

「兰亭诗苑」

稀土之歌

王笑军

佐治亚南方大学

美国 佐治亚州

斯泰茨伯勒市 30460

摘要：以诗意的语言歌颂了稀土 4f 元素的发光特性及其应用。

关键词：稀土；镧系元素；荧光

中图分类号：I277

稀土之歌

王笑军

稀土啊，元素不多，
蹲在 4f 小窝；
靠着 5s5p 的阻隔，
放到哪里，
都与世无争，保持着自我。
弱场作用，线谱发射，
经典的能级图，
LaC₃ 中 Dicke 的功不可没。^①

电子们亲切热热，相互耦合，
产生了无数 Energy Level；
更与时俱进，与高层（5d）合作，
暗送秋波，也就不在乎什么选择定则；
他们起起落落，上下求索，
发出光和热。

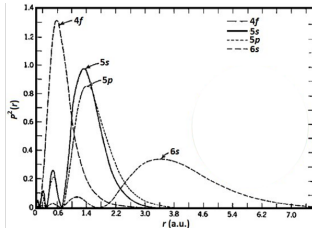
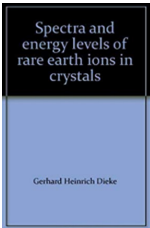


图 1.（来源: <https://professorships.jhu.edu/wp-content/uploads/2016/05/DickeGerhard.jpg>）

图 2.（来源: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.127.2058>）

$$H_{CF} \ll H_{ee}, H_{SO}$$

Russell-Saunders Coupling

$$2S + 1 L_J$$

通讯作者：王笑军 **邮箱：**xwang@georgiasouthern.edu

收稿日期：2025-09-02 **录用日期：**2025-09-06

① RE³⁺ 的经典能级图英文里就称为“Dieke Diagram”。有次报告，下面的同事特别指出，因为他就是 Dr Gerhard H. Dieke（见图）工作的物理系毕业的（Johns Hopkins）。那本书实际是他去世后几年后出版的（还有另外两位作者）。经典的另一个意思是，随着同步辐射源的应用，稀土能级图已经向高能扩展了很多。

光谱如何操作，
可探询 Judd，或请教 Ofelt；^②
“大胆”的假设
“小心”的琢磨——^③
粗犷近似，构思磅礴，
结果是如此的 Remarkable！

稀土们有的甘作 Donor, 谦称 Sensitizer,
乐于奉献, 把激发 Transfer;
有的名为 Activator,
遥相呼应, 把能量 Accept;
借力发射, 无间合作(波函数重叠),
呈现出多彩多姿的电磁波。

稀土啊，十个指头还不够数落，
如果，如果加上脚趾，
就可以一一掰扯这 4f-Block (¹f-¹⁴f):

钵有点孤独，
4f 只有老哥一个，
好似计划生育的结果。
却长袖善舞，
不甘寂寞；
与 5 第 (d) 合作，
把谱线展阔。
潜入 YAG，
助白光闪烁；
更把蓝光余辉
变得五颜六色。④



图 3. (来源: https://encrypted-tbn0.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcROLmWbl7YF3sqDPe7_sj_0a-ReVGgAoQJYEw&s)

Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions
B. R. Judd
Lawrence Radiation Laboratory, University of California, Berkeley, California
Phys. Rev. 127, 750 (1962) (10K+ Citations)

Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions
G. S. Ofelt
The Johns Hopkins University, Baltimore, Maryland
J. Chem. Phys. 37, 511–520 (1962) (9K+ Citations)

$$P = \frac{2\pi}{h} \left| \langle Ce^*, Tb | H_{Ce^*-Tb} | Ce, Tb^* \rangle \right|^2 \int f_{Ce}(E) f_{Tb}(E) dE$$

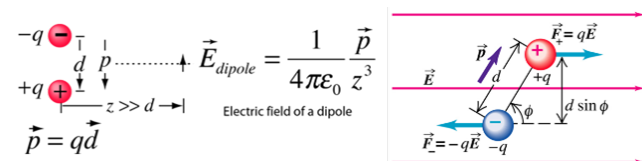


图 4. 图片 4

58	59	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu

图 5. 稀土元素

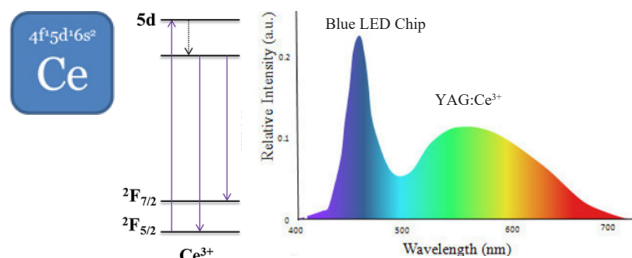


图 6. 铈

② 照片中左为 Brian Judd, 右为 George Ofelt, 1962 年 8 月同时发表了后来被称为 J-O 理论的论文 (PRB/JCP)。J-O 理论发表 ~50 年的时候, 赶上波兰的国际发光会 (2014), 把二位请了回去 (彼时 Dr Ofelt 已拄着拐杖, Dr Judd 还很精神, 另有照片。图中照片是网上的)。

③ J-O 理论很符合胡适先生的一句名言：大胆的假设，小心的求证。

④ 不好意思，算我们的一个工作，叫 persistent energy transfer。

镨便不再寂寞，
双电子如情人般十指紧握；
8228，对称组合，
衍生出 Singlet ($\downarrow\uparrow$) 和 Triplet ($\uparrow\uparrow$)。
宽吸收，快响应，长歌短舞，^⑤
“镨写”在 UV-IR 的各个角落。
能上能下，独具品格：
上有完美的 Metastable，^⑥
下则高效的 Quantum Cutter ！

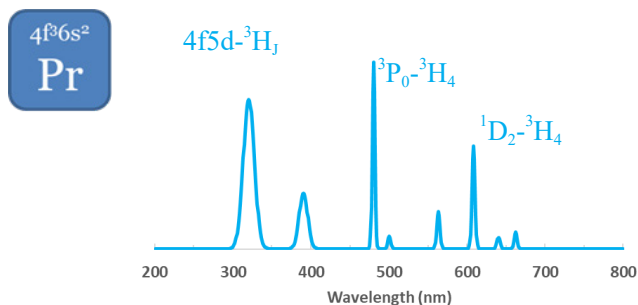


图 7. 镨

钕更是铿锵玫瑰一朵，
3 电子共舞，婉约婀娜，
绽放出 Doublet 和 Quartet。
是爱就爱 (4I9/2)，
那便是她们的 Ground (爱得有基础)。
强烈的辐射，
却是看不见的颜色；
优雅低调，
孕育了激光的 UV Visible。^⑦

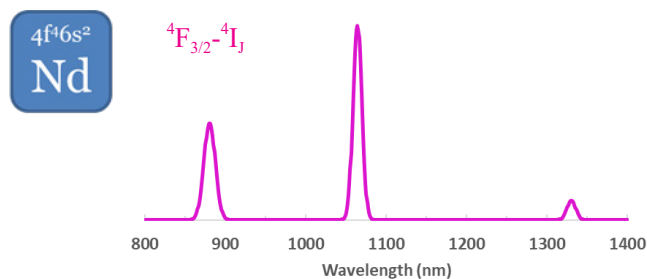
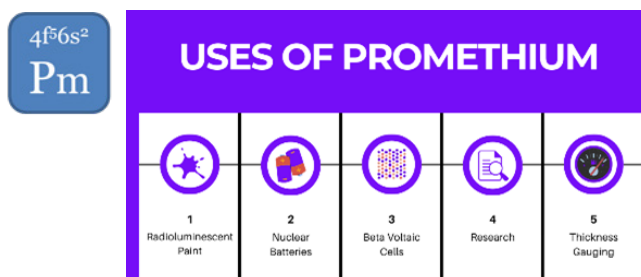


图 8. 钕

钷，是盗火者，^⑧
还真有些居心叵测；
在稀土家庭里，
算是奇葩一朵；
储量微微，还得放射，
用于核电池，不可捉摸。

图 9. 钷 (来源: <https://www.examples.com/chemistry/promethium.htm>)

⑤ Pr^{3+} 常用于 4f5d 能级吸收。

⑥ 如 $^3\text{P}_0$ 能级常用于蓝光上转换的亚稳态 ($^1\text{D}_2$ 则作为 IR 激光的亚稳态)。

⑦ YAG: Nd 及倍频大概是实验室最流行的固体激光器。

⑧ 钷的名字, Promethium, 源自希腊神话中的盗火者普罗米修斯 (Prometheus)。

钐的发射有些独特 ($4G_{5/2}-6H_J$)
沉溺于橙色红色。
电声耦合相对较弱,
磁偶跃迁就变得很 popular。
最大的功绩是与钴合作,
导航了登月的阿波罗。

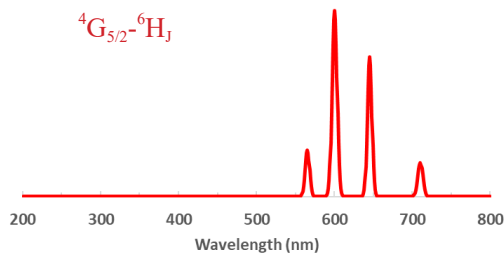


图 10. 钐

铕在发光显示位居 C 座,
荧光粉红蓝两色, 缺一不可。
电偶 - 磁偶, 你争我夺,
 $5D$ 就成了敏锐的 Probe;
探反演, 测对称,
常把晶场环境摸索。
携手 Charge Transfer,
热猝灭更把高低温检测。^⑨

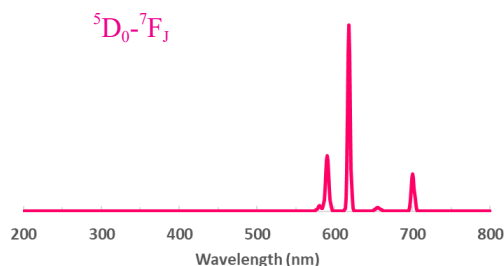


图 11. 铕

钆是 7 电子 7 能级各得其所,
减少了库伦的互相推扯;^⑩
婉约低调,
基态被价带淹没。
寻常日盲无痕,
深闺莫测。
不鸣则已,
一鸣即跨越紫色。

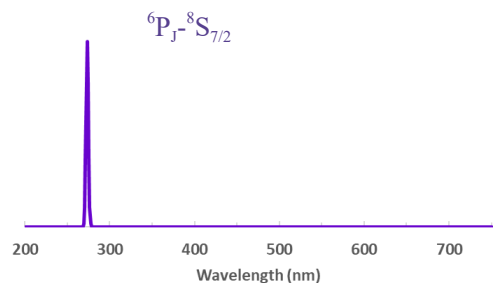


图 12. 钆

铽有着 $5D$ “独铽”的绿色,
RGB 缺她不可。
常常与“室友”(CeEu) 合作,
是能量传递的楷模 (~100%)。
窄线多峰, 能级结构是铕的映射,
只是把 J 的顺序翻个个儿。^⑪

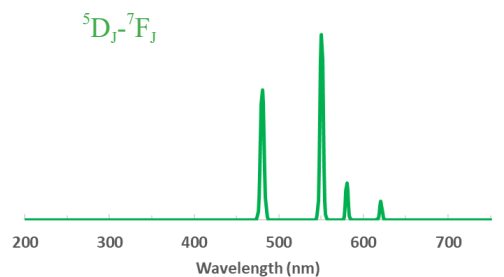
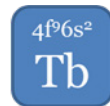


图 13. 铽

⑨ $5D_J$ 发射及 CT 带导致的温度猝灭最早用于不同范围的测温。

⑩ 也是二价 Eu 非常稳定的原因 (经典解释。量子力学的计算表明和轨道收缩有关)。

⑪ 基态的洪特定则。J: 总角动量。

镝本属于浪漫诗作，^⑫
 飞鸣镝，下长安，西风叶落。
 混同于普通稀土，
 则多少有些落寞。
 发白光，设陷阱，
 作磁石，生镭射，
 --- 也不失稀土本色。

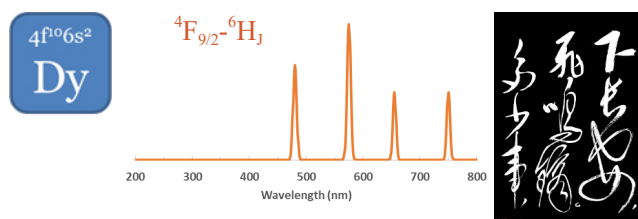


图 14. 镝

铥的故乡在斯德哥尔摩，^⑬
 克利弗 (Cleve) 把她和铕分割。
 虽然发光不算太火，
 入光纤，生红外，
 毕竟是新一代 5G 发射；^⑭
 能级清晰的 Structure
 赋予了敏感的 Stark。^⑮
 而最强的磁性，
 才是她“铥”立鸡群之所；^⑯
 磁通量的 Concentrator，
 更用于 Nuclear Reactor。



图 15. 铥 (Image by Grok)

铕不尔尔，有点了不得！
 那嗖嗖的红外辐射，
 算光算热？
 比光还亮，比热更灼！
 EDFA 啊，没有她
 哪有现代的通讯网络！
 铕还是难得的 Upconverter，
 给她红外，还以 Color (see see)；
 热耦合的成对儿能级们，
 更用于温度的实时探测。

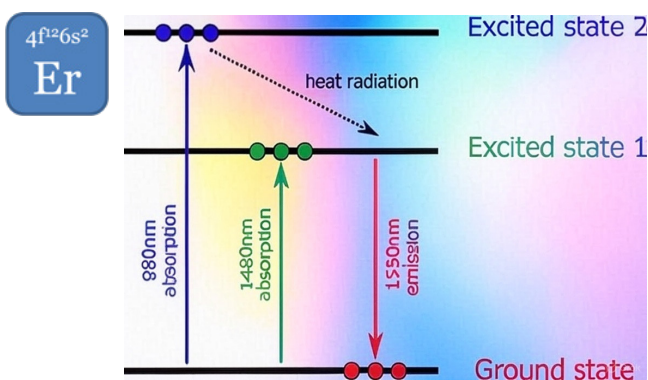


图 16. 铕 (Image by Grok)

⑫ 改自毛泽东名句，原词为“正西风落叶下长安，飞鸣镝”。

⑬ Holmium 源自 Stockholm (拉丁语, "Holmia"), 发现者 (之一) Per Teodor Cleve 的家乡。

⑭ 铥的 5G_1 常用于激光发射。铥是所有元素中磁性最强的。

⑮ 多个能级的 Stark 劈裂常用于光学温度探针。

⑯ 读起来有点大舌头啊。

铥来自神秘之地图勒，^①
得来的过程和钬差不多。
上转换，重蓝色，
也是长波短波，G 赫 T 赫，
五光十色加 X 辐射；
穿晶体，走粉末，生薄膜，
激光发射 All Fiber ！

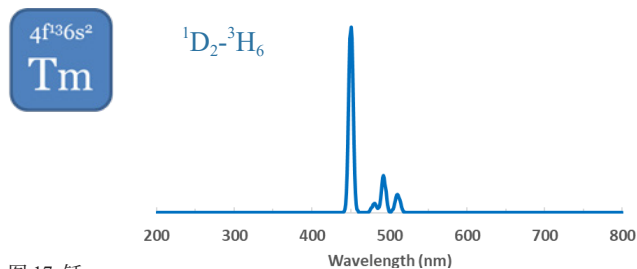


图 17. 铥

镱本事意念之作，几人争夺，^②
能级与铈的单电子仿若；
可毕竟—
十三钪同室操戈。
自旋轨道的耦合，
便劈裂了更多；
吸收近红外，
也就不假思索；
强吸收发红外，是有效的 Emitter，^③
上转换 Transfer，是伟大的 Sensitizer!^④

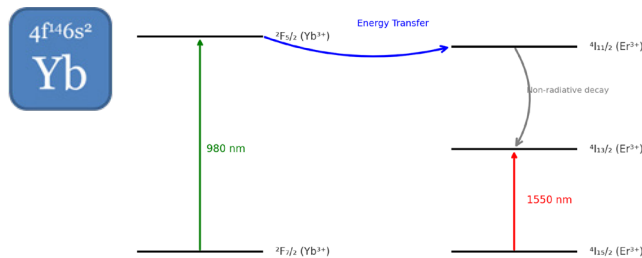


图 18. 镱 (Image by ChatGPT)

镱啊，找到你，也有些曲折。^⑤
你是稀土的谢幕者，
静立在队伍尽头，
完成了镧系的定格。
封闭的壳层，
成了 4f-4f 的荒漠。
作基质，辅掺杂，
只为把同伴衬托。
低声子，小半径
恪守着自己的沉默。

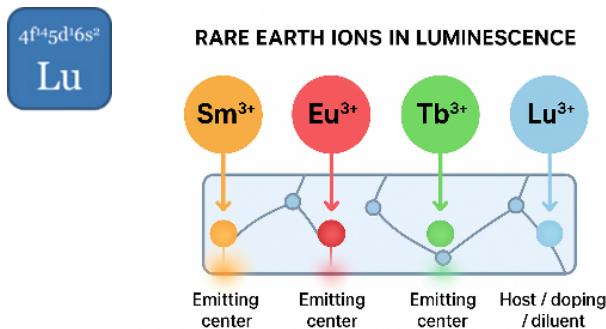


图 19. 镱 (Illustration created by ChatGPT)

^① Cleve 发现并命名。图勒，Thule→Thulium，Thule 为古希腊地名。

^② 镱在发现和命名上有过争议。

^③ DOI:10.1038/lsa.2016.124; DOI:10.1016/S1002-0721(07)60420-7 (给 Light 和 JRE 做广告)。

^④ 980 nm 处，Yb³⁺ 比 Er³⁺ 的吸收截面高一个数量级 (10⁻²⁰ vs 10⁻²¹ cm²) 且吸收展宽 (e.g. Al₂O₃ 波导中)。

^⑤ 类似镱，法奥 (地利) 美三位科学家几乎同时发现了镱 (实际早发现的镱中有镱)。最后的 Lutetium 源于 Lutetia, 古巴黎的罗马名字。

稀土啊，你生于高压高热，
岁月沉淀了你的本色；
稀土啊，你勇于创新开拓，
成就了人类多少辉煌的时刻！

你们如此的 delicious，
却从不上桌；^②
甘坐冷板凳，
恰是你们谦虚的性格。
队伍整洁，
因着有规律的半径收缩。^③

啊，稀土
你们不稀，只因为你们的身影在沟沟壑壑，^④
你们不土，你们的英姿让多少鱼沉燕落！

从铈到钬（轻声），
点石成金，你们造就了批量的硕博；
从镱到铥（渐强），
发光发热，你们贡献了无数的 paper!--
篇篇荧光闪烁，
“区区”知真见灼！^⑤
是你们，让书生寻到了工作，
让青椒蜕变成学者！
是你们，把论文转成了基金，
把人民币换成了 Dollar！^⑥
你为多少人戴上桂冠，
——登上了 Science Nature；
又为多少人套上枷锁，^⑦
——为了你，受尽了折磨。

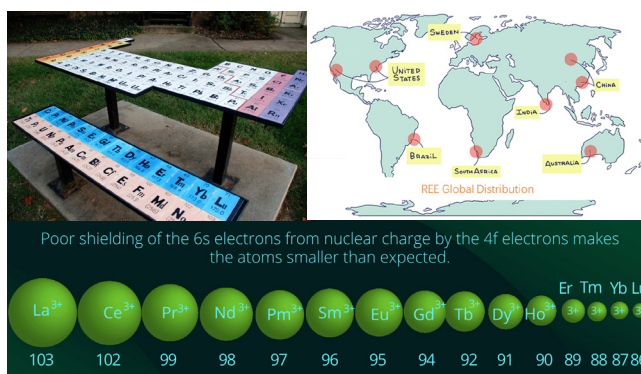


图 20. (来源: <https://sciencenotes.org/wp-content/uploads/2021/07/Lanthanide-Contraction-1024x683.png>)



图 21. 图 21

② 有人开玩笑调侃系不在 Table (Periodical Table) 上，而是坐在 Bench 上。

③ 4f 电子是所谓贯穿轨道，屏蔽效应很差。每增加的 f 电子，不足以屏蔽相应质子的库伦作用，使得外层 (5s², 5p⁶, 6s²) 电子受到更强的有效核电荷吸引，造成了有规律的离子半径收缩。

④ 按大爆炸理论，时间仓促，高温的那几分钟，重原子（包括稀土）根本没能生成，必须等到后来的恒星演化与爆炸才产生。叫稀土也不为过。

⑤ 该死的分区啊！

⑥ 每年稀土出口换汇大概几十亿刀。

⑦ 也称卡脖，包括卡欧帝美帝。

对土当歌，人生几何？
稀土啊，
你是远古的传说，
却跳动时代的脉络。
你为我们——
照亮了屏幕，装点了夜色；
赐予了灵感，带来了困惑；
恰是如此，
才丰富了我们平淡的生活；
攒出来一首《稀土之歌》。

注：文中光谱为自绘示意图。



稀土咏叹调

无须邀明月，
把酒问山河。
不知地层深处，
稀土有几多？
.....

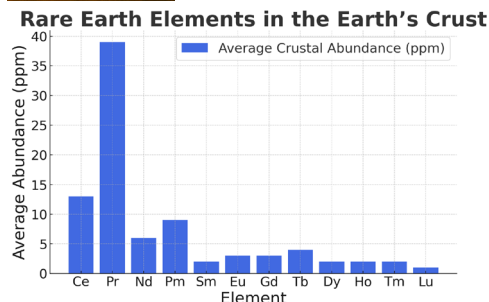


图 22. 稀土之歌 (ChatGPT 绘图及表格)

作者简介：

王笑军 美国佐治亚南方大学物理学教授。1982 年本科毕业于吉林大学，1985 年硕士毕业于中国科学院，1987 年获得美国佛罗里达理工学院硕士学位，1992 年获得美国乔治亚大学博士学位，之后在俄克拉荷马州立大学任博士后及加州大学尔湾分校任 NIH Postdoc Fellow。1995 年入职佐治亚南方大学工作至今，目前是 Materials Research Bulletin (Elsevier) 期刊主编、Light: Science & Applications (Springer Nature) 编辑以及美国物理学会会士 (Fellow of the American Physical Society)。

后记

当年拜读其凤兄的《化学之歌》(写的不错，是真正的歌词，朗朗上口)。一激动差点写个《物理之歌》，想想一介非院士，作罢。又心有不甘，就写了几句稀土。唤作《稀土之歌》。今天清理文件。看到多年蒙尘的“残篇”，修补一下，又蛇足般随意加了点注和图，供稀土的朋友饭后一乐。难得还真有几位老师学生欣赏，哈哈，小有满足。

——王笑军 - 10/09/2019.

2024 年底于上海小聚，有幸结识上海理工大学文理兼修的缪煜清教授，彼时他正在操办《科学与人文艺术》杂志，不仅邀我加入编委，还要把《稀土之歌》发在刊物上。窃喜，大有满足。不过也因此诚惶诚恐，白纸黑字，写得好的是“窃喜”，写不好就是“露怯”了。于是今天认真改了一下，把不发光的镭也拉了进来。依旧博君一笑。

——王笑军 (偶读玩笑君) - 08/31/2025。

SONG: RE³⁺

Xiao-Jun Wang

(Georgia Southern University, Statesboro, GA 30460, USA)

Abstract: It eulogizes the luminescent properties of rare earth 4f elements and their applications in poetic language.

Keywords: Rare earth; Lanthanum element; Luminescence