离效率高，而且能连续操作，符合生产的需要，因此，已成为单一稀土制备的主要方法。北京大学从 50 年代起从事溶剂萃取的理论和应用研究，已有三十余年的历史。在稀土萃取机理研究方面达到国际先进水平。1974 年我们首先在工业规模实现用环烷酸萃取法从江西离子型混合稀土中提取高纯氧化钇（99.995%），为北京化工厂制备红色电视荧光粉提供原料。1975 年与包头稀土三厂合作，成功地用除铈轻稀土为原料在 80 级槽子中同时获得 99.9%氧化镧，99.5%氧化镨，99.9%氧化钕，并在第三出口得到钐、铕、钆富集物。在深入了解被分离元素在两相中分布规律的基础上，提出串级萃取理论，建立了模拟“漏斗法”的串级实验全过程的计算程序，实现计算机代替实验进行萃取工艺的优化设计，从而使萃取分离工艺的设计可以越过小试及扩大试验进行一步放大；使用全回流大回流到正常操作的一套新启动方式，可以缩短达到平衡的时间几倍到几十倍，并基本消除达到平衡前的不合格产品；采用三出口工艺，不但可以同时得到三种产品，而且可以高效率地获得某些含量小、价值高的稀土元素。这一串级萃取理论，在我国稀土生产方面发挥了很好的经济效益和社会效益。当前一方面要进一步研究大容量、高效率的新流程，以期达到大幅度简化流程、降低成本、提高纯度、稳定质量；同时要研究某些特殊需要的高纯稀土和超纯稀土的制备方法。当前，在高技术领域稀土应用有两大特点：第一是应用单一稀土；第二是单一稀土的纯度要求极高，

对其中有些杂质的含量要求达到 ppb (百万分之一) 或 ppt (千万分之一) 量级, 因为只有当稀土的纯度提高到一定的极限以后, 它的某些本征性能方能表现出来。例如含氟化镧的稀土光导纤维, 输送损失率每公里为 0.001 分贝, 优于最好的石英玻璃近 100 倍, 但如果含有 0.18ppb 的 Sm 杂质, 就会造成 10^{-3} 分贝 / 公里的吸收损失, 另外, 如掺铒的光导纤维, 可以加强极为有用的光导输送中的增益作用, 起到所谓光导泵的作用, 其中铒的掺杂量必须低于几十一几百 ppm。因此, 在挖掘已有分离方法潜力的基础上, 还要发展不同于传统分离方法的新分离原理及分离方法如膜分离、激光分离和外场作用下的分离等。

虽然我国的稀土分离规模在全世界已占相当比例, 分离工艺也具特色, 但与发达国家相比, 我国的稀土分离生产水平、效益仍有差距, 这主要表现在:

(1) 工艺的优化控制水平还比较低, 致使产品质量不稳定, 劳动生产率不高, 这既影响了稀土在国内的推广应用, 也影响我国稀土产品出口竞争的能力。

(2) 高技术领域对高纯稀土的要求越来越高, 如光导纤维、荧光材料、磁致伸缩材料等。亟需研究新的萃取体系、新的分离方法, 或在深入研究现有萃取热力学、动力学的基础上, 开发新流程。

(3) 欲使我国的稀土产品在国际竞争中保持优势, 除了提高产品的稀土纯度外, 还需控制产品的非稀土杂质含量指标和粒度、表面积等物理特性指标。也需开展粒度的基础研究工作。

(4) 稀土分离的前处理及稀土工业废水处理是充分有效地利用稀土资源和环境保护两方面的要求, 我国在这方面也存在相当

差距。60 年代发展起来的液膜萃取技术可望用于解决这些问题，但尚需开展基础研究工作。

串级萃取分离体系的优化设计及控制问题，由于国际上商业利益原因，未见过详细报道。从美国依阿华州立大学实验室对稀土的前、反馈控制所作研究看，他们采用的体系，静态模型比较复杂，动态模型则采用线性回归计算稳态增益方法，计算量相当大。我们则是在自己创立的串级萃取理论的基础上研究该问题，可以避免经典的状态方程、传递函数的限制。

目前重稀土 Tm, Yb, Lu, Sc 的分离主要采用溶剂萃取法和离子交换法。现有的 P507 萃取剂（一种磷酸类萃取剂）由于它对中重稀土分离时反萃十分困难，很难得到高纯产品。而离子交换法的处理量小、成本高。我们拟进行的研究工作要从稀土离子和 H^+ 萃取机理上解决现有萃取剂的反萃问题，挖掘其潜力，并尝试新的萃取剂体系，以期能高效低耗地得到上述重稀土。

1.2 稀土串级萃取理论及其应用

“七五”期间我国稀土串级萃取理论已处于国际先进水平，“八五”期间要从深度和广度上进行开拓：完善多出口工艺流程，发展偏离最优化条件时进行自动调节的理论，研制自动控制软件并推广应用。

萃取分离稀土元素是稀土分离中的重要方法，它已逐步取代经典的分级结晶法和离子交换法成为稀土分离中的主要手段。只要萃取剂选择适当，流程设计合理，有时可以同时获得高纯度和高收率的产品，例如用某种羧酸从混合稀土中提纯氧化钇，可以

将含钇 50~60%的原料，提纯到 99.99%的氧化钇，收率在 90%左右。又如用 2-乙基己基磷酸单酯（2-乙基己基）作萃取剂，经过多级分馏萃取，可以将全部稀土元素一一分离出来。这些新工艺的采用，对于提高稀土产品质量，降低成本都起了决定性的作用。

一个萃取体系是由水相和与水不相溶的有机相所组成。水相中除含有待分离的物质外，根据不同情况还可能含有络合剂、盐析剂、无机酸等。有机相中则主要含有萃取剂以及主要用以改善有机相性能的稀释剂。

用文字来说明一个萃取体系往往比较复杂。为简略起见，我们采用徐光宪先生所建议的表示方法：

被分离的物质 (起始浓度范围)	水相组成	有机相组成
例如： Pr (NO ₃) ₃ (0.180mol/L) Nd (NO ₃) ₃ (0.180mol/L)	pH 3~4 NH ₄ NO ₃ 5mol/L; DTPA0.180mol/L	N263 (0.5mol/L- 二甲苯

它表示用 0.5mol/L 的硝酸甲基三烷基季铵盐（N263）的二甲苯溶液，从含有 5mol/L NH₄NO₃ 的盐析剂、0.180mol/L 的二乙三胺五乙酸 DTPA 的抑萃络合剂和 pH3—4 的水溶液中萃取分离 Nd (NO₃)₃ 的 Pr (NO₃)₃，它们的起始浓度都是 0.180mol/L。

萃取过程是被萃取物 A 在水相和有机相的分配过程。最简单的情况可表示如下：



达到平衡时，被萃取物在有机相和水相都有一定的浓度，这个浓度差别主要取决于被萃取物质和萃取体系的本质。根据大量实验证明达到平衡后，如果被萃取物在有机相和水相中具有同样的分子形式，则在一定的温度下，该物质在两相中的浓度之比为常数。用公式表示即：

$$K_d = (A)_o / (A)$$

物质在两相之间的这种分配律称为 Nernst 分配定律。式中 $(A)_o$ 及 (A) 分别表示达到平衡后溶质 A 在有机相及水相中的浓度， K_d 为分配常数。

当萃取体系达到平衡时，被萃取物在有机相的总浓度与水相中总浓度之比称为分配比，通常以 D 表示。它反映体系达到平衡后被萃取物质在两相中分配的实际情况。分配比 D 值越大，说明被萃取物容易进入有机相。萃取百分率则是被萃取物在有机相中的总量占被萃取物在两相中的总和的百分比，通常用 E% 表示。萃取分离的效率很大程度上取决于萃取剂，对于萃取剂的结构、性质、在萃取过程中的作用的研究是萃取分离中最重要的理论与实践问题。

萃取分离效率的提高也取决于萃取的方式和效率，一般单级萃取往往不能达到有效的分离。在实际生产中，常常把若干个萃取器串联起来，使有机相与水相多次接触，从而大大提高分离效果，这就叫串级萃取。

串级萃取按有机相与水相流动方式的不同分为错流萃取、逆流萃取、分馏萃取、回流萃取、半逆流萃取等几种，其中在生产中应用最广的是分馏萃取。

我们这里只是简单介绍在串级萃取中应用最广泛的分馏萃取。

分馏萃取可用下图表示:

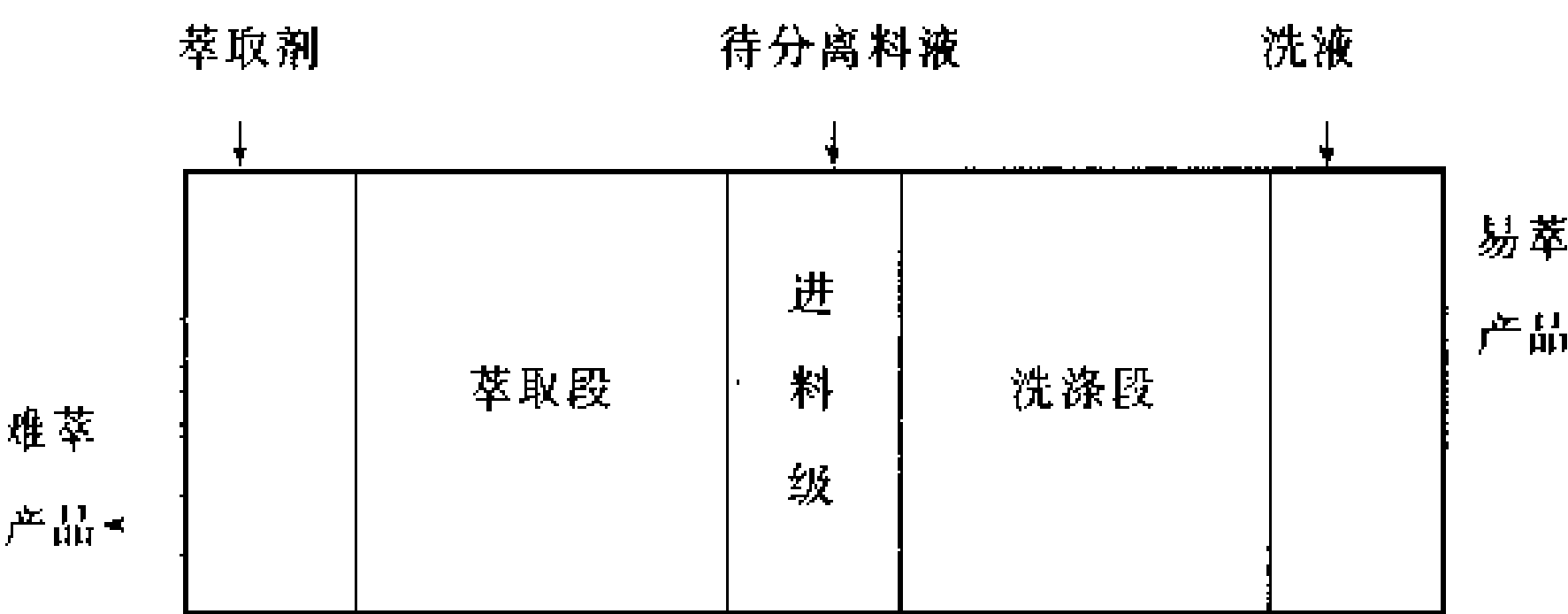


图 1-1 稀上的分馏萃取过程示意

一个分馏萃取体系是由萃取段、洗涤段和进料等三部分组成的。萃取段和洗涤段既有联系又有相对独立性。

串级萃取分离重要的是要确定最优化条件，即在萃取器的总容积和产量相同的情况下，分离效果是最好的。或者说，在萃取剂的总容积（即级数乘每级的容积）和分离效果相同的情况下，日产量是最大的。

最优化有多方面的内容。对于一个指定的分离任务，首先遇到的问题是一个最好的萃取体系，即要求分离系数大，萃取容量大，流程简单，操作安全，萃取剂价格低，损耗少，“三废”易于处理等。这些条件往往不能同时满足，这就需要权衡轻重，选择最适宜的萃取体系。萃取体系确定以后，就要进行单级试验来确定最适当的萃取剂配比，料液和洗液的浓度和酸度等。这是单级最优化。然后根据体系的分离系数和分离指标等条件来设计最优化的串级工艺。这就是串级工艺最优化。工艺条件确定后，

还要选择最适宜的萃取设备。

在稀土分离方面，我们在大量实践基础上，提出恒定萃取比体系的新思路和新假设，在此基础上建立稀土串级萃取理论，大大简化了国外搞的计算机数学模拟方法，在优化生产工艺方面，产生了巨大的经济和社会效益。这一理论还要向深度和广度方面延伸，使之继续在国内领先。运用我们的串级萃取理论的方法，可以改进和优化国内现有的稀土分离生产工艺，提高产量30~50%。并针对某些特殊稀土矿的开发利用，设计新的工艺，研制超高纯单一稀土，这些改进和提高，将增强我国稀土的技术优势、竞争能力和出口创汇的能力。

我们还要在前期串级萃取理论研究的基础上，对多组分体系水相含酸及分离系数有变化体系的优化工艺设计原理和方法作进一步研究。辅之以多年来在工艺启动和运行方面积累的经验，研究适合我国国情的萃取优化控制软件。该软件应能进行最优化工艺设计，同时为生产线的设计、控制人员提供咨询服务，并能诊断生产线运行情况，对异常情况进行调整。

1.3 新萃取剂及新萃取体系的研究

提高萃取分离的效率，必须在新萃取剂的研制方面加大投入。在研究稀土萃取物的组成、结构、萃取热力学、萃取动力学和稀土萃取规律的基础上，合成新型萃取剂并研究其结构与性能的关系，从中选出性能优于P507、环烷酸等的新萃取剂，在此基础上针对我国不同类型的资源，建立新一代稀土分离工艺流程。

一个萃取剂必须具备以下两个特点：①它至少有一个萃取功能团，通过这一功能团与金属离子相结合形成萃合物。②为了使萃取剂本身或萃合物易溶于有机相而难溶于水相它必须具有相当长的碳氢链或苯环。当然，一个有实用价值的理想萃取剂还必须是有较高的选择性（分离系数大），较大的容量，比重小，粘度低，化学稳定性好，无毒，易反萃，价廉等条件。较好地满足以上条件的萃取剂才在生产上有实用价值。目前被研究过的萃取剂已经有好几百种，但具有工业实用价值的萃取剂只不过十多种，即使这十多种萃取剂也还各有优缺点。这说明寻找一个能较好地满足以上要求的高效萃取剂仍是萃取化学研究的重要任务之一。

在萃取络合物结构的系统研究等方面，我国科技工作者作出了开创性的具有特色的工作，在研制高效萃取剂的分子设计中，萃取过程中微乳状液概念的提出，受到国外同行的重视。在生产中取得了较好的效益。

同时，我们着力于研究新的分离原理与分离方法，研究液膜萃取或其他膜分离技术，研究在外场作用下的分离方法。关于萃取分离新工艺和一步放大的研究，在近年来也取得了新进展。

目前，我们在串级萃取理论研究的基础上，运用计算机技术，设计和编制了一系列两组分和多组分串级萃取分离体系静态设计和动态计算程序，针对国内外几种主要稀土矿资源的组成特点，结合市场对产品品种、规格的不同要求，对不同矿源稀土的分离、提纯工艺和操作技术进行了研究，提出并设计了各自的优化生产流程及其工艺参数，同时通过计算机对所设计生产工艺的模拟运算验证，取代了用于摸索、验证工艺参数的人工串级萃取小型试验和扩大试验，使新工艺由计算机设计一步放大到实际生

产规模，从而大大缩短了萃取工艺从研究到应用的周期，节省了大量的试验投资。

计算机的模拟运算和实际生产表明，分馏萃取生产稀土时，从填料启动到获得合格产品的动态平衡过程时间很长，并会产出大量难以再处理的不合格中间产物，严重影响了稀土生产效益。当待分离元素间的分离系数较小、原料中各组分含量差别较大和需获得高纯产品时，上述动态过程更为缓慢。因而，如何在单一稀土生产时加速串级萃取体系平衡、尽快获得合格产品、减少或消除平衡过程中的不合格产品，是一个具有实际意义的课题。我们借鉴同位素分离中的回流萃取操作概念，对回流萃取技术在稀土分离生产中的应用进行了理论研究和计算机模拟验证，提出了适合稀土萃取分离的新的全回流→单回流→大回流→正常操作的启动模式，将四个操作过程的特点有机地结合在一起，解决了串级萃取工艺在启动后提高分离效果、加快各组分达到分离所需的稳态积累量的难题，有效地缩短了工艺从启动到生产合格产品的时间；由于该模式可控制槽体内各组分必须在达到分离指标后才能产出，因而可消除启动到稳态过程中的不合格产品。回流启动模式不仅适用于各种稀土分离工艺的启动过程，也可用于对原有工艺的调整，因此在稀土分离工业中具有广泛的应用价值。

长期以来，稀土生产中应用的分馏萃取工艺都只有易萃组分和难萃组分两个出口产品，若原料中存在三个或更多组分，单一工艺最多只能得到一个纯产品和一个混合物。通过计算机对多组分体系的槽内物料质量分布计算发现，若将体系的各稀土元素更细致地划分为易萃组分、中间组分和难萃组分三部分，则中间组分与其他两部分元素在槽内也具有一定的分离效果，并呈现出质

量积累峰。习惯上使用的两出口分馏萃取工艺恰恰浪费了这已有的分离效果，使已得到部分分离的中间组分不得不与易萃组分或难萃组分合并成混合物出口。基于这一理论分析，北京大学稀土化学研究中心提出了稀土萃取分离的三出口新工艺，即通过一定手段，在萃取槽中间某级增设第三出口，使单一工艺可同时获得易萃、难萃组分两个纯产品和一个中间组分富集物。建立了三出口工艺中分离指标、出口分数、设置第三出口位置的基本原则、萃取量、洗涤量和级数等参数的计算方法、以及计算机对工艺实施的模拟验算模型，为恒定混合萃取比体系的三出口工艺优化参数的设计提供了理论依据。三出口工艺不仅具有生产成本低、工艺灵活性强、生产流程简单的特点，还可提高稀土中低含量、高价值元素的收率。三出口工艺及其设计理论的创立和应用，标志着我国的稀土分离工艺水平进到了一个新的高度。

在以分馏萃取法生产单一稀土的工艺流程中，当原料含有多个组分时，就必须使用多个分离工段，一般是以前一工段的萃余水相或萃取有机相作后一工段的料液。随着分离工序的进行，各段料液的稀土浓度逐步降低，导致了后续工艺虽然稀土处理量减小，而槽体容积却要相对增大，两相分层也可能因水相稀土浓度偏低而变坏，分离效果降低；对水相料液而言，因前段工艺的有机相以氨水或氢氧化钠皂化而引入的铵或钠离子浓度也会逐段提高。为了提高料液的稀土浓度，过去通常对水相料液采用减压加热浓缩的方法，这不仅需要增加减压热浓缩设备和消耗大量的热能，而且浓缩效果也不能尽如人愿。因为当萃余水相中的氯化稀土与高浓度的氯化铵共存时，氯化铵的首先结晶往往阻止了人们对料液的进一步浓缩。对有机相料液而言，加热浓缩显然是不可

能的。北京大学稀土化学研究中心研制的“稀土皂化”和“稀土洗涤”技术是一种新型萃取浓缩方法，它利用萃取体系本身的特点，在常温常压下，不额外消耗酸碱，仅需在主分离槽的基础上增加几级萃取槽，就能实现水相或有机相稀土料液的连续浓缩操作。“稀土皂化”和“稀土洗涤”技术不仅可以有效地提高萃取水相和萃取有机相的稀土浓度，提高主分离槽的操作稳定性和分离效果，同时还能基本除去萃余水相中的铵、钠和钙离子等非稀土杂质。再则，由于原料浓度的提高，可缩小后续工艺所需的槽体容积，减少一次性设备和试剂投资。该技术可广泛应用于需皂化的酸性萃取剂稀土分离工艺，操作十分简便。

目前常用的酸性磷类萃取剂在分离稀土时，若以普通逆流方式对负载重稀土元素的有机相进行反萃，常因反萃不净而影响产品质量。研究表明，当萃取体系的平衡水相含有一定量的重稀土元素（主要是铈、镨、钕）时，即使提高该水相的酸度，也很难反萃干净平衡有机相中的重稀土元素，此时，萃取体系的稀土分配系数恒大于零，以逆流方式反萃难以达到有机相不载稀土的目的。北京大学稀土化学研究中心研制的共、错流反萃技术，将共流和错流反萃取过程相结合，以共流方式加强混合和澄清，以错流方式有效地降低各级有机相中的稀土浓度，充分利用了共流和错流反萃的各自特长，强化了反萃效果。该技术所需设备简单，不额外增加试剂消耗，尤其适用于高纯稀土和单一重稀土产品的生产工艺。

上述研究已广泛应用于我国的稀土工业，取得了十分显著的经济效益和社会效益。十年来共创造利税近亿元。经国家有关部门组织专家鉴定，认为该项目的研究已达到国际领先水平。

2 丰富多彩的稀土元素是新材料的宝库

现代社会的发展离不开材料，而材料的开发越来越离不开稀土，不仅占主导地位的铁需要稀土作为必须的添加剂，石油化工产品需要稀土催化剂，玻璃陶瓷需要稀土着色，而一些新兴的材料，往往以稀土作为主要成分，如稀土发光材料、永磁材料、磁光材料、储氢材料、磁致冷材料、磁致伸缩材料，目前发展迅速的激光材料、超导材料、光导纤维、燃料电池等也都离不开稀土。国际上，稀土的需求年增长6%左右，单一稀土消费量在最近几年将由6000余吨增加到10000吨左右，从80年代到90年代新增加的一千多万种新化合物中，约10%是与稀土相关的，稀土以其丰富的特性，被誉为现代工业生产的“维生素”，是名副其实的新材料的宝库。

2.1 给人类带光明的稀土发光材料

在没有使用电灯以前，稀土曾经是人类的重要的照明材料之一，这就是以证明稀土的发光特性很早就被利用了，约 100 年前（1891 年），奥地利的冯·韦尔斯巴赫（Carlauervon Welshbach）最先利用掺有少量硝酸铈的硝酸钡制成的汽灯纱罩作为照明工具。当时使用的白炽电灯泡用碳丝作为灯丝的发光体，但寿命很短，只能点燃几十小时，发光效率也很低，只有每瓦 1.4 流明。发展至今天，虽然改用了钨丝代替了碳丝作为光源的发光体，但制成的白炽灯的发光效率仍是很低的，约每瓦十几个流明，至 1942 年研究出掺锰和铈的卤磷酸钙荧光粉，制成荧光灯即日光灯以后，发光效率比白炽灯提高了 4~5 倍，达每瓦 45 流明，显色指数为 65，开始了荧光（冷光）照明的时代。随着能源危机的出现，节能已成为迫切需要解决的问题。1971 年有人提出了利用窄带的波长峰值分别为 450、550 和 610nm 的蓝、绿和红二种基色混合，可以制得高光效、高显色性的荧光灯。由于铈 Eu^{2+} 和铽 Tb^{3+} 和铕 Eu^{3+} 在不同的基质中发射的蓝、绿和红光正好符合上述的要求，在 1974 年就研制成节能的稀土三基色灯，目前，利用掺铈的多铝酸盐发射的蓝光（如 $\text{BaMgAl}_{11}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ ），掺铽的多铝酸盐发射的绿光（如 $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Tb}^{3+}$ ）和掺铕的氧化钇（ $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ）发射的红光制成稀土三基色灯，发光效率可提高至每瓦 80 流明，显色指数也高于上述的普通的荧光灯，可达 >80 。这种稀土节能荧光灯是具有高照度、高节电、高显色、高寿命且结构紧凑等特点的

新一代光源。使用这种灯节电可达 80%，一只 12 瓦的稀土荧光灯可以代替一只 60 瓦的普通日光灯。70 年代以来，稀土荧光灯在国外开始得到迅速发展。目前，西欧年产 8000 万支，占电光源总产量的 40%；日本年产量为 10000 万支，占电光源总产量的 20% 以上；我国年产量 1200 万支，仅占电光源总量的 0.5%。近几年来，国内已开发了十个品种，几十个规格的稀土节能灯，产品已成系列化，质量不断提高。我国能源缺口大，电力一直紧张，目前照明用电量约占总发电量的 7%，因此，开发和推广应用稀土节能荧光灯以节约照明用电，潜力是很大的。全国大约有 15 亿只白炽灯，若能有 6% 改为稀土节能荧光灯，即为 8000 万只，总节电可达 38.4 亿千瓦时，相当于一座 75 万千瓦电厂一年的发电量，效益是十分可观的，因此，国家已经把稀土节能灯列入重点攻关项目。

利用稀土还可以制成显色指数很高的荧光灯，可用于需要高显色性照明的地方（如在纺织和画展等场合），人物在灯光照耀下所呈现的颜色类似于在日光下的颜色。当夜幕降临的时候，人们漫步在马路上，可看到在马路两旁的电灯杆上悬挂着的高压汞灯，把马路照得通明。高压汞灯灯泡内涂有一层白色的荧光粉，这就是掺铕的钒酸钇（ $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}$ ），利用它发射的红色荧光，可调整高压汞灯发射的光色，改善了显色性，减少了人物被照射时呈现青紫色而失真的现象。

在第一次世界大战期间，为抵御敌方飞机的空袭，以混合稀土氟化物为原料，制成了弧光碳电极用于探照灯中。在民用上，利用这种含稀土的弧光碳电极，作为放映电影的光源。当人们坐在电影院观看电影时，投射在银幕上的一束强光就是利用混合稀

土氟化物制成的碳电极发射出来的。70年代，使用了亮度很高和光色很好的的镝灯或钬灯作为新型的的放映用的电光源，它是利用碘化镝或碘化钬的蒸汽制成的电灯。由于金属镝或钬具有很密的线状光谱，在高压放电时，发射与太阳光谱很接近的连续光谱，因此光色很好，显色指数 >85 ，特别适合于放映彩色电影，使颜色更逼真。过去，人们常描述电影明星的生活是在水银灯下渡过的，但是，现在情况已发生了变化，拍摄电影最好的照明光源已不是水银灯，而是镝或钬灯，它们的发光效率很高，可达每瓦 $80\sim 90$ 流明，照明的效果类似于在太阳光下拍摄景象。

现在，彩色电视已进入了很多的家庭里，在彩色电视的荧光屏上观察到的五彩缤纷的颜色是由红、绿、蓝三种基色组成的。60年代中期，发现掺Eu硫氧化钇($Y_2O_2S: Eu^{3+}$)在阴极射线激发下发射出谱线窄，亮度高而鲜艳的红色荧光，很适合作为彩色电视中的红色荧光粉，目前已大量生产使用。随着大屏幕彩色投影电视的出现，不仅是发射红光的荧光粉需要使用稀土（如掺钐的氧化钇 $[Y_2O_3: Eu^{3+}]$ ，发射绿光的荧光也需要使用稀土，如掺Tb的钇铝石榴石或钇铝镓石榴石($Y_3Al_5O_{12}: Tb^{3+}$)或($Y_3(Al, Ga)_5O_{12}: Tb^{3+}$)，掺Tb的正硅酸钇($Y_2SiO_5: Tb^{3+}$)或掺Tb的硼酸钇($InBO_3: Tb^{3+}$)等。

在今天的信息时代里，很多信息都需要通过终端的荧光屏或仪表盘显示出来，计算机上的荧光屏和飞机上的仪表盘都需要使用稀土制成的发光材料，由稀土发射的光信号为我们提供了各种信息。

信息的传递离不开激光，激光与稀土激光材料是同时诞生的。自从1960年发现红宝石激光以来，同年就发现用掺钐的

氟化钙 ($\text{CaF}_2: \text{Sm}^{2+}$) 可输出脉冲激光, 这对稀土光学性质的研究是一个很大推动。1964 年研究出激光性能优异的掺铈的钇铝石榴石激光晶体, 目前在国内外被广泛使用。为扩大稀土在激光技术方面的应用, 在开拓新的激光波段和寻找新的材料方面取得了很大进展。到目前已有 11 个三价稀土离子 (Ce , Pr , Nd , Eu , Gd , Tb , Dy , Ho , Er , Tm , Yb) 和 3 个二价稀土离子 (Sm , Dy , Tm) 实现了激光输出。介质可以是固体 (晶体和非晶态玻璃), 液体 (有机螯合物和无机非质子溶剂) 和气体 (金属和分子蒸汽), 利用了 48 个 $4f-4f$ 跃迁通道。激光的光谱覆盖范围可从紫外的 0.17 微米至红外 5.15 微米。目前已知有 320 种激光晶体, 其中掺稀土的有 290 种, 占 90% 以上。稀土成了寻找和发展固体激光器的主要对象。制成的激光器尺寸可小至集成光学用的薄膜或细纤维 (使用高稀土浓度的激光材料), 大至研究热核聚变和等离子物理用的大直径, 高功率的铈玻璃棒或盘。目前除已广泛使用的波长为 1.06 微米的掺铈的激光材料以外, 为了应用稀土的新波段, 美、俄正开拓对人眼无害的, 可通过大气窗口的或在光纤中传输时损耗小的掺铒或掺钬的红外波段 (如 1.5 微米); 开拓具有宽谱带, 可调谐的掺铈的激光材料; 开拓可在水下透过的掺铈或谱等的蓝绿色波段 (0.48 微米) 激光器等。

稀土作为激光物质的激活离子首推 Nd^{3+} 离子。 Nd^{3+} 在可见及近红外区有很多吸收谱带, 有利于提高光泵效率, Nd^{3+} 输出的 $1.06\mu\text{m}$ 红外激光, 经 LiNbO_3 或 KD 晶体倍频后, 可得到波长 $0.53\mu\text{m}$ 的绿色激光。除了 Nd^{3+} 之外, Er^{3+} 激活的晶体输出波长 $1.77\mu\text{m}$ 和 $1.55\mu\text{m}$ 的激光, 在大气中或烟雾中传输性能好,

保密性强，已用于便携式激光测距仪。铒激光器输出的 $2.94\mu\text{m}$ 激光和钬激光器输出的 $2.91\mu\text{m}$ 激光适用于激光手术及生物工程等方面。

稀土还可以形成多种激光晶体的基质化合物。包括氟化物 (LaF_3 等)、络氟化物 (Y_2F_6 , BaYF_5 等)、无序络氟化物 $\text{CaF}_2\text{-REF}_3$ 、 $\alpha\text{-NaCaCeF}_8$ 、 $\text{Ca}_2\text{Y}_5\text{F}_{19}$ 等)、氧化物、硫氧化物、铝酸盐 (YAlO_3 , SrAl_2O_9 等)、石榴石 ($\text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)、硅酸盐、锆酸盐、磷酸盐、钽酸盐、钨酸盐、钼酸盐等。稀土还可以构成许多激光玻璃。稀土激光玻璃材料易于制备和加工成棒、圆盘、纤维，光学性质可调。稀土可以制成脉冲能量最大，输出功率最高的固体激光器。

掺钕的钇铝石榴石晶体 ($\text{YAlO}_3\text{: Nd}$, YAG: Nd)，在以脉冲激光的方式使用时，重复频率可高达每秒几百次，每次输出功率可达百瓦以上，以连续激光的方式使用时，输出功率已超过一千瓦，钕玻璃是目前输出脉冲能量最大（高达 10^5J ），输出功率最高（ 10^{12} 瓦以上）的固体激光材料，它的大型激光器用于热核聚变的研究中。国内外现已广泛将 YAG: Nd 激光晶体和钕玻璃用于激光热核聚变、激光制导、激光测距、激光打孔与焊接的激光医疗机、激光光谱仪、和激光微区分析仪等方面，例如，使用激光眼科医疗机可进行虹膜打孔，使眼疾患者重见光明。

激光的普遍应用，必须解决它的调试和监测问题，稀土上转换材料就担当了这一任务。稀土具有吸收了几个能量低的红外光以后，再把它们的能量加和起来，发射出能量高的可见光的本领（即上转换）。因此，可以把人眼看不见的红外光转换成可见光。例如，利用掺铈作敏化剂，掺铒作激活剂的上转换材料

$\text{BaY}_2\text{F}_8: \text{Yb}^{3+}: \text{Er}^{3+}$, 可将掺硅的砷化镓半导体发射的 0.97 微米看不见的红外光转变为 0.54 微米的可见光的绿光, 利用此材料可制成体积小的发光二极管, 这种红外变可见的材料还可以把人眼看不见的波长为 1.06 微米的红外激光转变为绿色的可见光, 从而可将激光光斑的大小显示出来, 这种显示材料可用于激光器的调试和准直。

随着集成光学和光纤通讯的发展, 需要微型的激光器和放大器。近年来, 发展了稀土的光纤激光材料, Nd^{3+} 的 1.33 微米和 Er^{3+} 的 1.55 微米的激光波长与光纤通讯最佳的窗口相匹配, 很适合作为低损耗传输的激光光源。对掺铒的光纤放大器的研制最近又取得了很大的进展, 目前, 使用掺铒光纤进行实验, 完成了海底通讯实验和 900 公里的长距离通讯实验。

最近几十年来, 稀土作为发光材料和激光材料取得了巨大的应用成果, 在稀土发光的理论研究方面也有很大进展:

(1) 在镧系光谱的研究方面, 1942 年 Racah 发展了处理较复杂的原子光谱理论, 简化了对镧系光谱的计算, 引入 Racah 参数用以描述由于 4f 电子之间的互斥面引起的光谱劈裂。50 年代, Elliot 和 Steven 等人把 1929 年 H.A.Bethe 开创的晶体场理论用于研究稀土, 提出了等价算符法, 用点电荷模型计算稀土的晶场参数。同时, G.H.Dieke 在美国的 Johns-Hopkins 大学建立了高分辨率的光栅光谱仪, 从事镧系光谱的工作, 作出了比较详细的三价镧系离子的能级图。直到目前, 人们还常利用这些能级图解释镧系离子的吸收和荧光光谱。1962 年, B.R.Judd 和 G.S.Ofelt 报道稀土离子在其周围电场的作用下, 它的 $4f^n$ 组态与相反宇称的 d 和 g 组态混合而使原属禁戒的 $f-f$ 跃迁变为可

能，从而发生感应的电偶极跃迁。据此他们提出了研究稀土光谱强度的 Judd-Ofelt 理论，由此求得的强度参数可计算辐射跃迁几率，辐射寿命和荧光分支比等一些光谱参数，成为目前广泛用于估价稀土激光和发光材料的一个重要的理论工具。1964 年 Judd 又观察到一些稀土离子的谱带强度对环境的改变比较敏感，称为“超灵敏跃迁”，并总结出这些跃迁的选择规则。目前虽然提出了各种机理加以解释，但其来源迄今仍未解决。镧系的 4f 电子是否参与成键，是长期以来众所关心的问题。60 年代以来对稀土光谱谱带位移的研究结果表明，稀土的化学键虽以离子键为主，但在一些化合物中仍有一定的共价性。由于谱带的劈裂与稀土中心离子周围环境的对称性有关，在晶场理论、群论和选择规则的指导下，目前对 Eu^{3+} 等稀土离子在不同点群对称性下的能级数目和谱带的劈裂数目都可计算出来，已有可能利用谱带的劈裂数目探讨稀土离子周围环境的对称性。在此基础上，近年提出了利用稀土离子作为荧光结构探针，研究蛋白、血清等生物大分子的结构，并可利用选择性激发光谱，研究稀土离子形成的各种发光中心的结构（离子对中心、缔合中心和分子中心等）。

(2) 在能量传递的研究方面，1953 年 D.L.Dexter 提出了敏化发光的理论。到 60 年代，根据稀土的发光随时间衰减，进一步研究了能量的直接传递、快扩散迁移等过程。近年来对声子参与的能量传递引起了很大的关注，计算了多声子的弛豫速率，引入的多声子参数可用于对稀土发光和激光材料进行评价。由于稀土的发光效率与上述的能量传递过程密切相关，因此，有关的理论研究是很重要的。

(3) 在新现象的发现方面，1959 年在稀土中发现了光子的

加和现象，利用 Yb^{3+} 作敏化剂， Er^{3+} 、 Ho^{3+} 或 Tm^{3+} 作激活剂，可实现上转换过程，把吸收的红外光变为可见光。基于这一发现，已制成显示用的器件。与此相反，1974 年又在镨的化合物中发现光子的劈裂现象，吸收一个大能量的紫外光子后，可分别发射两个能量较小的可见光子，量子效率竟高达 140%，这一奇异的现象还有待进一步研究。

我们在稀土光谱和稀土发光材料研究方面已经做了大量工作。在镧系光谱的研究方面，我们提出了一些规律性的研究成果：

(1) 提出了三价镧系离子的一些光谱性质（如基态的量子数 S 、 L 、 J 、光谱劈裂因子 g 、基态与最靠近的上能级的能量差 Δ 等）随原子序（ Z ）变化的规律；

(2) 提出了镧系离子的电荷迁移带随环境变化的规律；

(3) 根据变价镧系离子的电荷迁移带可算出它们的光学电负性。我们发现，光学电负性 χ 与标准还原电位 $E_{Ln}(\text{M}^{3+} \rightarrow \text{M}^{2+})$ 、 $E_{Ln}(\text{M}^{4+} \rightarrow \text{M}^{3+})$ 之间存在如下的线性关系：

$$E_{Ln}(\text{M}^{n+} \rightarrow \text{M}^{n-1}) \text{ (伏)} = 4.273\chi(\text{M}^{n+}) - 7.776 \quad (n=3 \text{ 或 } 4)$$

4) 我们根据光谱法得到的上式，求得了镧系离子的电负性数据 $\chi(\text{M}^{n+})$ ，它比目前元素周期表中所用的用热化学法求得的电负性数据更合理，更能反映出不同镧系离子对电子吸引能力的差异和变化规律。

(4) 根据变价镧系离子上式的线性关系，观察到镧系离子的电子组态的相对稳定性遵循奇偶数变化的规律，即基态光谱项中的 L 为奇数的电子组态（ $L=3$ 的 F 项和 $L=5$ 的 H 项）的稳定性低于 L 为偶数的电子组态（ $L=6$ 的 I 项和 $L=0$ 的 S 项）。根

据镧系离子电子组态的相对稳定性也可把镧系分为四族，从而可进一步解释镧系性质变化规律中存在的“四分族效应”或“双—双效应”。

(5) 在谱带强度的研究方面，我们提出了 Nd^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} 或 Tm^{3+} 的吸收光谱中的一些谱带的强度，特别是 $\Delta L=2$, $\Delta J=2$ 的超灵敏跃迁谱带的强度 P 与强度参数的总和呈直线关系，由此求得的结果与 Judd-Ofelt 理论求得的相符。

(6) Eu^{3+} 的红 / 橙发射强度比 (R/O) 和 Dy^{3+} 的黄 / 蓝发射强度比 (Y/B) 都同属超灵敏跃迁与非超灵敏跃迁的发射强度比，我们观察到 Eu^{3+} 的 R/O 与 Dy^{3+} 的 Y/B 随环境的变化都遵循类似的规律，当比较相同的化合物系列时，如 Dy^{3+} 的 Y/B 随化合物的系列增大，则 Eu^{3+} 的 R/O 也随此系列化合物的同一顺序增大。

在探找新型的稀土发光材料方面，我们较系统地合成了大量的掺稀土 (Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Sm^{2+} , Eu^{3+} , Eu^{2+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} , Yb^{2+}) 的钒酸盐，钨酸盐，磷酸盐，硼酸盐，镓酸盐，钛酸盐，锆酸盐，硅酸盐，锑酸盐和铋酸盐等无机化合物及稀土的二甲基亚砷、二苯基亚砷等亚砷配合物，研究其组成、结构和近邻环境对光谱和发光性能的影响，并研究发光的能量传递、敏化和猝灭，特别对如何利用我国丰产的钇族稀土中镝 (Dy^{3+}) 作为发光材料做了较系统和较大量的工作。对如何利用更简便安全的新方法合成二价 Eu^{2+} 等低价稀土发光材料也取得了前人尚无报导的新结果。现就此两方面的进展简述于后：

(1) Dy^{3+} 作为灯用发光材料的研究，目前在发光材料中所

使用的稀土主要是含量稀少的铕 (Eu^{3+} , Eu^{2+}) 和铽 (Tb^{3+}), 分别利用它们发射红、蓝和绿光。即使在南方稀土离子吸附型矿中, 铕和铽的含量均很低, Eu_2O_3 仅占 0.1%, Tb_4O_7 为 1.13%, 因而价格昂贵, 按目前国内价格约为每公斤几千元, 故制成的产品成本高, 影响了它们的应用。但 Dy_2O_3 在同一矿中的含量高达 7.48%, 价格便宜, 按目前国内价格约为每公斤 300 元。 Dy^{3+} 可发射黄光 (Y) 和蓝光 (B) 在合适的黄 / 蓝光发射强度比 (Y / B) 时可发射白光。因此, Dy^{3+} 是一种很有发展前途的廉价的灯用发光材料。国外在这方面的研究工作很少, 为此, 近年来我们对 Dy^{3+} 的发光开展了较多的研究工作, 逐步克服了它在紫外区没有宽而强的电荷迁移带和 f-d 跃迁带, 因而吸收紫外光较差的缺点。我们利用基质敏化 (如利用钒酸盐中的钒酸根), 或利用具有宽带的敏化剂敏化 (如 Ce^{3+} 或 Bi^{3+}), 或利用宽带敏化剂 (如 Pb^{2+}) 吸收能量后传递给 Gd^{3+} , 以 Gd^{3+} 作为能量传递的中间体再传给 Dy^{3+} , 从而解决了 Dy^{3+} 对紫外激发光吸收很少的不足。为调整合适的黄 / 蓝发射强度比 (Y / B) 以调整光色, 我们通过大量的工作, 总结出影响 Y / B 的如下规律: (a) 对结构相同的化合物, Dy^{3+} 的 Y / B 随着次近邻元素 ($\text{Dy}^{3+}-\text{O}^2-\text{M}^{n+}$) M 的离子电荷一半径比的减小而减小, 随 M 的电负性的减小和 Dy-O 之间共价程度的增大而增大。 Eu^{3+} 的红 / 橙发射强度比 (R / O) 的变化也遵循相同的规律。(b) Dy^{3+} 处于有反演中心和对称性很高的格位时, Dy^{3+} 不发光, (如 Ba_2YSbO_6 : Dy 和 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$: Dy); 当 Dy^{3+} 处于没有反演中心的格位时, 如 ($\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$: Dy 和 LaVO_4 : Dy), 其 Y / B 小于处于偏离反演中心的格位 (如 CaNb_2O_6 : Dy 和 YVO_4 : Dy)。

(c) 当 Dy^{3+} 取代基质中等价的离子时, (如三价稀土离子), 其 Y/B 一般是不随 Dy^{3+} 的浓度而改变。但当 Dy^{3+} 不等价取代基质中的离子时, 由于缺陷的生成而产生局部对称性的改变, 从而引起 Y/B 随 Dy^{3+} 的浓度而改变。(d) 温度改变时, 未观察到 Y/B 的明显改变。

根据我们上述观察到的有关 Dy^{3+} 的发光规律, 目前我们已合成出一些掺 Dy^{3+} 的发白光的材料, 并制成高压汞灯和低压汞灯。初步测试结果表明, 125 瓦高压汞灯的光通量已达 5300 流明, 超过部颁标准。制得色温高于 5000K 的发白光的紧凑型双 U 管的低压汞灯。目前正进一步改进和提高性能, 努力结合我国具有丰富的镝资源的国情, 做出具有我国特色的灯用发光材料。

(2) 低价稀土发光材料新合成方法的研究: 二价 Eu^{2+} 是目前广泛用作发蓝光的材料; 但在复合氧化物中均需使用 H_2 , H_2+N_2 或碳等作为还原剂, 使三价 Eu^{3+} 还原为二价 Eu^{2+} , 在使用氢气时, 既不安全, 也不经济方便。我们曾对 Eu^{3+} 和 Eu^{2+} 等稀土在硼酸盐中的发光进行了大量的组成、结构对发光性能的影响的研究工作, 在此基础上, 首次发现在具有四面体网络结构的硼酸盐 SrB_4O_7 中, Eu^{3+} 在空气下合成时可还原成二价 Eu^{2+} 。这是一个发射 367nm 紫外光的日本牌号为 NP-802 (N) 和德国牌号为 L112 (O) 的商用发光材料。过去这些材料都是在氢气环境中还原制得的。通过我们的工作, 提出了一个简便、安全和经济的新方法, 可在空气中合成这一商用的发光材料。同时, 我们还发现在此基质中, Sm^{3+} 和 Yb^{3+} 在空气下合成时也可还原成二价 Sm^{2+} 和 Yb^{2+} 的罕见现象。 $\text{SrB}_4\text{O}_7: \text{Sm}^{2+}$ 在 684.5nm 出现

根 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ 跃迁的窄谱线，在 200Kbar 的压力范围内，此谱线随压力改变的斜率为 $0.255\text{Å} / \text{Kbar}$ 。因此，它可作为准确测量高压用的光学传感器，比传统使用的红宝石 ($\text{Al}_2\text{O}_3: \text{Cr}^{3+}$) 优越，因为 $\text{SrBr}_4\text{O}_7: \text{Sm}^{2+}$ 的 684.5nm 窄谱线是不会发生劈裂的，线宽仅为 1.5Å，在加压时不会由于谱线的压力增宽而干扰压力的测量。温度对波长漂移的影响也很小，仅为 $-0.001\text{Å} / ^\circ\text{C}$ 。但红宝石中的 Cr^{3+} 发射的是会劈裂为 R_1 和 R_2 的二重线，谱线较宽 (7.5Å)，温度对波长漂移的影响也较大 ($+0.068\text{Å} / ^\circ\text{C}$)。

我们提出了在空气中可使 Eu^{3+} 等稀土还原为二价的条件为：(a) 基质中必需不含氧化性的离子。(b) 掺入的三价稀土离子 RE^{3+} 必需取代基质中不同价态的阳离子如二价的碱土离子，由于电荷不平衡而生成缺陷，利用缺陷中的电子传递给稀土 RE^{3+} ，而使之还原为二价。(c) 被取代的阳离子的半径必需类似于二价稀土 RE^{2+} 离子的半径。(d) 基质必需具有合适的结构。对于碱土硼酸盐来说，硼酸根必需具有含四面体的结构。在 SrB_4O_7 中，全部硼酸根均为四面体结构，故在此基质中不仅 Eu^{3+} ，而且 Sm^{3+} 和 Yb^{3+} 都可被还原为二价。目前已进一步证实，遵循我们提出的这些条件，可在空气中合成出更多的掺 Eu^{2+} 的碱土硼酸盐蓝色发光材料（包括一些商用牌号）。

近年来我们从事新的荧光照明光源材料的研究，即稀土类的发光材料，分别是用 Eu^{2+} ， Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 等激活的一些晶体。目前国内外普遍采用的是 $\text{BaMg}_3\text{Al}_{16}\text{O}_{27}: \text{Eu}^{2+}$ （蓝色）， $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}: \text{Tb}^{3+}$ （绿色）和 $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$ （红色）三种基色荧光粉，要消耗较多的贵重稀土元素钇、铕和铽，且合成温度较高，故成本很高，不便推广。我们的目标是寻找一类能够普遍使

用，达到节能目的的三基色荧光灯粉。

我们首先根据国内外研究情况，仔细地分析了铈铽激活的硼酸镁这种材料，考察了组成、温度对它的发射及激发光谱的影响，结果表明在 254nm 紫外激发下，通过共传递，铈对铽有良好的敏化作用。最近又研究了 GdB_3O_6 中 Ce^{3+} ， Sm^{3+} ， Dy^{3+} 的发光和 Ce^{3+} 的敏化机理。 GdB_3O_6 是一个良好的基质材料， Gd^{3+} 起着将激发能量从敏化剂 Ce^{3+} 传递给激活剂的中间作用，但由于含钆量大因而成本高，我们研究可否用 La 或 Y 部分的取代 Gd，发现可能用 20mole% 的 La 取代 Gd。在前人工作的基础上，我们仔细的研究了 $\text{GdB}_3\text{O}_6\text{--CeB}_3\text{O}_6$ 二元体系中 Tb^{3+} 的光致发光。肯定了在此体系中， Tb^{3+} 的发光主要是靠 Ce^{3+} 的敏化作用， Ce^{3+} 通过电多极作用向 Tb^{3+} 传递能量。 Gd^{3+} 在此能量传递过程中起中间体作用。在铈含量相当大的范围内 (0.25—0.30mole%) 可得到 Tb^{3+} 的高效发光，即用廉价的铈部分的取代昂贵的钆，可以得到组成为 $\text{Gd}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{B}_3\text{O}_6$ 的实用绿色荧光材料。在 Eu^{2+} 激活的蓝色荧光材料方面，我们主要研究了 Eu^{2+} 在碱土氯磷酸盐基质中发光。基质为 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ ，均为磷灰石结构。采用晶胞参数法测定得到 Sr—Ca 盐和 Sr—Ca—Ba 盐两体系固相下限的相关系，确定固溶体范围和 Eu^{2+} 在其中的荧光光谱随组成的变化，计算了 $\text{Eu}^{2+}5\text{d}$ 激发态能级的分裂。从中找到了组成为 $\text{Sr}_3\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_3\text{Cl:Eu}^{2+}$ (0.03mole%)，发射峰值为 450nm，发光效率甚高的蓝色发光材料，并已用于试制三基色灯的实验。另外还发现了一种半高宽为 80nm，发射峰值为 490nm，用于配制高显色荧光灯的蓝绿色粉，其组成为 $(\text{Ba}, \text{Mg}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl:Eu}$ ，也已应用于

试制高显色性荧光灯的实验。

我们考虑到一些复合磷酸盐，如磷硅酸盐和卤磷酸盐等，都是良好的发光材料的基质化合物，因而对它们进行了较系统的研究。研究了 Ce, Tb, Gd, Dy 在稀土硅磷酸盐中的发光，确定了基质的最佳组成为 $\text{RE}_2\text{O}_3 \cdot 0.10\text{SiO}_2 \cdot 0.95\text{P}_2\text{O}_5$ ($\text{RE} = \text{La}, \text{Gd}$)，结构为单斜晶系。在 Ce 和 Tb 共激活的上述基质中 Ce^{3+} 对 Tb^{3+} 有强的敏化作用。 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 的最佳含量分别为 0.3 和 0.15mole (在 La 基质中) 和 0.3 和 0.8mole (在 Gd 基质中)，它们产生绿色发光，是很有希望的三基色灯用绿色成分。研究了 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 之间的能量传递机理为共振能量传递，在 Gd 基质中，Gd 也起着能量传递的中间体作用。

在紫外激发发光材料方面，我们还针对社会上保健、灭蚊等需要，研究过几种在短波发射的发光材料的性能及其合成反应机理。例如铅激活的二硅酸钡是一种诱虫用的黑光灯荧光材料。我们研究了固相反应的温度、时间及反应物用量与产物 $\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Pb}^{2+}$ 的发光性质之间的关系，合成出性能良好的 $\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Pb}^{2+}$ ，其发光性能为国内同类产品的 111%，为日本 SPD-8S 同类产品的 108%，其制灯性能也较好。我们和中国科学院动物研究所合作研究诱捕蚊虫的光源，对中华库蚊（中国大陆主要蚊种）的趋光性作实验观测，研究了光辐射波长与蚊虫诱捕率之间的关系，找出最佳诱捕率的光源波长范围，相应地研制出硅酸钡钡这种紫外激发发光材料，制成了诱蚊荧光灯。经过长期在城市及农村各种场所实地试用，证明其实用效果很好，经济效益高，生态效益好。

氟硼酸铈钡也是一种近紫外发光材料，我们研究了它的合成

反应机理，确定了荧光体最佳反应条件在 $> 730^{\circ}\text{C}$ 温度下和 $\text{CO}+\text{CO}_2$ 气氛中焙烧 SrCO_3 、 SrF_2 、 H_3BO_3 、 NH_4F 和 EuCl_3 的混合物，得到的产物组成为 $\text{SrB}_4\text{F}_{0.1}\text{O}_{6.95}:\text{Eu}$ ，属单斜晶系，其发光强度是日本东芝 SPD-8S 荧光粉的 2.2 倍。

在稀土发光材料的研究方面，我们还要结合高效节能荧光灯的研制，研究材料的激发和发射的动态过程，光衰机理及其改进方法，高效、低成本的新型三基色荧光粉的化学组成、结构与性能的关系，杂质、缺陷等对发光效率的影响；研制新型稀土发光薄膜；研究稀土激光材料中的能量传递、敏化及激活离子的相互作用，探寻新型激光材料。

2.2 造福于人类的稀土 X 射线发光 和存贮发光材料

自从 1895 年伦琴发现 X 射线以后，它很快就用于医疗诊断，现在，X 射线透视、照像几乎普及于所有的医院，并广泛应用于机场安全检查和工业探伤等。X 射线是高能量电磁波，它有极强的穿透物质的能力，例如穿透人体，工业产品等，由于物质中各部分化学组成对 X 射线吸收的不同，透射的 X 射线的强度就产生相应的空间分布。如果人眼可以看见 X 射线的话，人们就可以通过它的强度的空间分布观察到物质内部的情况。可惜人眼的视觉灵敏度和 X 射光谱波并不匹配，不能直接看到 X 射所形成的图像。但是可以利用 X 射线激发发光的材料做成荧光屏作为探测器，荧光屏把 X 射线转变为人眼可见的绿色荧光，荧光屏上各处的荧光强度（亮度）和透射的 X 射线强

度的空间分布成正比，屏上暗的部分相当于人体组成密度大、吸收率高的地方，屏上亮的部分则相当于密度小、吸收率低的地方，医生就可以根据屏上的荧光图像判断人体内的病变部位，这就是医学上的 X 射线透视检查。同样也可用于包裹物品、工业产品的检查。X 光照像则必须利用另一种发光材料做成 X 射线增感屏，将这种增感屏紧贴在 X 光照像胶片上，放在暗合里，当透射的 X 射线照射在暗合上，透过暗合时，其中的增感屏可以有效地吸收 X 射线，把它转变为一种波长和胶片感光灵敏度相匹配的可见荧光，使胶片感光，经显影定影后，就形成一幅可供观察的图像。不使用增感屏是不行的。因为 X 射线穿透力极强，对于一般照像底片，X 光大量穿透而过，而且其波长与胶片感光灵敏度相去甚远，很难使底片感光。当用长时间的 X 光使底片感光，就会造成病人和医务人员身体的极大损伤，这是根本不允许的。首先使用的增感屏是钨酸钙（ CaWO_4 ）屏，1906 年皮宾（Puppin）发现 CaWO_4 能将 X 射线转变为蓝色的荧光，尽管它的发光效率仅为 5%，但是由于它成本低，容易做成分解率较高的增感屏，所以直到现在仍是重要的 X 射线发光材料。射线透视或照像既要求图像清晰，可以显示人体中细微的病变；又要求尽可能减小所使用的 X 射线辐照剂量。几十年来人们就在为解决这两个问题而努力。降低 X 射线辐照剂量问题的突破是在 70 年代初，当时研制出几种有效的稀土 X 射线发光材料。1970 年最先被研制和应用的稀土类增感屏用的 X 射线发光材料是 Tb^{3+} 离子激活的 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ ， $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ 和 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ 。它们的 X 射线吸收率大于 CaWO_4 ，X 射线激发发光效率是 18%，也显著地优于 CaWO_4 ，但是它的发光是由 Tb^{3+} 离子跃迁产生的绿光发

射，由它制成的增感屏必须用感绿光的 X 光胶片与之配套使用，而感绿胶片的贮存期短，容易产生灰雾，又必须在全黑的暗室中使用，这些都限制了 $Gd_2O_2S:Tb$ 的广泛应用，虽然含 Tb^{3+} 浓度 $< 0.001\text{mole}$ 的 Gd_2O_2S 也可产生 Tb^{3+} 蓝光发射，但是这种发射的余辉时间也较长，不适合于用作增感屏的材料。其它，如铽或铕激活的溴氧化钨也是很好的 X 射线增感屏材料。

目前，较为广泛使用的是铕激活的氟氯化钡增感屏。氟氯化钡具有氟氯铅矿 $PbFCl$ 的结构，组成为 $Ba_{0.99}Eu_{0.11}FCl$ 晶体的晶胞参数为： $a = 4.3927\text{\AA}$ ， $c = 7.2248\text{\AA}$ ， $V = 139.41\text{\AA}^3$ ，X 射线密度 $= 4.56\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。 $BaFCl$ 的单胞结构如图 16 所示，在 Ba^{2+} 离子的一边是四个等距离处于同一平

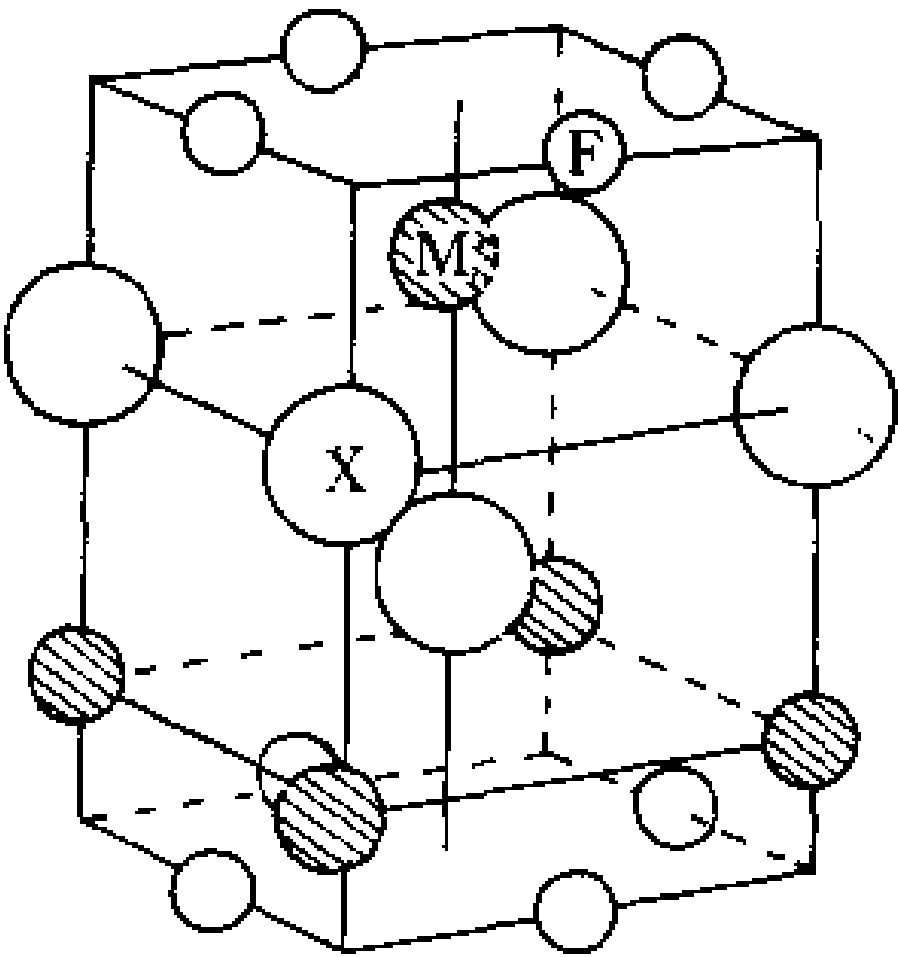


图 1 MFx 的晶体结构

面上的氟离子，在另一边有五个氟离子，其中四个处于同一平面上，第五个则位于通过 Ba^{2+} 离子的晶轴上稍远一些，形成 $-F-Ba-Cl-Cl-$ 层状结构。因而 $BaFCl$ 晶体的形貌也是沿 C 轴形成薄片堆积层错的鳞片。 Ba^{2+} 和 Cl^- 离子处于 C_{4v} 点对称中心格位， F^- 离子处于 C_{2v} 对称中心格位，激活剂 Eu^{2+} 离子随机地占据 Ba^{2+} 离子的格位。

$BaFCl:Eu^{2+}$ 可以采用固相反应法合成，由 BaF_2 、 $BaCl_2$ 、

EuCl_3 或 EuF_3 混合，在 $\text{H}_2\text{--N}_2$ 气氛中和 $750\text{--}850^\circ\text{C}$ 下焙烧合成，也可以采用 NH_4F 溶液和过量的 BaCl_2 溶液在剧烈搅拌下混合产生均相沉淀，然后用喷雾干燥法，得到颗粒均匀的粉末。再在 $\text{H}_2\text{--N}_2$ 气氛中和 750°C 条件下焙烧晶化 0.5 小时。这样可以得到接近于椭圆球状晶粒。这种形貌的粉晶在制作发光屏时可以排列致密，减少荧光的折射和散射，这样制得的发光屏要比鳞片状粉晶制成的发光屏的成像质量要好。 BaFCl:Eu^{2+} 的化学性质十分稳定，所以 BaFCl:Eu^{2+} 是一种良好的 X 射线发光材料。

BaFCl:Eu^{2+} 的发光是由 Eu^{2+} 的 $5\text{d--}4\text{f}$ 跃迁发射产生的窄带发光，峰值波长 390nm ，在 363nm 处还叠加有一个锐线发射，相当于 Eu^{2+} 的 f--f 跃迁。 BaFCl:Eu 使感蓝胶片曝光的速度是 CaWO_4 的 5~7 倍，因此可以用于制作 X 射线高速增感屏。

我们对氟氯化钡铕的合成，发光性能及其在 X 射线照像增感屏中的应用，曾进行过较为系统的和深入的工作。国外采用的高温固相反应法合成氟氯化钡，必须在含氢的还原气氛中焙烧，工艺设备复杂。我们研究出一种在常温水溶液中均相沉淀法合成该化合物，然后再在空气中短时间焙烧晶化的方法，制成了颗粒细，余辉短，发光性能良好的氟氯化钡铕，并用这种多晶材料制成了高速增感屏，使用效果良好，其增感因数是中速钨酸钙屏的 4~5 倍，受到医院的欢迎，很快地在北京化工厂投产，产生较大的经济和社会效益。

我们随后研究了上述新合成反应的机理，发现 BaFCl 中的 Eu^{3+} 在焙烧时发生还原性热分解，即使在空气的氧化气氛中也能部分的转化为二价铕 Eu^{2+} 。

为了寻找更好的基质材料，我们研究过各种碱土金属氟卤化物体系及 Eu^{2+} 在其中的发光，总结了这些二组分体系相图类型与组分的晶胞参数比 c/a 相对差值 $R(\%)$ 之间的关系。当 $R(\%) < 3.4$ 时形成固溶体体系。当 $3.4 < R(\%) < 5.5$ 时，形成共晶体系，当 $R(\%)$ 更大时，则体系的相图比较复杂。我们合成了六种 Eu^{2+} 激活的碱土金属氟卤化物 $\text{MFX}:\text{Eu}^{2+}$ ($M=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}; X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)，研究了它们的荧光发射光谱和激发光谱，讨论了 Eu^{2+} 离子的跃迁发射随基质晶体组成和结构变化的规律，以及温度对于 Eu^{2+} 的 $d-f$ 和 $f-f$ 两种特征跃迁发射的影响。根据晶体场理论，按照 C_{4v} 点对称性，计算得到 $\text{MFClt}:\text{Eu}^{2+}$ ($M=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 晶体中 Eu^{2+} 离子的 $4f^65d$ 激发态能级分裂值，所得结果与实验值吻合很好。

在 X 射线发光方面，我们还研究过稀土激活的稀土硫氧化物这一类材料。首先研究了作为基质材料的镧，铈，钆的硫氧化物及它们之间形成的二组份体系的相关关系和晶体结构，其次研究了铈和铽离子在这些基质晶体中的 X 射线，阴极射线和紫外线激发发光，探讨了光谱的规律及发光猝灭机理。在这些材料中以 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$ (0.002mole%) 具有最好的 X 射线发光效率，用它作成的增感屏也具有最高的增感速度和成像分辨率。

近年来，X 射线的医用诊断由于光激励发光材料的研究而出现一个崭新的面貌，光激励发光材料是一种新型的 X 射线激发、存贮、发光材料。它的计算机成像系统的应用将是一百年来，X 射线诊断方面的一个重大突破。它将革除繁琐的 X 光胶片的感光、定影、显影等全部冲洗过程，不再把 X 光胶片固定在灯光箱上进行诊断，而直接用激光阅读图像，以求得到最高

空间分辨的图像，它能清晰地显示人体内的病变（见图 2~2）。医务人员可以调用上百张图像进行诊断，也可同时调用一张图像进行会诊，这种图像可以通过电话线传输到百里之外，实现远距离会诊，而这种 X 射线存贮成像屏可以消除、重复使用达 2 万次之多，十分方便，同时，它又可以大大减小辐照剂量，约为普通照像的 15%。许多年来人们在降低 X 射线使用剂量方面，先后采用中速及高速增感屏，将 X 射线影像有效的转变为可见荧光图像后再在胶片上感光，可以分别降低 X 射线使用剂量到最初的 1/40 和 1/190。但病人照一张 X 光像仍要接受约 1~2 仑的剂量。只有使用计算机控制光存贮发光系统，才能最终解决对人体无害的 X 射线诊断。（见图 2~3）因此，有人称这是一个

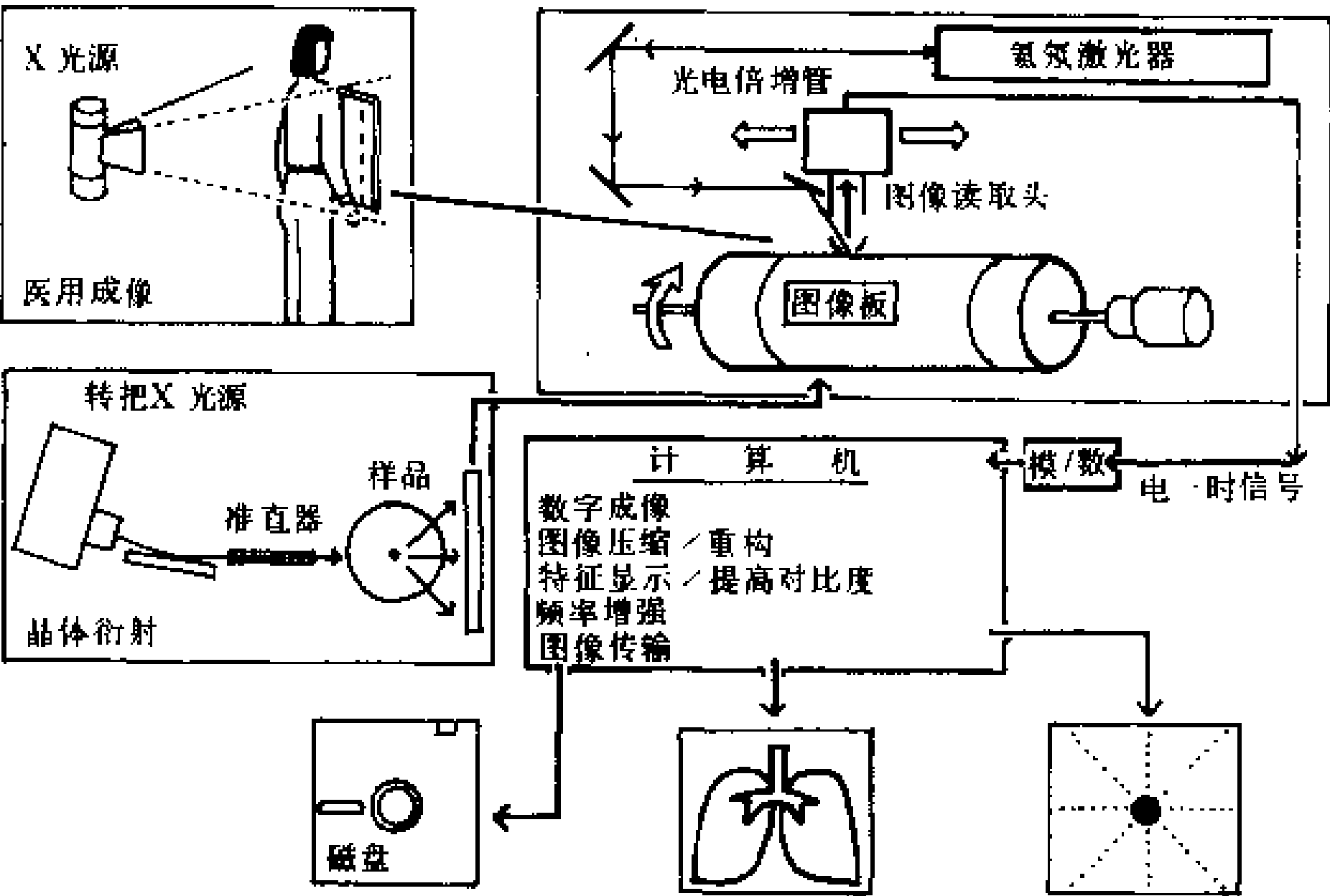


图 2-2 X 射线诊断光存贮计算机系统示意

世纪以来 X 光技术领域第一个重大的变化，它将改变医学诊断的面貌。

目前，作为 X 射线存贮发光材料的，首推铕激活的氟溴化钡 (BaFBr:Eu)。这是我们长期研究，并在世界上处于先进地位的项目。

两个目标: 降低 X 射线辐照剂量, 提高图像清晰度

X 射线剂量 发展阶段:

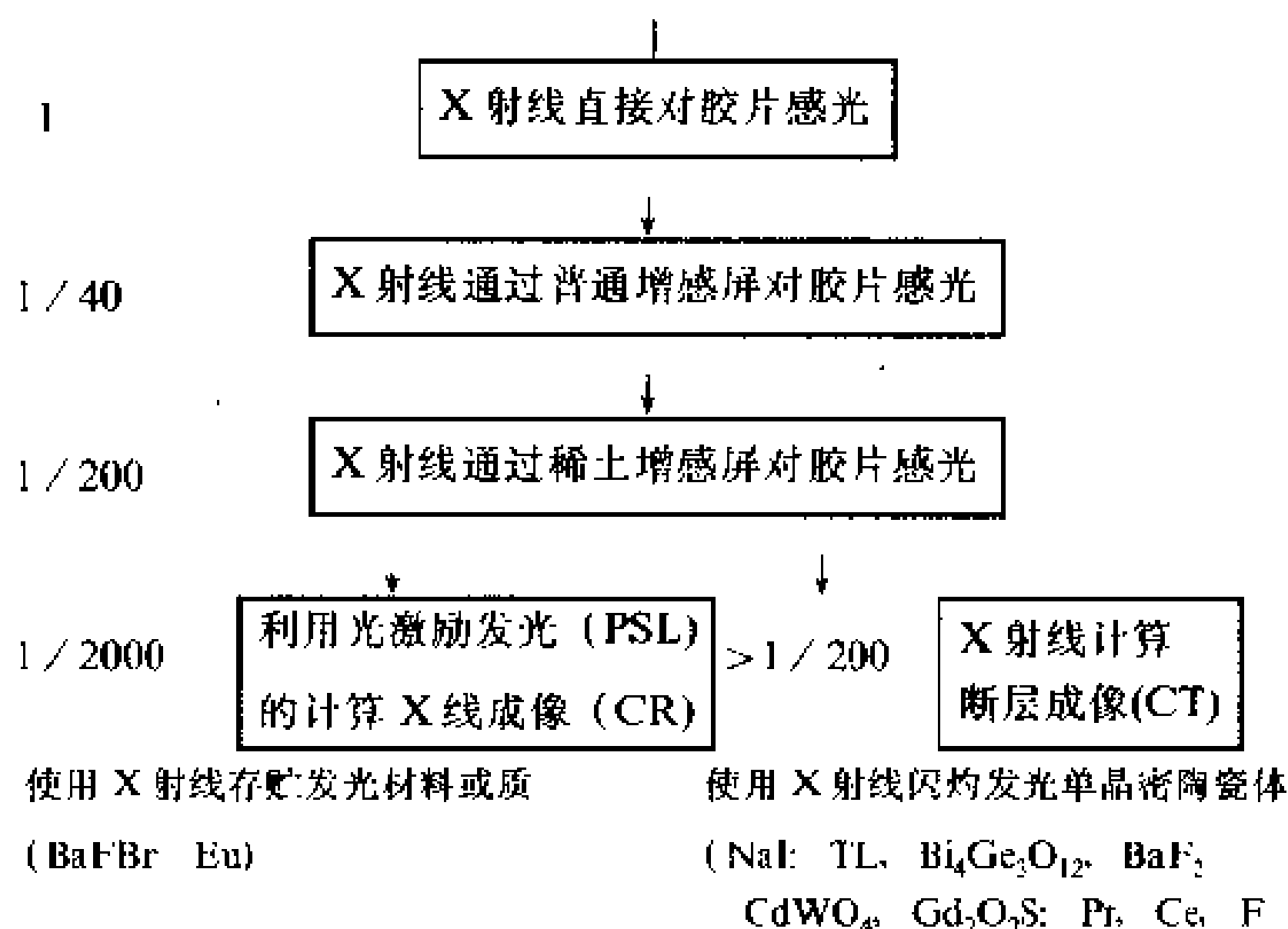


图 2-3 X 射线成像检查的发展

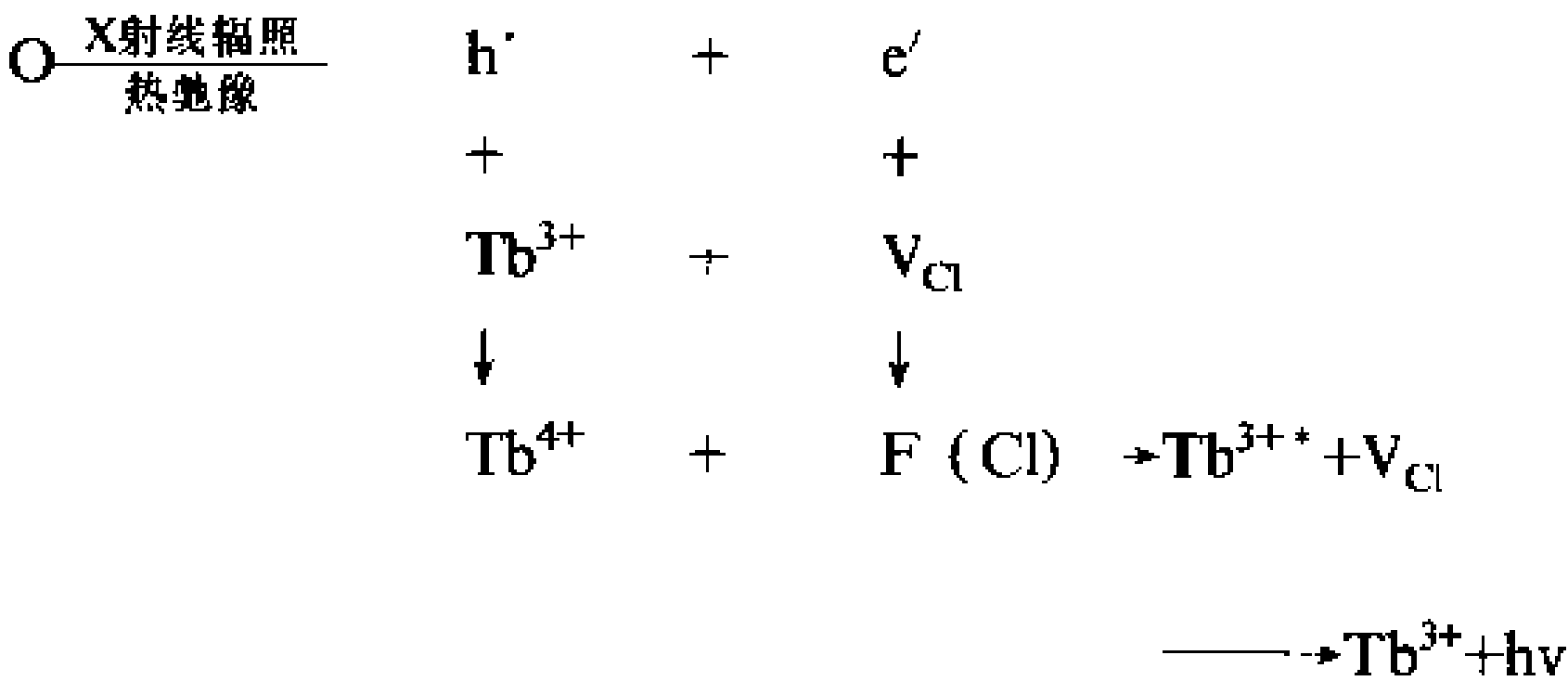
BaFBr: Eu 做成的 X 射线影像存贮屏，它把 X 射线成像存贮起来，然后用聚焦到 0.1mm 的 He-Ne 激光光束在屏上作行帧扫描，将每个点上所存贮的 X 射线能量转换为可见荧光，经光电倍增管接收转变为电压的时序信号。利用数字成像技术，经过模数变换—数字处理—数模变换，最后显示在监视器上或再现在胶

片上。这样的计算 X 射线照像系统所需要的 X 射线剂量只相当于增感屏-胶片组合照像的数十分之一，而且所得图像质量更好。BaFBr: Eu²⁺晶体的这种 X 射线诱导、可见光激励的发光机理不同于 X 射线激发的瞬时发光，它涉及到晶体中各种色心的生成，Eu 离子的价态的变化等。X 射线辐照晶体产生的电子被阴离子空位俘获形成 F 色心，空穴被某些负电中心俘获，从而把 X 射线能量暂时地存贮起来。当随后用长波可见光激励时，把 F 心中的电子电离出来与空穴复合，把 Eu²⁺转变为 Eu²⁺的激发态，随即产生 Eu²⁺的 d-f 跃迁发射。

几年来在 X 射线激发发光研究的基础上，我们找到了一类 X 射线诱导光激励发光材料，它的发光效率是前者的数十倍，这种晶体材料的发光过程不仅有激活离子的直接跃迁发射，而且还包含有多种其他电子过程，例如晶体受 X 射线辐照时，产生大量的电子空穴对，晶体中稀土离子与电子或空穴的结合而引起的价态的改变，或发生电荷转移态的激发，电子和空穴分别被阴离子空位和某些负电中心所俘获，而形成各种色心等。因而这类晶体可以充分的利用 X 射线的能量，而有效地将它转变为相应的可见辐射。

我们着重探讨了经 X 射线辐照后，BaFBr 中其它稀土离子的光激励及热激励发光的机理。研究的结果表明：稀土掺杂的 BaFBr 晶体在受到 X 射线辐照后，产生许多 F 色心和俘获空穴的缺陷，当辐照后的晶体在长波可见光的激励下，均产生相应稀土三价离子的特征发射。我们仔细测定了晶体受 X 射线辐照过程中和受光激励过程中，晶体中的某些稀土离子（Tb³⁺，Ce³⁺，）浓度的变化，以及 F 色心含量的变化，得出如下的论

断：当晶体受到 X 射线辐照时，产生大量的电子空穴对，其中的空穴可以被三价稀土离子 Ce^{3+} ， Tb^{3+} 等俘获，三价稀土被原位地氧化为四价稀土离子 Ce^{4+} ，和 Tb^{4+} 。同时自由电子被卤离子空位俘获形成 F 色心。这样晶体就把 X 射线辐照的能量暂时地存储起来。当被辐照后的晶体受到长波的可见光或热的激励时，从 F 色心释放出的电子与四价稀土离子复合，转变为激发态三价稀土离子，随即又跃迁到基态，从而产生三价稀土离子的特征可见辐射。例如 $BaFCl:Tb$ 晶体的 X 射线辐照及其光激励发光和热释发光的过程，可以表示如下：



$BaFCl$ 晶体中的 Ce^{3+} 在 X 射线辐照后的光激励发光过程中也有与此相似的机理。

根据我们的理解，X 射线诱导光激励发光材料应具有以下的化学及物理特征：

- （1）它们是离子化合物晶体，耐热，耐辐射，化学性质稳定。其组成中包含有对 X 射线吸收效率高的重原子，晶体中掺杂少量作为发光中心的某些稀土离子。
- （2）晶体中存在有电子陷阱和空穴陷阱，例如由于晶体的化学组成偏离整比性而形成的阴离子空位缺陷，可以构成电子陷阱

即形成 F 色心，F 色心的能级约在导带底下 1-2eV。

(3) 晶体受 X 射线辐照时，产生大量的电子空穴对，分别被陷阱俘获。当辐照后的晶体受到一定波长的长波可见光激励时，电子被从陷阱中释放出来，在某些稀土离子上复合使稀土离子发生激发和发射。晶体中还可能发生其他的电子跃迁和转移过程，促进稀土离子的跃迁发射。因此这种晶体可以更有效的把 X 射线能量转变为可见荧光。对同一 X 射线剂量而言，这种晶体的光激励发光强度是一般的 X 射线激发发光强度的十倍。

根据以上的理解并参考文献资料，我们合成了五种 X 射线诱导光激励发光材料，并表征了它们的应用特性。这五种材料是 BaFBr: Eu²⁺，LaOCl: Tb，BaF_{1.05}Br_{0.95}: Eu²⁺，LaOBr:Tb 和 Sr₉Ca(PO₄)₆Cl: Eu²⁺。为了评估这些材料是否适宜于做成计算 X 射线成像系统的影像存储屏，我们规定并测试了下列八种特性：

(1) 光激励发射光谱 (Stimulated emission spectrum)，它表征的是材料在激励光作用下的发射光谱，前已提及它们都显示稀土离子的特征发射。以上四种材料都显示 Eu²⁺的 d-f 跃迁的窄带发射。

(2) 光激励谱 (Stimulation spectrum)，是材料的 PSL 发光强度随激励光波长的分布。根据光激励谱可以选择最适宜的激励光波长。

(3) PSL 发光强度随 X 射线剂量变化的线性范围 (Linear response of PSL intensity to the X-ray dose)，这五种材料对 X 射线的响应在 $5 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^3 \text{mR}$ 之间都呈线性关系。

(4) PSL 发光强度与激励光功率的关系，这几种材料所需

最低 He-Ne 激光功率为 1mW, 当功率为 10mW 时, 即可把存储的信息全部读出。

(5) 残留信息的清除, 可以采用日光, 荧灯光辐照。

(6) PSL 发光的上升持续与激励光束脉冲的相关性。我们设计了一套装置, 测定了材料的 PSL 的动态过程。He-Ne 激光脉冲的延续时间为 10ns。实验测量的数据处理结果表明: 除 BaFCl: Eu^{2+} 以外, 其他材料的发光过程几乎都是和激光脉冲同步平行, 既没有发光延迟, 也没有发光衰减拖尾的现象。BaFBr: Eu, $\text{Sr}_9\text{Ca}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$: Eu^{2+} 和 BaFCl: Eu^{2+} 的 PSL 发光上升时间分别为 0.84, 1.2 和 7.8ms。

(7) 晶体中以 F 色心形式存储的信息的稳定性大于 24 小时。

(8) 材料耐长期反复 X 射线照射和激光照射的稳定性好, 既未产生新的缺陷, 原有的缺陷也未遭破坏。

我们在光激励发光材料及其机理方面的研究作了较多的工作, 我们还将继续深入工作下去, 我们认为辐射诱导和光激励及热激励发光过程中包含有复杂的物理和化学现象, 这项研究对于认识离子晶体的能带结构, 晶体中的缺陷, 电子跃迁和转移以及能量传递等有重要的理论意义, 还有待深入的探讨和研究。我们的理论研究工作在国内是首创的, 在国际上也是领先的。我们下一步工作是要切实把理论研究与实际应用结合起来, 着重研究光激励发光的计算化的 X 射线成像系统, 争取把这一新技术能在我国尽快得到成功和应用。

总的来说, 稀土发光材料在信息显示、荧光照明、影像存储等方面起着十分重要的作用。在这一领域的研究工作中的前沿课

题是：辐射能量传递、能量存贮、以及新的发光材料、闪烁晶体的研制等。为设计优质的稀土发光和激光物质，需要深入的研究结构、组成、稀土离子格位对称性、与基质原子的化学键性质等因素对于稀土光谱强度、位移、劈裂、带宽等性质的影响。发展稀土发光材料在计算 X 射线成像、二基色荧光材料、光谱烧孔、半导体发光、荧光结构探针等方面的应用。例如用存储发光材料 BaFBr: Eu 做的成像版，检出量子效率高，对 X 射线响应的速度快 ($0.8\mu\text{s}$)、剂量响应动态范围宽 5 个量级，(胶片仅 2.5 个量级)，可能在 0.1sec 内读取几百万个字节的图像信息。它可以配合同步辐射光源作为衍射或透射的探测器，取代四元衍射仪中的或迴摆像机中的逐点采集技术。例如它可以在几秒内记录下青蛙肌肉收缩时的分子构像变化，在几分钟内采集一套中等分子量蛋白质的衍射数据。因此将在放射医学、晶体衍射、生物物理和化学过程研究方面有重要作用。

2.3 无处不在的稀土磁性材料

自从 50 年代末钇铁石榴石作为微波磁性材料用于雷达以后，30 多年来，稀土异军突起，成为一个发展新型磁性材料的重要领域。

由于稀土对磁性起主要贡献的 4f 电子受外层的 $5\text{S}^25\text{P}^6$ 电子所屏蔽，因而元素之间的直接相互作用也较少，主要是通过导电电子发生 s-f 的相互作用而引起间接的交换作用。以后，对稀土金属的磁有序、磁致伸缩和磁各向异性进行了较多的理论研究。60 年代中期测出了钇族稀土金属的能带结构，研究其态密度和

费米表面。在此期间，由于高真空和高纯氦气的获得，并在美国的 Ames 实验室采用了区熔、真空熔炼和固态电解等新方法，从而可以制得高纯的稀土金属进行磁性研究。由于钇族稀土金属的单晶比镧族更易制得，故对其磁性的研究比镧族更多一些。同时，由于低温和中子散射技术的进步，对了解稀土的磁性有很大促进。研究结果表明，有些稀土具有很大的顺磁磁化率，很大的饱和磁化强度，很大的磁各向异性，很大的磁致伸缩，很大的磁光旋转和很大的磁冷却效应。因此，稀土现已成为一族很优异的磁性材料，如钇铁石榴石微波磁性材料、磁泡材料和磁光材料，稀土-铁族非晶态薄膜磁记录材料和 SmCo_5 、 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 永磁材料等。1983 年出现的钕铁硼又成为新一代的永磁材料，对永磁市场带来很大的冲击。据美国成立的国家材料咨询局内的磁性材料委员会对材料市场的估计，以百万美元（M）为单位计算，1982 年，世界生产了稀土永磁 80M，占永磁总市场的 11.7%；环形器、隔离器、移相器和开关等器件的石榴石陶瓷的市场为 120M；钇铁石榴石单晶的市场为 60M；1984 年磁泡存贮材料的市场为 100M，至 1987 年估计可增至 500M；磁光介质的市场 1990 年估计可达 400M。由此可见，稀土磁性材料的前景是很好的。过去，人们常把“磁”与“铁”联系起来，对“磁铁”是熟悉的，可以相信，“磁”与“稀土”联系起来称为“磁稀土”的一天即将到来。尤其在现代科学技术的发展中，要求有体积小磁场强度高的磁体，以达到微型化、自动化的目的。新型的稀土磁性材料在这方面实现了新的突破。（见图 2-4）

由上图可见，新型稀土磁性材料以其优异特点引起了广泛注意。1984 年在美国召开的第 30 届磁学和磁性材料年会发表的报

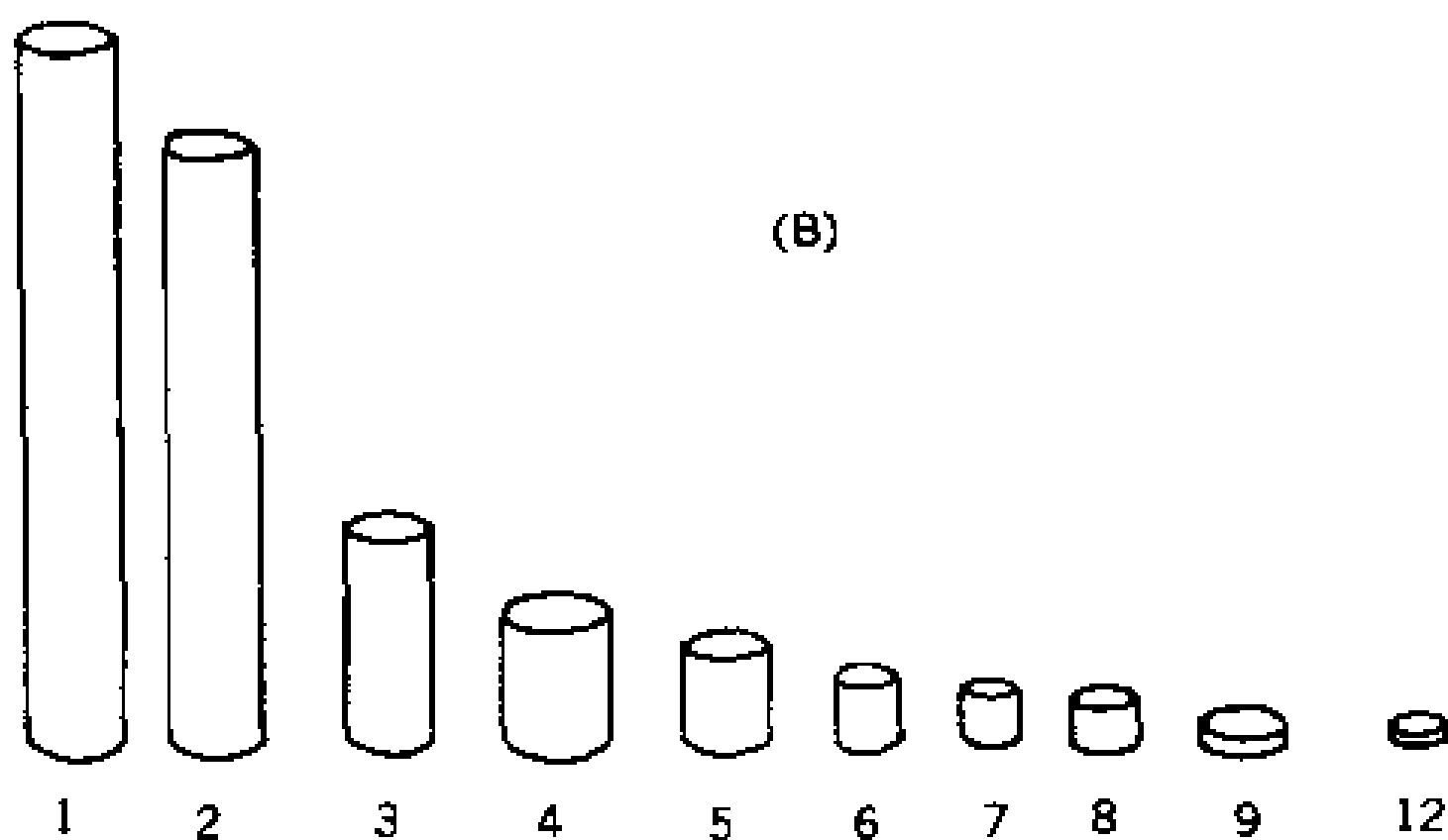


图 2-4 产生同样强度磁场的磁体体积

磁 体	(BH) _{max} (兆高奥)
1. 碳 钢	0.2
4. Al-Ni-Co	1.5
9. SmCo ₅	15-20
12. Nd-Fe-B	20-50

告中，与稀土有关的高达 27.7%，成为中心议题之一。由于很多新型稀土磁性材料都使用稀土金属间化合物，使稀土金属间化合物的研究成为一个蓬勃发展的领域。近年来还观察到反铁磁性
与超导性并存的 RMO_6X_8 、 RRh_4B_4 ($\text{R} = \text{Nd}_1, \text{Sm}$) 和稀土的价态起伏等新现象，为此组织了国际学术会议进行了专题讨论。

稀土化合物的磁性与其组成、结构及价态有关。根据稀土的有效磁矩，可以研究稀土的价态；根据磁化率的加和性，可以研究稀土的化合物的组成；根据磁化强度随温度的变化，可以研究磁有序的改变及稀土周围环境的晶场效应。因此，从化学的角度研究稀土的磁性，将可发展稀土的磁化学，成为研究稀土组成、结构及价态等稀土化学的有力工具。

虽然稀土具有很多优异的磁性，但要使它们获得应用，还要进行很多基础性的研究。例如，由于居里温度很低等原因，稀土很多优异的磁性常要在较低的温度下才表现出来，从而限制了它们的应用。（如表 2-1）

表 2-1 稀土磁性与表面温度

材 料	居里温度 T_c (°C)	使用温度上限 (°C)
AlNiCo	800	500
恒磁铁氧体	450	200
SmCo ₅	720	250
Sm ₂ Co ₁₇ 型	820	350
NdFeB	310	120

因此，如何提高稀土磁性材料的使用温度（例如，如何提高钕铁硼永磁材料和 EuO 磁光晶体的居里温度）就成了很关键的一个问题。为了克服目前钕铁硼存在居里温度较低和氧化等问题，有必要研究 R-Fe-M（M = 硼，金属或非金属）三元相图或多元系，并研究矫顽力如何取决于化学键、微观结构和温度的机理，这将有助于找到永磁性能更优异的材料。我们课题组杨应昌教授等在研究新一代稀土磁性材料方面有新的突破。（见表 2-2）

为了开发取代钴的稀土—铁永磁材料，1980 年我们在国际上首先合成了具有 ThMn₁₂ 型晶体结构的富铁的新相 R(Fe,M)₁₂,其中 M = Mn 和 Al，并通过中子衍射阐明了该结构的特点。这类化合物具有四方晶体结构，意味着可呈现轴各向异性；并且该化合物的成分富铁，可具有高饱和磁化强度，因此有望开发为新型稀土—铁永磁材料。1987 年以来国际磁学界对该类化合物作了

大量研究，发现 $\text{Sm}(\text{Fe},\text{M})_{12}$ ，其中 $\text{M}=\text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Mo}, \text{Si}, \text{Al}, \text{W}$ 等，具有易磁化轴，其各向异性场和居里温度与 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相当。

表 2-2 稀土材料的磁性特征			
新 材 料	居里温度 Tc (K)	饱和磁化强度 σ_s (emu / g)	各向异性场 HA (KOe)
1990 $\text{NdTiFe}_{11}\text{Nx}$ 杨应昌等	740 (570)	158.80 (149.28)	115 (面)
1991 $\text{PrMo}_{1.5}\text{Fe}_{10.5}\text{Nx}$ 杨应昌等	640 (450)	135.47 (132.05)	147 (面)
1991 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{CNx}$ 杨应昌等	778 (395)	151.89 (149.56)	179 (面)
1990 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{Nx}$ (括号内是吸氮以前的性质)	747	148.72	170

1990 年，我们发现在氮气下经过适当的热处理，氮原子可进入到 $\text{R}(\text{Fe},\text{M})_{12}$ 的结构中。中子衍射研究表明，氮原子进入到 2b 间隙晶位。间隙氮原子对 $\text{R}(\text{Fe},\text{M})_{12}$ 的磁性，有巨大的改善作用，居里温度和饱和磁化强度显著提高，并且稀土离子的磁晶各向异性性质发生根本变化。在吸氮以前，只有 Sm 具有易磁化轴，而多数稀土离子倾向于易磁化面。而吸氮以后原来具有面各向异性倾向的稀土离子如 Nd, Tb, Dy, Ho 等皆变成轴各向异性，而 Sm 呈现易磁化面。永磁材料的基本特征是具有高矫顽力，面强轴各向异性是产生高矫顽力的物理根源。特别是轻稀土的化合物 $\text{Nd}(\text{Fe}, \text{M})_{12}\text{Nx}$ 吸氮以后具有易磁化轴，各向异性场强度与 Nd_2FeB 相当，饱和磁化强度提高约 20%，接近 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的数值，且居里温度高于 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ，而 Nd 的含量低

于 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 。该工作发表以后，立即引起国际同行的重视， $\text{Nd}(\text{Fe}, \text{M})_{12}\text{N}_x$ 成为夺目的可与 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 媲美的有开发价值的新型稀土—铁永磁材料。继 $\text{Nd}(\text{Fe}, \text{M})_{12}\text{N}_x$ 以后，我们进一步合成和研究了 $\text{Pr}(\text{Fe}, \text{M})_{12}\text{N}_x$ ，发现它具有同样优越的内禀磁性，成为有应用前景的稀土—铁永磁材料家庭中的一个新成员。

我们的研究表明，吸氮以后，晶胞体积膨胀，但仍然保持 ThMn_{12} 型四方结构，而晶格常数增加。氮的原子半径小于稀土、铁、钛、钼等原子半径，它的加入使原有的金属间化合物晶胞体积膨胀，表明它不是代替了原有的原子，而是作为间隙原子进入了晶格结构。

吸氮以后居里温度显著升高。图 2.3 表示了 $\text{RMO}_{1.5}\text{Fe}_{10.5}\text{N}_x$ 系列吸氮前后，居里温度的变化。提高居里温度具有重要的实际意义。

在 ThMn_{12} 型结构的稀土—铁金属间化合物中，吸氮以后，饱和磁化强度升高，稀土离子的磁晶各向异性发生了根本的变化。而这一变化的结果使 c 轴成为稀土离子 Pr、Nd、Tb、Dy、Ho 的易磁化方向，且具有很强的各向异性场。这样就为相应的金属间化合物产生高矫顽力提供了可能。这一变化具有重要的应用价值。因为在吸氮前 Sm 的化合物是唯一具有易磁化轴的化合物，但 Sm 的价格高，并且多种磁化强度低。吸氮以后在轻稀土中 Pr 和 Nd 皆具有易磁化轴，兼之相应的高居里温度和多种磁化强度，使之具有了与 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 媲美的内禀磁性，成为有应用前景的新型永磁材料。

1990 年，有人报道了 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-8}$ 的磁性。我们的工作在于

发现了碳和氮以最佳组合的成分加入到 R_2Fe_{17} 的结构中，可获得最佳的磁性。表 2-2 对比了 R_2Fe_{17} 、 $R_2Fe_{17}C$ 、 $R_2Fe_{17}N_{3-8}$ 和 $R_2Fe_{17}CN_x$ 的居里温度。可以看出 $R_2Fe_{17}CN_x$ 具有最高的居里点。此表中 $Sm_2Fe_{17}CN_x$ 与 $Sm_2Fe_{17}N_{3-8}$ 磁性的比较，表明 $Sm_2Fe_{17}CN_x$ 的性能全面超过了 $Sm_2Fe_{17}N_{3-8}$ 。

除了 1-12 型稀土-铁-氮金属间化合物以外，我们也研究了具有 2-17 型及 2-14-1 型等多种稀土-铁-氮（或碳）金属间化合物，并在国际上首先对它们进行了中子衍射研究，分析了晶体结构与内禀磁性之间的联系，为从理论上计算间隙原子对稀土-铁金属间化合物的能带结构，交换作用及晶场效应提供了依据。

我们发现 $R(Fe, M)_{12}N_x$ 其中 $M=Ti, V, Cr, Mn, Mo, Al$ ，当 $R=Pr$ 和 Nd 时，具有与 $Nd_2Fe_{14}B$ 媲美的内禀磁性。并且以 $Nd(Fe, M)_{12}N_x$ 与 $Nd_2Fe_{14}B$ 比较，具有更高的居里温度和较低的原料成本，可开发为有应用价值的新型稀土-铁永磁材料。在 2-17 型间隙原子化合物中我们发现 $Sm_2Fe_{17}CN_x$ 的性能可超过 $Sm_2Fe_{17}N_{3-8}$ 。更适宜研制新型稀土-磁体，而成本更为低廉，从而引起国际同行的广泛重视。在国际上现已成为开发稀土永磁材料的一个新系列，并公认这是我国的一项重要发明。

目前，我们正致力于把这一基础成果转化为产品，制造可与钕-铁-硼竞争的新一代磁体。今后，我们要发挥这一优势，在国际竞争中保持领先地位。一方面要把已有的发明转化为产业，把具有我国知识产权的新型稀土永磁材料转向国际市场；另一方面进一步探索新型稀土磁性材料，现有的工作表明，非磁性硼，

氮、碳等类金属原子可显著改变磁性物质的晶场效应和能带结构，在它们的作用下可产生强铁磁性。下一步的研究目标是进一步开拓稀土间隙型化合物的新领域。此外，使我们永磁材料的基础研究继续处于国际领先地位，并为新一代磁性材料的研究和应用开辟了道路。

2.4 有待开发的稀土电性及其他功能材料

对稀土电学性质的研究比对光和磁性的研究开展得晚，因此，目前还未像稀土的光和磁性那样显露头角。但自 60 年代以来，对稀土电学性质已相继找到一些应用。例如，利用 $\text{La}_3\text{C}_2\text{O}_3$ 作为高温加热元件；利用稀土氧化物制陶瓷电容，可延长电容器的寿命，或获得在工作温度下介电常数很稳定的多层陶瓷电容器，日、美已进行了大量生产；利用掺镧的钛锆酸铅透明陶瓷作为电光开关或信息显示；利用硼化镧作阴极发射材料，特别是在传感方面的应用有了一些进展，如利用氟化镧晶体作为氟离子的选择性电极。

从 70 年代开始，国内外才对稀土化合物的电性、热敏、热电、气敏、光电、快离子导电、超导电等方面开展了工作。近几年来稀土化合物的半导体材料、快离子导电材料、传感材料、高 T_c 超导电材料等电性材料的发掘及其广阔的应用前景，潜在的巨大的经济意义引起了科学家的重视，加速了研究进程。在探找性能更好的新型稀土导电性材料过程中，急需了解影响稀土化合物导电性的因素和规律，以减少盲目性，指导新型电性材料的合成，但在这方面工作还很少。

在基础研究方面，现已积累了一些稀土化合物、金属和金属间化合物的电阻、热电功率系数、导电类型和禁带宽度等电学性质的数据。对输运机理也开展了一些研究，例如，在探讨影响电性的内在规律方面，E.J.W.Verwey 提出了价态调节原理。J.B.Goodenough 曾讨论了 ABO_3 钙钛矿型的稀土钒酸盐和钛酸盐的电输运性质，利用重叠积分来判断材料是金属性导电还是半导体或绝缘体。也有人把稀土金属的电阻随温度的变化与其 4f 壳层引起的磁性联系起来加以解释。

为了满足经济发展的需要，尚需探找性能更好的新型稀土化合物半导体材料；室温离子导电率大，迁移率大的稀土固体电解质材料；探找选择性好、灵敏度大的、响应快的稀上传感材料； T_c 高、 J_c 大的新超导电材料。（这些材料都具有广阔的应用前景）。而研究稀土化合物组成、结构与电学性质间的关系，影响电性的各种规律，将对设计上述性能的新型化合物的合成具有指导意义，这些规律的研究也进行得很少。为了开辟稀土新应用领域，有必要加强稀土化合物电学性质的基础研究和应用基础的研究。

一般来说，稀土氧化物的电阻率大于 $10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$ ，禁带宽度在 4.0~5.6eV 范围，是绝缘体。稀土硼化物和碳化物导电性能很好，熔点又高，所以 LaB_6 可用作高温燃料电池氧电极、磁流体发电机的电极和电子阴极发射材料， EuB_6 还可以作为离子选择性电极的膜测稀土离子。

稀土的 N、P、As、Sb 化合物电阻率均较低，稀土氮化物和磷化物都是半导体，YP 和 SmP 与 P-Si 生成 P-N 结，具有光生伏特效应，有可能作为光电器件。

稀上的硫、硒、碲化合物研究较多, RX ($X=S, Se, Te$) 型化合物可分为两类: (1) 具有二价的稀土元素 Sm, Eu, Yb 与硫、硒、碲生成的 1:1 化合物是半导体, 它们的电阻率在 $10^1-10^6 \Omega\text{-cm}$ 范围, 电阻率随温度增加而下降, 室温时自由载流子浓度为 $10^{15}-10^{17}/\text{cm}^3$ 。 Sm, Eu 的硫、硒、碲的 1:1 化合物为 N 型半导体, 而 $YbS, YbSe, YbTe$ 为 P 型半导体。 (2) 三价稀土元素与硫、硒、碲生成的 1:1 化合物电阻率很低, 约在 $10^{-5}-10^{-1} \Omega\text{-cm}$ 间。 它们的电阻率随温度增加而升高。 稀上的 R_2X_3 ($X=S, Se, Te$) 型化合物具有典型的半导体性质电阻率较高。

轻稀土和铜生成 R_2CuO_4 组成的化合物, 电阻率随稀土原子序数的增加而递增, 除了 La_2CuO_4 为 P 型半导体, 其他均为 N 型半导体材料, 重稀土与铜生成 $R_2Cu_2O_5$ 组成的化合物, 我们在研究中观察到 $R_2Cu_2O_5$ ($R=Y, Dy, Yb$) 在 $>1000^\circ\text{C}$ 时发生相变, 从蓝色绝缘体 (α 相) 转变成黑色 P 型半导体 (β 相)。 $R_2Cu_2O_5$ (β) 的电阻率比相应的 α 相降低 5 个数量级, 热电功率系数也比 α 相大很多。 La_2CuO_4, Pr_2CuO_4 在 $50^\circ\text{C}-300^\circ\text{C}$, $Y_2Cu_2O_5$ (α) 在 $500^\circ\text{C}-950^\circ\text{C}$, $Y_2Cu_2O_5$ (β), $Yb_2Cu_2O_5$ (β) 在 $300-700^\circ\text{C}$ 、 $700-1200^\circ\text{C}$ 范围内, 电阻温度特性呈线性关系有可能用作新型的高温热敏电阻温度计。 R_2CuO_4 ($R=La, Pr, Nd, Sm$) 在 $(-10^\circ\text{C}) - (-130^\circ\text{C})$ 间电阻温度特性呈线性关系, 有可能用于低温测量。

近几年来还合成了低价 Eu, Sm 的钛的复合氧化物 $Eu_2TiO_4, Eu_3Ti_2O_7, Sm_3Ti_2O_7$ 等, 前二个化合物电学性质未见报导, 而 $Sm_3Ti_2O_7$ 的电阻率很低, 根据结构分析和电学性质判

断，它可能是一种 Sm^{2+} 、 Sm^{3+} 共存的混合价态的新型化合物。

稀土和钛、钒还生成烧绿石结构的 $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 或 $\text{R}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 化合物。 $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 的电阻率很高 $10^{11}\sim 10^{12}\Omega\cdot\text{cm}$ ，它们是具有非常高的居里温度的铁电体，高温下表现为 P 型半导体， $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 在高电场情况下光电导率变化达两个数量级。 $\text{R}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ($\text{R}=\text{Tm}$ 、 Yb 、 Lu) 的电阻率为 $10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$ ，均为 N 型半导体，它们在低温呈现铁磁性。

稀土的铬、钴复合氧化物的电阻率就比较低，其中 LaCrO_3 、 LaCoO_3 ，导电性能好，熔点又高，可用作高温燃料电池的氧电极。 LaCrO_3 还可用于磁流体发电机作电极和可在 $\text{R}_{1-x}\text{SrMO}_3$ ($x=0.1\sim 0.5$ ； $\text{M}=\text{Mn}$ 、 Co 、 Ni ， $\text{R}=\text{稀土}$) 与活性碳混合，对氧的阴极还原有较好的催化作用，可以代替 Ag 用于 Zn/空气电池作空气阴极，单体电池比能量达到 340 瓦时/公斤或 430 瓦时/升。 LaNiO_4 可在碱性溶液中作电极。 $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NiO}_4$ 、 $\text{R}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($\text{R}=\text{稀土}$) 等可用于气体检测。

从上述电学性质的研究可见，有很多稀土化合物属于半导体材料，有的是铁电体，它们有可能产生光电效应，所以近期来逐步开展了下列稀土光电性质的研究。

(1) 高压光生伏特效应：钙钛矿型的铁电陶瓷 BaTiO_3 、 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 经极化后，在光照射下能产生光电压，用 7%La 替代 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$ 中的 Pb，效果最好，饱和光电压可达 $1500\text{V}/\text{cm}$ ，详细结果见表 2-3。

$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 也是铁电体，它们的光生伏特效应也进行了研究。

(2) 光生伏特电池：P.Munz 等研究了稀土的 MIS 金属-绝

缘体-硅电池。人们在 P-Si 片上沉积 Sc, Y, Yb, Lu, 制得了 MIS 电池, 认为 Sc 和 Lu 的效果最好, 以 SiOx 作反射层时, 电池的开路电压可达到 0.55 伏。

表 2-3 室温时对几种陶瓷的光伏输出

样 品	入射波长 (nm)	饱和光电压 (v / cm)	短路光电流 (μ A / cm) / (w / cm)
Pb (Zr _{0.53} Ti _{0.47}) O ₃ +1% (wt) NbO	373	610	0.31
BaTiO ₃ +5%wtCaTiO ₃	403	360	0.020
Pb (Zr _{0.65} Ti _{0.35}) O ₃ 以 7%La 替代 Pb	382	1500	0.030
Pb (Zr _{0.65} Ti _{0.35}) O ₃ 以 8%La 替代 Pb	382	750	0.015

我们在研究稀土磷化物时, 确定它们是 N 型半导体后, 把稀土磷化物通过真空镀膜方法沉积在 P-Si 片上, 得到了光生伏特效应, 从表 4 结果可知 YP / p-Si 的性能优于 SmP / p-Si, 有可能用于光电传感器。

(3) MOS 金属-氧化物-半导体场效应管与短波光电转换器: 在 10 Ω -cm 的 n-Si 片上蒸镀一层 SiO₂ 绝缘层, 与硅片接触处蒸镀一层 (20%Y₂O₃+80%TiO₂) 层, 然后在它们上面上电极, 中间做成栅极, 形成 MOS 场效应管。

在 15 Ω -cm 的 N-Si 片抛光后, 用电子束溅射上 (20%Y₂O₃+80%TiO₂) 一层, 厚 200nm、Si 底部化学腐蚀后扩散磷形成 N⁺层, 组成对短波光特别灵敏的光电转换器。用于显象管上作光电转换靶。

表 2-4 LnP-Si ($\text{Ln}=\text{Sm, Y}$) 的光电性质

	I_{sc} (ma / cm^2)	v_{oc} (V)
P-Si	8.5×10^{-3}	0.01
SmP / p-Si	4.1	0.15
YP / p-Si	16.8	0.30

(4) LaF_3 太阳能电池: 利用 LaF_3 的热释电效应, 即温度改变时, LaF_3 的自发极化强度发生变化的特点, 当太阳光被吸收后转化成热能, 温度升高, 而 LaF_3 的电容随温度升高呈指数方式地增加, 因此使单位体积内储存更多的静电能。

在带有金属电极的 LaF_3 电容器表面涂上一层黑色物, 使太阳辐射全部吸收。一个器件中包含 2 个太阳电池, 密封在一真空中, 用频率调制使太阳辐射轮换地辐照这二个电池。器件的外线路是由电容、电感和负荷 RL 组成, 当一个电池充电到某电压后, 光照到另一电池时, 前一个电池放电。若 LaF_3 晶体面积为 20cm^2 , 则每个电池能产生 14 瓦电能。这种器件的理论转换率为 50%, 可能达到的效率是 25%。

对于稀土热敏和热电传感性质的研究也在深入开展:

(1) PTC 热敏电阻 BaTiO_3 中加入少量稀土氧化物如 La_2O_3 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 及其他稀有元素, 可做成正温度系数 (PTC) 的热敏电阻, 这种元件的电阻率在 120°C 附近, 随温度的增加而急剧增加。这种 PTC 热敏电阻已广泛用于彩色电视接收机显像管的自动消磁元件和用作自动消磁的热敏电阻器。

(2) NTC 热敏电阻 当温度增加时电阻率随之下降, 则称为负温度系数 (NTC) 的热敏电阻。可作为温度补偿元件, 作

为测温，控温等应用。

已报道的稀土 NTC 热敏电阻及其适用温度范围列于表 2-5:

表 2-5 稀土热敏电阻	
组 成	适用温度范围
PrFeO_3	300~ 900℃
$\text{Tb}_4\text{O}_7\text{--Yb}_2\text{O}_3$ $\text{Tb}_4\text{O}_7\text{--Sm}_2\text{O}_3$	200~ 1100℃
$\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{--MgCr}_2\text{O}_4\text{--LaCrO}_3$ 或 $(\text{La, Sr}) \text{Cr}_2\text{O}_3$	400~ 600℃ 600~ 1000℃
La_2CuO_4	50~ 300℃ (-10℃)~ (-130℃)
Pr_2CuO_4	同 上
$\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5(\alpha)$	500~ 950℃
$\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5(\beta)$	300~ 700℃ 700~ 1200℃
$\text{Yb}_2\text{Cu}_2\text{O}_5(\beta)$	300~ 700℃ 700~ 1200℃

(3) TPC (Thermophotovoltaic 热光伏特) 器件: 通过燃料燃烧把 Er_2O_3 加热到 1600℃, 此时, Er_2O_3 将发射出 $1.5\mu\text{m}$ ($1.3\text{--}2.0\mu\text{m}$) 波长的红外光, 由 Ge 电池吸收这些红外光, 由于光光伏特效应, 再转化为电能输出, 输出电压为 30V. 输出总功率为 1000W, 转换效率 6.6-7.1%。

(4) 热电转换. 资料曾报道硒化钆是很好的热电转换材料, 有可能把飞机和火箭发动机喷出的废气的热量转变成电能, 为飞

行装置中的电子仪表提供能源。硫化钐、硫化铈等在 1000℃ 时能将热能直接转变为电能。

另外，稀土气敏传感性质的研究也有很大发展。

稀土气敏传感元件由于作用原理不同，主要可分为两大类：一类为半导体气敏传感元件。另一类为电化学气敏传感元件。今概述如下：

(1) 半导体气敏传感性质：当半导体表面与某些气体接触，半导体表面态发生变化，因而引起半导体材料的电性能改变，利用这些性质可监测气体。这种性质称为半导体气敏传感性质。这里传递电讯号的是半导体的载流子。

近年来稀土半导体材料的气敏传感性质的研究逐渐增多。主要是对 A_2BO_4 和 ABO_3 型这类化合物进行研究，还研究了把稀土氧化物加入到 ZnO 、 SnO_2 等气敏半导体中改变气敏传感性质，今总结于表 2-6。

从表 2-6 结果可见，稀土气敏半导体虽然取得了一定的应用，但总的来说还处于研究阶段，它存在的问题与其他气敏半导体一样，是选择性不够好，使它们的应用受到了限制。若能深入研究气敏传感的机理，阐明添加剂对气敏选择性作用的规律，这将对发展实际应用有着重要的意义。

(2) 电化学气敏传感性质：气体与电极反应后所产生的离子，通过液体电解质或固体电解质传递到另一电极，利用二电极间输出的电讯号可监测气体，这种性质称为电化学气敏传感性质。这里传递电讯号的是离子。电化学气敏传感元件有干式和湿式之分，干式就是固体电解质气敏传感元件，湿式有定电位电解

表 2—6 稀土半导体气敏传感元件的研究

稀土半导体气敏元件	检测对象
$A_{2-x}A'BO_{4-\delta}$ A = 稀土, Y, Hf 中之一个 A' = 碱土族和 Li 中之一个 B = 原子序为 21-30 中之一个 即 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn 中之一个 $0 \leq x \leq 2$	痕量醇类、醛类、碳氢化合物, 有机酸, 胺类, CO、H ₂ 等
La _{1.4} Sr _{0.6} NiO ₄ La _{1.5} Sr _{0.5} NiO ₄	在 335~400℃ 定量检测乙醇
ABO _{3-δ} A = 碱土或稀土 B = 过渡金属 NO.21-30 LaNiO ₃ +5%In ₂ O ₃ +1%BuOAc 溶液+硝化纤维+Al ₂ O ₃ 上约 20μm ² SrSnO ₃ SrTiO ₃	对 HCOOH, HOAC, 20~40% HNO ₃ , HCl, 很灵敏 测湿度, 控制燃烧 测 O ₂ , 测湿度
Sr _{0.9} La _{0.1} SnO ₃	测乙醇 H ₂ , C ₃ H ₈ , H ₂ O
A _{1-x} B _x CO _{3-y} A: La, Nd, Sm, Y B: Ca, Sr, Ba C: Co, Ni, Mn $0 \leq X \leq 1$	测 O ₂ 的浓度
Ln _{1-x} Sr _x CoO ₃ Ln = 稀土	定量测 O ₂ 测乙醇
Sr _{0.9} La _{0.1} TiO ₃	测湿度, 测 O ₂
A _{1-x} A'BO _{3-δ} A _{1-y} A'BO _{4-γ} +少量 Pt, Pd, Ir, Rh, Ag, 粉 A: Y, RE, Hf; A': Ca, Sr, Ba, Li, Bi, Mn, Fe, Co, Ni $0 \leq X \leq 1, 0 \leq Y \leq 2$	检测 H ₂ , 醇, 醛, 碳氢化合物, 胺, Co

续表

稀土半导体气敏传感元件的研究

稀土半导体气敏元件	检测对象
$A_{1-x}A'B_{1-y}B'O_3$ $A \neq A'$ $B \neq B'$ $A, A' = Y$, 稀土, 碱土金属 $B, B' =$ 原子序数21-30过渡金属	检查有机酸, 无机酸
$La_{0.35}Sr_{0.65}Co_{0.7}Fe_{0.3}O_{3-\delta}+SrTiO_3$	测 O_2 , CO , 控制燃烧完全程度
$SrTiO_3+LaCoO_3$	检查汽车尾气有无 O_2 分压
$ZnO+R_2O_3$ ($R = La, Ce, Nd, Sm, Gd, Y$) $ZnO+R_2O_3$ ($R = La, Nd, Gd, Y$)	测丙烯 测 O_2 , 测还原性气体
$Na_2SiO_3+La_2O_3+LaF_3$	可测氟里昂 (20PPb)
$ZnO+R_2O_3$ ($R = Nd, Sm, Gd, Dy, Yb, Y$)	可作气敏酒精检测和烟雾检测
$SnO_2+Nd_2O_3$ (0~ 80%) +10% 玻璃粉	对0.5%乙醇灵敏, 对 CO , 丙烷不灵敏
SnO_2+CeO_2	作烟雾检测, 对乙醇丙酮也灵敏

式, 隔膜离子电极式等。但近期研究较多的是固体电解质式的, 稀土固体电解质气敏传感性质的研究总结于表 2-7。

从表 2-7 可见, 稀土固体电解质气敏传感性质的研究不多, 钽 $Pt|(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.1}|Pt$ 作为氧量分析已广泛应用钢铁工业及其他测氧分析中。目前这种氧量分析仪需在 800~900℃ 使用。若能找到室温或较低下离子导电率大、迁移率大的固体电解质将会使氧量分析或其它固体电解质传感器取得更广泛的应用。

固体电解质除了在传感方面应用, 在能源方面也有重要用

途。所以发掘新型稀土固体电解质材料是很重要的。

表 2-7 稀土固体电解质气敏传感元件

稀土固体电解质气敏传感元件	作 用
$\text{Pt} (\text{ZrO}_2)_{0.9} (\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1} \text{Pt}$	氧量分析仪
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-y}$	作氧透过膜
$\text{Sn}, \text{SnF}_2 / \text{LaF}_3 / \text{Pt}$	测 $\text{O}_2, \text{CO}, \text{H}_2$
$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Ln}_2 (\text{SO}_4)_3 [\text{Ln} = \text{Y}, \text{Gd}]$	测 SO_2

综上所述，稀土和各族元素组成的多元复合物具有各种电学特性，在光、热、磁、气体等外界环境影响下，电学性质又发生各种有趣的变化，这些特殊性质在能源、传感、计算机等方面的应用潜力是雄厚的。所以对稀土复合物电学性质的研究将可能为稀土资源开辟新的应用领域。而对影响稀土化合物电学性质的基础研究将对指导设计合成新型具有特殊电性的稀土化合物具有指导意义。

基于稀土电学性质研究的重要性的和发展前途。我们从 1975 年以来，已合成了 300 多种稀土化合物，研究了它们的电学性质，并对这大量数据进行分析和处理，提出了“以金属离子的外层电子构型和场强判断导电性能”，它对 ABO_3 、 ABO_4 、 A_2BO_4 、 A_2BO_5 、 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 、 $\text{A}_3\text{B}_2\text{O}_7$ 型稀土化合物都是合适的，但尚需完善和定量化。今后，我们拟从以下方面作深入研究：

(1) 合成不同类型的稀土与钒、钛和镍的复合氧化物、变价稀土化合物及多元稀土硫化物，研究它们的组成、结构、价态、测量制得的稀土化合物的电导率，活化能，禁带宽度，霍尔系

数、载流子深度，载流子迁移率，导电类型，交直流磁化率等电性和磁性。

(2) 采取改变离子价态、结构畸变、离子取代和引入缺陷等方法改变稀土化合物中离子最外层的电子构型、电子自旋状态、离子周围对称性、缺陷等微观结构，研究这些变化对电性和磁性影响的规律。

(3) 用磁天平，电子能谱，顺磁共振，拉曼光谱，热分析，化学分析等研究稀土化合物中主要成分的价态，电子构型，自旋状态，缺陷和原子间力的相互作用。

(4) 研究稀土化合物中稀土离子的 4f 电子运动状态对电性和磁性的影响规律。

(5) 研究光、热、气氛等周围环境对上述稀土化合物电性和磁性的影响。

(6) 研究电性和磁性的相互依赖关系。

(7) 研究稀土化合物的绝缘体-半导体-导体-超导体的相互转变规律。这些规律国内外研究很少。这些规律的研究将对指导新型稀土功能材料的设计和合成具有指导意义，为开发稀土在能源、传感、计算机等高新技术领域的应用，提供新材料及基础数据。

根据实验结果、数据处理和理论分析，提出电子构型、自旋状态、价态、离子周围对称性和缺陷等微观结构对电性和磁性影响的规律。并提出在高新技术领域有应用价值的新稀土功能材料若干种。

3 稀土的重要领域 稀土配位化学和稀土金属有机化学

目前国内外对稀土元素及其化合物的研究十分活跃，其中稀土配位化学独树一帜，这不仅是由于多种多样配体的引入，使得稀土配合物种类繁多、结构新颖，而且还由于稀土元素的许多优越的光、电、磁学性质在配位场的修饰下使得这些配合物具有独特而诱人的应用前景。

纵观历史，稀土配位化学的发展，最早是与稀土元素的分离和分析密切相关的。由于稀土元素电子结构的特点，使稀土元素的化学性质极其相似，又由于它们的化学性质比较活泼，不易还原为金属，所以相对于其它常见元素而言，它们被发现及分离得较晚。

稀土元素的分离最早是利用稀土盐类和氢氧化物在溶解度上的差，用分级结晶及分步沉淀的办法

经过多次的重复操作，借以实现分离稀土的目的。但是这些方法回收率低，难以实现连续操作。第二次世界大战末期，由于原子能事业的发展，提出了发展精密分离的要求，这方面的重大突破是将配合物引入了稀土元素的分离。离子交换和萃取技术的应用，使人们从成千上万次的重结晶的繁重劳动中解放出来。有人测定过 Nd 和 Er 的高氯酸盐在树脂上的分离系数（吸附平衡常数之比）为 1.08，如果用 EDTA 为淋洗剂，则由于络合平衡常数位差别，两者的分离系数可扩大至 190。从这个例子我们可以看到配合物的引入对稀土分离的作用。稍后和目前仍在使用的萃取法实际上也是两相间的络合平衡，它将离子交换的液—固平衡改变为液—液平衡，使生产得以连续自动，并使稀土的分离水平跃上一个新的高度。在“稀土分离”这一社会需要的推动下，稀土配位化学特别是稀土溶液配位化学得到了长足的发展，在这段时间内测定并积累了大量的各种体系的平衡常数数据。由于稀土溶液配位化学的发展，反过来又促进了稀土分离的不断进步。

追溯到 60~70 年代初，由于激光的出现，人们为了寻找激光工作物质，才开始对稀土光致发光的性质进行了系统的研究。如果我们把稀土配合物引入稀土分离所引起的巨大作用称为稀土配位化学建立和发展中的第一个里程碑的话，那么，我们可以毫无二致的把人们对稀土发光配合物的系统研究视为稀土配合物发展中的第二个里程碑。在这个阶段中稀土配位化学由溶液配位化学扩充了固体化学的内容，合成了大量的新配合物，测定了它们的晶体结构，研究了结构与性质的关系。例如由于电子结构的不同， $\text{Sm}^{3+}(4f^5)$ 、 $\text{Eu}^{3+}(4f^6)$ 、 $\text{Tb}^{3+}(4f^7)$ 、 $\text{Dy}^{3+}(4f^9)$ 等稀土元素，它们的最低激发态和最高基态之间的 f-f 电子跃迁的能量频率正好落

在可见区。具有发出可见光的潜在可能，但是在一般情况下它们是不发光的或只有极弱的荧光。如果将它们合成为配合物，而目当所用配体的三重态能级能与以上这些稀土离子 $f \rightarrow f$ 电子跃迁能量匹配的话，这些配体吸收紫外光后，就可以将这种能量传递给稀土离子，使这些稀土离子的电子由基态激发到最低激发态，当它们由激发态回到基态时即可发出稀土离子的特征荧光。在这方面，随着计算机的普遍使用、激光技术的渗透、仪器的改进，使稀土配合物在这方面的研究经久不衰。

1969 年 C.C.Hinckley 在非极性溶剂中发现 $\text{Eu}[(\text{CH}_3)_3\text{CCOC}(\text{HCO}(\text{CH}_3)_3)_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{N}]$ 可使胆甾醇的核磁谱发生超常的变化，原来随机简并的氢谱普遍的向低场发生了很大的位移，越靠近羟基的氢变化越大。这一现象的发现为核磁共振谱的分辨、指认提供了方便，同时通过氢谱的位移可望获得更多的关于分子结构的重要信息。后来搞清了这现象的本质是由于被测底物与稀土位移试剂生成了稀土多元配合物。由于稀土中心离子（除 La、Lu、Y 外）都存在着不成对电子，又因共振核间的不成对电子的自旋偶极—偶极的相互作用，使氢谱发生了位移，底物与位移试剂的结合点是羟基上的氧原子，因此越靠羟基的氢位移越大。当然，现在随着核磁谱仪的不断改进，大多数情况下不加位移试剂也可以获得分辨得较好的图谱，但是稀土作为顺磁离子探针在研究大分子溶液构象中正发挥着越来越重要的作用。这种方法是根据稀土离子的电子自旋弛豫时间的长短，利用实验测得 ^1H NMR 的稀土诱导假接触位移，纵向弛豫速率增强以及邻位自旋耦合常数等，用计算机进行分析处理，即可得出水溶液中分子的各种构象以及各种构象异构体的平衡布居。这种方法弥补了“X 射线衍

射方法”只能用于晶体结构测定之不足，正在生命科学中发挥越来越重要的作用。

以上我们通过一些实例对稀土配位化学发展过程中的重要阶段作了简单的回顾。当前稀土配位化学仍是稀土科学中的活跃领域，由于稀土离子半径较大，化学键中离子键的成份较大，使得稀土配合物的配位数丰富多变。到目前为止配位数由3至12的配合物均已合成，其中配合数为8和9的最多，这和稀土离子多以5d, 6s, 6p参与成键有关。低配位数的化合物中多数含有空间阻碍较大的配体，而配位数较高的化合物中多含有多齿大环配体或象 NO_3^- 这样体积小而配位能力强，又可提供2个配位数的配体。从配位原子来说，绝大多数是含有氧这种被称为硬酸的原子，其次是氮，碳，卤素，至于硫，氢，磷等化合物则非常稀少。除此之外稀土-稀土金属键，稀土与以上七种原子之外的化合物还未见报道。相对于过渡金属配位化学而言，稀土配位化学的发展还远不够成熟，因此更为系统和广泛的合成稀土配位化合物，研究它的结构、性质以及成键规律仍然是稀土配位化学的重要任务之一。历史告诉我们，稀土配位化学的重大发展和突破每每都反映了科学及生产中的某种需求，而当前，随着高科技日新月异的发展，与之相关的材料科学得到迅猛的发展，也面临着挑战。这就给稀土，特别是高纯稀土及其化合物的许多光、电、磁学性质的开发提供了机遇。因此，我们应当毫不迟疑的将稀土配位化学的研究重点调整到这一科学发展的前沿领域。实际上在分子磁体、光电转化材料、二阶和三阶非线性光学材料方面，稀土配位化学都有极好的应用前景。

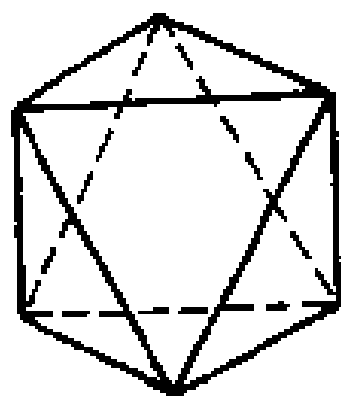
美国科学院在科技政策报告中指出，生命过程中的化学是当

前化学科学的优先领域之一。稀土配位化学与生命科学有着密切的联系，前面已经提到的稀土离子作为大分子在溶液中的构象探针就是一个例子，此外稀土元素中的 Eu (III) 和 Tb (III) 作为代替放射性同位素和非同位素标记的荧光探针具有很大的潜力，特别是 Tb (III) 已被广泛的用于研究 DNA 与生物体内 Mg^{2+} 离子的作用。使用稀土离子作为生物分子的荧光探针具有量子产率高、stokes 位移大、特异选择性、发射峰窄、激发和发射波长理想和荧光寿命长的优点。对这些问题的研究将促使配位化学与生物、医学和分析化学的相互渗透、相互促进。稀土配位化学本身也必将得到突破性的发展。

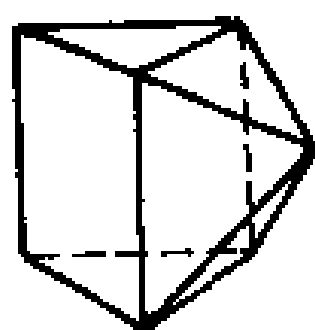
3.1 稀土配合物的晶体结构

晶体结构测定工作始于 1912 年，80 多年来，硕果累累。它是人们认识物质微观结构的重要途径。通过测定晶体的结构，能够详细地了解晶体的对称性，晶体内部三维空间中原子的排列情况，晶体中分子的结构式，立体构型、构象及键长、键角、电荷分布等数据。了解分子之间的接触距离和氢键，各种单核和多核配合物的生成情况，了解离子晶体的配位、构型、离子的大小等情况。在分子水平上为人们提供了物质的结构知识。晶体物质所特具的这种微观结构上的特征，决定了晶体必然表现出有一系列的宏观性质。因此，晶体结构测定不仅使人们了解物质的微观结构，也有利于人们从本质上认识物质的性质。

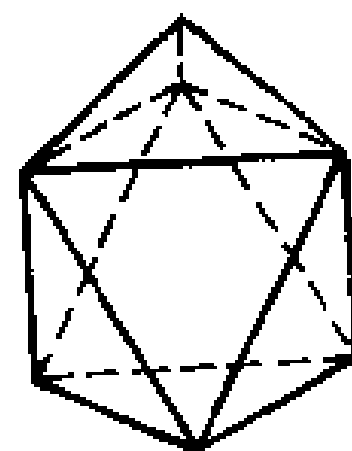
三价镧系离子以 $4f^n$ 电子组态为特征。 $4f$ 电子受到 $5s^2 5p^6$ 电子的屏蔽，在三价镧系离子与配位体的络合过程中，配位体



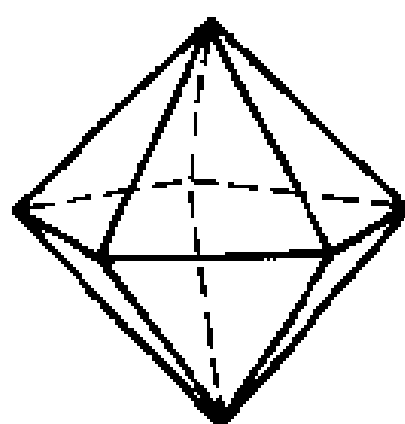
八面体



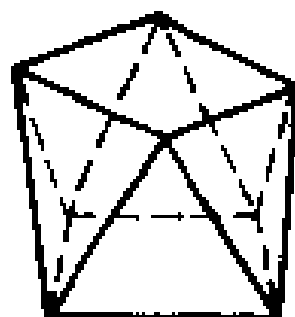
单帽三角棱柱



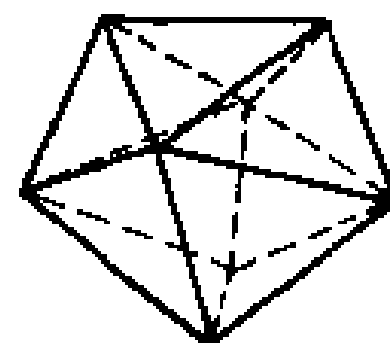
单帽八面体



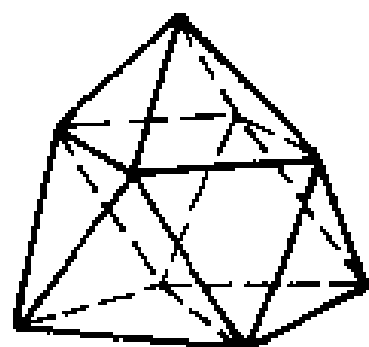
五角双锥体



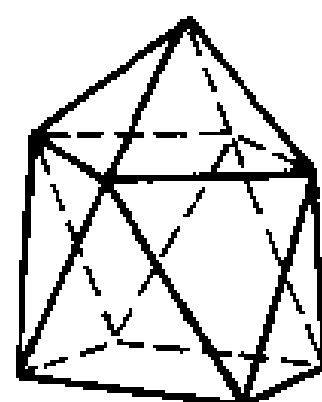
四方反棱柱



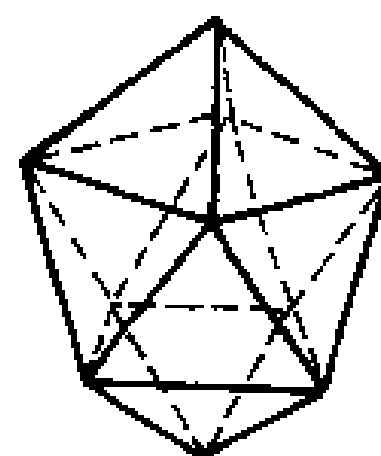
十二面体



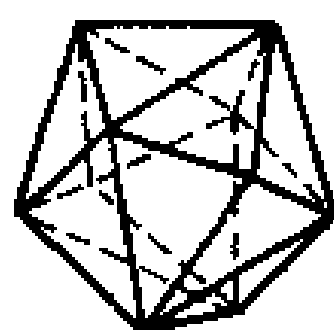
三帽三角棱柱



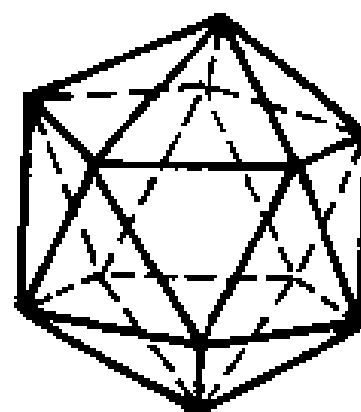
单帽四方反棱柱



双帽四方反棱柱



双帽十二面体



二十面体

图 3-1 高配位数的理想配位多面体

与金属离子之间形成的化学键带有很大的静电性质的。这与过渡金属配合物的情况不同。稀土配合物的结构是下列三种因素的综合反映：（1）保持中心金属离子配位层的球形对称性，（2）配位体—配位体和金属—金属之间的排斥力最小，（3）配位体的空间位阻要求。从已经测得的稀土配合物的晶体结构数据说明稀土金属离子的配位数可由 3~12，它们可以形成多种多样的几何体。图 3—1 是配位数 6~12 的常见理想配位多面体。

我国稀土科技工作者在稀土配合物的结构研究方面做了很多工作，尤其象与生命科学有密切关系的稀土 α -氨基酸配合物的晶体结构研究。到目前为止，国内外文献上已报道的有 32 个，其中三分之二以上是我国学者测定的。图 3—2 是 $[\text{Er}_2(\text{Ala})(\text{Gly})_4(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的分子构型。其中 Ala 是 α -丙氨酸，Gly 是甘氨酸。表 3—1 给出了国内外文献上已报道的稀土 α -氨基酸配合物。当前，稀土配合物的结构研究，我们主要侧重在

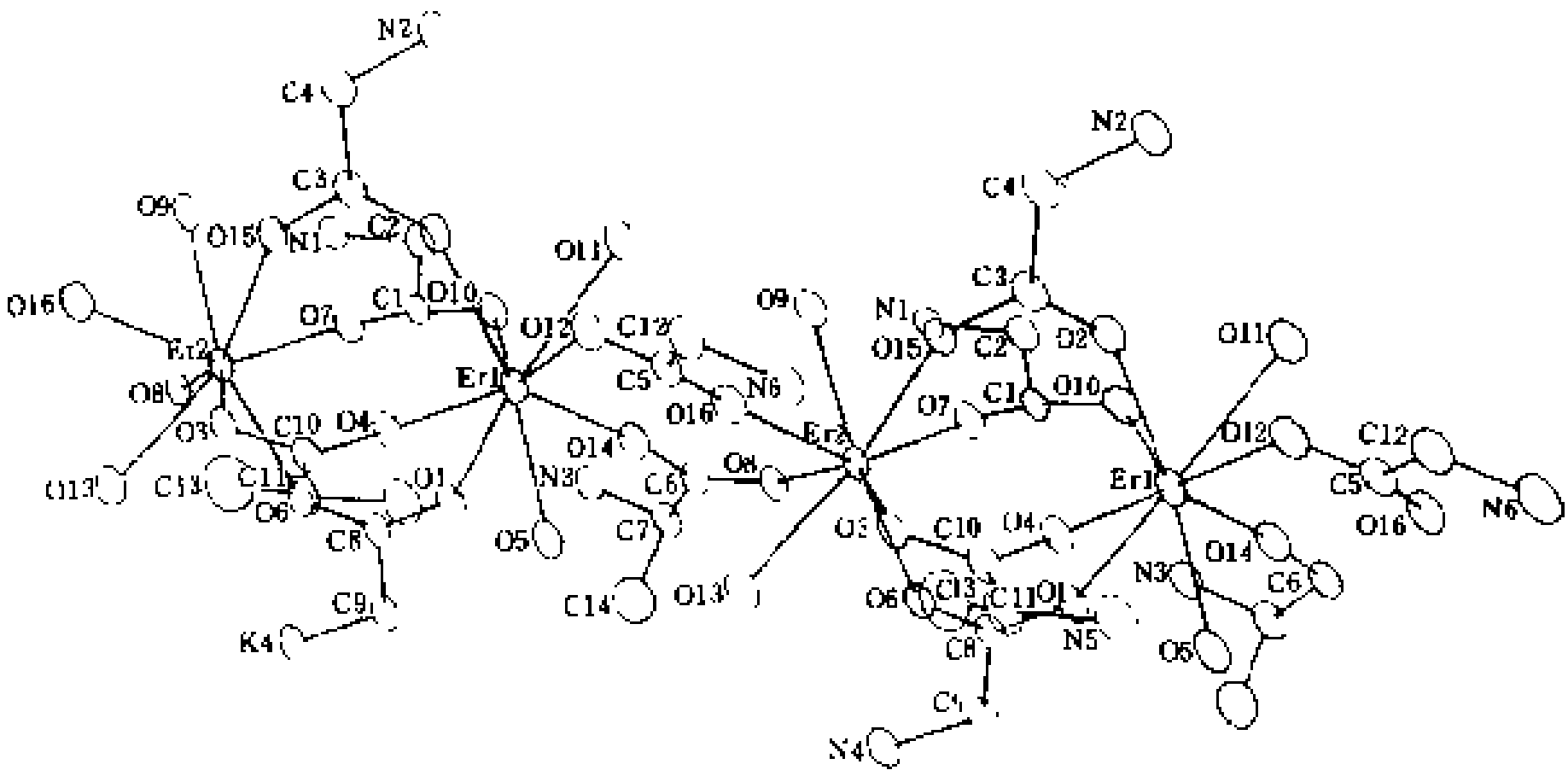


表 3-1

稀土氨基酸配合物的晶体结构数据

氨基酸	稀土配合物	晶系	空间群	配位数	配位多面体	分子构型	备注
甘氨酸(Gly)	$[\text{Nd}_2(\text{Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	三斜	$\text{P}\bar{1}$	9		链状	
	$[\text{Pr}_2(\text{Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	三斜	$\text{P}\bar{1}$	8	四方反棱柱	链状	
	$[\text{Er}_2(\text{Gly})_4(\text{H}_2\text{O})_8](\text{ClO}_4)_6 \cdot 4(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2)$	三斜	$\text{P}\bar{1}$	8	四方反棱柱	二核	*
	$[\text{Pr}(\text{Gly})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	正交	$\text{P}2_12_12_1$	9	三冠三棱柱	链状	*
	$[\text{pr}_2(\text{Gly})_4\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_4$	单斜	$\text{P}2_1/\text{n}$	8	三角十二面体	二核	*
	$[\text{ErY}(\text{Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	三斜	$\text{P}\bar{1}$	8	四方反棱柱	链状	*
	$[\text{La}_2(\text{Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6$	三斜	$\text{P}\bar{1}$	9		链状	*
	$[\text{Eu}_2(\text{Gly})(\text{MeI})_3(\text{H}_2\text{O})_8](\text{ClO}_4)_6$ $\text{Met:CH}_3\text{-S-CH}_2\text{CH}_2\text{CH(NH}_2\text{)COOH}$	单斜	$\text{P}2_1/\text{n}$	8	四方反棱柱	二核	*
	蛋氨酸						
	$\{[\text{Sm}_2(\text{Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_6\}_n$	三斜	$\text{P}\bar{1}$	9	三冠三棱柱	链状	*

续表

氨基酸	稀土配合物	晶系	空间群	配位数	配位多面体	分子构型	备注
α -丙氨酸(Ala)	$[\text{Er}_2(\text{Ala})_4(\text{H}_2\text{O})_8](\text{Cl})_4)_6$	单斜	C_2/c	8	四方反棱柱	二核	*
	$[\text{Y}_2(\text{Ala})_4(\text{H}_2\text{O})_8](\text{ClO}_4)_6$	单斜	C_2/c	8	四方反棱柱	二核	*
	$[\text{ErY}(\text{Ala})_4(\text{H}_2\text{O})_8](\text{ClO}_4)_6$	单斜	C_2/c	8	四方反棱柱	二核	*
	$[\text{Er}_2(\text{Ala})_2(\text{Gly})_4(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	三斜	$P\bar{1}$	8	四方反棱柱	链状	*
	$[\text{Dy}(\text{Ala})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$	单斜	$P2_1$	8	三角十二面体	链状	*
	$[\text{Ho}_2(\text{Ala})_4(\text{H}_2\text{O})_8]\text{Cl}_6$	三斜	$P\bar{1}$	8	双帽三棱柱	二核	
脯氨酸(Pro)	$[\text{Nd}(\text{Pro})_3(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$	单斜	$P2_1$	8	四方反棱柱	链状	
	$[\text{Ho}(\text{Pro})_2(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_3$	单斜	$P2_1$	8	四方反棱柱	链状	
	$[\text{Er}(\text{Pro})_2(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_3$	单斜	$P2_1$	8	四方反棱柱	链状	*
	$[\text{Nd}_2(\text{Pro})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_4[\text{Nd}(\text{Pro})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$	单斜	C_2	8		二核	
	$[\text{Pr}_2(\text{Pro})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6$	单斜	$P2_1$	8	三角十二面体	链状	

续表

氨基酸	稀土配合物	晶系	空间群	配位数	配位多面体	分子构型	备注
谷氨酸(Glu)	$[\text{Pr}_2(\text{Glu})_2(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_7](\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	正交	$\text{P}2_12_12_1$	8	四方反棱柱	网状	*
	$[\text{Pr}_2(\text{Glu})_2(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_7](\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	正交	$\text{P}2_12_12_1$	9		网状	
	$[\text{Er}_2(\text{Glu})_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{ClO}_4)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$	单斜	$\text{P}2_1$	9		网状	*
	$[\text{Nd}_{1.3}\text{Y}_{0.7}(\text{Glu})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	单斜	$\text{P}2_1$	9	三角十四面体	网状	*
	$[\text{Ln}_2(\text{Glu})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Ln} = \text{Dy, Ho}$	单斜	$\text{P}2_1$	9		网状	
	$[\text{Er}_2(\text{Glu})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	三斜	$\text{P}\bar{1}$	9	单帽四方反棱柱	链状	*
	$[\text{Nd}_2(\text{Cys})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{ClO}_4)_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	正交	$\text{P}2_12_12_1$	8	四方反棱柱	网状	*
	$[\text{Nd}_2(\text{Phe})_4](\text{H}_2\text{O})_8(\text{ClO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	单斜	C_2/c	8	四方反棱柱	二核	*
	$[\text{Er}_2(\text{Ser})_3(\text{H}_2\text{O})_8](\text{ClO}_4)_6$	单斜	$\text{P}\bar{1}$	8	单帽三棱柱	二核	*
	$[\text{Ho}(\text{Ser})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_3$	单斜	$\text{P}2_1$	8		链状	
组氨酸(His)	$[\text{Er}_2(\text{His})_4(\text{H}_2\text{O})_8](\text{ClO}_4)_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	单斜	$\text{P}\bar{1}$	8	四方反棱柱	二核	*
异亮氨酸(Ileu)	$[\text{Nd}_2(\text{Ileu})_4(\text{H}_2\text{O})_8](\text{ClO}_4)_6$	单斜	C_2	8	四方反棱柱	二核	*

* 我国学者测定的晶体结构

稀土元素与生物小分子形成的配合物的结构，异金属（包括稀土元素和过渡金属元素）多核配合物的结构以及具有特殊性质（如具有光电性质）的稀土配合物的结构，了解稀土配合物的成键情况，深入探讨性质与结构的关系。

我们首次合成了一系列具有载氧功能的四核稀土络合物。对于轻稀土元素得到了若下单晶，经 X 射线分析证实其结构为 $\text{Ln}_4\text{O}_4\text{Cl}_8(\text{H}_2\text{O})_m(\text{THF})_n$ ，应用徐光宪教授提出的 nxc^r 规则分析了其中的化学键与电子结构和配位数等，认为氧分子是以过根 (O_2) 状态存在，用 Raman 光谱法得到了证实。根据 INDO 方法计算，表明其核心原子簇 $\text{Ln}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$ 为稳定结构，这一化合物具有均相催化功能，并可以经空气中吸氧，在适当条件下将氧气放出。

3.2 稀土大环配位体配合物

大环化合物，如冠醚、穴醚、卟啉、酞菁、希夫碱和氮杂大环多羧酸化合物是一类非常好的配位体，与稀土元素可以形成类型众多、具有应用前景的配合物。它们一直是稀土配位化学领域的研究热点。

诺贝尔奖获得者 Pedersen 1967 年报道了一系列环聚醚的合成，开辟了配位化学中一个新的领域。这些冠醚，正如它们的名称所赋予的含义，具有优良的络合性能。20 多年来，人们广泛地开展了稀土配合物的研究。研究结果表明配合物中金属原子和配位体之比取决于稀土元素，抗衡阴离子和冠醚。稀土离子可以与单冠醚形成 1:1, 1:2, 2:1, 3:2 和 4:3 型配合物。人们

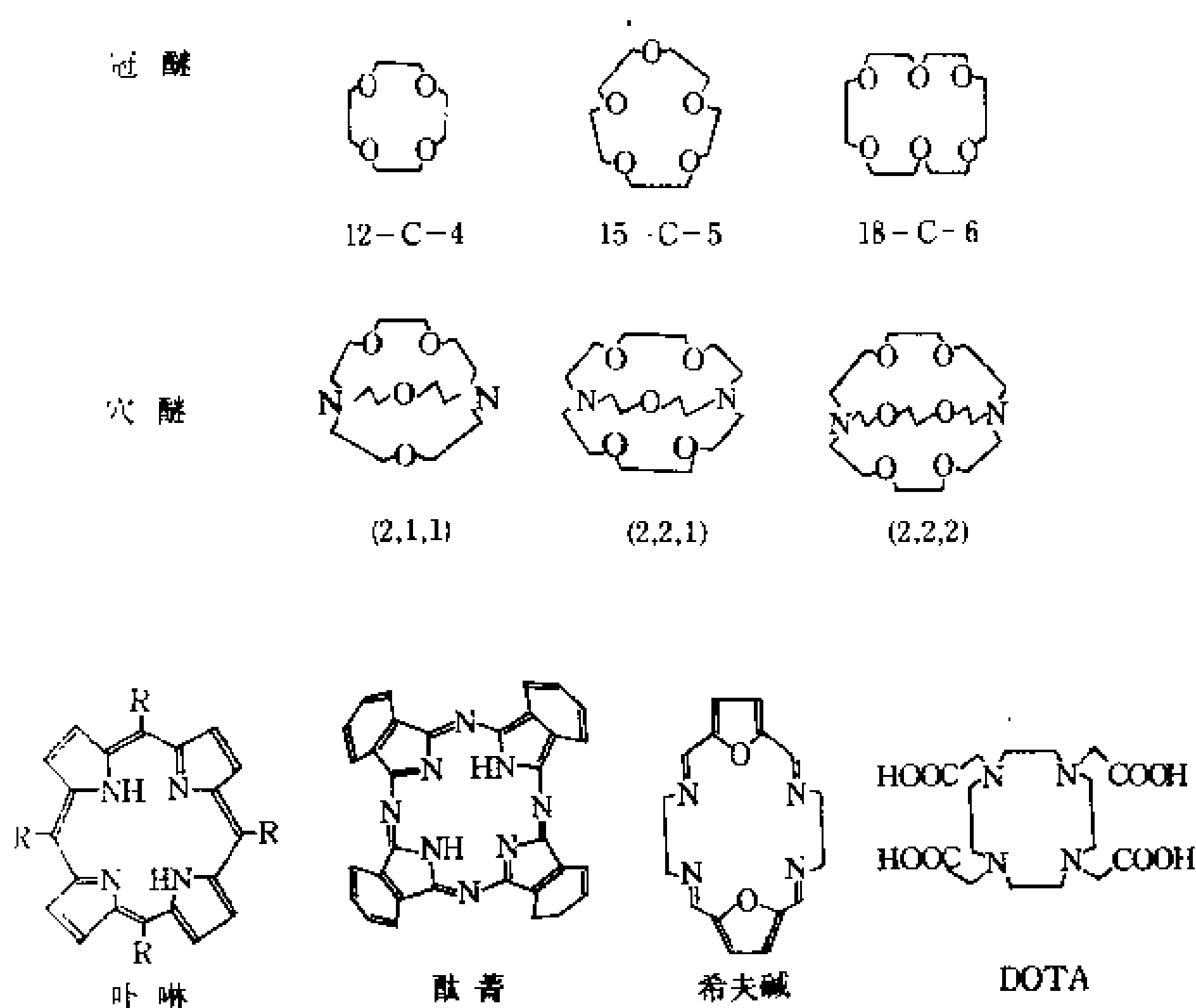


图 3-3 稀土大环配位体配合物

普遍认为当 D_M/D_E (D_M : 金属离子直径, D_E : 冠醚穴径) < 1 时, 易形成 2: 1 或 1: 1 型配合物, 而当 $D_M/D_E > 1$ 时, 易形成 1: 2、3: 2 或 4: 3 型配合物。双冠醚配体与稀土元素形成的配合物组成及其结构还与二个冠醚环单元间的距离有关。预计改变双冠醚中冠醚单元环的大小和桥键基团的长短, 可以得到对不同金属离子选择性的双冠醚, 可望在离子选择性电极和溶剂萃取等方面有应用前景。

氮杂大环多羧酸化合物（如 DOTA）具有冠醚类环状结构，羧基中的氧原子有很强的配位能力，它们与稀土元素形成的配合物有很强的热力学稳定性和动力学的惰性。这类配合物可以成为医学上的新型诊断试剂，这就是人们所熟悉的核磁共振成像（MRI）增感剂。例如 90 年代在临床上应用的 $(\text{NMG})[\text{Gd}(\text{DOTA})]$ （NMG: 甲葡胺）。新一代的增感剂研究更强调其生物功能，即更好的器官选择性。顺磁性金属离子和氮杂大环多羧酸配位体形成的稳定配合物与某些特定的生物大分子相连后，能够明显地增强增感剂的器官选择性。同时，由于大分子的作用，也显著地增强了反差，这样既可以降低增感剂的服用剂量，又提高了 MRI 的成像质量和灵敏度。

卟啉容易失去氮上的氢与金属离子形成配合物。金属卟啉广泛地存在于自然界的动植物体内，例如维生素 B_{12} 、血红蛋白和叶绿素等都是十分重要的天然卟啉化合物。金属卟啉配合物的研究已有 80 多年的历史，但直到 1974 年 C.P.Wong 等人才首次合成稀土卟啉配合物。20 多年来，稀土卟啉配合物的研究主要是合成和表征工作，近年来开始有结构数据报道。

稀土酞菁配合物的合成比较困难，配合物的稳定性也较差，但将其制成薄膜，放在电极上，在不同的外加电压下显出不同的颜色。当氧化时，可由起始的绿色变成黄色或橙色，当还原时变成蓝色或紫色。稀土酞菁化合物可能是一种潜在的电致变色材料。

由人工合成的某些大环化合物与天然产物十分相似，可以进行生物模拟，从而引起人们广泛的兴趣。大环 Schiff 碱及其配合物是大环化合物研究中的一个重要领域。由一系列二羰基化合物

和二胺反应生成的大环稀土碱是合成新型大环配合物的主要方法，反应常在金属离子存在下进行，即模板反应。 La^{3+} – Nd^{3+} 和 Sm^{3+} 是有效模板。实验结果说明有效模板的半径要大于 0.90Å。这表明金属离子的半径是进行模板反应的重要因素。

当前稀土大环配合物的研究正朝着新型大环单、多核配合物的合成、结构、反应性，有关热力学、动力学、电化学和谱学，功能性大环配合物的基础及应用研究，分子识别和生物模拟等方向蓬勃发展。

3.3 稀土发光探针的应用

1942 年，Weissman 首次发现镧（Ⅲ）与水杨醛和 β -二酮配位体形成的配合物受光照射后产生荧光。1958 年 Crosby 和他的同事成功地解释了这个过程的机理，它可以形象地用图 3-4 表示。

Eu （Ⅲ）、 Tb （Ⅲ）、 Sm （Ⅲ）和 Dy （Ⅲ）配合物在可见区能够产生较强的荧光，尤其是镧配合物和铽配合物。研究稀土配合物的发光可以获得许多化学和光谱信息，诸如配位场分裂，敏化、去激活和能量转移的光物理过程，量子产率和激发态寿命，配位的水分子数，分子间的能量传输过程，金属离子之间的距离，电子-声子相互作用，配位体交换动力学，区域结构和微量金属分析等。

Eu^{3+} 离子的基态 $^7\text{F}_0$ 和最低激发态 $^5\text{D}_0$ 是非简并的。在任何对称的配位场里都不会发生分裂。镧配合物中没有有一个跃迁接近 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$ 跃迁的能量。因此，在该区域里出现的谱线数就意

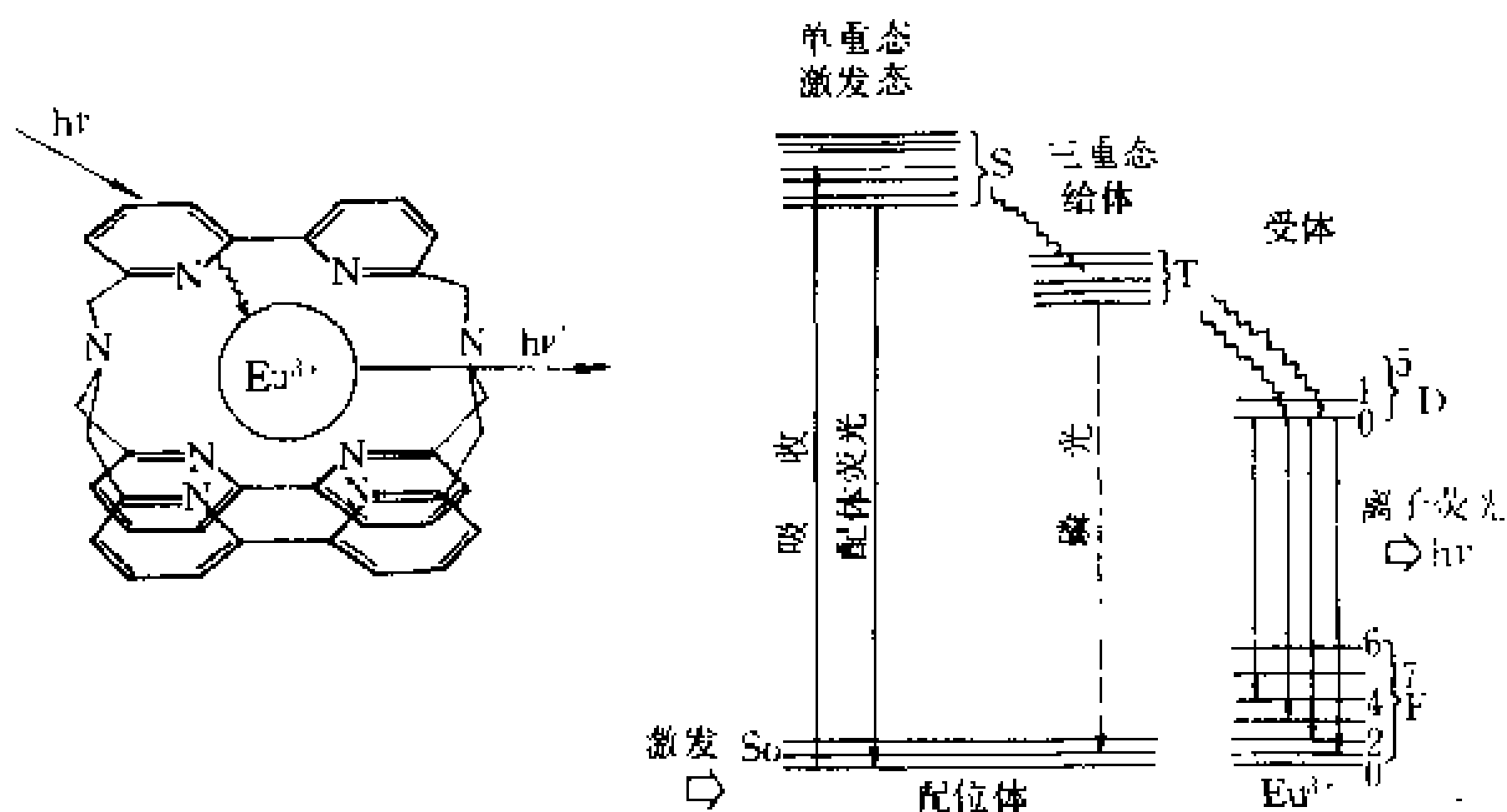


图 3-4 稀土配合物中能量传输示意图

味着配合物中存在的 Eu(III) 格位数。依据 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=0-6$) 跃迁产生的谱带组成可以判断格位的点群对称性。

Eu(III) 配合物的高分辨激光激发和发射光谱可以给出有价值的结构和化学信息。在区别金属离子周围化学环境的微小差别方面优于 X 线衍射分析。因此，我们在研究稀土配合物的结构时，将 X 线结构测定和格位选择激发技术相结合，从整体和局部，稳态和暂态深入地探讨配合物的稳态和激发态结构，发光与结构的关系。

80 年代以来，利用铈螯合物作为标记物，与免疫成分结合，形成免疫复合物，但受光照不产生荧光。加入一种荧光增效剂， Eu(III) 可从复合物中释放出来，形成一种能产生强荧光的铈 (III) 螯合物 (图 3-5)。荧光强度和待测物浓呈正比。依

据这个原理，建立了时间分辨荧光免疫分析技术。

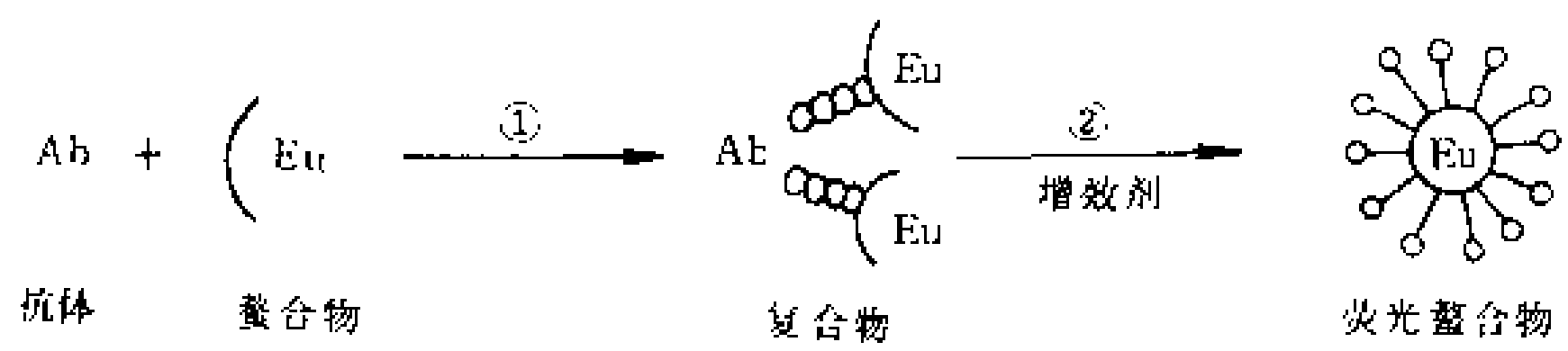


图 3-5 荧光免疫分析示意图

国外已有数十种 Eu (III) 标记的药盒应用于临床，测定激素、药物、蛋白质、肿瘤标志物和病毒抗原等。90 年代以来，国内外学者十分重视囊状配位体及其稀土配合物的合成。研究配合物的发光性能，配位作用及结构。目的在于寻找新型的囊状 Ln (III) 荧光探针试剂，将其用作免疫分析技术的示踪物，以及用来作为 DNA 二级结构的探针。

3.4 稀土功能配合物的研究

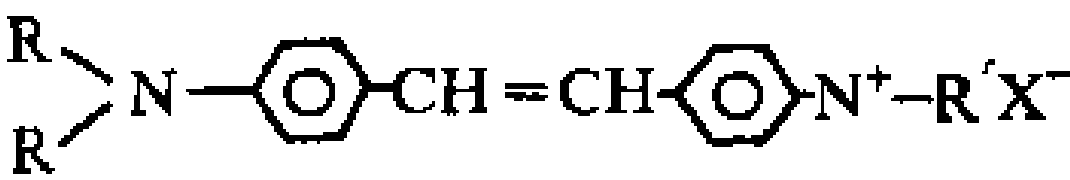
功能性配合物是当前材料科学的研究热点之一，我们着重开发具有光电性质的稀土配合物的分子材料。

1. 非线性光学材料在激光调制和光通讯等方面都是不可缺少的基本材料。根据材料的不同它们又可分为无机材料、有机材料和配合物材料三种。无机材料一般具有较好的物化综合指标，但它们的倍频系数较小；有机分子具有结构多变、倍频系数大等优点，但它们不易生长成为光学均匀性好的晶体；而配合物类常常兼有前二者的优点，加之配合物中配体及中心离子、化学组分

及电子结构多变，易满足非线性光学材料对分子设计的要求，因此它们是一类具有潜在应用价值的材料。对于二阶非线性光学材料而言，其发色基团分子的非中心对称结构具有适当的 π 体系，分子的一端有给电子基团，而另一端有受电子基团是产生非线性光学信号的必要条件。LB 膜技术以其不同的沉积方式，可有效地控制二嗜性分子的排列和取向，保证分子中的不对称因素在成膜时保存下来，成为制备高性能二阶非线性光学材料的良好手段。

我们工作的特点在于根据二阶非线性光学材料对分子的基本要求，进行配合物分子设计并进行合成与表征，用 LB 膜技术将它们制成二维有序膜。对它们进行构效关系的研究，为二阶非线性光学材料的研制提供基础数据。

我们首先选择了目前国际上研究最多的二阶非线性光学分子极化率 β 值最高的有机半菁体系入手，其结构如下：



分析文献资料发现这个体系中的阴离子对二阶非线性光学分子极化率极为敏感，我们首先将稀土阴离子引入其中，使成膜性和 β 值都有很大的改善和提高。（见图 3-6）

稀土离子的引用可由以下两个层次上来理解：首先是分子中的发色基团需要一个隔离基（spacer）以免发色基团间不利的 J 聚集体的形成。如果引入任意一个中性分子为隔离基，则成膜前后都有分相的可能存在。因此引入一个二亲性阴离子作为隔离基可使发色基团有序的隔离，从而有利于 β 值的提高。其次是引

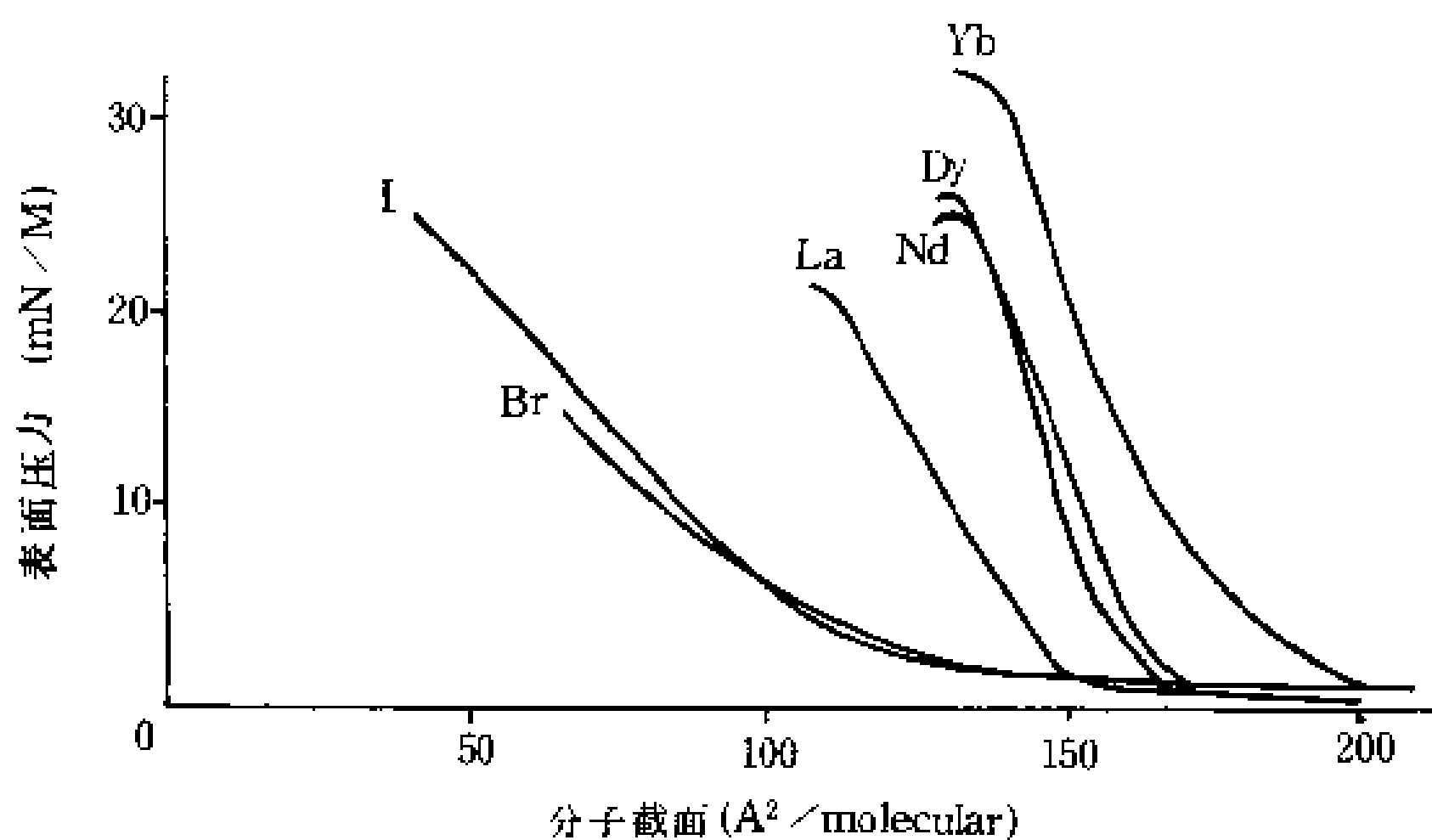


图 3-6 $\text{MeNC}_6\text{H}_4\text{-CH=CH-C}_5\text{H}_4\text{N}^+\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{X}^-$ 的 π -A 等温线

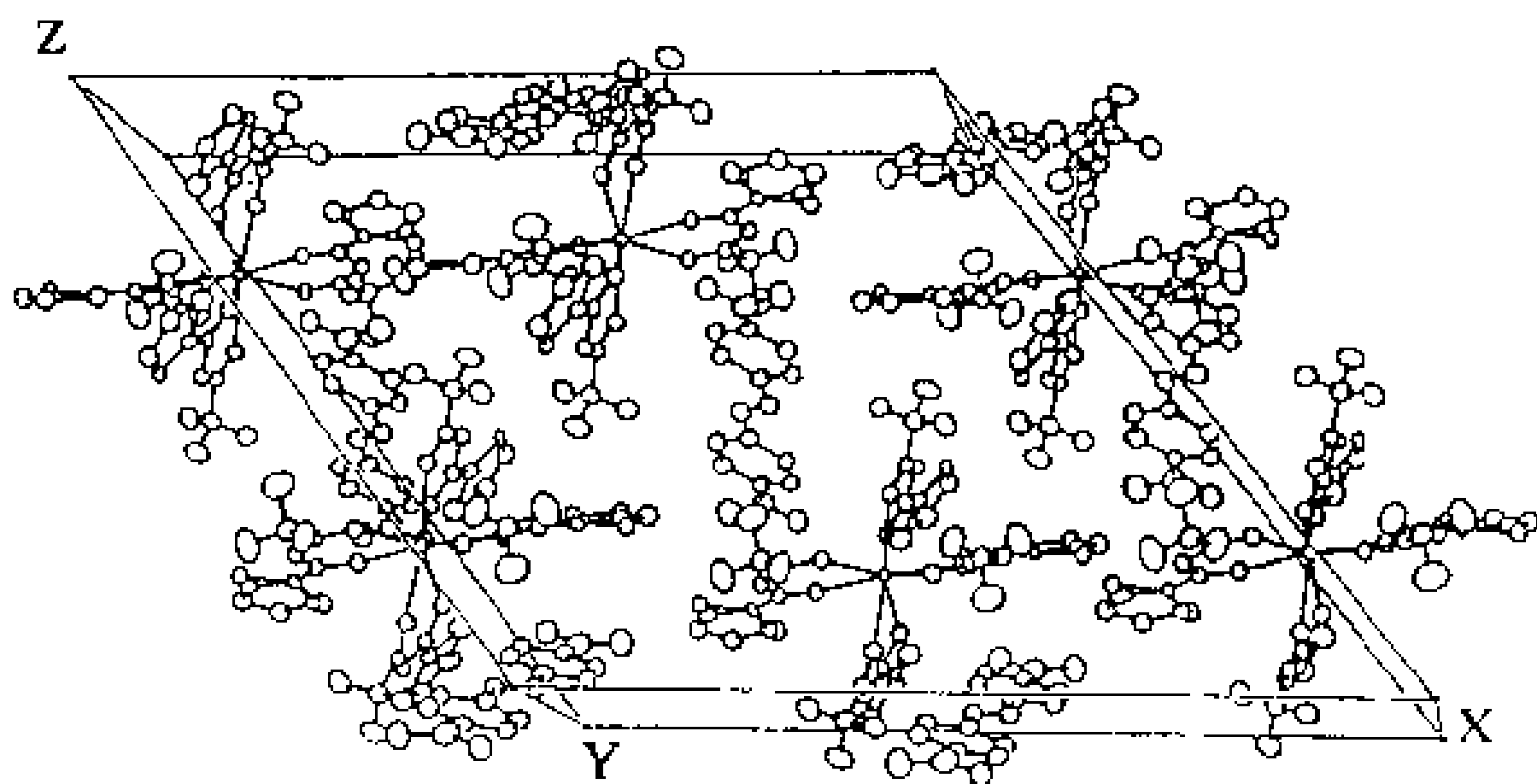


图 3-7 $(\text{CH}_3)\text{NC}_6\text{H}_5\text{CH=CHC}_5\text{H}_4\text{N}^+\text{CH}_3 \cdot \text{La}(\text{TTA})_4$

模型分子的晶胞排布图

入什么样的阴离子。许多无机阴离子亲水性强而其体积不够大，

不符合二亲性结构的要求。比较有希望的是一个有疏水层的络阴离子，但是从周期表来看，碱金属和碱土金属不易生成络阴离子，过渡金属由于离子半径小，轨道的方向性强，很难形成大的络阴离子；而稀土离子半径较大，化学键离子性强，并倾向于高配位，比较易满足二亲性阴离子的设计要求。模型分子的晶体结构数据证实了我们的设想（3-6）：发色基团被有序的隔离开了。我们改变各种结构参数，研究了它们的构效关系，结果发现：

（1）金属离子的影响：随着配合物中心离子原子序数的增加， $\pi-A$ 曲线的崩溃压逐渐增大，固相段斜率也逐渐增大，即成膜性有改善。

（2）R 的变化：在 $R_2N-C_6H_4CH=CHC_5H_4N^+R'$ (LnA_4) 中，当 R_2N- 的推电子能力增加， β 值增大。

（3）R' 的变化：数据表明成膜材料的碳键并非越长越好，而是取决于分子的匹配，即抗衡阳离子和阴离子的匹配。当络阴离子疏水性足够大时，R' 中的碳原子数可减小到 2 或 4 时，材料成膜性仍很好。

在现有数据范围内 $(C_2H_5)_2N-C_6H_5-CH=CH-C_5H_4N^-C_{16}H_{33}Dy(PMBP)_3$ ($C_{16}PMBP$) 比相应的碘盐提高约一个数量级，分子二阶非线性极化率 β 值为 $2 \times 10^{-27} \text{esu}$ ，达到文献最高值。

2. 将以上材料制备成双层类脂膜 (BLM)，分析表 3-2 中所列各配合物的光敏性 BLM 的光电响应性质， $(CH_3)_2N-C_6H_4-CH=CH-C_5H_4N-C_{16}H_{33}Yb(PMBP)_4$ 与相应碘盐的光电流曲线见图 3-8。数据表明非光敏性的抗衡阴离子 $Ln(PMBP)_4^+$ 对材料的光电反应速度影响很大，当化合物中为无机阴离子

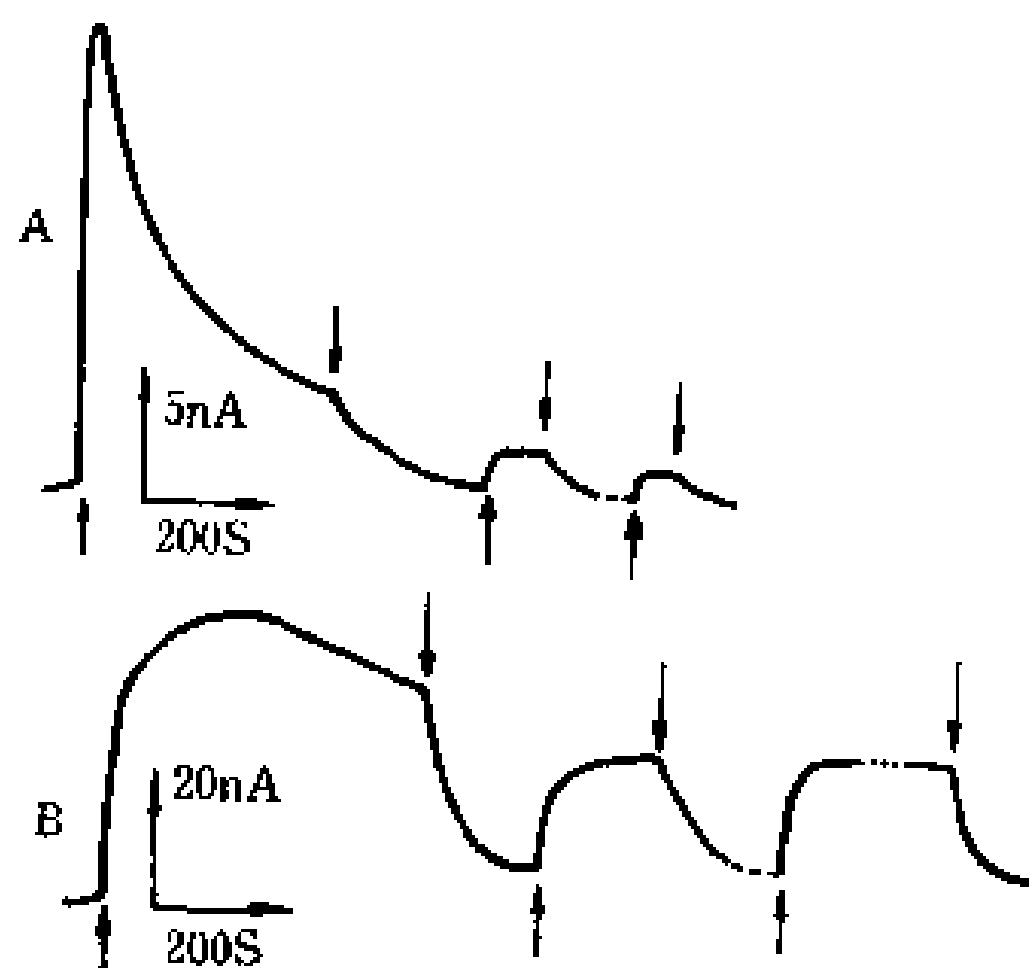


图 3-8 $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}^+\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{X}^-$ 的光电流响应曲线
 (A) $\text{X}=\text{I}$ (B) $\text{X}=\text{Yb}(\text{PMBP})_4$

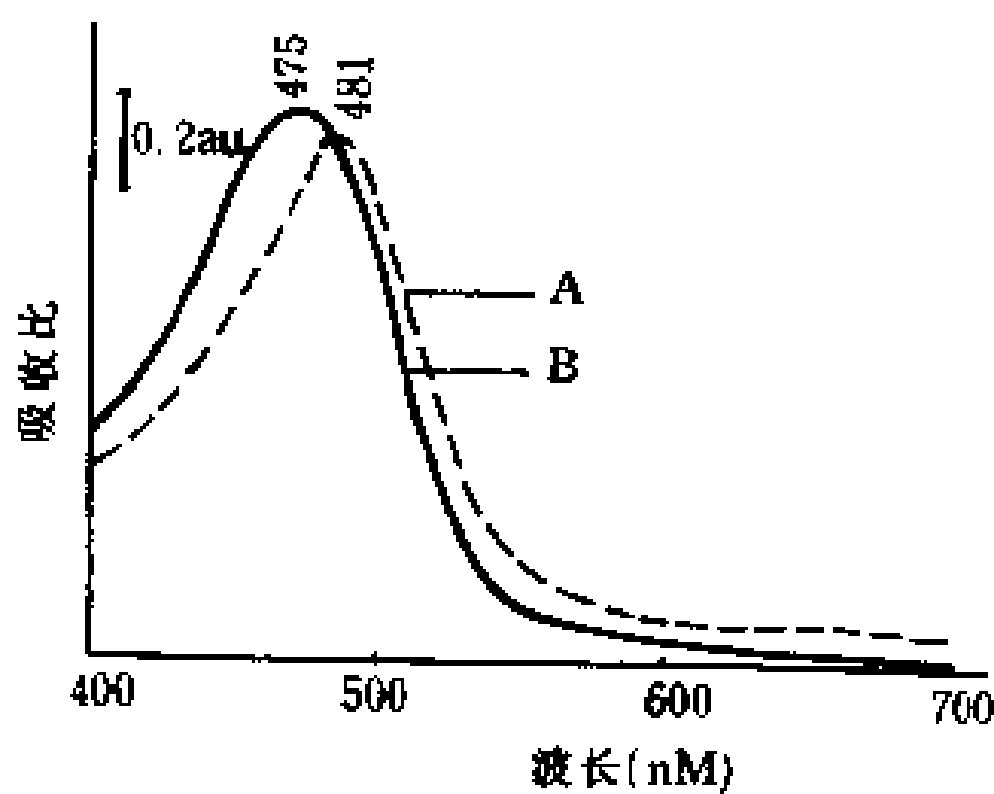


图 3-9 $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}^+\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{X}^-$ 的吸收光谱曲线
 (A) $\text{X}=\text{I}$ (B) $\text{X}=\text{Yb}(\text{PMBP})_4$

时，对应的 BLM 膜中只能检测到很小的暂时光电流（图 3-8）

表 3-2 稀土配合物修饰的 BLM 的光电流

配合物	$C_{16}LaA_4$	$C_{16}NdA_4$	$C_{16}EuA_4$	$C_{16}DyA_4$	$C_{16}YbA_4$
光电流(nA)	4.0	5.1	15.4	16.0	20.0



当阴离子为 $Ln(PMBP)_4^-$ 时 (B) 可检测到较大的光电流。光电流的大小随原子序数增加而增大，最大的镱配合物比相应的磺盐，其稳态光电流密度增加约两个数量级 (B)，并且有很好的光可逆性和稳态特性。这一切都表明这类配合物是很有希望的光电转化材料。

3.5 富勒烯的稀土配合物

自从 Kratschmer 等人报道了电弧法制备宏观量富勒烯 (Fullerene) 以来，以 C_{60} 为代表的富勒烯以其独特的结构，诱人的应用前景，吸引了国内外化学家及物理学家的极大兴趣。 C_{60} 与碱金属的掺合物具有超导性。 C_{60} 本身是一种能隙半导体和一种非常好的三阶非线性光学材料，它还有较好的化学活泼性，F.Wudl 等人发现富勒烯衍生物对 HIV 有一定的抑制作用，文献上还报道了十多个富勒烯络合物的分子结构。根据稀土元素的配位特性，我们合成了富勒烯氨基酸衍生物，这些衍生物对稀土有较好的配位能力。由于富勒烯所特有的球状结构，这类衍生物及其稀土配合物在性质上有别于其它化合物，并且自成一体，富勒烯稀土配合物可能成为稀土配位化学的一个重要分支。

1. 化学反应法分离富勒烯：由电弧法制备的富勒烯混合物主要含 C_{60} 和 C_{70} ，更大分子量的富勒烯含量很少。由于富勒烯都具有球状结构，它们的性质相差很小。很难将它们分离。现有的方法都是利用富勒烯微小的物理性质差别来进行分离，如以不同物质为填料的柱色谱法，重结晶法等。

我们从富勒烯的化学性质入手，利用不同富勒烯的化学反应性能差异，成功地分离得到了高纯度的 C_{60} ($>99\%$)， C_{60} 具有理想的球状结构， C_{70} 则是椭圆结构，它们都有离域的 π 电子，但离域程度不同。 C_{60} 的对称性高有较好的离域性。 C_{70} 两端的曲率较大，电子离域程度小，因此 C_{70} 比 C_{60} 更容易接受电子。当 C_{60} 和 C_{70} 混和物与乙二胺反应时， C_{70} 首先作用，通过控制反应时间和乙二胺的加入量可以使 C_{60} 和 C_{70} 混合物中的全部 C_{70} 和部分 C_{60} 与乙二胺反应，从而剩下的是纯净 C_{60} ，这种通过化学反应来制备 C_{60} 的方法经济简便，可以大大降低纯 C_{60} 的成本。这方面的工作还在进一步完善之中。

2. 富勒烯包合物：在富勒烯的空心中间，加入适量的小分子和金属原子是目前富勒烯研究的一个热门课题。文献上已经报道了一些包合物，如中心含 La、Sc、Y、Fe 等金属元素的包合物。这些包合物的产率都较低。一般只限于用质谱、ESR 等仪器检测。如何改变合成条件，制备出宏观量的包合物，并进一步研究这些包合物的物理、化学性质。特别是中心含 Gd 等有较多孤对电子的稀土金属包合物将是目前研究的重点。这类包合物的磁性应是十分独特的。

3. 富勒烯氨基酸衍生物及其稀土配合物：氨基酸有两个活泼基团 $-NH_2$ 和 $-COOH$ ，氨基端有较强的给电子能力，能与

一系列缺电子试剂反应。利用这一特点，我们首先合成了甘氨酸的富勒烯衍生物，其中甘氨酸以其氨基与 C_{60} 成键。这种新化合物有非常好的水溶性，能稳定存在于强酸强碱溶液中。一个 C_{60} 分子上最多含有约 24 个氨基酸，形成一个刺猬状的球，甘氨酸的羧基处在分子的最外端，能与过渡金属和稀土元素配位形成稳定的络合物。这种球状配体组成的配合物尚属少见。

文献已经报道富勒烯衍生物大多为混合物，分离十分困难，分离高纯度且具有单一组成的富勒烯衍生物是目前化学家面临的一大难题。我们已经分离提纯得到单取代的衍生物， C_{60} 球上只有一个取代基如甘氨酸甲酯与 C_{60} 反应可得到如下结构的产物 (3-10)，这是一个双缩酮。

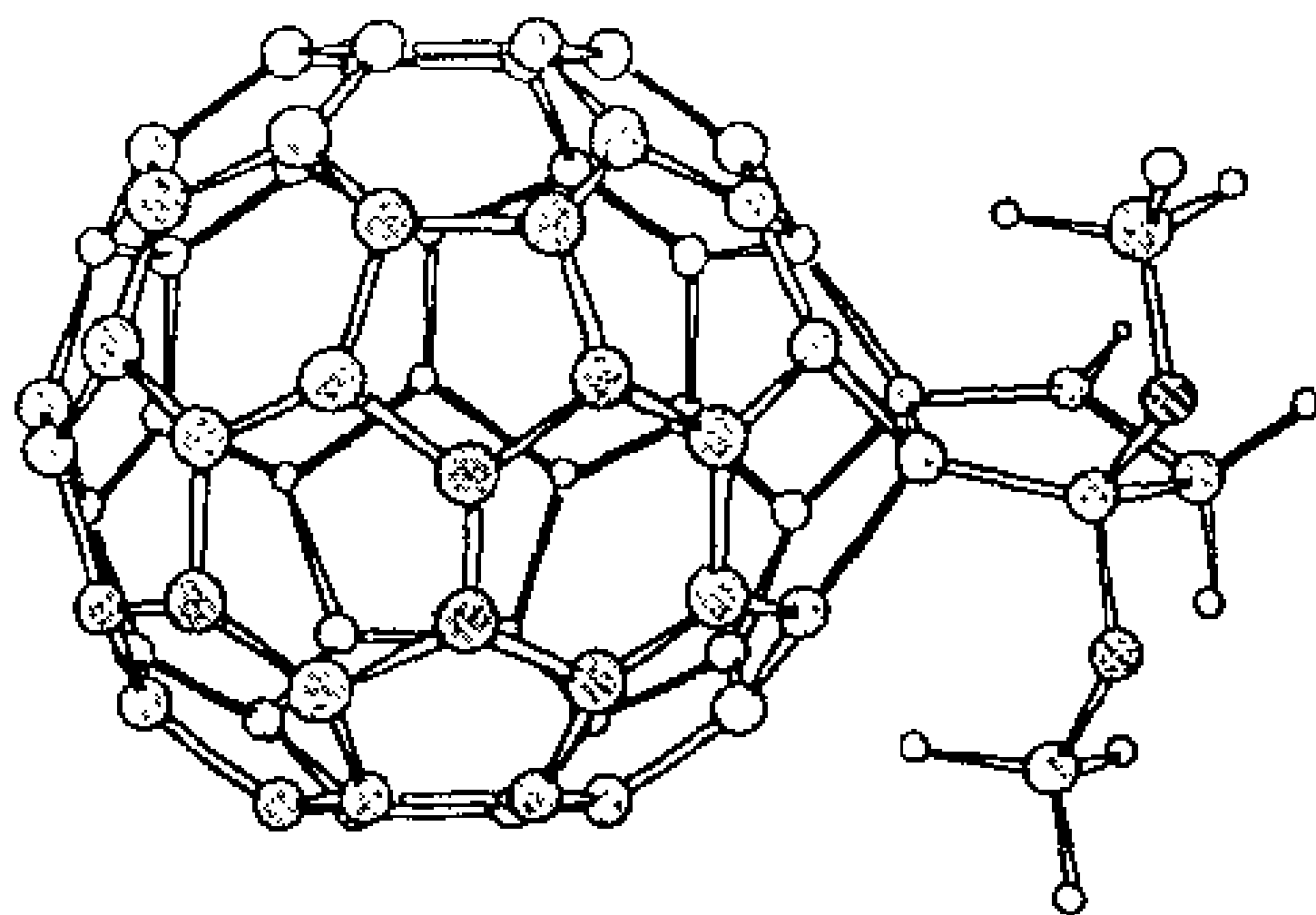


图 3-10 C_{60} 甘氨酸甲酯衍生物的结构

用类似的方法，我们还合成了一系列其它氨基酸 C_{60} 衍生物，如甘氨酸乙酯，L-丙氨酸酯等，其中亚氨基二乙酸甲酯的

衍生物有一个自由的酯基，水解后有望与稀土生成稳定的配合物。

我们所合成的这些氨基酸富勒烯衍生物都有较好的成膜性能，其单分子层膜及多分子层膜有很好的转移性及叠加性。由于对称中心的消失，这些衍生物都有二阶非线性响应 (SHG)，测定结果表明分子二阶非线性系数 β 约为 10^{-29} esu。另外我们也测定了这些衍生物的二阶非线性系数，其结果比纯 C_{60} 的二阶非线性系数高二倍以上。

3.6 二价稀土配合物

稀土元素钐、铕和铽原子的外层电子结构分别是 $4f^6 6s^2$ 、 $4f^7 6s^2$ 和 $4f^9 6s^2$ ，它们除了以正常的+3价态存在外，还可以以+2价态存在。由于 $\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}$ 标准氧化还原电位很低（它们分别为 -1.35V ， -0.35V 和 -1.07V ），所以 Sm^{2+} 、 Eu^{2+} 和 Yb^{2+} 很容易被空气中的 O_2 氧化，甚至能被水中的 H^+ 氧化。因此，人们在制备 Ln^{2+} 配合物时常选用非水溶剂。国内外学者主要以冠醚和穴醚为配位体，研究二价稀土配合物的电化学性质和发光行为。近年来，二价稀土配合物因可以作为金属硼化物、双金属薄膜和镧系元素硫属化合物的分子前体而倍受重视。在 CH_3CN 和 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 溶剂里， Ln^{2+} 能与 $[\text{BH}_4]^-$ 和 $[\text{B}_{10}\text{H}_{14}]^{2-}$ 形成配合物。在乙醚里合成了含 Sc 和 Te 的二价稀土配合物，并测定了晶体结构。溶剂化二价稀土二甘醇二甲醚配合物的晶体结构表明二价稀土配合物的稳定性也与分子结构有关，畸变有利于 O_2 接近 Ln^{2+} ，致使 Ln^{2+} 氧化成 Ln^{3+} 。研究工作结果表明具有环状结构或能形成包囊状

配合物的配位体有利于稳定 Ln^{2+} ，形成二价稀土配合物。此外，低价 Eu^{2+} 的发光性能也受到重视， Eu^{2+} 的冠醚配合物可以发出蓝色荧光，这就弥补了 Eu^{3+} 发红光， Tb^{3+} 发绿光之不足，成为有希望的稀土三基色发光材料之一。

3.7 稀土金属有机化学

稀土金属有机化学是一门研究含稀土碳键配合物的合成、结构、性质及其反应性能的学科。稀土离子具有 4f 轨道和特殊高的配位数，这些特点赋予稀土有机化合物一些独特的反应性质而有别于含 d 电子的过渡金属有机化合物。加之，这一学科的发展与相关学科如配位化学、结构化学、物理化学、高分子化学、金属有机化学、有机化学和材料化学的发展都有着密切的关系。因此，近年来，这一研究领域吸引着愈来愈多的世界各国的著名金属有机化学家及其研究小组。稀土金属有机化学本身也成为金属有机化学和稀土化学中的一个新兴的、重要的而又活跃的分支领域。

1954 年 Wikinson 合成了第一个稀土金属有机化合物 Cp_3Ln (Cp 代表环戊二烯基，Ln 代表稀土元素)，从此，稀土金属有机化学得以发展。由于稀土元素的离子半径较大，4f 轨道与正常价电子轨道 6s、6p、5d 相比，居于内层，受屏蔽作用较大加之键的离子性强等，因此，稀土金属有机化合物极不稳定，对空气、水汽非常敏感，从而大大影响了该学科的发展。近十多年来，随着合成技术和现代分析技术，特别是 X 光四圆衍射技术的发展，金属有机化学取得了突破性进展。这些进展主要表现在稀土金属有机化合物的合成、结构和对它们的催化、有机反应性

能的研究等三个方面。

在稀土金属有机化合物的合成和结构方面，成功地合成了很多重要的有机化合物，特别是那些过去认为不易稳定存在的化合物并利用 X 光四圆衍射技术测定了他们的分子结构。合成了含不同 π 配体的环戊二烯基稀土卤化物，由于这类化合物是合成相应的环戊二烯基稀土衍生物的重要前身，所以这类化合物的合成成功为发展稀土有机化学奠定了基础，并合成了各类含稀土—碳 σ 键化合物和稀土有机氢化物。这两类配合物的化学性质特别活泼，是稀土化合物参与的很多有机和催化反应，如烯烃聚合，烯烃、炔烃的氧化反应、异构化反应、齐聚反应等的重要中间体。另外又合成了含各种不同有机配体的二价稀土有机化合物，由于稀土元素的正常氧化价态是+3 价。这些二价化合物都具有强的还原性，在有机和催化反应方面显示有独特的性质。利用热原子蒸汽合成法合成了零价的稀土有机化合物，这类配合物的合成成功为深入研究稀土有机化合物的价键理论提供了新的信息。此外，还合成了含稀土金属和其它金属元素的双核或多核有机化合物等等。这些成果不仅是对过去那种认为稀土金属有机化合物的内容是贫乏的错误观点的评击，也是以科学事实充分展示了稀土金属有机化合物的种类是繁多的，结构是多样的。这些成果还进一步地向我们阐明了随着人们对稀土化合物的价键理论及结构规律的不断深入认识，通过对中心金属的配位几何的人工设计，一定可以合成出众多的、目前还未能合成成功的重要的化合物。稀土有机化合物的合成和结构研究的飞速发展也为深入研究稀土—碳键及稀土氢键的本质，开拓稀土元素的新的有机和催化反应性能创造了条件，奠定了基础。

稀土金属有机化合物的有机和催化反应性能的开拓是稀土金属有机化学中的另一个重要的发展。同时对上述合成的这些重要化合物的键性质的深入研究，现已发现了他们的很多重要的反应特性。稀土有机氢化物和含稀土碳 σ 键化合物可以活化饱和 C-H 键，特别有意义的是可以使甲烷中的 C-H 键活化。饱和烃是天然气、石油和煤液化过程的主要成分，是催化合成有机化工的重要原料，是石油化学工业的基础。目前这些化工过程都在高温高压等非常剧烈的反应条件下进行的，不仅耗费巨大能源和资源，还存在环境污染的问题。所以用均相催化剂在温和条件使饱和 C-H 键活化是一个化学工业中的重要研究课题。显然，稀土化合物的这一特性有可能为催化和合成反应开辟一条新的途径。

稀土有机氢化物，稀土-碳 σ 键化合物和二价稀土有机化合物都具有活化 CO 的性质。而且不同的稀土化合物对 CO 的活化方式也不同。氢化物在活化 CO 时，同时具有使 CO 还原和诱导 C=C 双键形成的作用。二价化合物可使 CO 键断裂从而发生偶合。众所周知，羰基化反应是过渡金属络合催化中最有经济意义的重要反应。特别是 CO 可能作为化工原料，所以稀土有机化合物与 CO 的化学就更显重要。

稀土有机氢化物 $[\text{Cp}'_2\text{REH}]_2$ 是一类非常有效的均相氢化催化剂（式 1）。催化活性很高，催化反应



可在常温常压下进行。如 $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{LuH}]_2$ 在 25℃，1Pa 压力 H_2 下使已烯-1 氢化的转换数高达 120000h^{-1} 。这是目前所知的具有最高活性的均相氢化催化剂。这类催化剂还可以使其它烯烃催化

氢化。由于氢化反应的活性与稀土离子性质，与稀土离子配位的配体的性质，溶剂等都有关系，因此，适当地选择反应条件及设计催化剂就有可能获得具有工业意义的均相氢化催化剂。

稀土有机化合物在有机合成反应中的应用也是近年来发展最快的。正如最近“化学评论”中描述的那样：“只有极少数的合成化学能如稀土试剂在有机合成中的反应那样‘爆炸式’的飞速发展”。这一形象的描绘以说明稀土化合物在有机合成中应用的前景。由于稀土化合物具有亲氧性，低价稀土化合物具有很强的还原性，这些化学性质使稀土化合物在有机合成反应中具有一些独特的性质。

已发现 SmI_2 具有对羰基的立体选择性还原性质， SmI_2 的脱卤促进脱保护基团的反应； CeCl_3 与 NaBH_4 体系对 1,2 羰基加成具有高化学选择性的特点和对一些具有刚性双环体系的羰基的还原具有高立体选择性，稀土化合物对某些 Diels-Alder 反应所显示的高化学选择性、区域选择性和立体选择性等。这些反应在天然产物或药物合成方面都有很好的应用实例。类格氏试剂的稀土有机化合物 CH_3YbI 可使 α 、 β 不饱和羰基化合物进行选择性的 1,2 加成， CeCl_3 和格氏试剂原位生成的有机铈试剂能有效地使醛或酮还原生成相应的醇，其产率远高于用格氏试剂或有机锂试剂时的产率。特别对某些羰基处于位阻较大的有机底物，有机铈试剂可使其顺利反应，而相同条件下，格氏试剂或有机锂试剂都不能使其反应。稀土有机氢化物对烯烃的化学选择性氧化反应也有其特色。

综观上述进展可以看到，发展稀土金属有机化学不仅在理论上、学科上有重要意义，而且由于它的很多反应性质都直接与有

机合成工业，高分子化学工业，高技术材料工业等密切相关，因此还具有巨大的潜在的经济意义。正是稀土有机化合物的这些反应特性及潜在应用价值，成为金属有机化学工作者在该领域不断探索，努力开拓的巨大动力。

我国有丰富的稀土资源，在我国开展稀土金属有机化学的研究更具有特殊重要的理论和实际意义。

早在 60 年代初，我国科学工作者发现稀土催化剂是一类唯一可以使丁二烯和异戊二烯都聚合成高顺 1,4 聚合物的 Ziegler-Natta 定向催化剂。稀土聚异戊二烯和稀土聚丁二烯都是性能优异的合成橡胶。这一技术已在德国、俄罗斯投入工业生产。这类稀土催化剂本身就是一类稀土金属有机化合物。但稀土金属有机化学作为一门学科进行研究在我国是从 1979 年才开始的。尽管与国外相比，起步较晚，但在 20 多年的研究工作中，由于国家自然科学基金委、科学院、国家教委、国家科委等经费支持，我国在稀土金属有机化合物的合成、结构及化学性质的研究方面都取得了很大的进展，在某些方面还做出了我们自己的特色，跻身于国际先进行列。

在合成环戊二烯基稀土氯化物这一重要合成前身特别是合成轻稀土的这类配合物中，我国科学工作者开发了很多新的有机配体，或者采用新的合成方法成功地稳定了环戊二烯基轻稀土卤化物。这一结果为发展轻稀土有机化学奠定了基础。轻稀土元素储量丰富，价格便宜，但由于镧系收缩的原因，轻稀土元素具有较大的离子半径，更高的配位不饱和性，所以轻稀土有机化合物比中、重稀土的化合物更不稳定，这就使轻稀土有机化学的发展受到极大限制，成为稀土有机化学的薄弱环节。发展轻稀土有机化

学自然就成为发展稀土有机化学的关键。我国科学工作者在上述工作基础上致力于研究轻稀土有机化合物的合成、结构及反应性质,首次合成成功,并经X光结构测定鉴定了含轻稀土的甲基化合物 $[(\text{Bu}^t\text{Cp})_2\text{NdCH}_3]_2$,苯基化合物 $[\text{Li}(\text{DME})_3][\text{Cp}_3\text{NdC}_6\text{H}_5]$ 和氢化物 $[\text{Na}(\text{THF})_6][\text{Cp}_3\text{NdHNdCp}_3]$, $[\text{Li}(\text{DME})_3][\text{Cp}_3\text{NdHNdCp}_3]$ 。首次合成并结构鉴定了第一个含轻稀土的中性芳烃配合物 $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Nd}(\text{AlCl}_4)_3$,对发展轻稀土有机化学作出了贡献。

我国还首次人工合成并从结构上鉴定了稀土烯丙基化合物 $[\text{Li}_2(\mu\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{THF})_2][\text{Ce}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4]$,合成并结构鉴定了第一个二价稀土中心芳烃化合物 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Eu}(\text{AlCl}_4)_2]_4$ 。首次分离并X光结构鉴定了双烯烃定向聚合稀土催化剂的活性中心—铈铝双金属化合物 $[\text{Al}_3\text{Nd}_6(\mu_2\text{-Cl})_6(\mu_3\text{-Cl})_6(\mu_2\text{-Et})_9\text{Et}_5(\text{O-}i\text{-Pr})]_2$ 。合成并X光结构鉴定了具有新型结构的环辛四烯及其它 π 配体的混配稀土有机化合物。合成并结构鉴定了含不同环戊二烯基的二价稀土有机配合物。

在稀土有机化合物的催化和有机反应性质的研究中我国也取得了很多成果。如首次发现 Cp_3Ln 和 NaH 及 $\text{Cp}_2'\text{LnCl}\cdot\text{LiCl}\cdot\text{MH}$ (Cp' 为 C_5Me_5 或 $\text{C}_5\text{Me}_4\text{C}_3\text{H}_7$; M 为 K 或 M)都可催化烯烃氢化,并对含端及内双烯具有只使端双烯氢化的选择性。前者在一定条件下还是烯烃异构化催化剂。首次发现二价稀土有机化合物 $(\text{Bu}^t\text{Cp})_2\text{LnDME}$, $(\text{CH}_3\text{Cp})_2\text{LnDME}$, Cp_2LnDME (DME 为乙二醇二甲醚, Ln 为 Yb , Sm)和稀土甲基化合物 $[(\text{Bu}^t\text{Cp})_2\text{LnCH}_3]_3$ ($\text{Ln}=\text{Nd}$, Pr , Gd)可催化苯乙烯聚合。对二价有机化合物而言,催化活性明显依赖于 π 有机配体的结构。上述这些化合物也可使甲基丙烯酸酯类进行活化聚合。二价稀土有

机化合物与 Al 粉一起可以催化卤代烃脱卤。 $\text{Cp}_3\text{Ln}+\text{NaH}$ 还可以使硫化物脱硫, 某些含氧化合物脱氧, 这些反应特性在有机合成中都有应用价值。

尽管稀土有机化学取得了很快发展, 但它本身仍属待开发、待发展的新兴领域。很多重要的问题如镧系金属有机化合物的价键理论, 它们的很多重要的有机化合物如稀土羰基化合物, 稀土—稀土或稀土—其它金属间的金属键合物及原子簇化合物能否合成; 配体结构、有机配合物的结构与反应性质间的内在联系; 如何设法提高那些很有应用意义的催化反应活性及选择性; 如何使那些有意义的有机合成反应从计量反应转化为催化反应; 是否还能继续开发一些新的催化和有机反应等等, 都需要通过进一步深入研究才能做出回答。

攀登计划在这一领域的研究就是希望从稀土有机化学的前沿, 研究含稀土—碳 σ 键和稀土氢键配合物的合成、结构及反应性质, 二价稀土有机化合物的合成、结构及反应性质, 新型稀土有机化合物的合成、结构及性质出发, 考察配体的空间、电荷效应, 稀土离子性质, 价态对配合物的结构及反应性质的影响规律, 深入了解二价及三价稀土有机化合物的催化特性及相关性, 为发现新的催化和有机反应, 为提高反应活性、选择性提供理论依据。特别要抓住稀土元素已显示的那些特有的反应性质, 通过深入研究以期扩大这些独特反应的应用范围从而进一步开拓稀土元素的新的反应性质, 进一步推动稀土金属有机化学及其相关学科的发展。

4 稀土与生命

1.1 稀土进入食物链，有益、有害？

稀土是新材料的宝库，稀土亦与人类的生命密切相关，早在 50 年代初就研究了核裂变产物中的稀土放射性同位素对环境及人体的作用，以后随着对稀土的分析方法的不断改进，使过去认为很难实现的痕量单一稀土的分析得以完成，目前其分析水平已可达到 ppb 级（亿万分之一），从而认识到稀土不稀，几乎宇宙空间中处处有稀土，岩石、土壤、植物、煤炭、大气中均有稀土，如煤中稀土的含量为 10PPM，按 1958 年统计，欧州共同体用于火力发电燃煤放出的稀土相当于 1840 吨，比铬和汞高 50 倍。因而证明稀土早已在环境中进行循环，例如最近我国科学工作者已全面地分析了土壤、作物、人发等中的稀土含量，其粮食与瓜菜中稀土的含量列于表 1。

表 4-1 我国粮食及瓜菜中稀土的含量

名 称	产 地	稀 土 含 量 (PPM)
稻 米	湖 北	< 0.05~ 0.83
	湖 南	0.14~ 1.37
小 麦	山 东	1.77~ 3.15
	黑 龙 江	0.34~ 1.59
大 米	湖 北	< 0.05~ 0.09
	黑 龙 江	< 0.05~ 0.17
黄 瓜	天 津	0.36~ 0.45
西 瓜	天 津	< 0.05~ 0.16
油 菜 子	江 西	12.77

国外许多作物及食品同样含有少量稀土，见表 2。

表 4-2 外国某些农产品中稀土的含量

名 称	产 地	稀 土 含 量 (PPM)
小 麦	美 国	0.34~ 1.97
	澳大利亚	0.47~ 1.71
奶 粉	英 国	~ 15.47
原 糖	古 巴	1.20~ 3.27

我国科学工作者对全国八省市 30 种不同粮食、蔬菜及瓜果等作物共 293 个样品中的稀土进行了测定，并推算出每人每天从

日常食物中摄入的稀土约为 1.75 毫克（南方）和 2.25 毫克（北方），因此人体必然也会含有稀土，例如某地区人发中稀土含量约为 0.20~0.64PPM。

从目前情况分析，稀土已进入食物链，这可以从下表来分析。

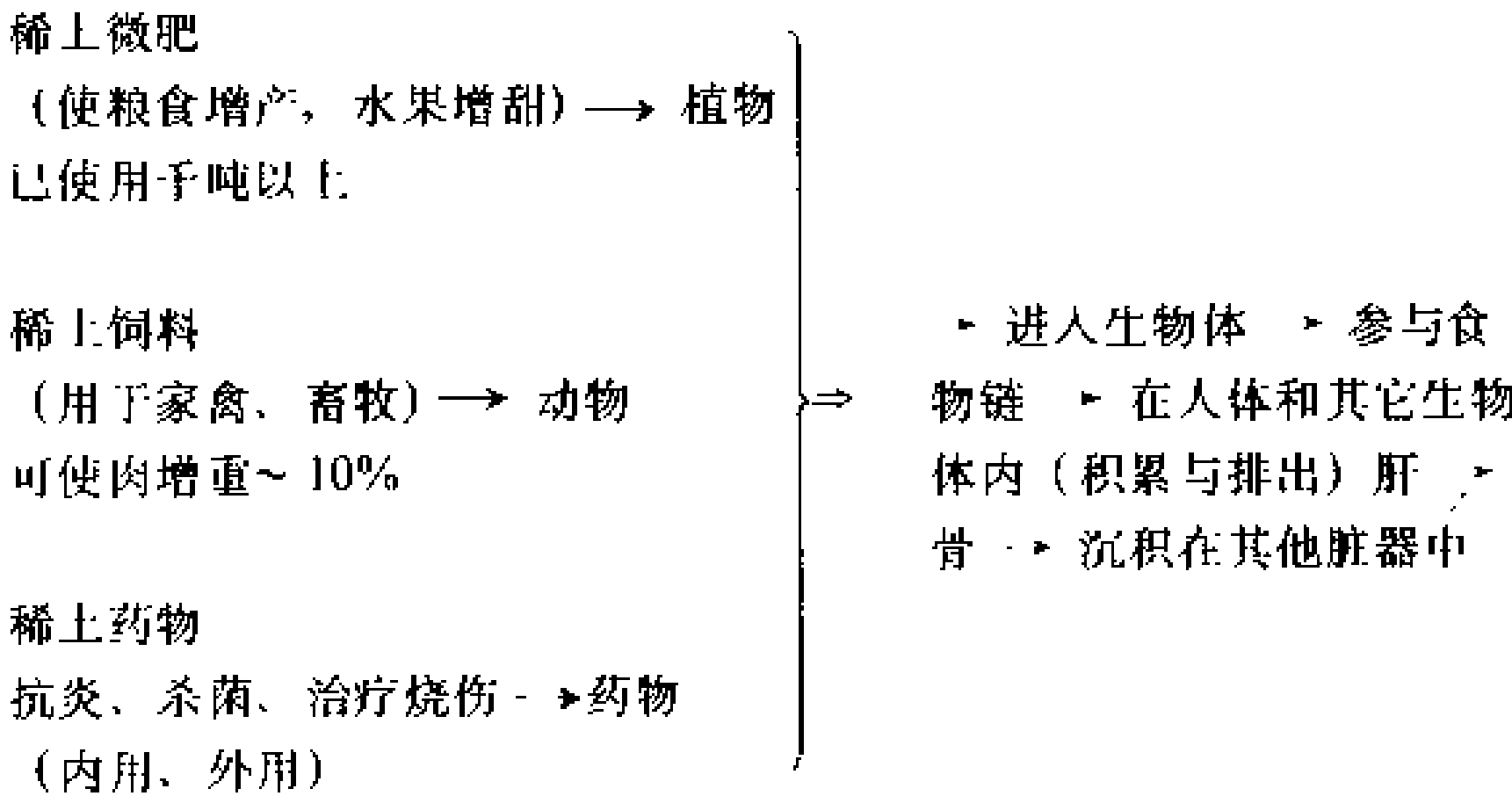


图 4-1 稀土如何进入食物链

由上图可见稀土已经进入环境及食物链，随着应用的日益扩大，进入环境的稀土量将急剧增加，因而搞清稀土进入动、植物体的作用及机理，从而确切地回答稀土对人体有“益”还是有“害”，这是关系子孙万代的重大基础研究。

稀土一般认为是低毒性的，但研究表明，进入人体或动物体内的稀土并不能完全排出，而是在内脏、骨骼中有一定的沉积。动物试验结果表明，稀土进入小鼠体内，不能完全排出体外，因此，若通过的食物链进入人体的稀土在人体内长期积累，代代相传，对人类生长、发育、病理的影响到底如何，就是一个十分紧迫而重大的问题。若有益，就可以扩大使用稀土，若有害，就应

当果断的停止使用稀土饲料、肥料等，以减小稀土进入食物；而目前，尚不能完全搞清稀土在人体中作用的机理、后果，就应当采用慎重的态度，对于进入食物链的稀土用量应当慎之又慎。

不过，正如表 4-1 所示，稀土进入人体已经是客观存在，到目前为止还没有发现少量稀土进入人体会有什么有害的后果，却发现稀土作为肥料、饲料、药物有一定效益。年代以后，由于单一稀土分离进入工业规模生产，特别是近年来新的稀土资源的不断发现，稀土的应用日益广泛，过去被称为“工业维生素”的稀土现在应改为“工农业的维生素”，因为微量的稀土添加剂可使小麦增产，使瓜果增加甜度，使烟草提高品质，更有趣的是可使橡胶树多出胶，我国稀土在农业中的应用为世界之首，“七五”期间稀土微肥的使用面积已达 8000 多万亩，稀土用量近千吨（按氧化物计），效益是很显著的，初步估计，每亩用 50g 稀土微肥，价值约 0.5 元，可使粮食作物平均增产 7%，经济作物平均增产 10%。按现已推广 8000 万亩，效益 5 亿元。“八五”期间计划每年推广近亿亩。有意思的是稀土还能应用于人参的栽培和生长。

稀土还可以用于养蚕，少量稀土作为饲料添加剂用于畜牧业的研究表明，稀土添加饲料，能使肉牛增重 9.4%，猪，鸡增重约 10%，羊：5%。

稀土作为药物已有报道，可以治疗妊娠呕吐，烧伤及消炎、抗真菌等，烧伤药物是稀土药物应用较多的领域，近来有人把硝酸铈与磺胺嘧啶银配成霜剂，治疗烧伤比单用后者疗效更显著。稀土化合物具有抗炎作用，据报道，东欧国家曾制出“Phlog”软膏，用来治疗接触性、过敏性皮炎。其疗效不次于肾上腺皮质激素药物，具有抗炎、解痒、不易复发的功能。由于不含抗生素和

激素，长期使用无副作用。稀土化合物的抗炎作用，是由于三价稀土离子与细胞磷脂有较强的亲和力，它能稳定在溶酶体上，通过稳定细胞膜及溶酶体膜，抑制溶酶体分泌，从而达到抗炎目的。也有人认为，这是由于稀土破坏了组织胺的生成和释放，从而产生抗炎作用。稀土的缩氨基硫脲络合物具有抗真菌活性。

近来，还发现稀土的某些稳定同位素具有抗肿瘤活性。例如，硫酸铈对兔子的某些转移性肿瘤的发展有明显的抑制作用。在患淋巴肉瘤和淋巴性白血病的老鼠身上，同样证明稀土的抗肿瘤活性。已经证明，稀土与甘氨酸的络合物比无机盐具有更大的活性。给患病动物注射稀土后，由于稀土离子破坏了有机体中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 P 的代谢作用，使肿瘤和脾中这些元素的含量增加。有人认为，稀土抗肿瘤的作用机理与这一过程有关。有理由相信，某些稀土化合物具有潜在的治癌可能性。值得提出的是，稀土 Yb 的同位素具有亲癌性质，早已被用于癌的探针。因此，今后有可能合成含有治癌药物作配体的 Yb 络合物，用以提高治癌药物对癌细胞的选择性。

稀土的抗凝血作用，早在 1913 年即被发现。典型的稀土抗凝血剂，以有机络合物的形式应用于医学实践中。现已了解，稀土化合物的抗凝血性质不仅与稀土阳离子有关，而更重要的还取决于阴离子。经过筛选对比，认为钛铁试剂、异烟酸和左旋糖酸等的稀土化合物抗凝血性质较好。稀土的抗凝血作用是由于它能与凝血酶原肽链上的 γ -羧基谷氨酸形成更稳定的络合物，致使络合物的结构发生变化，丧失继续结合 Ca^{2+} 的能力，从而也就破坏了整个凝血过程。1955 年在第五届世界外科会议上曾报道了对一千多名血栓患者应用稀土抗凝血药物进行了有效的防治和

治疗的情况，其特点是作用速度快和有效时间长，但因稀土化合物进行静脉注射后各器官中的积累及代谢以及其作用机理等尚不清楚，故一直没有被批准进入实际使用，直到最近核磁呈像技术出现后，为了寻找理想的核磁呈像造影剂，利用了稀土元素 Gd 的核磁特性，因 Gd 的某些络合物具有长的弛豫时间，并能加速弛豫速率，从而可以大大改善小病灶的对比度，Gd-DTPA 已被正式用于临床作为核磁呈像造影剂，这也是第一次稀土化合物被正式作为注射用的药物，有人认为稀土由于具有许多特性，因而作为药物仍具有诱人的前景，但在稀土对人体的作用机理尚未搞清楚之前，即使出现了较好的疗效仍要持十分慎重的态度。

稀土离子作为生物活性物质的结构探针，是一个很重要的应用方面。稀土元素由于其离子半径、性质与钙十分相似，而钙又是维持人体生命正常运转的重要元素，但钙离子属惰气型结构，其电子结构决定着它没有特征的光、磁、电性质，而稀土离子因具有不成对 f 电子而可以测量许多光、磁信号，从而可以将稀土离子取代生物体内重要活性物质如金属蛋白、金属酶中的 Ca，再测定稀土离子的一系列光、磁等特殊性质，从而推断 Ca 在这些生物活性物质中的微结构：配位、成键、结构等，从而形成稀土探针的分支领域。例如稀土与葡萄球菌核酸酶相互作用的研究指出，稀土与 Ca^{2+} 键合在相同的位置上。 Ca^{2+} 存在下，稀土离子抑制核酸酶的活性，这证明稀土与 Ca^{2+} 在酶的相同键合位置上竞争。组氨酸基-46 的咪唑环质子化状态，对测定金属络合物生成所利用的羟基数是十分重要的，稀土与龙虾血清朊相互作用的研究证明， Tb^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Er^{3+} 、 La^{3+} 、 Gd^{3+} 和 Eu^{3+} 都可以作为血清朊的变构效应因子取代 Ca^{2+} 。稀土离子还可以作为与维生

素 K 有关的凝血蛋白质上金属离子键合位置的探针。用 ^{13}C NMR 研究了牛凝血酶原碎片 12-44 与稀土离子的作用，发现 γ 羧基碳原子对由顺磁稀土离子所引起的微扰特别灵敏。这证明此类碳原子接近金属的键合位置。因此得出 γ -谷酰胺参加金属配位的直接证据。

稀土化合物还有可能用于基因工程起到“剪刀”作用，核酸包括脱氧核糖核酸（DNA）和核糖核酸（RNA），是所有生物细胞中维持生命不可缺少的生物大分子，对生物体中蛋白质的合成及遗传起着极其重要的作用。这种作用是由其分子中特定的碱基序列所决定的。一般对核酸的研究首先要测定其序列来破译遗传信息或改造 DNA 分子治疗分子病。目前生物工程的最前沿领域基因工程及对核酸分子的改造都需要一种选择性切断 DNA 的分子“剪刀”——序列特异性 DNA 断裂试剂，它要选择性地对核酸中特定排列的核苷酸进行切断。现在使用的断裂 DNA 的工具酶主要是天然的限制性内切酶。

核酸限制性内切酶是一类能识别双链 DNA 中特定碱基顺序的核酸水解酶，这些酶都是从原核生物中发现的。它们能识别双链 DNA 的特异顺序，并在这个顺序进行切割，产生特异的 DNA 片段。例如限制性内切酶 Bam HI，它能识别双链 DNA 序列 GGATCC，并在两个 G 之间进行切割，产生一新的 DNA 片段，如图 4-2 所示。

限制性内切酶的最大特点是识别 DNA 链内的特异顺序并进行切割，因而广泛应用于基因重组、DNA 序列分析等技术中。但是限制性内切酶的 DNA 序列识别长度较短，此外天然酶分离和纯化困难，受外界环境影响大，因此人们一直在致力于寻找高

效及高选择性的人工酶，期望能开发出一类能在指定部位干脆利索地将其切断的新的“剪刀”——模拟酶。

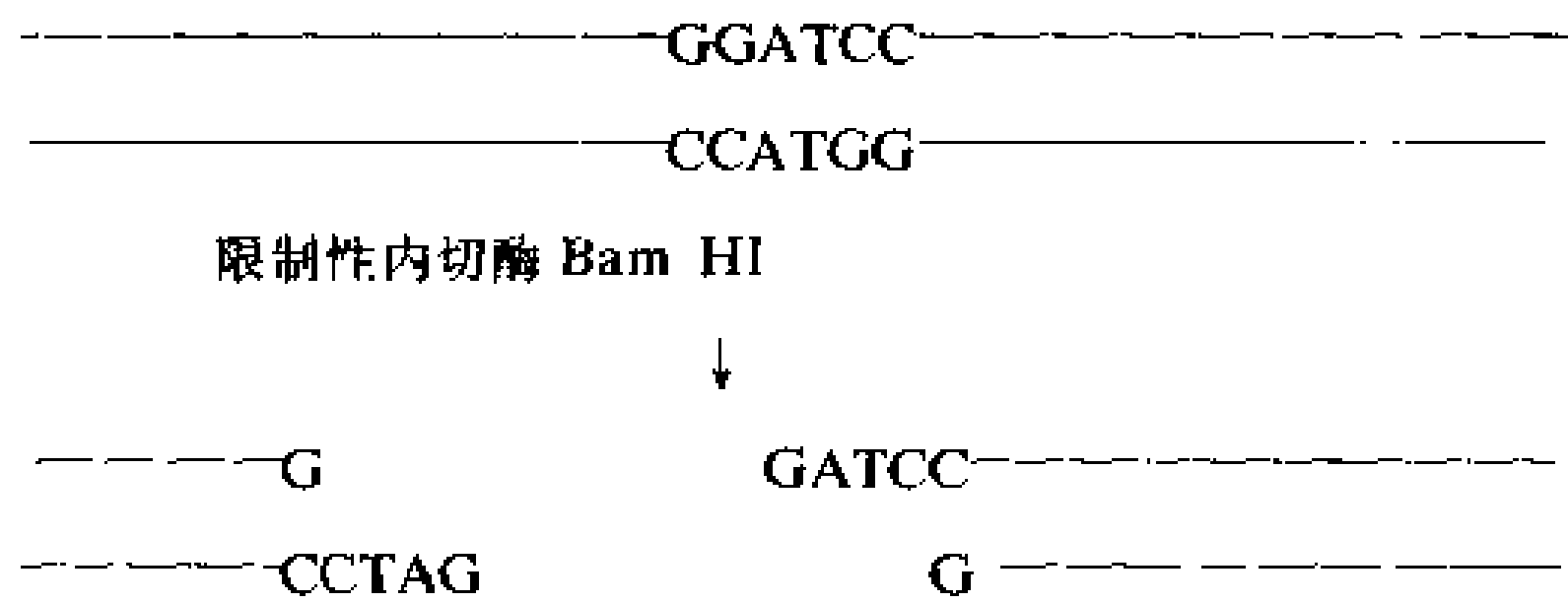


图 4-2 核酸限制性内切酶对双链 DNA 的识别与切割

模拟酶由二部分组成：一是 DNA 识别结合系统，主要有天然存在或人工合成的寡聚核苷酸、蛋白质和抗生素；二是化学断裂系统。1992 年 J.R.Morrow 报道，稀土配合物对核酸中的磷脂键具有高效的切断作用。日本科学家又陆续报道了稀土及配合物对磷酸键具有较高的断裂作用，例如 Tm^{3+} 对 ApA 的水解断裂半衰期长达 130 年。以及稀土能高效水解断裂作为第二信使的环腺苷酸 (cAMP)， Ce^{4+} 的存在使其反应速度可比不存在时快 10^{12} 倍。1993 年 5 月日本“稀有金属新闻”曾指出“稀土元素水解 DNA 和 RNA，把稀土络合催化剂当作‘剪刀’，能在短时间内非常有效地截断基因主体，或者截断具有支配基因功能的 DNA、RNA 中的指定部位”。

稀土作为核酸水解断裂的催化体系可能具有优异的选择性及高效性。目前国外研究刚刚开始，国内尚属空白，将稀土的功能扩大到生物学领域，将为基因工程寻找高效的内切酶，寻求生物控制系统以及对阐明稀土进入体内或对核酸的作用均有重大意义。如果在医学上能用稀土化合物切断爱滋病病毒和癌基因，

将是人类战胜这两大疾病的重大突破。

4.2 稀土生命科学基本理论研究的紧迫课题

如前所述，当前，稀土已进入环境、人体、食物链，特别是我国稀土微肥的大量推广，（按 1992 年计每年约使用稀土氧化物 500 吨），因此其长期累积效应及其对生物体的影响是不容忽视的重要问题。但许多重要的基础理论问题尚没有得到完全解决，因而为稀土生物无机化学及稀土生物化学提出了大量课题，人们希望能从分子水平及细胞水平来回答稀土元素进入动植物体内是有益？还是有害？其临界浓度是多少？以及怎样影响各种生理机能及其作用机理，从分子水平研究稀土的药理作用、抗凝血、抗癌（稀土化合物优先集中癌细胞，稀土杂多酸可抗爱滋病）作用等，深入了解小剂量、不同形态稀土对人体的作用机理，从而为稀土在农业、医药、保健、饲料等中的大量推广应用提供科学的判断依据。我们将着重研究稀土与生物体内配体的作用机理，研究稀土离子与生物体内配体的络合作用及其对生理过程的影响和作用机理；进行稀土生物效应的研究，了解稀土元素对生物的发育、生长及遗传变异的影响，研究稀土的医疗应用及治疗机理，通过制备含稀土元素的药物及观察其医学应用效果，积累资料，探索作用机理。

稀土生命科学基本理论研究涉及许多方面，我们着重在生物无机化学方面进入深入研究，并从分子水平来研究稀土元素的生物效应，探讨它对生物体的调控功能，研究稀土离子对人体的长远效应，这是大规模推广稀土农用、药用等必须重视的问题。由

于稀土与钙离子的化学行为很相似，所以我们选用了钙调蛋白（一种重要的钙结合蛋白，它在细胞与环境通讯，以及酶激活中起关键作用）作为研究稀土离子与金属蛋白的络合配位作用及其生物效应的起点。它也是偶联细胞外信号与细胞内生理生化反应的第二信使，是国际研究的热点。稀土离子由于离子半径与钙相似，且同为硬酸，故稀土离子进入体系对钙调蛋白的二级结构有重要影响。

同时，我们要研究稀土对体内几种主要金属酶及金属蛋白的作用及机理，如对清除自由基作用的谷胱甘肽，起细胞信息作用的钙调蛋白等。对稀土进入体内后的物种分布，进行计算机模拟及实际测量。因稀土进入动植物体内的作用与性质很大程度上与稀土的状态（物种）有关，研究其物种分布是说明其作用机理的主要方面，稀土对大鼠的生长激素有促进作用，能升高胰岛素的水平。同时能增加免疫功能。但其机理还未清楚，因而应着重搞清这些重要生理现象的机理。另外，目前已有报道稀土化保物有可能在基因工程中具有剪刀作用。稀土作为核酸水解断裂的催化体系可具有优异的选择性及高效性。目前国外研究刚刚开始，国内尚属空白。将稀土的功能放大到生物学领域，将为基因工程寻找高效的内切酶，如果在医学上能用稀土化合物切断爱滋病病毒和癌基因，意义将十分重大。

我们拟在以下几个方面作深入研究：

1. 稀土与体内配体的络合平衡，热力学及动力学过程的研究：稀土离子除了能特征地形成金属-氧键而配位外，还能以较弱的键与 N, S 等键合，同时它们几乎能与体内绝大多数的配体络合，从分子量较小的有机、无机配体到中等分子量的多肽及大

分子的蛋白，多糖等均能形成配合物，稀土与这些体内配体的平衡常数测定虽已有不少报道，但绝大部分的数据是零星而缺乏可比性，几乎没有在接近体液的条件下测得的数据，由于稀土离子容易水解，在接近体液高 pH 情况下其平衡常数的测定及计算必须考虑水解平衡，同时在体内还存在着大量能与稀土形成难溶化合物的小分子配体，如磷酸根、草酸根、碳酸根等，所以同时应考虑这些难溶化合物的溶度积及其溶解平衡，以及在体内某些特殊的微环境中如胶束、胶囊中的增溶作用。

除了二元配合物外，还要尽可能研究三元及多元体系的平衡，这些热力学常数将是进行计算机模拟计算的基础数据。

稀土进入体内后，研究与体内配体络和反应的动力学过程将有助于说明稀土在体内的交换，运输，吸收及排出过程，因有些络合反应其热力学稳定常数很高，但动力学即属于“易变形”(Labile)，也有热力学的稳定性很差，但动力学都属于“惰性型”(Inert)。

2. 稀土进入体内后其存在状态及物种分析 (speciation): 稀土对生物的毒性、积累及作用机理是直接与其状态及物种分布有关，例如以离子形式的稀土对细胞及细胞膜的毒性较稀土的稳定络合物大得多。又如许多络合常数很大的稀土化合物均能通过肾脏从尿中排出从而大大降低了其毒性。但由于稀土进入体内后除了容易水解形成众多的水解产物外，还处在一个多金属及多配体的复杂体系中，目前对物种分析常用的是 David R. Williams 等的数学模型法，在收集大量基础数据后，应用计算机进行物种分布的计算，但这种模型是一种平衡体系的模型，而生命体系中经常并不是平衡体系，更需要计算各物种浓度随时间的变化，即

建立动力学模型。

由于稀土进入多金属多配体的体内环境后，其可能存在的物种非常多，同时含量很低，无法一一用实验方法加以测定。但对一些主要物种仍可利用一些先进的实验手段进行测量。例如可用凝胶色谱及高压毛细管电泳等分析方法，再配合灵敏度高的质谱及等离子光谱等，用这些方法可以测定血清及体液中一些主要物种。

3. 稀土对大分子构象的影响：体内许多大分子的配合物如金属酶及金属蛋白均具有特定的构象，这种构象的微小变化又能传递到蛋白链的各个部分，从而影响它们的功能。如启动、开关、络合，形成疏水，亲水微环境等，而体内许多蛋白分子均含有钙离子，例如有人曾对体内 40 种蛋白质分子进行研究，其中有 36 种与钙相结合。又如钙结合蛋白（Parvalbumin）是一种触发蛋白，当它与钙离子结合时会立刻发生分子内运动而引起结构与功能的变化，而稀土离子无疑会占据或取代钙的结合位置而影响其功能，但系统地从阐明稀土的生物功能出发，研究稀土对金属大分子构象及功能的变化，是很有价值的研究方向。

4. 稀土与细胞膜的作用：当稀土进入动植物体后，它们与细胞的作用是基本作用单元，而细胞膜又是首当其冲的靶物质，因此金属离子与细胞膜的作用已成为生物无机化学及生物化学中的热点问题， Ca^{2+} ， Mg^{2+} 等是维持细胞正常功能的必需的金属离子，因此它们对细胞膜的作用已有大量的报道，但有关稀土离子与化合物对细胞膜的作用尚研究不多，而由于稀土的性质与 Ca^{2+} ， Mg^{2+} 离子很相似，但具有比钙离子更强的结合能力，同时与细胞膜接触后将会占据及取代钙的结合位点，从而显著地影

响细胞膜的功能。

细胞膜是一个非常复杂的体系，它是由膜蛋白、脂质及碳水化合物所组成的超分子体系，它们之间是以一定比例及结构所组成，按照“流动镶嵌”模型，膜脂和膜蛋白是处于不断运动状态形成动态结构，因此研究稀土与膜的作用除了要了解对膜脂的结构，多形性、流动性的变化及对各种功能的影响外，还要研究对膜蛋白特别是对骨架蛋白及阴离子通道蛋白的作用，同时要了解这些金属离子如何影响膜脂与膜蛋白的相互作用，其研究方法可以采用不同磷脂作为模拟体系，进而用重组技术研究膜脂与膜蛋白的关系，在模拟的基础上研究稀土对血红细胞膜的各种结构与性能的影响。

5. 稀土对一些重要生理过程的作用机理研究：文献已有报道稀土化合物对动物体系的一些重要生理过程，具有很有趣的作用，例如大白鼠腹腔注射氯化钐后可观察到对生长激素有大幅度的增加，体外实验证明在脑垂体细胞经氯化钐处理后具有明显的激活作用，同样稀土对甲状腺激素亦有一定的影响。

很有趣的是当给静脉注射三氯化铈后，对大白鼠四氯化碳诱发的肝中毒有一定防护作用，有人认为这种作用机理是因为稀土化合物抑止了对四氯化碳进行代谢的酶，而降低了毒性更大的四氯化碳代谢产物的产生，稀土离子还有协同镇痛的效应等，对这些有趣的生理效应尚未从分子水平对此机理进行过研究，如能深入地了解其作用过程，将有助于进一步应用及掌握这些特殊的生理影响。

6. 稀土作为药物的治疗机理的研究：有人认为稀土元素因具有一系列特殊的性质，并且已发现在抗凝血、治疗烧伤、抗

炎、抗菌等方面的疗效，因而认为稀土在药物方面的应用仍具有潜在的前景，同时不断有一些新的关于稀土化合物作为药物的报导，例如，稀土化合物作为治疗癌症的增效剂，作为核磁呈像的造影剂及各种放射性的稀土元素在放射治疗中的应用，但由于对这些药理作用以及稀土进入体内后的毒性，代谢积累及排出等过程没有进行深入研究，因而到目前为止只是稀土核磁造影剂在少数国家被批准可以进入临床应用，为了将稀土在药物中的应用从潜在的市场推向实用化，必须加强寻找高效、低毒、容易从体内排出的稀土药物，并研究其药理作用及进入人体后的毒性、积累等问题。

7. 稀土作为生物探针中的基础研究：稀土作为生物探针可以了解钙、镁等重要生物金属在许多金属蛋白、金属酶中的结合部位，成键情况及活性中心的微环境等，利用高灵敏的荧光光谱，如激光激发的荧光光谱，时间分辨荧光光谱及许多核磁新技术，将进一步发展稀土作为探针的应用，特别是从微环境对稀土离子能级的微扰出发，应用配位场理论分析跃迁谱带，从而总结规律，分析各种光谱及核磁数据，提出更为简便的能测定 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 在大分子化合物中的微环境的方法。

在核糖核酸和脱氧核糖核酸方面，稀土离子可用以测定一些特殊的结构，如稀土可作为断裂 DNA 某一部分的催化剂，利用 Tb 与 DNA 的单链区显著的荧光增强作用，以测定 DNA 的单链结构。

8. 稀土对核酸的选择性断裂作用的研究：已有报道稀土对 ApA 等二聚核苷酸具有很高的催化断裂作用，但与大分子配位后用于选择性地断裂核酸中的特定位置的工作尚未见报道。因而

深入研究稀土与核苷酸的断裂作用及稀土大分子配合物对DNA, RNA 特定位置的识别作用及其机理, 将有可能研制出新的人工酶用于基因工程的研究, 并对癌症及艾滋病等的治疗也有一定的促进作用。

9. 生物体中稀土成键的性质的研究: 研究生物体中稀土的价态、电子组态、自旋态、f 电子的成键性质等, 从微观结构角度阐明与生物功能的关系。

我们在稀土生物无机化学的基础理论研究方面已经有一定基础, 争取在十年内在学术上达到国际先进水平。在分子水平、细胞水平上阐明稀土在农用、药物等的作用机理及对人体的影响, 使我国丰富的稀土资源能为大面积农业的稳定增产服务; 同时在增进人民健康方面, 我们的研究将为稀土作为抗癌药物以及治烧伤药物提供科学依据。

稀土生物无机化学是一个广阔而崭新的领域, 它必将对稀土在生命进程中的作用及其机理提出更为可靠的理论依据, 从而推动稀土科学与生命科学的发展。

5 稀土谱学与理论化学研究

本书介绍的稀土科学基础研究项目分五个方面课题。前四个分项的稀土分离化学、新材料、配位化学和生物无机化学是从研究对象来划分的，可以称为整个项目的“经线”。而第五个课题是以多种谱学研究手段和理论化学研究方法，针对前面几个方面的研究对象来探讨稀土化学的基本规律。因此，可以称为整个项目的“纬线”。经纬交织，构成了稀土基础科学项目研究的全貌。

在稀土科学的发展过程中，近代谱学技术起了非常重要的作用。它能提供丰富的信息，不仅用于分析和确定稀土化合物分子的组成与结构，还用于动态的物理行为和化学反应行为的研究。近年来随着计算机和激光技术的发展，出现的 FT-IR 和 FT-Raman 谱仪已经逐步深入到各个学科领域。目前，谱学研究已成为我们探索稀土材料化学和稀土与生物分子相互作用，认识结构与性能关系最强有力的手段，是稀土基础科学中不可缺少的一个方

面。

在谱学研究中，谱图的分析和谐带的归属是极为重要的工作。也是最难以解决的问题。因此开展谱学研究，必须不断改进和发展谱学的分析方法和实验技术。开展简正分析和谱带强度计算，改进振动光谱的解析方法等，以增强从振动光谱等获取分子结构信息的能力。例如，近年来使用 FT-IR 和 FT-Raman 分子振动光谱，结合去卷积积分和二阶导数等提高分辨率的实验技术和曲线拟合方法，使振动光谱在计算蛋白质结构和监测蛋白质构象变化方面取得了突破性的进展，从而使得定量分析蛋白质的一级构成为可能。

为了对稀土化合物的结构与性能进行深入的研究，必须开展理论化学研究。例如通过分子力学和量子化学计算，研究各种新型稀土化合物的电子结构、化学键、晶体结构、动态能谱与性能的关系，以及在晶态、非晶态、溶液中的配位结构和分子聚集状态等。通过这些理论研究，进一步深入对稀土化学的认识，并对分子设计，研制高新技术材料提供理论依据和实际指导。

5.1 稀土谱学的研究

近十年来，各种与生命现象有关的科学得到高度的重视与发展，生物分子的结构及其功能作用的研究已成为生命科学中的主要课题。在生命过程中，由金属离子决定的生物过程几乎遍及整个生命科学。近年来，随着生物无机化学的发展，使人们越来越了解到金属离子与各种重要生物分子相互作用的意义。

在研究稀土离子和相关离子与生物分子作用中，各种先进谱

学技术，特别是红外光谱与拉曼光谱是最强有力的方法之一。例如，过去我们对蛋白质结构的认识，主要采用蛋白质晶体的 X 射线衍射分析，它不仅需要高质量的晶体，还不能满足溶液状态下蛋白质的动态性质。而红外和拉曼振动光谱有着独特和潜在的优势，特别是近几年来，FT-IR 和 FT-Raman 等分子振动光谱结合去卷积积分和二阶导数等提高分辨率的方法以及曲线拟合方法的应用，使得振动光谱在定量计算蛋白质结构和监测蛋白质构象变化等方面已取得突破性进展，进入定量化阶段，使得定量分析蛋白质二级结构成为可能，引起学术界的重视。所以分子振动光谱的发展，必将推动稀土及相关离子与蛋白质、糖等各种生物分子相互作用的研究。

国际上研究稀土离子与生物分子的相互作用的工作已逐渐增多，并开始采用 FT-Raman 和 FT-IR 研究稀土离子及相关金属离子对蛋白质、核酸、生物膜和糖分子等的相互作用。稀土元素有类似于钙的生物活性与络合配位功能，经常使用稀土做为钙的探针，一方面由于稀土离子的特殊光学和电光性质易于检测，另外由于钙和稀土作用的相似性。

过去国内的研究工作大量着重于稀土应用效果和细胞水平研究。从目前的形势看来，需要从分子水平认识，搞清稀土离子对生物分子的作用机理，研究稀土离子的生物活性，特别是取代钙离子后，对生物体内的生物功能的干扰，甚至影响生物体的调控功能，及对生物体遗传变异的影响，观察稀土离子的远期效应。只有当认识这一作用的机理，才能采取相应的措施，这是关系我国人民后代健康、幸福发展的百年大计，应当重视这一问题，加强这一基础研究。许多含稀土高新材料的鉴定、分析、表征，它

们的微观形态结构，稀土离子的分布情况以及络合配位作用等的研究都有赖于谱学技术，而目前这方面的研究工作非常薄弱。

我国由于有长期从事稀土化合物研究的坚实基础，使我们的稀土谱学研究工作在理论和实际上都取得了引人注目的突破，尤其是对色素型胆结石形成机理的研究，受到国际上的重视。稀土离子进入食物链，首先经过消化道，在胆汁中的重要生物分子为胆汁酸，胆红素，它们都会与稀土离子发生作用。在稀土与胆汁酸的作用研究中，我们首先发现了周期沉淀（Liesegang Ring）现象，又观察到混沌（Chaos）现象，并将二者的研究联系起来。

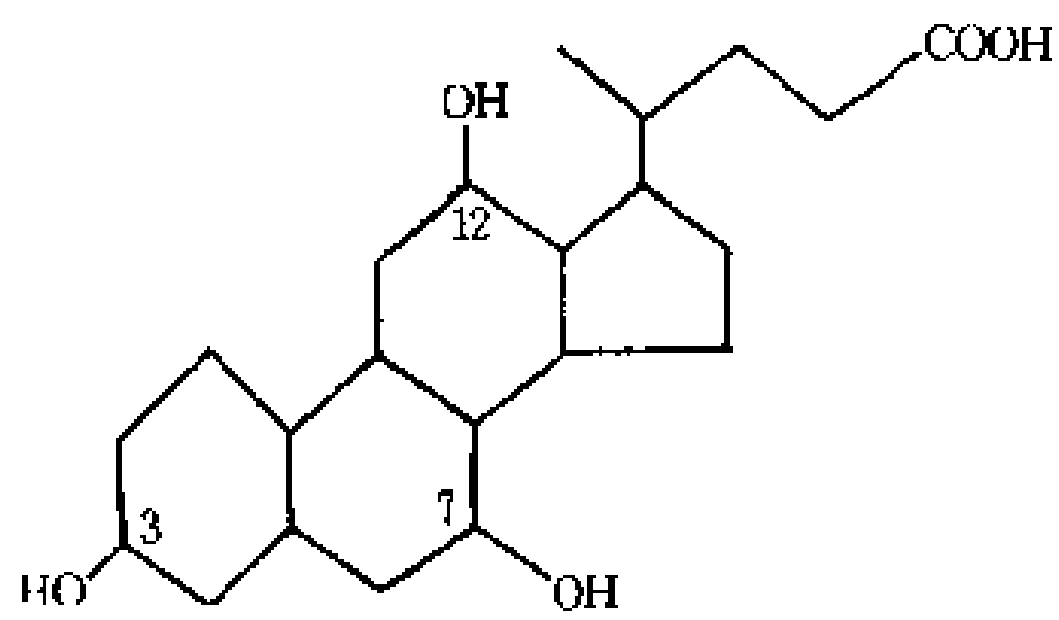


图 5-1 胆汁酸结构示意图

胆汁酸是一种含有甾环的羟基羧酸，也是一种重要的生物表面活性剂，它使胆固醇增溶于胆汁之中。胆汁酸分子由于 3，7，12 位含或不含羟基而生成各种胆

汁酸。（见图 5-1）

稀土与胆汁酸的络合作用研究，文献很少有报道，根据我们过去对糖及糖酸（如己糖二酸）的络合效应研究，证实糖的羟基和羧基可同时与稀土离子配位，因而胆汁酸可能是羟基和羧基同时与稀土离子作用。从红外光谱研究已直接观察到配位作用。我们又在凝胶介质中进行络合物的单晶培养工作，发现胆酸铽生成了 Liesegang 环，这是一种周期沉淀，按照经典热力学理论无法

解释，因为在凝胶中浓度是连续变化，为何能有周期结构产生？当加入另两种离子如 Ca 和 Cu 则有分形图案生成，并可以同时观察到周期沉淀和分形结构。这一结果和胆结石的环形层状结构很相似，在结石中也可以看到分形结构。

以上试验表明，若用新混沌理论来研究结石形成，可为人体结石和生物矿化过程的研究开辟新的途径，用传统经典热力学方法是很难解释结石的生成机理。这一创新的研究结果，获 1993 年全美临床基础研究会议优秀科研奖 Henry Christian 奖，这是一万多人参加的国际大型基础医学研究会议，有 3000 篇以上论文投稿，录取率 < 20%。这一新的概念引入，引起国际有关领域专家重视。在国内也得到物理学界和数学界的科学家支持与合作。我们还将在这一方面进行深入研究。

另外，我们还进行了稀土与二元羧酸—线性四吡咯（胆红素）的作用研究。胆红素是胆汁中另一重要分子，它由于分子中存在含氧配位基团，都可与金属离子络合。它与钙离子作用生成难溶的胆红素钙，这是色素型胆结石的主要成分。

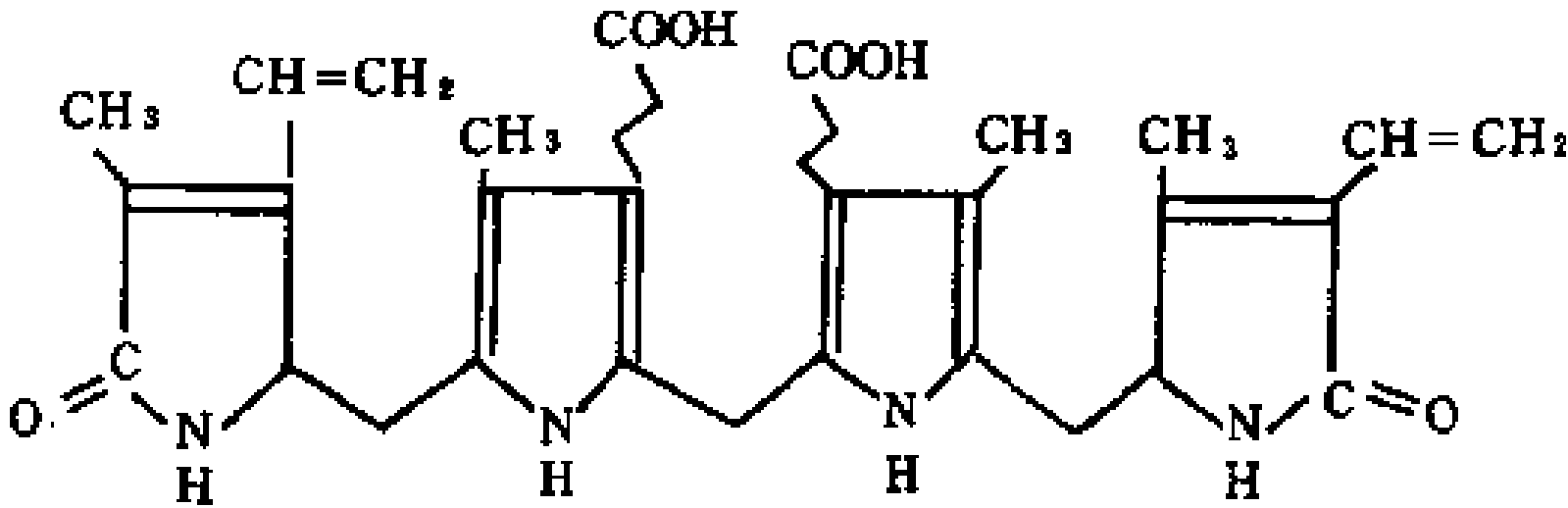


图 5-2 色素型胆结石的主要化学成分

我们发现稀土如 Eu, Nd 在与胆红素生成络合物中，稀土

含量随稀土和胆红素的原始配比而变化

如 Eu 含量可从 3.8%—19.8%

Nd 含量可从 13%—42.9%

上而是在不同溶剂条件中得到的，这一结果很难以解释。

关于胆红素钙络合物结构研究至今是一国际攻关课题，如美国胆红素专家 Lightner 教授就曾提到胆红素钙的研究是一大难题，得知我们在研究他很高兴。我们发现胆红素钙也同样有组成随胆红素与钙原始配比不同而异，我们应用 FT-IR、X 光衍射和 EXAFS 等方法，证实了胆红素钙是一种非化学计量的络合物，其分子中的羧基和吡咯环都参与和钙配位，生成一个三维的网络结构，钙的结合是随机的，并提出钙配位结构的三种模型，很好解释了实验结果。

我们发现稀土和胆红素配位具有不同于钙的复杂结构，用钙的结果尚不能解释稀土作用的问题，这一基础研究尚需克服一系列困难才能推进。

在对生物分子与金属离子配位研究中，我们发现了非化学计量络合物的存在，这在一般络合物中很少碰到的，因而生物分子的研究也为络合物化学提供了新的概念和规律。

稀土微肥作用机理的研究是当前重要的课题。我们系统地研究了糖和多糖与稀土离子的络合配位作用，结果表明稀土和其它金属离子和糖有着一定络合效应和氢键作用，对糖的构型、构象、结构和功能有着显著的影响。

金属离子与蛋白分子作用研究是生物无机化学的主要内容。在生物体内，其生物活性和分子的复杂构型、构象和配位有直接联系，谱学研究中 FT-IR 和 FT-Ramc 是研究这一课题的有效

方法。

我们用谱学研究人体结石，如胆石、牙石、粘液瘤中蛋白二级结构已有一定基础，发表过一系列论文。在研究动物和植物钙调蛋白由于二级结构的基础上，研究了钙调蛋白与稀土离子的作用，每个钙调蛋白和 4 个钙原子配位。我们希望研究稀土离子配位竞争对蛋白结构的影响。已初步证实稀土的参与配位对钙调蛋白二级结构是有影响的。进一步的深入研究正在进行中。

用谱学方法研究稀土离子与生物分子的相互作用，从而揭示某些生命现象的本质是一个重要而富有意义的领域。

5.2 稀土溶液胶团与微乳状态的谱学研究

溶液胶团与微乳状液的谱学研究代表了溶液研究发展的一个重要方面，正引起国内外的注意，就国内而言，我们的工作起步最早，并取得了许多重要成果。研究对象包括环烷酸、酸性磷酸酯和有机胺季铵盐等金属溶剂萃取体系，长链脂肪酸以及含离子的高分子溶液体系。研究内容包括胶团与微乳的生成条件，聚集态的大小，阴阳离子与水的存在状态及其谱学特征。

国外胶体化学家从 70 年代至今一直对表面活性剂 AOT 体系感兴趣，80 年代对酸性磷酸酯萃取二价过渡金属离子体系有机萃取物的聚集态结构作了较多研究。80 年代生物化学家发现生物体的生理过程往往是在微乳状液环境下进行的，许多酶促反应是在微乳条件下发生和完成的。在分子科学领域，发现离子型聚合物由稀溶液到聚合物胶体的形成过程经历聚集态颗粒为 $\sim 100-2000\text{\AA}$ 的微乳状态，对离子聚合物最终产品的结构和性能

有着重要的影响。

无疑稀土等金属离子溶液胶团和微乳状液的研究及其成果将促进诸如萃取化学、胶体化学、生物科学与高分子材料科学的发展。

我们主要以红外光谱 (FT-IR)、拉曼光谱 (FT-Raman)、磁共振谱 (NMR)、荧光光谱、透射电子显微镜 (TEM)、及激光光散射等近代分析方法研究稀土离子溶液、胶团和微乳状液的结构、性质及其谱学特征与规律,以期在此方面工作有新的突破,取得新的成果。

我们的研究将侧重以下几个方面:

(1) 稀土溶剂萃取体系。目前提取和分离稀土的溶剂萃取体系 (P507, P204 等) 在萃取过程中伴随胶团和微乳状液的形成、转变和破坏,应用谱学方法研究它们的结构和形成规律,可以全面地认识萃取过程的本质,掌握萃取过程的规律,并为改进生产过程提供基础数据。

(2) 含稀土离子高聚物溶液。80 年代开始研究稀土配合物的高分子化问题,含稀土配合物的高分子光能转换膜材料用途广泛 (发光显示、荧光标记、紫外防护与太阳能利用等)。研究这类离子聚合物溶液的性质,了解稀土离子与高分子基体相互作用的规律有助于认识含稀土高分子材料的成因与微观结构,从而改进材料的光转换性能。

(3) 稀土及相关离子与生物分子 (糖、胆酸) 的相互作用。糖的生理作用与糖链结构及其构型密切相关,研究稀土及相关离子与糖分子的配位作用及其引起的糖构象的变化可以了解这些金属离子对糖生理作用的影响,胆汁的生物作用与其溶液中形成胶

团的能力有密切关系，研究这些金属离子对胶团的影响以及其存在状态，对生物化学和医学有重要意义。

(4) 酸盐体系。溶液中胶团与微乳状液的形成往往以酸盐结构的存在为条件，对酸盐体系结构与性质、特别是氢键的研究，有助于在分子水平上了解溶液中胶团与微乳的结构本质，对生物科学来说，将促进对某些生物物理过程的认识。

5.3 稀土化合物的结构、成键理论及分子设计

含稀土离子的晶体和化合物等功能材料，已在高技术领域中引起极大重视，与稀土密切相关的激光材料、永磁材料 and 高温超导材料等的研究在世界各地迅速开展，为了尽快的研究出理想的新材料并达到国际水平，必须探讨材料组成、结构和性质的关系和规律性，同时也应深入到微观相互作用和宏观性质关系的研究中，化学键及相关参数是表征微观相互作用的重要方面，然而由于化学键理论，特别是复杂晶体的化学键理论极为复杂，发展缓慢，至今只能研究 $A^N B^{B-N}$ 的二元化合物，而新的功能材料是多元的，且具有复杂结构，因此，无法对新材料做深入的基础研究，限制了科学研究和新材料的迅速发展，我们的研究内容就是要提出和解决复杂晶体化学键参数的计算方法，并逐步完善系统研究复杂晶体中稀土离子和配位体的成键行为和规律性，为稀土新材料的开发提供理论导向。

我们还综合运用化学模式识别，人工神经网络，量子化学和化学键参数方法、分子动力学计算和 Monte Carlo 方法以及 x 射线衍射、无机合成、熔盐相图测量、正电子湮灭测量等实验手

段，重点开展下列四方面的稀土化学研究，为探索稀土新型光、电、磁材料及研制方法提供线索和依据。

我们工作的主要内容是：

(1) 稀土复氧化物、复卤化物及掺稀土氧化物或卤化物固溶体的结构化学及计算机预报研究。许多稀土复氧化物（如 LuGaO_3 ）或复卤化物（ LiYF_4 ）都是功能材料或功能材料基质，更多的稀土功能材料则由稀土离子掺杂非稀土氧化物或卤化物基质晶体（如 Eu 掺入 BaFCI 成为 X 射线发光材料， Lu_2O_3 掺入 ZrO_2 或 Bi_2O_3 成为快离子导体等）构成。这一领域已做了大量实验研究，但未经实验探索之处甚多，用结构化学和计算机化学方法作下述研究工作，有助于发展稀土无机化学，为新材料研制提供依据。

如稀土氧化物系和卤化物系中间相的形成规律、化学配比和晶型规律和化学键参数的关系，建立数学模型和判据，据此合成并发现一批新化合物。掺稀土的非稀土氧化物、卤化物系晶体基质的形成和晶型（或相组成）规律，和化学键参数的关系。若干典型物系的计算和实验验证：用分子动力学方法模拟计算含稀土快离子导体导电机理，用模式识别和相图计算 BaFCI （X 射线发光材料）固溶体类似物的形成判据， $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ 一类不等价离子掺入形成的离子空穴簇的能量计算和正电子湮灭研究等。

用模式识别、化学键参数方法总结若干稀土复氧化物或复卤化物材料的关键物性的规律。

在上述研究基础上，选择三至五种稀土功能材料，建立中型或多个小型的、有较广泛实用价值的稀土新材料，并探索专家系统的应用。

(2) 稀土光学功能玻璃的计算化学研究。由于稀土离子的独特光学特性,含稀土的氧化物系和卤化物系玻璃应用日多,前景广阔。例如:氟化物玻璃可能用于红外光纤通讯,含稀土氧化物玻璃应用甚广(例如用于激光工作物质、太阳光荧光浓缩器等)。

以 ZBLAN 为代表的含 La 氟化物玻璃有希望用作红外光纤,但仍存在析晶较易、红外透明波段窄、化学耐久性差等不利因素,我们拟用分子动力学方法估算红外透明波段,用化学模式识别和相图计算,优化卤化物玻璃组成,有助于新的卤化物玻璃的研制开发。

稀土发光玻璃研究已积累了不少实验资料,拟用化学模式识别方法总结玻璃组成和发光效率以及光谱的关系,试作优化配方预报工作。

(3) 稀土氧化物材料单晶培育和液相外延熔剂的成分设计
许多稀土氧化物材料晶体(如钇铝石榴石、 LuGaO_3 等)可用溶剂法培育或做液相外延,目前通用的几种熔剂或因挥发水解甚严重,或因对单晶组分有污染等因素,需要改进,我们从事熔盐系物性研究多年,也做过有关溶剂选择的初步工作。拟在此基础上,研究稀土氧化物在熔盐系中溶解度、化学的理论和规律,探索适合于稀土氧化物材料育晶或外延的优质熔剂,以利于稀土材料优质晶体的生长。

(4) 若干稀土材料制备过程和智能加工研究。材料的智能加工是 80 年代中期提出的材料制备优化控制方式,以实现高质量、高成品率、高重现性的目标。其基本思想是将在位传感器和实时控制专家系统相结合,不是用事先规定的优化模型来控制,

而是用实时监测结果实时决策控制，这要求对材料制备过程（不可逆过程）作更深入的了解，控制专家系统才有根据。美国已在大规模开展此项研究，并在几种材料制备方面初见效果。

许多稀土材料（特别是陶瓷材料）制备过程因素复杂多变，重现性差，用智能加工方法可能会大有改善，为此，我们拟以含稀土 PTC 半导体和 Sol—Gel 法含稀土玻璃为对象，试行制备过程的智能加工，我们的预备性试验表明，用电阻传感器监测 PTC 烧结过程，用化学模式识别方法总结规律，在烧结进行过程中即可预报最终产品电阻和居里温度是过低还是过高，这就为烧结下半段和冷却过程改变条件实施“补救”创造了前提，因此智能加工是可能的，这方面的规律研究，将为揭示稀土材料制备不可逆过程理论提供线索，这在学科上应是很有意义的。

通过十余年工作，我们发展和掌握了化学模式识别、人工神经网络、专家系统、计算机模拟、知识库和数据库软件。其中化学模式识别软件在国际上有特色。通过十余年工作，用计算机预报了 LaPd_5 等八个新的稀土化合物并合成证实。用专家系统优化含 Yb 的 V—PTC 半导体材料性能，含 F 高温超导体的 T_c 都取得相当效果，发表论文数十篇。获国际专业刊物高度评价并载入美国出版的专著。在十余年工作基础上，完全有可能在今后数十年中在稀土固体化合物新材料探索中，取得突破性进展。

镧系收缩 镧系元素的原子半径和离子半径从 La (镧)到 Lu (镥) 在总的趋势上是随着原子序数的增大而减小的, 这种依次减小的积累称为镧系收缩。因此, 所谓镧系收缩是指整个镧系元素原子

镧系元素的有效离子半径和原子半径

原子 序数	元素 符号	有效离子半径(Å)		原子半径
		+2	+3	
58	Ce		1.010	1.824
59	Pr		0.990	1.828
60	Nd	1.29	0.983	1.821
61	Pm		0.970	
62	Sm	1.27	0.958	1.802
63	Eu	1.17	0.947	2.042
64	Gd		0.938	1.802
65	Tb		0.923	1.782
66	Dy	1.07	0.912	1.773
67	Ho		0.901	1.766
68	Er		0.890	1.757
69	Tm	1.03	0.880	1.746
70	Yb	1.02	0.868	1.940
71	Lu		0.861	1.734

半径和离子半径随着原子序数增大而减小的现象。(见上表)

镧系收缩的结果, 元素的原子半径从 La (1.877Å) 到 Lu (1.734Å) 减小 0.143Å, 平均每两个相邻元素之间减小 0.143 / 14 = 0.010Å, +3 价离子晶体半径从 La³⁺ (1.061Å) 到 Lu³⁺减小 0.213Å, 平均每两个相邻元素之间减小 0.213 / 14 = 0.015Å。镧系收缩是无机化学中的一个重要现象。镧系收缩的结果, 使 Y³⁺ (0.88Å 的离子半径在序列中落在 Er³⁺ (0.881Å) 的附近, 因而 Y 常与镧系元素共生于自然界, 并由此呈现出与镧系元素, 尤其是重镧系元素极为相似的性质, 使它难以与重镧系元素分离, 从而成为稀土元素的一个成员。由于镧系收缩的结果, 使镧系后面各族过渡元素的原子半径和离子半径与前一周期元素的半径极为接近。La³⁺的半径比 Y³⁺的约大

0.18Å, 如果不插进 14 个镧系元素, 可以预见 Hf^{4+} 的离子半径要比 Zr^{4+} 大 0.2Å, 然而镧系收缩总共达到 0.213Å, 基本上完全抵消了预期的增加数, 结果 Hf^{4+} 和 Zr^{4+} 的离子半径分别为 0.79Å 和 0.80Å, 几乎相同, 以至它们的化学性质十分相似, 结果造成分离上的极大困难, 这就是镧系收缩对元素性质影响的明显例子。

时间分辨荧光免疫分析 免疫分析法的原理是基于基质选择性高的抗原——抗体反应, 其特长是能测定出极微量的物质。这种分析方法由于其基质特性、灵敏度、实用性都好, 在临床化学上取得了迅速的发展。尤其是对于测定蛋白质(酶)、抗体、激素、类固醇以及微生物等极低浓度的生物活性物质非常有用。

最初使用的免疫分析法是采用放射性同位素作为示踪抗体或抗原的, 该法性能好、灵敏度高, 而且操作简便, 因此被广泛应用于生物化学、医学、药学及农学等领域。但是, 因为使用放射性物质, 所以在废物处理和操作上存在问题, 需要特别注意。因此, 有必要寻求可代替的方法。其方法之一是最近开发出的灵敏度可与放射免疫法匹配的时

间分辨荧光免疫分析法。该法中使用的荧光示踪体是发光效率高、荧光寿命长的三价稀土离子, 特别是铕离子 Eu^{3+} 。

但是, 只用稀土离子时, 其荧光比较弱, 所以常使用各种配位体(螯合剂)形成的络合物, 来增强荧光强度。这时稀土离子的发光经过如下: ①配位体吸收能量; ②向稀土离子的能量传递; ③稀土离子发光。使用的配位体需要吸光度高, 必须能产生能量传递。因此人们认为 β -二酮类(一个分子中具有两个酮基, 且其配置方式为 $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-$ 的一类有机化合物的总称)最有效。例如, 2-萘二氟代酮等已被使用。

此外, 在生物体试样中含有多种荧光成分, 若用通常的荧光测定法, 本底放射的荧光强度大。因此, 即使增强激发光源, 或提高测定器的灵敏度, 也无望提高信噪比。但是, 巧妙利用稀土离子螯合物荧光衰减长这一特点, 进行时间分辨光学测定, 可得到大幅度改善。该法的测定灵敏度约为 10^{-14} 摩尔/升, 这与使用碘的放射性同位素时的测量灵敏度基本相同。该方法可望作为与使用放射性元素的免疫测定法相匹敌的方法使用。

稀土磁光存储材料 磁光存储是一种磁记录，它是通过光加热和施加反磁场在稀土非晶合金的垂直磁化膜上，产生磁畴，利用该磁畴进行信息的写入，另一个方面利用克尔（Kerr）效应等将磁光效应读出。

由磁光存储材料制得的磁光盘是对磁带、磁盘的发展。磁盘的问题是存储密度小，存储时与磁头的距离应尽量小；光盘的缺点是不能进行改写等，而磁光盘可以弥补这些缺点又兼备两者的长处。其特点是可以进行非接触存储、改写及更换盒式存储器等。

稀土催化剂—汽车尾气净化剂 汽车尾气的有害成分主要有—氧化碳（CO）、氧化氮（NO_x）和碳氢化合物 C_xH_y 等。CO 对人体的危害主要是阻碍体内氧气的传输，使人体缺氧。NO 和 NO₂ 毒性都很大。NO 刺激呼吸系统，它与血红蛋白结合形成亚硝基血红蛋白 NOHb 的能力是 CO 的几百倍，因此也易引起人体缺氧中毒。NO₂ 是红棕色有特殊刺激臭味的气体，1 克/吨的浓度就能感觉得到，高浓度（100 克/吨）时能强烈刺激呼吸系统，使血红蛋白硝化，引起肺水肿，严重时可导致死亡。净

化汽车尾气，就是使尾气中的一氧化碳、碳氢化合物氧化成—氧化碳和水，使氮的氧化物还原成氮气，变有害物质为无害物质。早期的汽车尾气净化催化剂主要是以铂、钯、钼等贵金属为活性组合的催化剂。后来人们逐渐转向使用一般过渡金属和稀土金属，以使减少贵金属的用量，达到降低成本的目的。1971 年首先提出将含稀土的催化剂应用于汽车尾气净化。1972 年，美国贝尔实验室首先报告用钙钛矿型稀土催化剂净化汽车尾气，指出稀土催化剂具有活性高、稳定性好等特点，如 La_{1-x}Sr_xCoO₃ 的活性可与铂催化剂相媲美。我国科研工作者针对我国贵金属资源贫乏，稀土资源丰富这一国情特点，积极研制生产少含或不含贵金属的稀土催化剂，取得了很好的成绩。

稀土萃取分离 萃取分离即是将有机相与水相混合接触，使水溶液中的离子萃入有机相的方法。将水（溶液）与油（即有机相）剧烈振荡混成一体后，静置分层将油水二相分离。这时原来水溶液中的两种金属离子，一种大部分溶解于油中，另一种仍留在水溶液里。静置后有机相中仅含一种金属离子，再从其中反萃下来就

达到分离提纯的目的。

使溶剂萃取分离可行的基本因素有二：一是水可与油分离；二是金属离子在油中的溶解度（即与有机相的亲合力）要有差别。可使油与水反复接触、分离的设备有混合澄清槽、离心萃取器等。制备高纯稀土以混合澄清槽为宜。现在的溶剂萃取工厂基本上都采用这种设备。

萃取分离使用的萃取剂（包括研究用与分析用）多达数百种。在工业上一套设备通常需用数吨至数十吨，且每日要补充消耗的部分，故工业生产只限于使用几种廉价萃取剂。工业上提纯稀土所用萃取剂有：以酸性磷酸酯为代表的阳离子交换液，以胺为代表的阴离子交换液以及以TBP等中性磷酸酯为代表的溶剂化萃取剂三种。这些萃取剂的粘度与比重都较高，与水不易分离。通常用疏水性的煤油等溶剂将其稀释再用。

溶剂萃取分离提纯时，关键是选择合适的溶剂。在选择溶剂、衡量分离的难易程度、进而计算分离级数时，分离系数 β 是必要的数值。

假定须分离的稀土混合物由 R_1 、 R_2 两种稀土组成，混合物以适当的酸溶解制成水溶液。将

此水溶液与溶有适当萃取剂的有机溶剂一起充分搅拌使两相充分接触后，静置分层，将水相（A相）与有机相（O相）再分开。此时 R_1 以及一部分 R_2 与萃取剂生成配位化合物而萃入有机相。在这种情况下， R_1 与 R_2 各自在A相与O相中的分配达到平衡。

达到平衡后的A相与O相中， R_1 与 R_2 的浓度分别以 $[R_1]_A$ 、 $[R_1]_O$ 、 $[R_2]_A$ 、 $[R_2]_O$ 表示，则 $[R_1]_O/[R_1]_A$ 、 $[R_2]_O/[R_2]_A$ 分别为 R_1 、 R_2 的分配系数。而将 R_1 与 R_2 分配系数之比称为 R_1 、 R_2 的分离系数，以 β 表示。在通常萃取条件下， β 被视作为固定不变值。

分离系数 β

$$\beta = \frac{[R_1]_O/[R_1]_A}{[R_2]_O/[R_2]_A}$$

分离系数若等于1，即A相与O相中 R_1 、 R_2 的浓度比一样， R_1 与 R_2 未分离。分离系数比越大，越易进行分离。就稀土而言，不论用那种萃取剂，相邻两元素间的 β 最大也不超过1.4~2，故分离提纯极为困难。

根据分离系数 β 和原料中稀土组成，通常用计算机计算出必要的分离级数、萃取剂用量和浓度等等设备条件，以及与此有关

的操作条件。

稀土发光材料 稀土有优良的发光性能，稀土发光材料主要有以下几种：

(1) 彩色电视用荧光粉：稀土红色荧光粉自 1964 年问世以来已完全代替了非稀土红色荧光粉，最早使用的是三价铕激活的钒酸钇 ($\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$)，以后很快采用亮度高，色彩鲜艳而纯正的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 荧光粉，目前它几乎是唯一的彩色电视用红粉。1981 年研制成的 $\text{Y}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}$ 荧光粉，它的红色更理想，但能量效率低，有待改进。彩色电视用稀土绿粉有 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$ 和 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$ ，其亮度较差，在 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$ 加入 Dy^{3+} 后，亮度有提高，色度也有改进，目前在电视中已被采用。

(2) 彩色投影电视用稀土绿粉和红粉：因为它对温度特性和电流特性要求高，现采用的绿粉有 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$ ， $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$ ， $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$ 。采用的红粉有 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Y}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 。

(3) 飞点扫描管和束引管用稀土荧光粉：这种材料要求余辉短，一般采用 Ce^{3+} 激活 ZnS 荧光粉，因为 Ce^{3+} 的发光由 $5d \rightarrow 4f$ 跃迁引起，电子在 $5d$ 能级

上的寿命极短。目前采用的有 $\text{ZnS}:\text{Ce}^{3+}$ ， $\text{Li} \cdot \text{Na}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Ca}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}$ ，它们均发蓝绿光。 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ 和 $\text{YAlO}_3:\text{Ce}^{3+}$ 也是束引管常用的发光材料。

(4) 荧光灯用三基色稀土粉：这种发光材料要求显色好、发光效率高。如能降低成本则可大量推广使用。目前采用的红粉为 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ，绿粉为 $\text{Ca}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ ， $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}^{3+}$ 以及磷酸盐 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ ， Tb^{3+} 等，采用蓝粉多为 Eu^{3+} 激活的卤磷酸盐如 $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2:\text{Tb}^{3+}$ ， $(\text{Ca}, \text{Sr})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2:\text{Eu}^{3+}$ 等。

其他发光领域，如高压水银灯，电致发光，X 射线激发下发光等方面，稀土发光材料均被广泛采用。

稀土固体激光材料 在固体激光材料中，产生激光并作为发光中心的活性离子，采用的是过渡金属离子和稀土离子，特别是稀土离子对激光材料是很重要的，因为它们具有长寿命的激发态能级、高量子效率等优异特性，主要是钕 (Nd)，但几乎所有稀土离子都可作为发光中心使用。

$\text{YAC}:\text{Nd}$ ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$) 激光器是目前技术上最完善、高性能的固体激光器，被应

用在各种领域。基质 YAC 单晶用拉晶法生长，在机械强度、透明度、化学稳定性、热传导性等方面，具备有激光基质材料所必须具备的性能，是理想的基质材料。

在其它激光器中， $\text{YAlO}_3:\text{Nd}^{3+}$ 因其基质晶体的各向异性而具有产生强偏振光的特性，有利于激光的调制。激光材料 GGG ($\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$) 比较容易生长成大尺寸的单晶，与 YAC 相比，可以控制较高的掺 Nd^{3+} 量，故效率高，输出大。

此外，正在进行利用 $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$ 、YAG: $\text{Cr}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ 等激光材料的敏化作用以改善激发效率的研究。一种高效率化、大功率化以及激光波长转换等方面的研究开发，正在广泛开展。

稀土光学玻璃 照像机镜头用的光学玻璃要求高度透明、均匀。与普通玻璃板的组成不同，这种光学玻璃中就含有稀土元素钕。

以前，光学玻璃用的是含钡玻璃，第二次世界大战以后，开发出高折射率低色散的光学玻璃，是在硼酸体系玻璃中添加主成分钕。现在所生产的光学玻璃中这种玻璃约占 20%。添加钕的效果：①提高了氧化物离子的

充填度和折射率。②使紫外线区域的吸收向相当短波长方面移动，变成低色散性。③防止玻璃表面变质等等。另外，钕在硼酸系玻璃中可溶 60%，组成的自由度高，这也是一大特点。

玻璃中添加钪和钇虽与添加钕表现出同样的效果，但由于组成多样化，所以还起到了稳定玻璃态、难以晶化的作用。另外，在折射率方面，原来的含钡光学玻璃为 1.53 左右，而含钕的光学玻璃提高到 1.65~1.75。

当然，稀土元素并不只是用于制作光学玻璃，在生产透镜过程中还必须用到铈。其使用量随光学玻璃中钕添加量的增加而上升。

另一方面，稀土离子在可见光区域和紫外光区域里具有特征的吸收，大多具有显色性，把它作为添加剂分散在玻璃中可制成有色玻璃。添加铈的玻璃具有 585nm 锐峰吸收，可用于分光光度计的波长校正。此外，稀土添加到电视显像管的玻璃中可提高画面的反差。在市售的玻璃白炽灯泡中掺入稀土可改变光的色调，用于商店橱窗内的照明等。

稀土微肥 稀土元素在生理上是惰性的，对环境也无危害。稀土元素对植物的生理作用，目前了解

很不够，但大量研究结果表明，农作物施用稀土，能促进生长发育，增加产量，具有良好的效果。十余年来对数十万亩农田施用稀土微肥后，农作物产量均有较大幅度的增高。水稻平均增产率为 4.97%，花生为 14.41%，大豆为 10.35%，茶叶为 30.55%，小麦为 14.58%，西瓜为 16.68%，四季豆为 20.07%，茄子为 9.44%，葡萄为 20.56%。稀土微肥的施用量按氧化稀土计算每亩约 20g。农业上使用稀土不仅为农业增产找到了新途径，而且扩大了稀土的应用领域。但对于稀土进入动、植物体内，以至进入人体后的长期效应，还有待于深入探讨。

稀土的颜色 大多数稀土离子均有颜色。因此说“颜色是稀土元素的特征之一”也不算夸张。现把稀土元素离子的颜色列于下表：

La ³⁺	无 色	Gd ³⁺	无 色
Ce ³⁺	无 色	Tb ³⁺	浅粉红色
Ce ⁴⁺	橙 红 色	Dy ³⁺	黄 色
Pr ³⁺	绿 色	Ho ³⁺	淡 黄 色
Nd ³⁺	淡 紫 色	Er ³⁺	粉 红 色
Pm ³⁺	粉 红 色	Tm ³⁺	淡 绿 色
Sm ²⁺	红 色	Yb ²⁺	绿 色
Sm ³⁺	黄 色	Yb ³⁺	无 色
Eu ²⁺	淡 褐 色	Lu ³⁺	无 色
Eu ³⁺	浅粉红色		

稀土永磁体 永磁体是一类经磁化以后，在外磁场消失的情况下仍能保持磁性的特殊物质。如果对于磁行为不太了解的话，那么可把磁性物质的每一个原子看作是一个微小的磁体，原子带有磁性，是因为在原子核的周围有围绕其旋转的电子。根据右手法则，电子旋转产生的是贯穿这个圆圈的磁场。电子除沿轨道旋转外，还进行自旋运动，根据相同的原理电子自旋也产生磁场。可是，由于电子成对等因素，并不是所有的电子都以这种形式对磁性有贡献，对于稀土元素，它的 4f 电子对状况磁性所起作用最大。

稀土元素最外层的 6s 电子最易脱离，但分布在其内层有 5s 和 5p 共 8 个封闭层电子，使 4f 电子的轨道运动完全被保留。由于 4f 轨道有清晰的形状，使 4f 轨道在晶体中最容易安在固定的方向上，根据这一点，稀土原子的磁矩方向也被固定，进而，通过交换作用连接在一起的其它过渡金属原子的磁矩方向也被固定，结果是整个晶体的磁化方向被固定，从而，产生较大的磁性。

最早问世的稀土永磁体是 SmCo₅ 系磁体，它把磁能积从

一般铁氧体的 $32\text{KJ}/\text{m}^3$ 左右一下子提高到 $159\text{KJ}/\text{m}^3$ 。在永磁体世界里，稀土确实是“超级明星”。以前，如果一块磁体能吸起与其自重相同的重量就称其为具有高性能。但是，稀土永磁体可以吸起来的重量可能有磁体自重的 10 倍以上，甚至能吸起自重数百倍的重量。现在使用的钕—铁—硼稀土烧结永磁体，可以说是目前世界上磁力最强的。钕铁硼系磁体用金属钕作原料，其最大磁能积比以前的强磁体 Sm—Co 系永磁体的 $20\sim 30\text{MGOe}$ 还大，达 $30\sim 50\text{MGOe}$ 。它与 Sm—Co 系磁体相比，不仅最大磁能级大，而且原料资源也丰富，钕在矿石中的平均含量比钕多 6~8 倍。由于钕铁硼的开发，使钕成为紧俏产品。该磁体所用氧化钕的纯度为 95~99.9%。最近，由我国杨应昌先生等研制成的充氮钕铁永磁材料 $\text{Nd}(\text{Fe}, \text{M})_{12}\text{N}_x$ ，受到国际上的重视。

稀土磁体有较高的性能，但价格也高。不过，最近电器产品轻薄短小化的潮流，正好为稀土磁体提供了应用的场所。特别是在马达方面的应用，因为磁体的高性能与小型化有直接的联系，所以立刻见到了效果。另外，因

为有较高的矫顽力，即使很薄的形状也不会失去磁力，所以被用在高性能的扁平型马达上面，在录像机的走带机构或照相机、立体声的磁头等方面应用的也相当多。而且，近几年需求迅速增长的是在驱动圆盘转动的音圈马达上用的磁体，在这种磁体中大体上全部采用钕磁体。另外，最近开辟了在人体断层照片摄影装置上使用钕磁体的新领域。

稀土增感屏 医疗用 X 射线诊断和工业用无损检查是通过穿透物质的 X 射线摄影照片来获得信息的。在这里，因为 X 射线对照片乳剂的曝光能量低，所以采用了使照片乳剂曝光的增感屏（涂敷荧光粉的胶片），这是利用了 X 射线使荧光粉发光的道理。在增感屏上最先使用的荧光粉是 CaWO_4 。近年来为了使发光强度更大，同时使 X 射线照射剂量减少，便采用了稀土荧光粉。其中 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$ 对 X 射线吸收、发光效率、余辉特性、化学稳定性等具有良好的综合性能，已将其与绿色感光度一直很高的正色胶片结合在一起广泛应用。近年来，感光度高、清晰度好的高速增感屏 $\text{BaFX}:\text{Eu}^{2+}$ （X 为卤素）等也被广泛采用。

稀土贮氢材料 人们很早就发现，

稀土金属与氢气反应生成稀土氢化物 REH_2 。这种氢化物加热到 1000°C 以上才会分解。然而在稀土金属中加入某些第二种金属形成合金后，在较低的温度下也可吸放氢气，通常将这种合金称为贮氢合金，这种合金的代表 LaNi_5 （氢化物 LaNi_5H_6 ）是 1969 年发现的。这种合金氢化物中氢的密度（原子 / cm^3 ）与液氢氢密度相当，为氢气密度的 1000 倍左右。70 年代以来，以石油危机及全球环境问题为契机，提出了氢能利用问题。各国都在积极开发贮氢合金的应用技术。

以 LaNi_5 为代表的稀土合金是 CaCu_5 型晶体结构（六方晶系）的金属间化合物。稀土系合金与其它合金系相比，单位重量的贮氢量稍小，成本较高，但易活化，反应速度快，使用很方便。稀土系贮氢合金可以贮存大量（160L / kg 左右）的氢气。

与以往 150atm 的高压瓶相比，装有贮氢合金容器的重量基本相同，但体积可缩小到 $1/4$ 。并可在小于 10atm 的低压力下贮存，而且除非从外部加热，否则不会放出氢气，因此，安全可靠。且稀土系合金容易活化，在 60°C 以下即可吸放氢气，因此，使用方便。

稀土助染 稀土元素在纺织物染色工艺中的应用是我国的一项创举。使用稀土染色的纺织物种类包括化学纤维、纯羊毛、真丝织物等。多年来，在国内全面推广稀土染色获得的结果表明，使用稀土作助染剂，可节约染料，染出的纺织物色泽鲜艳，手感良好。用于化纤染色，除提高一级品率外还具有抗静电作用。用于毛线染色，可使毛线减少起球现象，增强柔软作用。

稀土的应用 稀土元素及其化合物有极其广泛的应用，其大概情况如下：

稀土类型	分子式	用 途
混合稀土	抛光粉	抛光平板玻璃、电视显像管、照相机镜头、眼镜片
	催化剂	用于石油催化裂化剂、汽车尾气净化等
轻 稀 土	La_2O_3	光学玻璃、陶瓷电容器、催化剂、热电子发射体（ LaB_6 ）、发热体（ LaCrO_3 ）、贮氢合金（ LaNi_5 ）、高温超导材料
	CeO_2	玻璃脱色剂、催化剂、光学玻璃、永磁体

续表

稀土类型	分子式	用 途
轻 稀 土	Pr_6O_{11}	颜料、永磁体、催化剂
	Nd_2O_3	永磁体、玻璃添加剂、陶瓷电容器、激光器
中 稀 土	Sm_2O_3	永磁体、陶瓷电容器、催化剂
	Eu_2O_3	红色荧光粉（彩电、荧光灯）、原子反应堆控制材料
	Gd_2O_3	原子反应堆控制材料、磁光存储材料、磁致冷材料 X 射线增感屏、光学玻璃
	Tb_4O_7	高显色灯、磁光存储材料、磁致冷伸缩材料
	Dy_2O_3	永磁体、磁致冷材料
重 稀 土	Ho_2O_3	颜料、激光器
	Er_2O_3	光学玻璃、半导体
	Tm_2O_3	激光器
	Yb_2O_3	催化剂、光学玻璃
	Lu_2O_3	磁泡存储器
	Y_2O_3	红色荧光粉（彩电、荧光灯）、光学玻璃、氧化锆稳定剂、激光器、耐热合金、陶瓷、高温超导材料

“稀有科学基础研究”作为国家重点项目“攀登计划”已立项运作近4年，各课题在原有工作的基础上都取了显著进展，这本小册子只是概略地讲述了我们这个项目的内容、意义及工作的情况，有些地方还介绍了一些一般的知识，以便于读者了解我们的工作。这本小册子是在本项目首席科学家、中国科学院院士徐光宪、倪嘉缙先生的亲自指导下，由项目秘书阮慎康负责编写的，参加选材和编写的还有苏锵、苏勉曾、左铁镭、杨应昌、严纯华、黄春辉、金林培、沈琪、吴瑾光、施鼎、张思远、王世华、金天柱、任玉芳、陈念贻、于志华等，段洁非、董翊、杜鹃、马小桃等参加校订和编印，出版工作得到中国科学编辑部白松乾先生和湖南科学技术出版社的支持。稀有科学是一个广阔的领域，涉及工、农、医各个方面，我们这个项目只是重点探讨某些稀有科学研究中的基础问题，不可能涉及所有方面，这本小册子更是只能就有关问题作些介绍，不周全，不恰当之处难免，恳请各位指正。

编 者
1995年春

[G e n e r a l I n f o r m a t i o n]

书名=神奇之土——稀土科学基础研究

作者=

页数= 1 2 9

S S 号= 1 0 0 7 2 9 3 5

出版日期=

封面
书名
版权
前言
目录

	前	言
	1	稀土分离面临的挑战
土分离	1 . 1	稀土元素的发现与应用离不开稀
		1 . 2 稀土串级萃取理论及其应用
	1 . 3	新萃取剂及新萃取体系的研究
	2	丰富多彩的稀土元素是新材料的宝库
发光材料	2 . 1	给人类带来光明的稀土
光和存贮发		2 . 2 造福于人类的稀土 X 射线发
		光材料
	2 . 3	无处不在的稀土磁性材料
材料	2 . 4	有待开发的稀土电性及其他功能
	3	稀土的重要领域 稀土配位化学和
稀土金属		有机化学
	3 . 1	稀土配合物的晶体结构
	3 . 2	稀土大环配位体配合物
	3 . 3	稀土发光探针的应用
	3 . 4	稀土功能配合物的研究
	3 . 5	富勒烯的稀土配合物
	3 . 6	二价稀土配合物.....
.....	(8 4)	3 . 7 稀土金属有机
化学		

	4	稀土与生命
?	4 . 1	稀土进入食物链有益、有害
	4 . 2	稀土生命科学基本理论研究的紧
迫课题		
	5	稀土谱学与理论化学研究
	5 . 1	稀土普学的研究
研究	5 . 2	稀土溶液胶团和微乳状态的谱学
	5 . 3	稀土化合物的结构、成键理
论及分子设计		
	小词典	
	后	记