

ФИЗИКА

А. ЗАЙДЕЛЬ, Я. ЛАРИОНОВ и А. Н. ФИЛИПЦОВ

О ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ ЦЕРИЯ

(Представлено академиком Д. С. Рождественским 5 VI 1938)

Как нами уже указывалось^(1,2), водные растворы солей трехвалентного церия при возбуждении их светом железной искры обнаруживают яркую флуоресценцию фиолетового цвета. Для исследования этого явления мы применили методику, описанную нами ранее^(3,4).

В качестве исходного материала для приготовления растворов был применен азотнокислый церий, предварительно проверенный на чистоту методом эмиссионного спектрального анализа. На спектрограммах этого препарата, снятых на 6.4-м вогнутой диффракционной решетке Государственного оптического института⁽⁵⁾, не удалось обнаружить последних линий каких-либо редких земель кроме церия*.

Исследовались растворы хлористого и сернокислого церия. В обоих случаях спектр флуоресценции оказался одинаковым, состоящим из одной характерной широкой полосы, тянущейся примерно от 313 до 407 м μ .

В спектре флуоресценции растворов солей четырехвалентного церия наблюдается эта же полоса, однако интенсивность ее значительно меньше, чем в растворах солей трехвалентного церия соответствующей концентрации. Специальное исследование показало, что флуоресценция солей четырехвалентного церия обусловлена присутствием ионов Ce IV, образующихся под действием ультрафиолетовой радиации искры.

Подобное фотохимическое действие ультрафиолетового излучения на раствор перхлората церия было недавно обнаружено Вейссом и Порретом⁽⁶⁾, которые дали некоторое провизорное объяснение этому явлению.

Чрезвычайно интересно было бы построить схему переходов, приводящую к излучению описанной флуоресценции, тем более что для ряда редких земель такие схемы имеются^(1,7). Однако, к сожалению, пока что этого сделать не удалось. Попытку, недавно предпринятую в этом направлении Гобрехтом⁽⁸⁾, следует считать неудачной.

Гобрехт утверждает, что флуоресценция водных растворов сернокислого церия очень слаба и целиком лежит в ультрафиолетовой области спектра так, что может быть обнаружена только фотографически. Точно так же в противоречие с данными Гайтингера⁽⁹⁾, обнаружившего флуоресценцию твердых растворов церия в буре, Гобрехт утверждает, что бура, активированная церием, не флуоресцирует. Как видно из предыдущего, первое из этих утверждений абсолютно не соответствует действи-

* Авторы выражают благодарность М. П. Ванюкову за сообщение результатов спектрального анализа.

тельности. Фиолетовая флуоресценция водных растворов церия очень ярка и прекрасно видна невооруженным глазом, она с успехом может быть использована для полуколичественного определения церия в других редких землях (2). Специально поставленные эксперименты показали, что и второе утверждение Гобрехта неверно. Флуоресценция буры, активированной церием, синего цвета и также весьма ярка, что прекрасно согласуется с данными Гайтингера. Спектр флуоресценции буры, активированной церием, состоит из одной полосы, более широкой, чем полоса флуоресценции водных растворов церия. При охлаждении буры до -180° эта полоса не сужается и не обнаруживает признаков структуры. Интересно отметить, что яркость флуоресценции буры настолько велика, что при съемке ее на среднем спектрографе Хилгера при ширине щели 0.05 мм требуется выдержка всего в 2 мин.

То обстоятельство, что Гобрехту не удалось обнаружить эти явления, объясняется повидимому неправильно поставленными им экспериментами. Прежде всего необходимо иметь в виду, что вследствие большой интенсивности полос поглощения церия абсорбция возбуждающего света вызывает очень быстрое падение интенсивности флуоресценции вдоль пучка и стягивание пучка к стенке сосуда. Поэтому для получения большой интенсивности необходимо брать растворы небольших концентраций, порядка сотых долей процента. Гобрехт же работал с насыщенными растворами.

Во-вторых, необходимо указать на крайне неудачный и ничем не оправданный выбор источника возбуждающего света. Гобрехт пользовался подводной искрой между вольфрамовыми электродами с Cl-Vr-фильтром и угольной дугой. Возбуждение искрой или дугой с железными электродами, как это делали мы и Гайтингер, дает несравненно лучшие результаты и для водных растворов и для растворов в буре. Вследствие этих двух методических ошибок Гобрехт и мог очевидно наблюдать только максимум полосы флуоресценции водных растворов церия и совсем не смог обнаружить флуоресценции активированной буры. Ошибка в определении истинной длинноволновой границы полосы флуоресценции, возникшая вследствие этого, и позволила Гобрехту построить схему процесса флуоресценции церия, приводимую им в своей работе. Эта схема сводится к следующему: под действием возбуждающего света ион Ce IV переходит из основного состояния ${}^2F_{5/2}$ в возбужденные состояния 2D , откуда он возвращается в состояние ${}^2F_{7/2}$, испуская при этом квант света с частотой, соответствующей полосе флуоресценции. Однако легко показать, что энергетический баланс для такой схемы получается не соответствующим действительности.

Действительно, если схема, предлагаемая Гобрехтом, верна, то длинноволновая граница спектра флуоресценции должна быть смещена по отношению к длинноволновой границе абсорбции на величину расщепления терма ${}^2F_{5/2, 7/2}$ в сторону длинных волн.

Последняя величина была определена Лангом^(10, 11), который получил для разности волновых чисел термов ${}^2F_{5/2}$ и ${}^2F_{7/2}$ величину 2450 см^{-1} . Нужно заметить, что хотя работа Ланга сделана для паров церия, однако расщепление основного терма иона редкой земли, принадлежащего внутренней оболочке $4f$, не может столь сильно измениться при переходе из одного агрегатного состояния в другое.

Величину такого же порядка (1500 см^{-1}) получили из наблюдений спектров комбинационного рассеяния растворов CeCl_3 и $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, а также на основании изучения температурной зависимости парамагнетизма солей трехвалентного церия Брунетти и Оллано⁽¹²⁾. Необходимо отметить, что Гобрехту эти две работы повидимому остались неизвестны.

Вычисление по формуле Зоммерфельда дает для расщепления термина ${}^2F_{5/2, 7/2}$ величину $3\,500\text{ см}^{-1}$; следует однако отметить, что Гобрехт пользовался для расчета несколько преуменьшенным значением константы экранирования: $\sigma=32$. Более вероятное значение $\sigma=34$ привело бы к лучшему совпадению с данными Ланга— $2\,540\text{ см}^{-1}$. С другой стороны, из наших измерений следует, что разность между длинноволновыми границами спектра поглощения ($325\text{ м}\mu$) и флуоресценции ($407\text{ м}\mu$) равна $6\,200\text{ см}^{-1}$. Расхождение в $4\,000\text{ см}^{-1}$ трудно объяснить неточностью измерения границ полосы.

Мы полагаем, что схема процесса эмиссии иона Се IV значительно сложнее, чем схема, предложенная Гобрехтом. Повидимому в этом случае нельзя рассматривать ион Се IV как изолированную систему. В противоположность тем редким землям, у которых при излучении и поглощении мы имеем дело с переходами $4f-4f$ (Eu, Sm, Gd, Tb и Dy), в случае церия окружающая среда сказывается не только на тонких деталях спектра и на флуоресцентной способности данного иона; здесь мы имеем повидимому тип флуоресценции, более близкий к флуоресценции сложных молекул органических красителей, для которых такое смещение спектра эмиссии относительно спектра абсорбции действительно наблюдается. Конечно окончательное решение этого вопроса требует более детального исследования.

На это же указывает и значительное влияние растворителя на спектр эмиссии и абсорбции церия (вода и бура), а также и отсутствие послесвечения растворов солей церия.

Интересно отметить, что впервые флуоресценцию растворов солей церия повидимому наблюдал визуально еще Соре⁽¹³⁾ в 1880 г. В 1908 г. спектр флуоресценции водных растворов солей церия, чистота которых не проверялась, снимался Штарком и Штейбингом⁽¹⁴⁾. Эти исследователи применяли для возбуждения конденсированную искру между металлическими электродами. К сожалению их работы также остались неизвестны Гобрехту.

Комиссия по изучению
редких земель.
Академия Наук СССР.

Поступило
11 VI 1938.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹А. Зайдель и Я. Ларионов, ДАН, XVI, 449 (1937). ²А. Зайдель, Я. Ларионов и А. Н. Филиппов, Ж. общей химии, 8, № 11 (1938). ³А. Зайдель, Я. Ларионов и А. Н. Филиппов, ДАН, I (X), 247 (1936). ⁴А. Зайдель и Я. Ларионов, ДАН, III (XII), 115 (1936). ⁵С. Фриш и Ф. Герасимов, Успехи физ. наук, 16, 116 (1936). ⁶J. Weiss a. D. Porret, Nature, 139, 1019 (1937). ⁷A. Seidel, Nature, 139, 248 (1937). ⁸H. Gobrecht, Ann. Phys., 31, 248 (1938). ⁹M. Haitinger, SB. Akad. Wiss. Wien, II a, 142, 339 (1933). ¹⁰R. J. Lang, Canad. J. Research, A 14, 127 (1936.) ¹¹R. J. Lang, Phys. Rev., 49, 552 (1936). ¹²R. Brunetti u. Z. Olano, ZS. Phys., 75, 415 (1932). ¹³J. L. Soret, Arch. sc. phys. nat., 4, 290 (1880). ¹⁴J. Stark u. W. Steubing, Phys. ZS., 9, 668 (1908).