

СПЕКТРОСКОПИЯ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ

А. Зайдель и Я. Ларионов, Ленинград

Данный обзор ставит своей задачей ввести читателя в курс работ по спектроскопии ионов редких земель в растворах.

Вопросы спектроскопии растворов начали интенсивно разрабатываться только в последнее пятилетие и поэтому изучены гораздо хуже, чем, например, вопросы, касающиеся спектроскопии атомов металлов в парообразном состоянии. В особенности это относится к интерпретации спектроскопических свойств растворов солей редких земель. Накопление эмпирического материала по спектрам поглощения редких земель начато давно (середина XIX в.), и по нему имеется обширная литература. Старая литература представлена в обзоре очень неполно, так как в большинстве случаев давно полученные экспериментальные данные недостаточно надежны и не представляют сейчас большого интереса. Наоборот, литература последних пяти лет, в которой намечаются попытки разрешения вопросов, связанных с интересующими нас явлениями, дана по возможности полностью. Однако и здесь за недостатком места ряд работ был опущен. Так например, в обзор не вошло несколько имеющихся в настоящее время работ по комбинационному рассеянию в растворах редких земель. Этот вопрос нами совершенно не затронут, так как исследование его находится пока в самом зачаточном состоянии. Не затронут также вопрос о магнитооптических явлениях в растворах редких земель. Большое число работ по кристаллам солей редких земель хотя и представляет иногда значительный интерес для понимания процессов в растворах, все же не могло быть здесь отражено, за исключением тех, которые казались совершенно необходимыми для цельности изложения¹⁾. Нам казалось целесообразным первый небольшой параграф посвятить изложению некоторых свойств редких земель, знание которых нужно для понимания дальнейшего. Второй и третий параграфы посвящены спектрам поглощения и люминесценции растворов редких земель. Работы, сюда относящиеся, в большинстве случаев носят характер незаконченных исследований. И этот характер их сознательно везде подчеркнут для того, чтобы более ясен был круг проблем, сюда относящихся, решение которых только намечается и над которыми сейчас ведется работа.

§ 1. ОСОБЕННОСТИ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ СТРОЕНИЯ АТОМА

Редкие земли были открыты в 1794 г. Гадolini, который нашел в минерале, носящем теперь название гадолинита, окиси новых элементов, получившие название итриевых земель. В начале XIX в. Берцелиус открыл существование цериевой земли, в которой в 1839 г. Моэнандер открыл диим. После этого ряд исследователей, в числе которых

¹⁾ Спектроскопии кристаллов редких земель мы собираемся посвятить отдельный обзор.

необходимо, упомянуть имена Лекок-де-Буабодрана, Мариньяка, Сорэ, Демарсэ, Ауэр фон-Вельсбаха и, наконец, Урбэна, в продолжение почти ста лет продолжали открывать и исследовать новые элементы, принадлежащие к той же группе редких земель.

В истории открытия этих элементов несколько раз бывало, что вновь открытый элемент фактически оказывался смесью нескольких элементов, либо наоборот, то, что считалось раньше смесью, впоследствии оказывалось простым элементом. Кроме того, один и тот же элемент нередко открывался несколько раз и фигурировал под несколькими различными названиями¹⁾.

Это легко объяснить тем особым положением, которое занимает группа редких земель среди других элементов. Все редкие земли чрезвычайно близки по своим химическим свойствам и, как правило, встречаются в природе в виде смеси почти всех элементов этой группы, обычно в сопровождении еще ряда других элементов. Близость химических свойств, естественно, затрудняет получение редких земель в чистом виде тем более, что до самого последнего времени совершенно отсутствовали характерные реакции на элементы этой группы, которые и сейчас известны только для очень немногих из них.

Для иллюстрации трудности разделения элементов редких земель укажем, что для разделения солей дидаима на его составляющие — неодим и празеодим — приходится произвести более тысячи перекристаллизаций, либо примерно такое же число осаждений²⁾.

Поэтому и сейчас чистые препараты редких земель, в особенности некоторых наиболее редких и трудно отделимых, представляют очень большую ценность. К числу таких препаратов принадлежат, между прочим, соли тербия и европия³⁾.

Главным отличием редких земель друг от друга являются некоторые их физические, в первую очередь спектроскопические, свойства. Поэтому спектральный анализ с первых же шагов своего развития сыграл большую роль в деле открытия редких земель и установления их числа. Исследование спектров поглощения, спектров испускания и спектров катодолюминесценции служило все время мощным вспомогательным средством при поисках новых элементов и очистки их от загрязнений⁴⁾.

Табл. I содержит элементы группы редких земель и некоторые их свойства (таблица составлена по данным, взятым из монографии Г. Хевеши⁵⁾, исправленным в соответствии с последними литературными данными).

В этой таблице фигурируют 16 элементов, однако редких земель в узком смысле этого слова всего 14. Строго говоря, иттрий и лантан не принадлежат к этой группе. Однако химические свойства этих элементов настолько схожи со свойствами 14 остальных, что часто в группу редких земель включают также и эти два элемента. Несколько дальше

¹⁾ Историю открытия редких земель можно найти у Кайзера (H. Kayser, Handbuch d. Spektroskopie, т. IV, стр. 792—814). Там же собрана старая литература по этому вопросу, а также в статье Браунера «Элементы редких земель», помещенной в книге Д. И. Менделеева «Основы химии», Госхимтехиздат, 1932 г., т. II, стр. 341.

²⁾ В этом отношении группа редких земель несколько напоминает смесь изотопов одного элемента. Однако различие химических свойств в первом случае значительно больше, чем во втором, а поэтому и разделение редких земель все же обычно значительно легче разделения изотопов.

³⁾ Интересно отметить, что поставляемая фирмой, специализирующейся по изготовлению спектрально чистых препаратов (А. Хилгер), окись тербия под маркой V. P. (very pure) оказалась, как показал произведенный нами спектральный анализ, содержащей в основном иттрий и лишь очень небольшое количество тербия.

ТАБЛИЦА 1

Элементы редких земель и некоторые их свойства

Символ	Атом- ный но- мер	Название	Атомный вес	Валент- ность	Цвет трехвалентных солей
Y	39	Иттрий	88,92	3	Белый
La	57	Лантан	138,92	3	»
Ce	58	Церий	140,13	3,4	»
Pr	59	Празеодим	140,92	3,4 ¹⁾	Травянисто-зеленый
Nd	60	Неодим	144,27	3	Розово-фиолетовый
—	61	—	—	—	—
Sm	62	Самарий	150,43	3,2	Светложелтый
Eu	63	Европий	152,0	3,2	Светлорозовый
Gd	64	Гадолиний	156,9	3	Белый
Tb	65	Тербий	159,2	3,4 ¹⁾	Светложелтый
Dy	66	Диспрозий	162,46	3	Желтый
Ho	67	Гольмий	163,5	3	»
Er	68	Эрбий	167,2	3	Розовый
Tu	69	Тулий	169,4	3,2	Зеленый
Yb	70	Иттербий	173,04	3,2	Белый
Lu	71	Лютеций	175,0	3	»

¹⁾ Для Pr и Tb неизвестно других четырехвалентных соединений, кроме их окислов.

будет сказано, какие элементы следует называть редкими землями с точки зрения строения их атомов.

Особое положение группы редких земель объясняется тем, что начиная с лантана ($z = 57$) и до Lu включительно ($z = 71$) прекращается заполнение наружных электронных оболочек и идет заполнение оболочки 4f. Последняя согласно принципу Паули должна иметь 14 электронов.

Таким образом, не считая La, у которого нет ни одного 4f-электрона, можно ожидать существования всего 14 редких земель²⁾.

Помимо спектральных данных, о которых подробно будет сказано ниже, косвенное указание на такое строение атомов редких земель можно видеть именно в близости их химических и физико-химических свойств, большинство которых определяется валентными электронами. Химиче-

²⁾ До настоящего времени известно только 13 редких земель. Неизвестен пока элемент $z = 61$, существование которого нельзя еще считать доказанным. В последнее время Гопкинс сообщил об имеющемся у него 1% концентрате элемента 61^{40a}, а фирма А. Хилгер в своих каталогах за 1935 г. уведомляла, что скоро поступит в продажу флоренций (элемент 61), выделенный Ролла.

Необходимо, впрочем, отметить, что Идда Ноддак⁴⁰ сомневается в правильности работ Гопкинса, как и всех предыдущих, в которых сообщается об открытии элемента 61. Проведая огромную работу по фракционированию сотен килограмм редких земель, она пришла к заключению, что элемент 61, если он существует, должен быть более чем в 10^7 раз реже самария.

ское сходство указывает на одинаковое расположение и число валентных электронов, а незначительное изменение атомного веса при переходе от одного элемента этой группы к другому показывает, что они не могут отличаться друг от друга, например, на заполненную внутреннюю оболочку, как это имеет место в случае хотя бы щелочных металлов, химические свойства которых хотя и очень близки, в особенности в конце ряда (Rb, Cs), но атомные веса изменяются очень сильно (Rb — 85,5; Cs — 132,0).

В табл. 2 приведено строение электронных оболочек нормальных и трижды ионизованных атомов редких земель.

Эта таблица составлена на основании данных Альбертсона^{1,2}, сверенных с последними литературными данными. Из нее видно, что число электронов 4f в атоме редкой земли не равно $z = 57$ (где z — атомный

ТАБЛИЦА 2
Электронные оболочки и основные термы
редких земель

Нормальные атомы							Трижды ионизованные атомы						
Атомный номер	Элемент	Общие электрон- ные оболочки	4f	5s	5p	5d	6s	Ион	Общие обо- лочки	4f	Общие оболоч- ки		Основ- ной терм
											5s	5p	
58	Ce	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10}$	1	2	6	1	2	Ce IV	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10}$	1	2	6	$^2F_{\frac{5}{2}}$
59	Pr		2	2	6	1	2	Pr IV		2	2	6	3H_4
60	Nd		4	2	6	—	2	Nd IV		3	2	6	$^4I_{\frac{9}{2}}$
61	—		—	—	—	—	—	—		—	—	—	—
62	Sm		6	2	6	—	2	Sm IV		5	2	6	$^6H_{\frac{5}{2}}$
63	Eu		7	2	6	—	2	Eu IV		6	2	6	7F_0
64	Gd		7	2	6	1	2	Gd IV		7	2	6	$^8S_{\frac{7}{2}}$
65	Tb		8	2	6	1	2	Tb IV		8	2	6	7F_6
66	Dy		10	2	6	—	2	Dy IV		9	2	6	$^6H_{\frac{15}{2}}$
67	Ho		11	2	6	—	2	Ho IV		10	2	6	5I_8
68	Er		12	2	6	—	2	Er IV		11	2	6	$^4I_{\frac{15}{2}}$
69	Tu		13	2	6	—	2	Tu IV		12	2	6	3H_6
70	Yb		14и	2	6	—	2	Yb IV		13	2	6	$^2F_{\frac{7}{2}}$
71	Lu		14	2	6	1	2	Lu IV		14	2	6	1S_0

номер) как считалось ранее. В некоторых местах, как, например, при переходе от европия к гадолинию, число $4f$ -электронов не изменяется, и построение атома идет за счет присоединения одного $5d$ -электрона. Однако для ионов редких земель (M IV), повидимому, имеет место строгое соответствие между атомным номером и числом $4f$ -электронов, как это видно из той же таблицы. Приведенные в табл. 2 основные термы рассчитаны по схеме Гунда в предположении рессель-саундерсовской связи⁴⁰. Насколько это предположение выполняется для ионов редких земель, находящихся в растворах и кристаллах, будет видно из дальнейшего.

Следует указать, что подтверждением такого строения электронной оболочки иона редкой земли служат вычисления Гунда. Исходя из указанного распределения электронов по орбитам, Гунд вычислил коэффициенты магнитной проницаемости для ионов (M IV) редких земель⁴¹. За исключением европия и самария, эти коэффициенты находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными Кабрера¹⁸ и Мейера⁴⁴ (рис. 1). Ван-Флек⁷⁷ и Франк³² объяснили также отклонения, наблюдаемые для Eu и Sm.

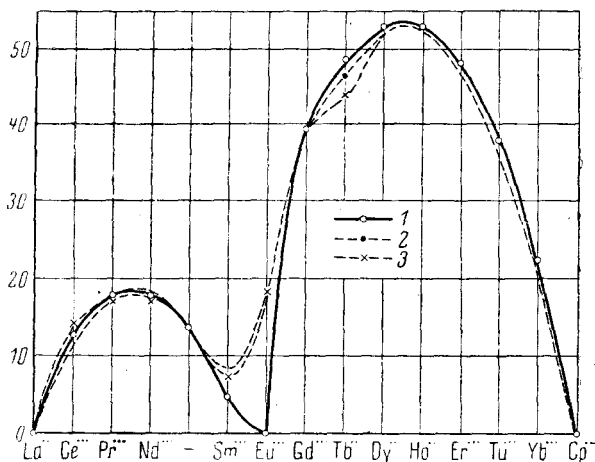


Рис. 1. Парамагнитная восприимчивость ионов редких земель (по Гунду); 1 — теоретический расчет, 2 — данные Мейера, 3 — данные Кабрера. По оси ординат отложено число магнетонов Вейсса

Как уже говорилось выше, особенностями в построении электронных оболочек объясняется близость химических свойств редких земель. Этим же особенностям обязаны своим происхождением и спектральные отличия элементов этой группы от других элементов. Вскоре после открытия редких земель было замечено, что растворы их солей имеют характерные для каждого элемента спектры поглощения. Большинство исследователей, занимавшихся выделением редких земель, пользовалось для контроля хода очистки препаратов в числе других методов также и спектрами поглощения. Особенно благоприятным для этих исследований является то, что полосы поглощения существенно не смещаются ни при изменении концентрации раствора, ни при замене одного растворителя другим. Спектр солей также мало зависит от аниона, входящего в соединение^{24, 29, 54, 55, 72—74}. Все это делало спектры поглощения очень важным орудием аналитической химии редких земель XIX

и начала XX вв., несмотря на сравнительно малую (в большинстве случаев) чувствительность абсорбционного анализа по сравнению с эмиссионным спектральным и рентгеновским анализом.

Если химия редких земель широко пользовалась и пользуется при своих работах спектроскопией, то и спектроскопия, в свою очередь, находит в редких землях чрезвычайно интересный объект для изучения. Интерес, который представляют собой с точки зрения спектроскописта редкие земли, обусловлен тем, что особое положение 4f-электронов, находящихся в незаполненной оболочке, приводит к наличию у редких земель термов, хорошо защищенных от внешних воздействий. Энергии этих термов таковы, что наблюдаемые между ними переходы часто лежат в инфракрасной, видимой и близкой ультрафиолетовой областях⁴³. Спектры флуоресценции и поглощения редких земель, как будет видно из дальнейшего, в ряде случаев состоят из сравнительно узких полос, аналогичных расширенным линиям, излучаемым сильно возмущенными атомами газов (на этом основании представляется целесообразным называть эти спектры квазилинейчатыми). Такой характер спектров позволяет подойти к интерпретации их, пользуясь теми представлениями о механизме поглощения и излучения света, которые разработаны для газов. Хорошее согласие результатов опытов с произведенными расчетами указывает на законность переноса некоторых представлений, заимствованных из спектроскопии газов, на этот случай. Это обстоятельство сильно упрощает исследование поведения иона в растворе, позволяя использовать здесь методы, хорошо разработанные и проверенные для свободных атомов. Таким образом можно надеяться, что дальнейшая работа в этом направлении сыграет существенную роль в спектроскопии жидкостей.

Кроме того, без сомнения, изучение спектров поглощения и флуоресценции растворов редких земель сможет пролить свет на явление сольватации, на координацию молекул растворителя вокруг иона металла и на комплексобразование в растворе.

§ 2. СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ

Экспериментальный материал по спектрам поглощения растворов редких земель довольно богат. Однако старые работы, преследующие чисто химико-аналитические цели, не представляют сейчас большого интереса, главным образом потому, что в них часто содержится большое число противоречий, возникших как вследствие малой точности методики, так и отсутствия чистых препаратов.

Одна из первых работ, в которой сделана попытка установить закономерности в спектрах поглощения растворов редких земель, принадлежит Интема⁴². Он пытался установить связь между расположением полос поглощения в видимой области спектра и номером элемента. Однако никаких закономерностей ему подметить не удалось. В более поздней работе Гопкинса производилось исследование спектров поглощения растворов, ставившее своей целью открытие полос поглощения, принадлежащих элементу $61^{40, 40a}$. Ряд полос, наблюдаемых в спектре поглощения различных фракций, был приписан этому элементу.

Несколько позже Прандтль и Шейнер⁵¹ исследовали спектры поглощения водных растворов редких земель в видимой, ультрафиолетовой и близкой инфракрасной частях спектра. Их график, помещенный на рис. 2, является в настоящее время наиболее полной сводкой по спектрам поглощения растворов редких земель в видимой и ультрафиолетовой областях.

Отметим здесь же, что линии поглощения тербия: $\lambda = 5225$ и $5728 \text{ \AA}$, помещенные в этом графике, как указывает в своей более поздней работе Прандтль⁵², на самом деле принадлежат неодиму, присутствовавшему в качестве загрязнения. К широким полосам поглощения, лежащим

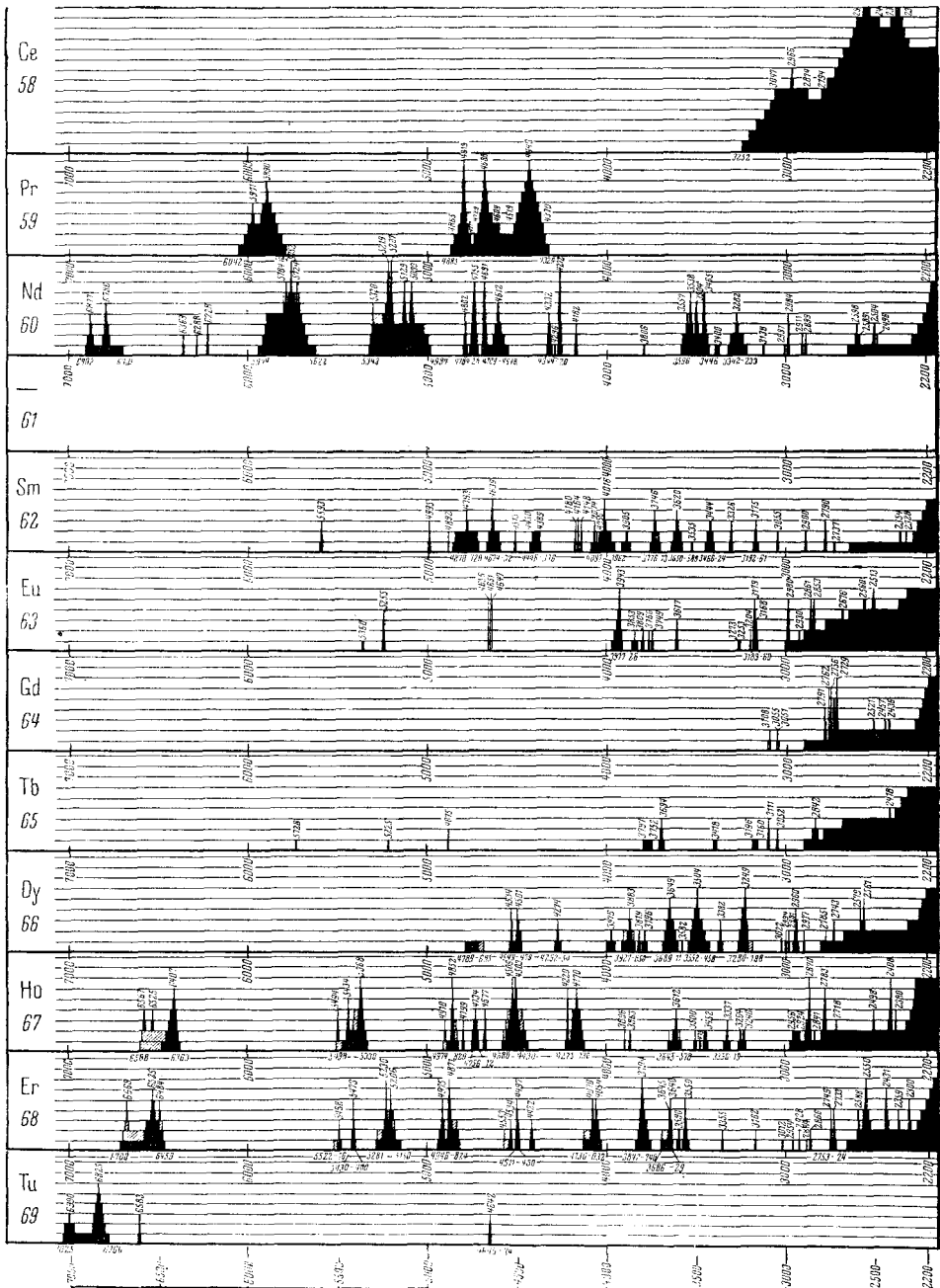


Рис. 2. Спектры поглощения растворов хлоридов редких земель. Снизу вверх концентрации убывают в последовательности: нормальная, $N/2$, $N/4$ и т. д. Толщина поглощающего столба 5 см (по Прандтлю и Шейнеру)

в области короче 3 000 Å, мы еще вернемся дальше, а сейчас перейдем к исследованиям в инфракрасной области.

Исследование спектров поглощения растворов редких земель в инфракрасной области было выполнено Фрейманом и Такворияном³³. Авторы пользовались в качестве индикатора талофидным фотоэлементом. Сводка их результатов, полученных с весьма надежными в отношении чистоты препаратами (лаборатория Урбэна), дана в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

Инфракрасные спектры поглощения растворов хлоридов редких земель

Толщина столба 1 см, концентрация $N = 1$ моль/л, λ в Å

Элемент	Концентрация	I	II	III
La	До 4N	—	—	—
Ce	» 8N	—	—	—
Pr	8N	10 182	—	—
Pr	4N	10 182	—	—
Nd	N/2	8 660	8 755	8 891
Nd	N/4	8 660	—	—
Sm	8N	9 508	10 869	—
Sm	N/24	—	10 869	—
Eu	До 3N	—	—	—
Gd]	» 5N	—	—	—
Tb	» нормаль- ного	—	—	—
Y	» 8N	—	—	—
Tu	» N/2	—	—	—
Dy	N/32	9 090	11 045	—
Ho	4N	90 090 ¹⁾	11 045	8 930
Er	2N	9 742	—	—
Yb+Lu	—	9 400	9 740	—

¹⁾ Совпадает с чувствительной полосой диспрозия.

В последнее время измерения спектров поглощения редких земель в инфракрасной области были произведены Гобрехтом³⁸. Измерения производились на кристаллах восьмиводных сульфатов, а для далекой инфракрасной области — на твердых растворах редких земель в буре. Исследовалась область до 2,5 μ . До 1,2 μ спектры исследовались фотографически, от 1,2 до 2,5 μ — при помощи термоэлемента с гальванометром. В цитированной работе помещены подробные таблицы.

В указанных выше работах приведены длины волн полос поглощения растворов всех редких земель, за исключением иттербия в ультрафиолетовой видимой и близкой инфракрасной частях спектра. Для Ce и Yb нельзя ожидать наличия узких полос поглощения¹⁾ ввиду того, что оболочка 4f этих элементов содержит соответственно 1 и 13 электронов^{34, 35}.

¹⁾ Если, конечно, принять строение электронных оболочек иона M IV, какое дано в табл. 2. Отсутствие узких полос поглощения у растворов солей Ce и Yb является серьезным подтверждением именно такого строения иона. Полосы, наблюдавшиеся Фрейманом и Такворияном³³ в смеси Yb + Lu в области 950 $m\mu$ (табл. 3), возможно соответствуют переходу между составляющими основного термина Yb IV — ${}^2F_{\frac{5}{2}, \frac{7}{2}}$. Частоты этих

полос находятся в удовлетворительном соответствии с вычисленным Бланк⁷ расщеплением этого термина.

Спектры поглощения редких земель могут быть обнаружены и тогда, когда редкая земля входит как примесь в какой-либо прозрачный минерал, например флюорит. Спектры поглощения каждого редкоземельного элемента сохраняют в кристалле тот же общий вид, что и в растворе, однако отдельные полосы обычно расщепляются на узкие линии и могут быть несколько смещены в различных кристаллах^{30, 6, 7}).

Из графика рис. 2 видно, что спектры поглощения растворов редких земель состоят из полос двух типов: 1) узкие полосы, расположенные в видимой, инфракрасной и близкой ультрафиолетовой частях спектра, 2) широкие полосы, переходящие в континуум, начинающийся для всех редких земель вблизи 3000 Å и тянущийся в сторону коротких волн. Вопрос о природе полос поглощения первого и второго типов сейчас еще далеко не может считаться решенным, но кое-что в этом направлении уже сделано. Сперва мы остановимся на вопросе о природе широких полос (континуума) в ультрафиолетовой области. Работы, посвященные этому вопросу, относятся, главным образом, к церию. Это легко объясняется как сравнительной простотой иона Ce IV (4f), так и хорошо выраженной структурой континуума. Исследование производилось как на кристаллах, так и на растворах различных солей церия.

Здесь в первую очередь нужно упомянуть о работах Фрида и Спеддинга, а также Датта. Фрид в 1931 г. исследовал поглощение монокристаллов этилсульфата, ацетата и хлорида церия³⁴. Исследование велось при комнатной и низких температурах. Кристаллы чистых солей церия непрозрачны, начиная от 2700 и до 2000 Å (2000 — предел исследования). Для увеличения прозрачности (уменьшения числа поглощающих центров) соли церия растворялись в изоморфных с ними солях лантана, вполне прозрачных до 2000 Å. В таких смешанных кристаллах были найдены три широкие полосы и одна очень слабая, сравнительно узкая, обнаруженная только в хлориде при комнатной температуре. Табл. 4, взятая из цитированной работы, содержит длины волн центров полос поглощения, наблюдаемых Фридом. Интересно, что ширина этих полос

ТАБЛИЦА 4

Полосы поглощения кристаллов церия,
λ дано в Å

Температура		Этилсульфат	Хлорид
Комнатная	1		3 020
	2	2 565	2 575
	3	2 380	2 455
	4	2 200	2 300
Жидкий азот	2	2 550	
	3	2 370	
	4	2 230	
Жидкий водород	2	2 540	2 540
	3	2 365	2 440
	4	2 245	2 300

³²) См. также ряд работ Фрида, Спеддинга и их сотрудников в Phys. Rev. 1931—1938 гг. и J. Chem. Phys. 1937—1938 гг.

существенно не меняется при переходе от комнатной температуры к температуре жидкого водорода.

Фрид приходит к выводу, что эти полосы обусловлены переходами $4f-5d$. Большую ширину полос он объясняет большой чувствительностью возбужденного уровня 2D , принадлежащего наружной $5d$ -оболочке, к влиянию внешнего электрического поля.

Бозе и Датта³ исследовали спектр поглощения водных растворов CeCl_3 при комнатной температуре. Найденные ими полосы хорошо совпадают с полосами табл. 4, кроме полосы $3020 \text{ \AA}$, вместо которой наблюдалась полоса $2970 \text{ \AA}$. Кроме того, одну полосу поглощения им удалось обнаружить еще у $2105 \text{ \AA}$. Авторы приписывают наблюдаемые полосы переходам $4f-5f$, а также переходам между возбужденными уровнями 5^2D и 6^2P . Таким образом возникло расхождение между интерпретацией полос поглощения, данной Фридом, считавшим, что все полосы поглощения соответствуют переходам из основного уровня, и интерпретацией Бозе и Датта, которые приписали три из пяти наблюдаемых ими полос переходам $5^2D \xrightarrow{\frac{3}{2}, \frac{5}{2}} 6^2P \xrightarrow{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}}$.

Для разрешения этого противоречия Датта и Дебб¹⁷ исследовали спектр поглощения растворов Ce Cl_3 при помощи монохроматора. При освещении непрерывным спектром в растворе могут присутствовать ионы в возбужденном состоянии, однако при исследовании монохроматическим светом возбужденных (5^2D) ионов в растворе не будет (если, конечно, частота возбуждающего света не соответствует энергии переходов 4^2F-5^2D). Поэтому полосы поглощения, соответствующие переходам с возбужденного уровня, не должны наблюдаться.

Исследование показало, что полоса $2400 \text{ \AA}$ в условиях Датта и Дебба в растворе присутствует. Это по мнению авторов опровергает точку зрения Бозе и Датта на эту полосу как на результат перехода 5^2D-6^2P . В согласии с мнением Фрида, Датта и Дебб считают, что все наблюдаемые полосы поглощения серия соответствуют переходам $4f-5d$.

Вопрос о переходах, с которыми связаны ультрафиолетовые полосы Ce IV , можно считать окончательно решенным после работы Робертса, Уоллеса и Пирса⁵³.

Эти авторы определили величину сил осцилляторов f для этих полос. Число f , как известно, связано с вероятностью соответствующего перехода A , а следовательно, с интенсивностью полосы (линии) соотношением,

$$f = A_{\tau q} \frac{g_r m c^2}{g_q 8 \pi^2 e^2 \nu^2 \tau_q} \quad (1)$$

Экспериментально величина f может быть определена различными способами. Авторы пользовались несколько упрощенной формулой Кравца⁴², связывающей величину f с коэффициентом поглощения внутри кривой абсорбции.

$$f = \frac{4\nu_0 m}{e^2 N} \int_0^\infty k_\nu d\nu, \quad (2)$$

где e и m — заряд и масса электрона, N — число атомов в 1 см^3 , c — скорость света, d — толщина поглощающего столба и k_ν — коэффициент поглощения для частоты ν , определяемый из соотношения

$$I = I_0 e^{-\frac{4\pi d}{\lambda} k} \quad (3)$$

Для f были найдены значения: для $\lambda = 2540 \text{ Å}$ $f = 2 \cdot 10^{-2}$, для $\lambda = 2960 \text{ Å}$ $f = 8 \cdot 10^{-3}$. Теоретический расчет, произведенный авторами методами волновой механики, в предположении, что эти полосы соответствуют переходам $4^2F \rightarrow 5^2D$ дал $f_{2960} = 1,4 \cdot 10^{-2}$; $f_{2540} = 2,3 \cdot 10^{-2}$, что на-

ходится в хорошем соответствии с экспериментом.

Таким образом можно считать установленным, что полосы поглощения Ce IV связаны с переходами $4f$ электрона на внешние электронные уровни.

Столь же детальное исследование ультрафиолетового континуума для других редких земель, к сожалению, пока не произведено. Проведенная Фридом и Мезиру ⁵⁵ работа по спектру поглощения Yb IV, основное состояние которого такое же, как и у Ce IV — $^2F(4f^3)$, показала, что ультрафиолетовое поглощение у иттербия значительно слабее, чем у церия, что и понятно, если считать, что здесь мы также имеем дело с переходами к термам, принадлежащим оболочке $5d$. Действительно, первый возбужденный уровень Yb IV будет 4K , следовательно, переходы с основного уровня 2F будут запрещенными ($\Delta L > 1$), в то время как для Ce IV, возбужденный уровень которого 2D , соответствующие переходы разрешены. Фрид и Мезиру считают вероятным предположение, что поглощение иттербия связано с его фотоионизацией и переходом в четырехжды ионизованный ион Yb V.

Повидимому, для всех редких земель континуум в ультрафиолете связан с переходом электрона из внутренней оболочки $4f$ на периферические оболочки иона ⁴⁾. На такое протекание континуума, помимо анализа, произведенного в случае Ce, указывает еще ряд косвенных соображений: большая чувствительность этих полос к влиянию окружающей среды (так, например, длины волн в кристаллах и растворах сильно отличаются между собой); то, что этот континуум не изменяет своей структуры и не разрешается на отдельные полосы при понижении температуры, также указывает, что мы здесь имеем дело с переходами на внешние уровни. Совершенно иначе ведут себя узкие полосы, наблюдаемые в спектрах поглощения растворов солей всех редких земель, за исключением Ce, Yb и Lu.

Прежде всего следует обратить внимание на тот факт, что в минералах, в чистых солях разного состава и, наконец, в растворах спектры поглощения редких земель не претерпевают существенных изменений. Это, конечно, указывает на то, что носитель полос поглощения во всех этих случаях один и тот же. Таким носителем может быть только ион редкой земли. Действительно, в самых разнообразных соединениях, в которые редкая земля входит с одной и той же валентностью, спектры поглощения получаются почти одинаковыми, но при перемене валентности спектр поглощения резко меняется. Чрезвычайно интересна в этом отношении работа Бьютемета и Террея ¹² по спектру поглощения солей Sm III, который изoeлектронен с Eu IV; действительно, спектр поглощения Sm III оказывается подобен спектру Eu IV, но смещен относительно него в красную часть спектра, как это и должно быть для спектров изoeлектронных рядов. Однако, хотя линейчатый спектр поглощения и характерен для иона редкой земли, все же окружающая среда может оказывать на него иногда существенное влияние, которое особенно сильно сказывается в спектрах кристаллов. Это влияние заме-

⁴⁾ Необходимо указать, что отсутствие в таблице Прандтля ультрафиолетового поглощения празеодима объясняется экспериментальной ошибкой. Существование ультрафиолетовой полосы поглощения у раствора солей празеодима окончательно доказано авторами в работе, произведенной совместно с Новиковой-Минаш ^{62а}. Полоса поглощения празеодима лежит у 2150 Å . Найденные Мекерджи ⁴⁷ и приписанные им празеодиму полосы поглощения в области $2800\text{--}2200 \text{ Å}$ принадлежат, как показал Ланге ^{42а}, церию.

тил еще Бунзен⁴, который нашел, что соответствующие полосы поглощения растворов сульфата, ацетата и хлорида дидима смещены друг относительно друга. Точно так же он указывает на разницу спектров поглощения кристаллов $\text{Di}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и водных растворов этой соли²⁾.

Позднее Браунер⁵ заметил, что полосы поглощения растворов Di несколько смещаются, если в том же растворе присутствует Sm.

Ж. Беккерель⁶ показал, что спектры поглощения твердых солей дидима довольно существенно изменяются при замене аниона, но спектры поглощения растворов различных солей почти идентичны.

Сравнительно недавно вопрос влияния аниона на спектры поглощения редких земель изучался Эфраимом с сотрудниками²⁴⁻²⁹. В своих работах они установили, что полосы поглощения безводных галоидных солей редких земель смещаются в фиолетовую часть спектра, по мере уменьшения атомного веса галоида. Это смещение авторы объяснили изменением степени контракции иона редкой земли при замене одного аниона другим. При исследовании гидратированных солей было обнаружено фиолетовое смещение, растущее с увеличением степени гидратации, причем при увеличении гидратации спектры различных солей приближаются друг к другу, делаясь в разведенных растворах тождественными в пределах ошибок измерения. Авторы объясняют это тем, что в сильно разведенных растворах, где степень диссоциации велика, анион не может оказывать существенного влияния на степень сольватации иона металла. Таким образом поглощающие ионы (сольваты) металла в растворах различных солей тождественны, следовательно, тождественны и спектры поглощения.

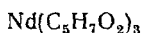
Однако некоторое влияние окружающей среды на узкие полосы поглощения в растворах подметить все же можно. К сожалению, систематическое исследование этого вопроса до сих пор не производилось, и в литературе имеются только весьма отрывочные указания на это. Так например, Беккерель⁶ подметил, что положение полос поглощения раствора хлористого неодима в этиловом алкоhole несколько отличается от того, которое наблюдается для растворов в метиловом алкоhole. Добавление в водные растворы солей редких земель азотной кислоты также вызывает небольшие смещения полос^{13, 14}. Наконец, спектры поглощения растворов $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ в D_2O несколько отличаются от спектров обычных водных растворов¹⁶.

Подробное качественное исследование спектров поглощения ацетилацетоната неодима в различных органических и неорганических растворителях было произведено М. Радойчич^{54, 55}. В противоположность результатам Узумаса она пришла к заключению, что невозможно непосредственно связать наблюдаемые изменения спектра ни с диэлектрической постоянной растворителя, ни с дипольным моментом его молекул. Для иллюстрации наблюдаемых изменений спектра здесь приведена часть таблицы, данной Радойчич в ее статье⁵⁵ (табл. 5). Все эти отрывочные сведения о влиянии растворителя указывают, что более детальное исследование этого вопроса может оказаться весьма важным для выяснения целого ряда вопросов, связанных со строением жидкостей. В самом деле, спектр поглощения редкой земли сохраняет свою индивидуальность во всех растворах, однако специфические свойства раствора оказываются способными вызывать вполне заметные изменения в этом спектре. Эти изменения могут касаться положения максимумов полос, числа этих максимумов («тонкая структура» полосы) и, видимо, интенсивности полос. Спектры поглощения могут наблюдаться при весьма малых концентрациях редких земель, так что макроскопические свойства растворителя практически не будут изменены введением посторонней примеси в виде соли редкой земли. Совершенно ясно по-

²⁾ Di — дидим. Так называлась раньше смесь Nd + Pr, которая долгое время считалась одним элементом.

ТАБЛИЦА 5

Смещение полос поглощения неодима в различных растворителях, λ в Å



CCl_4	CH_3J	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}_{\text{нз}}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	$\text{NC}_5\text{H}_4\text{CH}_3$
8 061 с	8 030 с 8 054 с	7 955 с 8 012 с 8 054 с	8 054 с 8 211 сл	7 960 сλ 8 009 с 8 050 с	8,048 с	8 009 с 8 078 с
7 394 с	7 263 с	7 384 с	7 394 с	7 380 с	7 394 с	
7 424 с	7 394 с	7 424 с	7 424 с	7 430 с	7 428 с	7 428 с
7 494 с	7 434 с	7 489 с	7 494 с	7 488 с	7 509 с	7 506
7 529 с	7 494 с 7 529 с	7 526 сл	7 529 с	7 529 с	7 539 с	

с—сильная, сл—слабая.

этому, что эти спектры поглощения могут служить мощным оружием для изучения межмолекулярных взаимодействий в растворе. Как пример задачи, которая может быть решена при помощи такого метода, укажем на следующее: Нуттинг и Спеддинг⁵⁰ показали, что строение полос поглощения различных кристаллов одной и той же редкой земли определяется, в основном, не химическим составом, а кристаллографическим строением данной соли. По имеющимся данным есть все основания полагать, что структура полос поглощения в водном растворе данной соли подобна структуре полос поглощения кристаллов этой же соли (если отвлечься от ширины полос, которая в растворе обычно несколько больше, чем в кристалле). Отсюда делается очень вероятным вывод о связи квазикристаллической структуры жидкости со спектрами поглощения растворенных в ней солей редких земель¹⁾.

Влияние температуры на спектры поглощения растворов редких земель изучалось очень мало. Изучению подвергались твердые растворы, с которыми можно работать в широком температурном интервале. При значительном повышении температуры полосы сильно расширяются и смещаются в красную часть спектра^{79,7}. При охлаждении от комнатной температуры до температуры жидкого воздуха заметных изменений в ширине и положении полос не происходит. Однако при низких температурах в некоторых случаях, повидимому, имеет место увеличение интенсивности поглощения^{7,49}.

Перейдем теперь к вопросу о спектроскопической интерпретации узких полос, наблюдаемых в растворах редких земель.

¹⁾ В самое последнее время Фрид и его сотрудники^{34a} ведут работу в этом направлении. Ими сопоставлены спектры водных разведенных растворов хлористого азотнокислого и сернокислого европия и твердых кристаллов этих солей. В спектрах этих имеется далеко идущая аналогия, позволяющая авторам утверждать, что поле вокруг иона европия в растворе имеет примерно ту же ориентацию и интенсивности что и поле вокруг иона европия, находящегося в кристаллической решетке. Авторы полагают, что результаты, полученные ими, доказывают неприменимость теории Дебая-Гюккеля к электролитам, содержащие трехвалентные ионы в исследованном ими интервале концентрации (1,5—0,0007 моль).

Этот вопрос начал разрабатываться только в самое последнее время. Прежде всего следовало решить, к каким электронным оболочкам принадлежат термы, на которые происходят переходы при поглощении. Наиболее вероятным представляется, что мы имеем здесь дело с запрещенными переходами между термами, принадлежащими защищенной оболочке $4f$. Однако, разумеется, такая точка зрения является не единственно возможной. Так, еще в 1930 г. Лапорт⁴³ выдвинул гипотезу о том, что узкие полосы поглощения связаны с переходами на электронные уровни, принадлежащие внешним оболочкам иона. Эта точка зрения и сейчас имеет своих сторонников в лице Спеддинга и его сотрудников⁵⁶. Ван-Флек в 1937 г. впервые четко поставил вопрос о типе переходов, приводящих к появлению узких полос поглощения редких земель⁷⁷. Разбирая возможные типы переходов, Ван-Флек указывает, что вероятности переходов должны быть существенно различны в зависимости от того, примем ли мы ту или иную точку зрения. В случае запрещенных переходов $4f-4f$ величина сил осцилляторов f должна быть порядка $10^{-5}-10^{-8}$. Для разрешенных переходов на внешние электронные оболочки величина f должна быть значительно больше ($\approx 1-10^{-3}$). До сих пор не было проделано непосредственного определения вероятностей переходов для узких линий поглощения редких земель в растворах. Поэтому такое измерение было предпринято авторами⁵⁷. В качестве объекта исследования были выбраны три полосы поглощения растворов празеодима, лежащие в синей части спектра. Эти полосы принадлежат к числу наиболее ярких полос поглощения всех редких земель, из расположенных в видимой и ультрафиолетовой областях спектра (исключая, разумеется, ультрафиолетовый континуум). Таким образом величина f , полученная для этих полос, дает верхнюю границу значения для всех остальных полос поглощения редких земель.

Измерения производились методом поглощения, описанным выше. Для точного измерения контура полос снимки производились на большой дифракционной решетке. Подсчет по формуле Кравца дал для f значения $f_{444} = 2 \cdot 10^{-5}$; $f_{469} = 6 \cdot 10^{-6}$; $f_{483} = 4 \cdot 10^{-6}$ (цифра внизу означает длину волны соответствующей полосы в миллимикронах). Одновременно нами были подсчитаны значения f для полос неодиима по кривым поглощения его, приведенным в статье Мекерджи⁴⁶. Получающиеся числа также не превосходят нескольких единиц шестого десятичного знака. Эти измерения дают все основания утверждать, что во всех этих случаях узкие полосы поглощения связаны с переходами внутри $4f$ -оболочки.

Однако разрешение этого вопроса представляет собой только первую и наименее трудную часть задачи. Значительно важнее и труднее определить те термы, при переходе между которыми появляются узкие полосы поглощения.

Сложность этой задачи объясняется тем, что пока неизвестны ни правила отбора, которым в этих случаях подчиняются переходы, ни даже все возможные термы. Последние были вычислены Гибсом, Уилбером и Уайтом³⁷ для эквивалентных f -электронов и даны в табл. 6.

Необходимо указать, что вычисление было сделано в предположении применимости рессель-саундерсовской связи между моментами L и S , что, как мы увидим далее, достаточно хорошо подтверждается для редких земель, обладающих дискретным спектром флуоресценции (см. ниже). Однако считать вычисленные термы вполне надежными пока нельзя.

Все же такое допущение — пока единственная руководящая нить, которой можно пользоваться при попытках объяснить наблюдаемые спектры поглощения. В работах, сюда относящихся, исследовались почти исключительно Pr IV и Nd IV как наиболее простые объекты (2 и 3, 4 f -электрона).

По интерпретации спектров поглощения празеодима почти одновременно появились две работы Гобрехта³⁸ и Мерца⁴⁸. Как видно из табл. 6, для празеодима возможны следующие термы: $^4(S, D, G, I)$,

ТАБЛИЦА 6

Возможные термы для n эквивалентных
 f -электронов

f^1	2F
f^2	$^1(SDGI) \ ^3(PFH)$
f^3	$^2(PDFGHIKL) \ ^4(SDFGI)$
f^4	$^1(SDFGHIKLN) \ ^3(PDFGHIKLM) \ ^5(SDFGI)$
f^5	$^2(PDFGHIKLMNO) \ ^4(SPDFGHIKLM) \ ^6(PFH)$
f^6	$^1(SPDFGHIKLMNQ) \ ^3(PDFGHIKLMNO) \ ^5(SPDFGHIKL) \ ^7F$
f^7	$^2(SPDFGHIKLMNOQ) \ ^4(SPDFGHIKLMN) \ ^6(PDFGHI) \ ^8S$
f^8	$^1(SPDFGHIKLMNQ) \ ^3(PDFGHIKLMNO) \ ^5(SPDFGHIKL) \ ^7F$
f^9	$^2(PDFGHIKLMNO) \ ^4(SPDFGHIKLM) \ ^6(PFH)$
f^{10}	$^1(SDFGHIKLN) \ ^3(PDFGHIKLM) \ ^5(SDFGI)$
f^{11}	$^2(PDFGHIKL) \ ^4(SDFGI)$
f^{12}	$^1(SDGI) \ ^3(PFH)$
f^{13}	2F
f^{14}	1S

$^3(P, F, H)$; из них терм $^3H_{4,5,6}$ является основным. На основании указанных работ представляется вероятным, что синие полосы поглощения Pr IV $\lambda = 444, 469$ и $482 \text{ м}\mu$ связаны с переходами $^3H_4 - ^3P_{0,1,2}$. Определить однозначно верхние термы для полос $\lambda = 589$ и $597 \text{ м}\mu$ пока не

удалось. Точно так же недостаточно надежно интерпретируются Гобрехтом инфракрасные полосы $\lambda = 1,44$ и $1,92 \text{ м}\mu$. Они могут быть сопоставлены не только с переходами $^3H_4 - ^3F_{2,3,4}$, как это делает Гобрехт, но и, например, с переходом $^3H_4 - ^3H_6$ (рис. 3). Возможность таких переходов внутри одного и того же терма а priori совсем не исключена. Таким образом мы видим, что даже в простейшем случае двух 4 f -электронов более или менее надежно интерпретированы всего три полосы из наблюдаемых восьми.

Для случая неодима вопрос о систематике полос поглощения также решен только частично. Мекерджи пытался уложить в схему термов ряд наблюдаемых полос поглощения неодима. Схе-

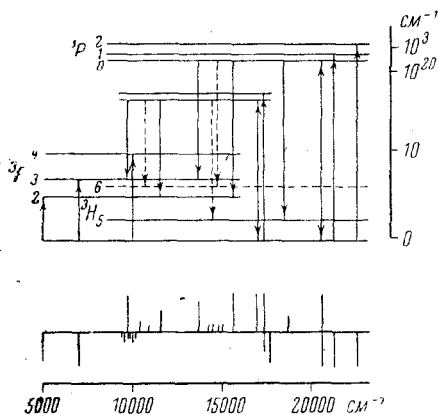


Рис. 3. Схема термов иона Pr IV
(по Гобрехту)

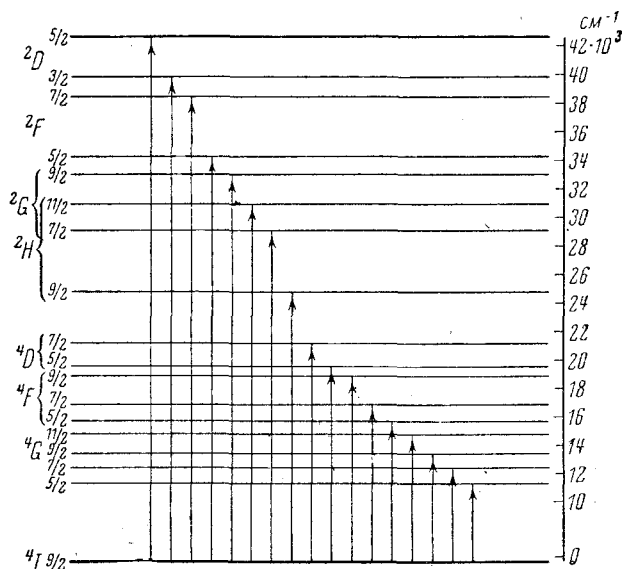
ма, данная им, приведена на рис. 4. Однако, разумеется, эту схему можно рассматривать лишь как попытку подойти к разрешению задачи. Большое число не укладывающихся в нее линий, а также малая точность измерений вследствие относительно большой ширины полос делают решение в значительной мере неоднозначным. Можно еще указать, что Гобрехт делает попытку некоторые группы инфракрасных полос поглощения объединять в один мультиплет. Так например, мультиплетом по Гобрехту являются 6 полос поглощения самария 38 : $\lambda = 1,56; 1,50; 1,39; 1,25; 1,06$ и $0,92 \text{ м}\mu$.

ТАБЛИЦА 7

Полосы флюоресценции растворов редких земель по Штарку и Штейбингу (сокращенная таблица), λ дано в $m\mu$; в скобках указаны интенсивности полос

Соединение	Растворитель	Полосы
$\text{Di}_2(\text{SO}_4)_3$	Вода	230—265(7) 265—310(7) 325—415(2) 440—540
$\text{D}_2(\text{SO}_4)_3$	Спирт	220—265(1) 265—310(4) 325—415(10)
D.Cl_3	Вода	220—265(3) 265—310(4) 325—415(10)
D.Cl_3	Спирт	220—265(4) 265—310(4) 325—415(5)
$\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$	Вода	220—265(1) 265—310(4) 325—415(5)
YCl_3	»	325—415(7)
$\text{Er}_2(\text{SO}_4)_3$	»	220—265(4) 265—310(4)
ErCl_3	»	315—405(8)
$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$	»	270—302(1) 315—405(10)
$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$	»	313—405(10)
CeCl_3	»	313—405(10)

Для этих полос приближенно выполняется правило интервалов, так что, повидимому, в этом случае мы действительно имеем дело с мультиплетом; однако неизвестно, соответствуют ли эти полосы переходу ${}^6H \rightarrow {}^6P$ или ${}^6H \rightarrow {}^6F$.

Рис. 4. Схема поглощения иона Nd IV (по Мекерджи)

Резюмируя этот отдел, можно сказать, что узкие полосы поглощения редких земель связаны с переходами внутри $4f$ -оболочки. Однако за единичными исключениями термы, которые связаны с этими переходами.

дами, не установлены. Между тем важность знания термов совершенно очевидна, так как только это знание позволит нам объяснить распределение полос в спектре различных редких земель, выяснить господствующие в этих условиях правила отбора, выяснить влияние электрического и магнитного полей, короче говоря, понять тот загадочный механизм, с которым связано появление таких квазилинейчатых спектров в жидком и твердом состояниях. Правда, нужно отметить, что интенсивная работа в этом направлении ведется сравнительно недавно, и полученные результаты позволяют надеяться, что эти вопросы будут скоро в значительной мере разрешены.

§ 3. СВЕЧЕНИЕ РАСТВОРОВ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ

Так же, как и спектры поглощения, спектры испускания редких земель обладают весьма характерными свойствами.

Свечение под действием катодных лучей различных веществ, содержащих редкие земли, было открыто Круксом, исследовавшим действие катодных лучей на стекло, драгоценные камни (самоцветы), минералы и т. п. Спектрами катодолюминесценции редких земель в период 1880—1900 гг. занимался ряд исследователей, но больше всего сделали в этой области сам Крукс, Лекок-де-Буабодран и Урбэн. Исследования эти, как и большинство старых спектроскопических исследований, преследовали чисто химико-аналитические цели и только с этой точки зрения могут представлять сейчас интерес. Мы не будем здесь совершенно касаться обширной литературы, имеющейся по фосфорам, активированным редкими землями, а в соответствии с поставленной задачей ограничимся только разбором люминесценции растворов солей редких земель.

Метод возбуждения катодолюминесценции растворов был предложен Лекок-де-Буабодраном^{8,9}, давшим ему название «обращенных спектров» (*Spectres renversés*). Для наблюдения этих спектров Лекок-де-Буабодран пропускал между раствором хлорида редкой земли и платиновым электродом искру от небольшого индуктора. Поверхность жидкости вокруг искры светилась, когда раствор был сделан положительным полюсом. Спектр этого свечения в случае растворов солей Tb, Eu, Sm и Dy состоит из небольшого числа узких полос.

Впоследствии опыты по катодолюминесценции были повторены Демарс^{20—23}, а также Урбэном и Урбэном и Перреном^{74—76}. Последние авторы изменили методику Лекок-де-Буабодрана и перенесли опыты в вакуум. Они подвергали действию катодных лучей растворы редких земель в серной кислоте. Почти одновременно с этими работами была открыта Сорэ фотолюминесценция растворов солей редких земель⁶⁵. По данным этого автора растворы солей редких земель при возбуждении светом кадмиевой искры флюоресцируют: церия и иттербия — фиолетовым, дидаима — синим, лантана — голубым, самария — зеленым, тербия — зеленовато-желтым и эрбия, содержащего голмий, — желтым цветом. Исследования спектра флюоресценции Сорэ не производил, но пробовал, пользуясь окуляром с флюоресцирующим экраном, определить область возбуждения; точнее, он определял, какие линии кадмиевой, алюминиевой и других искр лучше всего возбуждают флюоресценцию.

После Сорэ растворы солей редких земель исследовались Штарком и Штейбингом⁶⁶, которые в работе, посвященной изучению флюоресценции органических соединений, дают таблицу, содержащую длины волн и интенсивности, широких полос, обнаруженных ими в спектрах флюоресценции водных и спиртовых растворов различных редких земель. Авторы указывают, что о чистоте применявшихся препаратов им ничего неизвестно (табл. 7).

Обращает на себя внимание очень хорошее совпадение длин волн полос, наблюдаемых Штарком и Штейбингом в спектрах флюоресценции различных редких земель, что, разумеется, объясняется именно за-

грязнением всех препаратов посторонними редкими землями. Это, конечно, в значительной мере обесценивает полученные ими данные.

Систематическое изучение явления флюоресценции растворов солей редких земель было начато только два-три года назад. Наиболее детально исследована флюоресценция водных растворов солей тербия. Зайдель, Ларионов и Филиппов^{58, 60} показали, что спектр этой флюоресценции состоит из семи узких полос, расположенных в видимой и близкой инфракрасной областях спектра (рис. 5). Длины волн этих полос: 488, 545, 585, 620, 648, 670 и 681 $m\mu$. Эти полосы удалось сопоставить с определенными переходами внутри оболочки 4f. Схема переходов дана на рис. 6. Согласно этой схеме излучение происходит при переходах с одиночного верхнего терма на все составляющие основного терма Tb IV — $^7F_{6, 5, 4, 3, 2, 1, 0}$. О правильности этой схемы говорит целый ряд фактов: 1. Совпадение коротковолновой полосы флюоресценции с одной из полос поглощения растворов тербия ($\lambda = 488 m\mu$, рис. 2). 2. Удовлетворительное соблюдение правила интервалов для разностей частот

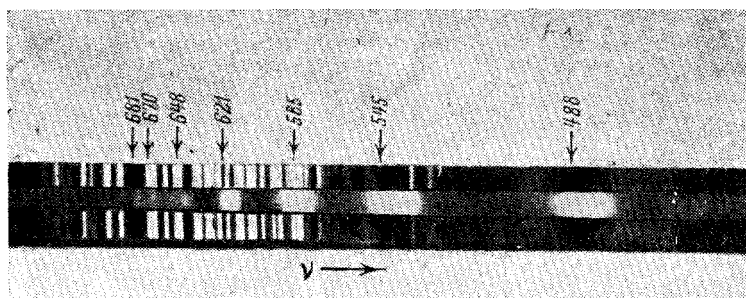


Рис. 5. Спектр флюоресценции раствора сернокислого тербия. Спектр сравнения — неон. Длины волн полос даны в миллимикронах (Зайдель, Ларионов и Филиппов)

полос флюоресценции (рис. 7). 3. Наличие длительного послесвечения растворов ($\approx 0,006$ сек.), что указывает на то, что возбужденный уровень, с которого происходят переходы при излучении, принадлежит внутренней оболочке 4f. На последнее также указывает и тот факт, что до сих пор не удалось обнаружить явления тушения этой флюоресценции, которое обычно всегда наблюдается в растворах.

Чрезвычайно интересно указать на те особенности, которые резко отличают эту флюоресценцию от ранее известных случаев флюоресценции жидкостей. Первое, что бросается в глаза, это наличие чрезвычайно характерного квазилинейчатого спектра. В противоположность этому в других случаях флюоресценции жидкостей обычно наблюдаются чрезвычайно широкие полосы, часто переходящие в непрерывный спектр. Вторая особенность явления — длительное послесвечение. Единственный, ранее известный случай послесвечения жидкостей — открытое Вавиловым⁶⁰ послесвечение растворов ураниловых солей. Однако в последнем случае длительность послесвечения значительно меньше, чем длительность послесвечения тербия (10^{-4} сек. для уранила, 10^{-3} сек. для тербия). Эти особенности флюоресценции, разумеется, связаны так же, как особенности спектров поглощения, со специфическим строением электронных оболочек редких земель. Квазилинейчатые спектры флюоресценции наблюдаются, кроме тербия, также для растворов солей Sm, Eu, Gd и Dy^{68, 69, 54}. Во всех этих случаях механизм испу-

скания, повидимому, один и тот же. Так, для Gd IV, основной терм которого $^8S_{7/2}$, наблюдается только одна полоса флюоресценции $\lambda = 411\text{ м}\mu$,

совпадающая с полосой поглощения Gd IV, что согласуется с тем, что все S-термы — одиночники

В табл. 8 даны длины волн всех полос флюоресценции, расположен-

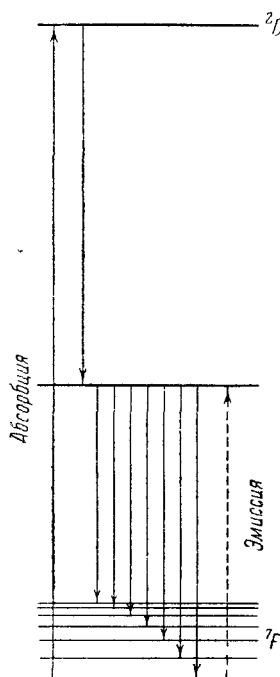


Рис. 6. Схема флюоресценции иона Tb IV (Зайдель, Ларионов и Филиппов)

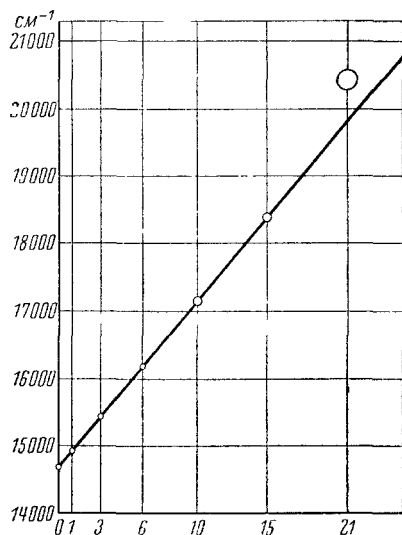


Рис. 7. Соблюдение правила интервалов для полос флюоресценции тербия. По оси абсцисс отложены величины $\frac{j(j+1)}{2}$, по оси ординат — волновые числа. Радиусы кружков равны полуширине полосы (Зайдель)

ТАБЛИЦА 8

Полосы флюоресценции водных растворов в видимой и ультрафиолетовой областях, λ в $\text{м}\mu$

Sm	Eu	Gd	Tb	Dy
560	526	311	488	472
566	536		545	489
595	556		585	571
602	584		620	665
645	592		648	
	605		670	
	616		681	
	627			
	650			

ных в видимой и ультрафиолетовой областях, наблюдаемых в растворах Sm, Eu, Gd, Tb и Dy. Из сравнения этих чисел с данными табл. 6 видно, что спектры флюоресценции и катодолуминесценции достаточно хорошо совпадают между собой. В обоих этих случаях имеют место, повидимому, совершенно идентичные электронные переходы. Интересно, что у тех, и только у тех, редких земель наблюдаются квазилинейчатые спектры флюоресценции, у которых наблюдается явление катодолуминесценции растворов (Gd на катодолуминесценцию в ультрафиолетовой области, где лежат все полосы поглощения его, не исследовался;

точно так же никем не исследовалась катодолуминесценция Eu, Sm, Tb и Dy в инфракрасной области спектра).

Вскоре после опубликования наших работ по флюоресценции тербия появились ряд работ германских авторов, пришедших в основном к тем же результатам. Данные Гобрехтом³⁸ схемы флюоресценции Sm и Eu помещены на рис. 8 и 9. В этих двух случаях наблюдается несколько более сложная картина, чем в случае тербия. В случае Sm имеет место переход на два мультиплета: основной 6H и на возбужденный 6F или 6P . В случае европия наблюдаются два уровня, с которых происходят переходы. Однако правильность последней схемы сомнительна. В опубликованной несколько позже работе той же лаборатории⁶⁸ дана схема флюоресценции иона Eu IV, противоречащая схеме Гобрехта. Во всяком случае можно считать установленным, что и в последних двух случаях полосы флюоресценции, расположенные в видимой области, являются результатом переходов на составляющие основного терма. Разумеется, по причинам, изложенным в предыдущем параграфе, вопрос однозначного определения верхнего терма, с которого происходят переходы при излучении, пока остается открытым. Большое число термов в оболочке $4f$ (у тербия более 100) очень сильно затрудняет решение этого вопроса.

Интересно отметить следующий факт: флюоресценция европия может быть возбуждена либо при поглощении света в широкой полосе поглощения в далеком ультрафиолете, либо при поглощении в узких полосах поглощения, расположенных в близкой ультрафиолетовой и видимой областях спектра; замечательно, что вне зависимости от метода возбуждения в спектрах эмиссии не наблюдается существенных изменений. Это же явление наблюдается и для тербия. Sm и Dy возбудить в области сплошного поглощения не удалось, однако при возбуждении в любой из узких полос поглощения испускаемый спектр всегда один и тот же¹⁹. Однако интенсивность свечения и оптимальная концентрация, для которой яркость свечения наибольшая, зависят от способа возбуждения. Так, для Eu минимальная концентрация, при которой наблюдается свечение, при возбуждении его в области сплошного поглощения $< 0,01\%$. При возбуждении в дискретных полосах поглощения минимальная наблюдаемая концентрация повышается до $\sim 0,2-0,3\%$. Однако при оптимальных концентрациях ($0,2\%$ для возбуждения в сплошной полосе и $3-4\%$ — при возбуждении в узких полосах) интенсивность значительно выше, если возбуждение производить в дискретных полосах поглощения. Повидимому, это связано с различием коэффициента абсорбции для различных полос⁶⁴. Для Tb при возбуждении в далеком ультрафиолете минимальная обнаруживаемая концентрация лежит ниже $10^{-6}\%$. В то же время, по данным Гобрехта и Томашека⁶⁹, которые возбуждали Tb при поглощении в дискретных полосах, обнаруживаемая концентрация всего $10^{-3}\%$.

Остается пока совершенно неясным, почему вне зависимости от

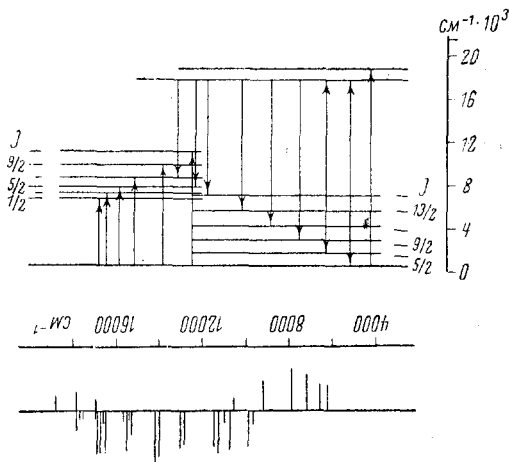


Рис. 8. Схема термов иона Sm IV (по Гобрехту)

того, на какой уровень происходит переход при поглощении, испускание всегда происходит с одного и того же уровня. Иначе говоря, почему перед тем, как вернуться в нормальное состояние, ион проходит всегда через одно и то же возбужденное состояние (разумеется, правило Стокса должно выполняться и полоса поглощения, в которой происходит возбуждение, должна иметь длину волны меньшую, чем коротковолновая полоса эмиссии). Конечно, это явление можно попытаться объяснить тем, что возвращение в нормальное состояние всегда происходит ступенчатыми переходами, и только с одного определенного терма происходят непосредственные переходы на основной терм, сопровождаемые излучением в видимой области (рис. 10). Однако такое объяснение выглядит довольно натянуто и неубедительно. Все эти вопросы пока ожидают своего решения.

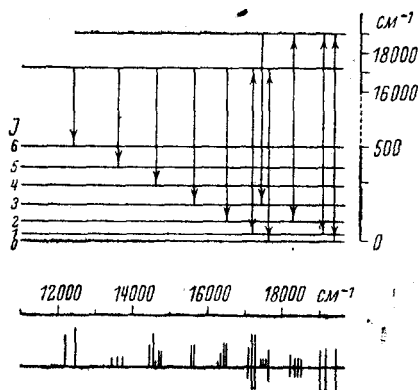


Рис. 9. Схема термов иона Eu IV (по Гобрехту)

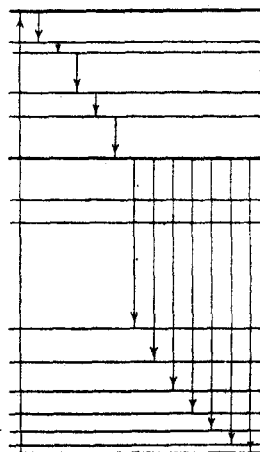


Рис. 10. Гипотетическая схема, иллюстрирующая механизм возникновения флуоресценции растворов редких земель (в частности иона Tb IV) при их возбуждении в области сплошного поглощения

В пользу правильности общей схемы флуоресценции растворов указанных редких земель, т. е. о том, что переходы происходят на составляющие основного терма, говорит также работа, проделанная Бланк⁷. Ей удалось показать, что одна из линий поглощения иона Sm IV ($\lambda = 422 \text{ м}\mu$) соответствует переходу с термически возбужденного уровня $\text{Sm IV } (^6H_7)$. Разность частот этой линии и соответствующей

линии, исходящей с основного терма 6H_5 , совпадает в пределах оши-

бок измерения с разностью частот двух коротковолновых полос флуоресценции самария, а также с рассчитанным ею расщеплением основного терма иона самария. Аналогичное наблюдение сделано Селвудом⁶⁷ в 1930 г., наблюдавшим полосу поглощения самария $5960 \text{ \AA}$. Эта полоса чрезвычайно слаба, и согласно Селвуду яркость ее возрастает в теплых растворах (80°C). Если принять во внимание, что длина волны этой полосы хорошо совпадает с длиной волны второй полосы флуоресценции растворов самария $\lambda = 595 \text{ м}\mu$, то представляется весьма вероятным, что обнаруженная Селвудом полоса поглощения принадлежит термически возбужденному иону $\text{Sm IV } (^6H_7)$ и имеет своим конечным

термом тот терм, с которого происходят переходы при флюоресценции Sm.

Вопрос о строении спектров флюоресценции редких земель в зависимости от флюоресцирующего соединения и растворителя почти совершенно не изучен. Общий вид спектров для любых растворов, твердых (стекло, бура)^{7, 10} и жидких (вода, спирты, бензол)⁶⁶ одинаков, но структура и положение полос несколько различны. Для растворов солей тербия в воде при возбуждении в коротковолновой области найдено разное число максимумов в полосах, излучаемых различными солями. При этом оказалось, что исследованные двухвалентные и одновалентные кислоты дают структуру спектров, определенную только валентностью (рис. 11). Более резко выраженное влияние химического состава на флюоресценцию авторы наблюдали в случае европия⁵⁹, возбуждаемого в коротковолновой области. Растворы сернокислого европия флюоресцируют красным светом, в то время, как растворы хлористого европия не флюоресцируют, причем флюоресценция появляет-

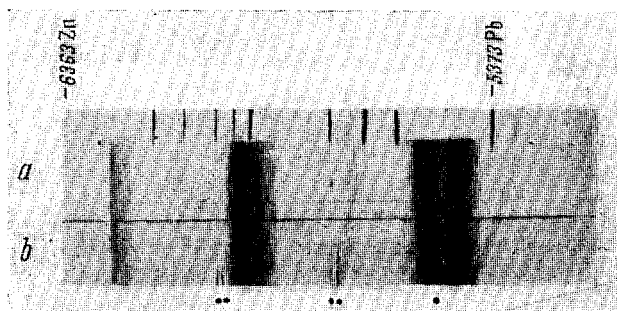


Рис. 11. Фотографии спектров водных растворов сульфата и хлорида тербия: *a* — хлорид, *b* — сульфат. Точками отмечены линии рассеянного света (Зайдель, Кременевский, Ларионов)

ся при добавлении в раствор хлористого европия следов серной кислоты. Эти наблюдения заставляют предположить наличие комплексобразования даже в сильно разведенных растворах. При этом одни комплексы, повидимому, оказываются способными флюоресцировать, а другие — нет. Аналогичным образом могут быть объяснены также и различия в спектрах флюоресценции растворов хлористого и сернокислого тербия.

Кроме редких земель, дающих линейчатую флюоресценцию в растворах, имеются редкие земли, которые дают флюоресценцию, состоящую из широких полос, лежащих в ультрафиолетовой и видимой областях. Наиболее характерна флюоресценция растворов церия, полоса эмиссии которого простирается от 314 — до 407 $\text{m}\mu$ ^{61, 65, 66}. Эта флюоресценция глубокого фиолетового цвета, возбуждаемая лучше в сего в области 2400—2700 Å, наблюдалась в водных и спиртовых растворах, а также и в буре (рис. 12).

Попытку ее интерпретации дал Гобрехт³⁹, однако, как следует из наших наблюдений⁶¹, эта интерпретация ошибочна и объясняется неправильно вычисленным расщеплением основного термина Ce IV (2F), а также неверно поставленным экспериментом. Повидимому, в случае Ce так же, как и в случае Nd и Pr, в спектрах свечения которых также наблюдаются широкие полосы, мы имеем дело со значительно более сложным явлением, чем в случае редких земель, дающих квазилинейчатые спектры флюоресценции. Возможно, что в этих случаях флюоресценция обусловлена не чисто электронными переходами внутри иона, а более сложным процессом, носителем которого является какой-то

комплекс, подобный хромофорной группе, которая обуславливает флюоресценцию органических красителей. Поэтому вряд ли можно, как это попытался сделать Гобрехт, подходить к флюоресценции церия с точки зрения простой атомной схемы.

Флюоресценцию, спектр которой состоит из двух широких полос, лежащих в ультрафиолетовой области, дают растворы празеодима, возбужденные светом никелевой или кадмиевой искры. Помимо этих двух полос, наблюдается еще одна размытая полоса в зеленой области спектра.

Растворы солей неодима дают в спектре флюоресценции, повидимому, только одну полосу; хотя Томашек⁷³ указывает на присутствие двух полос, однако нам второй полосы обнаружить не удалось. Вообще нужно сказать, что спектры флюоресценции двух последних элементов пока очень мало изучены и совершенно не разобраны.

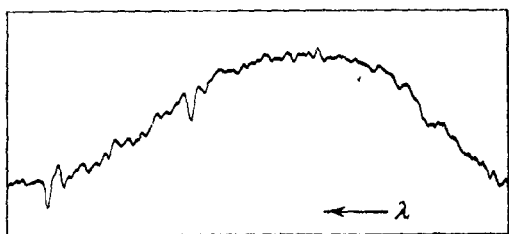


Рис. 12. Полоса флюоресценции церия. Микроспектрофотограмма (Зайдель, Ларионов и Филиппов)

Совсем недавно появилась работа Мекерджи⁴⁷, в которой имеется попытка дать объяснение механизма возникновения диффузных спектров флюоресценции растворов солей церия, празеодима и неодима. Мы не останавливаемся здесь на этой интерпретации, так как все выводы Мекерджи основаны на недоразумении; пользуясь недостаточно чистыми редкоземельными препаратами, автор просто не сумел отличить примесей от основного вещества. В растворах солей празеодима и неоди-

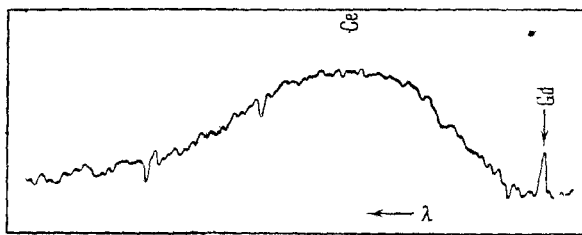


Рис. 13. Качественный анализ препарата европия (Урбэн) на содержание в нем церия и гадолиния. Микроспектрофотограмма (Зайдель и Ларионов)

ма Мекерджи обнаружил три диффузные полосы; на самом деле одна из этих полос (длинноволновая) принадлежит церию, присутствовавшему в обоих препаратах в качестве загрязнения, а две другие — празеоди-

му. Полоса, обнаруженная Мекерджи в растворах солей лантана, на самом деле принадлежит церию. Таким образом, от набросанной автором весьма элегантной теории, объясняющей тождественность спектров свечения растворов ряда редких земель, приходится отказаться.

Неудача, постигшая Мекерджи, показывает, какой громадной чувствительностью обладает люминесценция растворов редких земель и какую большую пользу при решении аналитических вопросов она может принести при умелом ее применении. Рис. 13 и 14 показывают это. На рис. 13 изображена микроспектрофотограмма ультрафиолетового спектра свечения раствора чрезвычайно чистого препарата европия приготовленного Урбаном. Узкий максимум принадлежит гадолинию, а широкий — церию, присутствующим в этом препарате в качестве загрязнений. На рис. 14 приведена количественная микроспектрофотограмма, позволяю-

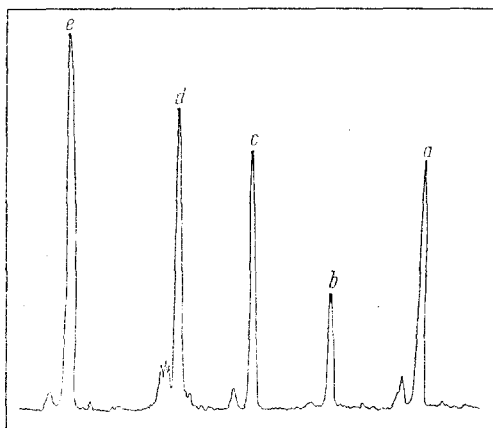


Рис. 14. Анализ празеодима, очищенного проф. И. Н. Заозерским, на церий: *a* — интенсивность середины полосы флуоресценции Се в 0,2% раствора Рг; *b*, *c*, *d* и *e* — то же для растворов Се: $6 \cdot 10^{-6}\%$, $8 \cdot 10^{-6}\%$, $1 \cdot 10^{-5}\%$ и $2 \cdot 10^{-5}\%$ соответственно (Зайдель, Ларионов и Новикова-Минаш)

щая оценить присутствие церия в чистом препарате празеодима, полученном проф. И. Н. Заозерским. *a* — интенсивность середины полосы флуоресценции церия в 0,2% растворе празеодима; *b*, *c*, *d* и *e* — то же для стандартных растворов церия $8 \cdot 10^{-6}\%$, $6 \cdot 10^{-6}\%$, $2 \cdot 10^{-5}\%$ и $1 \cdot 10^{-5}\%$ соответственно. Легко видеть, что содержание церия в препарате проф. И. Н. Заозерского не превышает $5 \cdot 10^{-5}\%$ по отношению к празеодиму. Укажем для сравнения, что празеодим Ролла, продаваемый фирмой Хильгер под маркой Н. S. (спектроскопически чистый), содержит примерно в 10 раз больше церия. Все это позволяет думать, что флуоресцентный анализ займет в недалеком будущем в химии редких земель то положение, которое до последнего времени в ней занимал сравнительно малочувствительный абсорбционный анализ.

Отметим в заключение один чрезвычайно удивительный факт: квазилинейчатыми спектрами флуоресценции обладают пять редких земель, сгруппированных вокруг гадолиния. Эти же пять элементов обладают замечательными ядерными свойствами — наибольшим эффективным сечением захвата тепловых нейтронов. При этом наиболее ярко флуоресцирующий элемент Сd обладает наибольшим сечением захвата электронов σ . Для остальных четырех элементов яркость свечения уменьшается параллельно уменьшению σ .

Разумеется, трудно сказать, что-либо о связи между этими двумя фактами. Однако такой параллелизм в особенностях электронных оболочек и ядер, наблюдаемый для пяти рядом расположенных элементов заслуживает того, чтобы быть отмеченным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Albertson, Phys. Rev., **47**, 370, 1935.
2. Albertson, Astrophys. J., **84**, 26, 1936.
3. Bose u. Datta, Z. Physik, **80**, 376, 1933.
4. Bunsen, Pogg. Ann., **125**, 100, 1866; Bethe a. Spedding, Phys. Rev., **52**, 454, 1937.
5. Brauner, J. Chem. Soc., **23**, 278, 1879.
6. Berquerel, J. Cedenbock aangeboden aan H. Kammerling-Onnes, Leiden, 1922.
7. Blank, Acta Physicochimica URSS, **9**, 103, 1938.
8. Boibaudran, C. R., **100**, 14, 1885.
9. Boibaudran, C. R., **100**, 37, 1885.
10. Boibaudran, C. R., **102**, 899, 1886.
11. Boibaudran, C. R., **114**, 575, 1892.
12. Butement a. Terrey, J. Chem. Soc., 1112, 1937.
13. Brunetti, Chim., **5**, 391, 1928.
14. Brunetti, Chim., **6**, 345, 1929.
15. Brunetti u. Ollano, Z. Physik, **75**, 415, 1932.
16. Cabrera, J. Phys., **6**, 253, 1925.
17. Datta a. Debb, Ind. J. Phys., **10**, 111, 1936.
18. Datta a. Debb, Ind. J. Phys., **10**, 163, 1936.
19. Deutschbein, Z. Physik, **102**, 772, 1936.
20. Demarçay, C. R., **122**, 728, 1896.
21. Demarçay, C. R., **131**, 995, 1900.
22. Demarçay, C. R., **132**, 1484, 1901.
23. Demarçay, C. R., **130**, 1471, 1900.
24. Ephraim u. Bloch, Chem. Ber., **61**, 65, 1928.
25. Ephraim u. Bloch, Chem. Ber., **61**, 72, 1928.
26. Ephraim, Chem. Ber., **61**, 80, 1928.
27. Ephraim u. Ray, Chem. Ber., **62**, 1509, 1929.
28. Ephraim Chem. Ber., **62**, 1520, 1929.
29. Ephraim Chem. Ber., **62**, 1639, 1929.
30. Ellis, Phys. Rev., **49**, 875, 1936.
31. Ellis, Phys. Rev., **50**, 675, 1936.
32. Frank, Phys. Rev., **39**, 119, 1932.
33. Freyman et Takvorian, C. R., **194**, 963, 1932.
- 34a. Freed a. Jacobson, J. Chem. Phys., **6**, 654, 1938; Freed, ibid., **6**, 655, 1938; Freed a. Weissman, ibid., **6**, 297, 1938.
34. Freed, Phys. Rev., **38**, 2122, 1931.
35. Freed. a. Mesirov, J. Chem. Phys., **5**, 22, 1937.
36. Фиалковская и Катченков, ЖЭТФ, **8**, 288, 1938.
37. Gibbs, Wilber a. White. Phys. Rev., **29**, 790, 1927.
38. Gobrecht, Ann. Phys., (5), **28**, 673, 1937.
39. Gobrecht, Ann. Phys., (5), **31**, 181, 600, 755, 1938.
- 40a. Hopkins, J. Chem. Education, **13**, 363, 1936.
40. Harris a. Hopkins, J. Am. Chem. Soc., **48**, 1583, 1928.
41. Hund, Z. Physik, **33**, 855, 1925.
42. Кравец, Абсорбция света в растворах окрашенных веществ, Диссертация, Москва-1912.
- 42a. Lange, Ann. Phys., **31**, 609, 1938.
43. Laporte, Phys. Rev., **35**, 130, 1930.
44. Meyer, Physik. Z., **26**, 51, 478, 1925.
45. Mukherji, Ind. J. Phys., **10**, 319, 1936.

46. Mukherji, Ind. J. Phys., **11**, 123, 1937.
 47. Mukherji, Ind. J. Phys., **11**, 399, 1937.
 - 47a. Mukherji, Z. Physik, **109**, 573, 1938.
 48. Merz, Ann. Phys., **28**, 569, 1937.
 49. Ноддак, Успехи химии, **4**, 11, 1935.
 50. Nutting, a. Spedding, J. Chem. Phys., **5**, 33, 1937.
 51. Prandtl, u. Scheiner, Z. allg. anorg. Chem., **220**, 107, 1936.
 52. Prandtl, Z. anorg. allg. Chem., **232**, 267, 1937.
 53. Roberts, Wallace a. Pierce, Phil. Mag., **17**, 934, 1934.
 54. Radoitchitch, C. R., **204**, 1469, 1937.
 55. Radoitchitch, C. R., **206**, 335, 1938.
 56. Spedding, Howe a. Keller, J. Chem. Phys., **5**, 416, 1937.
 57. Зайдель и Ларионов, ДАН, **19**, 683, 1938.
 58. Зайдель, Ларионов и **Филиппов**, ДАН, **1** (10) 247, 1937.
 59. Зайдель и Ларионов, ДАН, **3**, 116, 1936.
 60. Seidel, Nature, **139**, 248, 1937.
 61. Зайдель, Ларионов и **Филиппов**, ДАН, **20**, 351, 1938.
 62. Зайдель, Ларионов и Кременевский, Известия Имен. стр. 207, 1937; Acta Physicochimica URSS, **6**, 481, 1937.
 - 62a. Зайдель, Ларионов и Новикова-Минаш, ДАН, **21**, 330, 1938.
 63. Зайдель, Ларионов и **Филиппов**, Журнал общей химии, **8**, 943, 1938.
 64. Зайдель и Ларионов, ДАН, **16**, 449, 1937.
 65. Soret, Arch. Sc. phys. et nat., **4**, 290, 1880.
 66. Stark u. Steubing, Physik. Z., **9**, 661, 1908.
 67. Selwood, Ann. Chem. Soc., **52**, 1937, 1930.
 68. Tomaschek u. Deutschbein, Ann. d. Phys., (5) **29**, 320, 1937.
 69. Tomaschek u. Gobrecht, Ann. d. Phys., (5) **29**, 324, 1937.
 70. Tomaschek u. Deutschbein, Physik. Z., **34**, 374, 1933.
 71. Tomaschek u. Mehnert, Ann. d. Phys., **29**, 320, 1937.
 72. Uzumasa, Bull. Chem. Soc., Japan, **6**, 147, 1931.
 73. Uzumasa, Bull. Chem. Soc., Japan, **7**, 85, 1932.
 74. Urbain, Introduction à l'étude de la spectrochimie, Paris, 1911.
 75. Urbain, J. Chim. Phys., **4**, 247, 1906.
 76. Urbain, Ann. Chim. Phys., (8) **18**, 231, 1909.
 77. Van-Vleck, Electrical and magnetical Susceptibilities, Oxford, 1936.
 78. Van-Vleck, J. Phys. Chem., **41**, 67, 1937.
 79. Wood, Phys. Rev., **37**, 1687, 1931.
 80. Wawilov u. Lewschin, Naturwiss., **15**, 899, 1927.
 81. Хевеши, Редкие земли с точки зрения строения атома, НХТУ ВСНХ, Ленинград, 1929.
 82. Унтета, J. Am. Chem. Soc., **45**, 907, 1923.
-