

ФИЗИКА

С. М. КАТЧЕНКОВ

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ПРАЗЕОДИМА И НЕОДИМА В ТЯЖЕЛОЙ ВОДЕ

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 8 II 1938)

Спектры поглощения водных растворов солей редкоземельных элементов подробно изучали Прандтль и Шейнер. Ими было показано, что спектры состоят из ряда сравнительно узких полос в видимой и ультрафиолетовой областях. Наличие узких полос в спектрах поглощения редкоземельных элементов в отличие от растворов других элементов, имеющих широкие бесформенные полосы, объясняется особым строением их атомов. Эта особенность заключается в том, что внутренняя оболочка $4f$ находится в состоянии постепенного заполнения электронами с увеличением атомного номера, в то время как остальные и даже лежащие выше оболочки $5s$, $5p$, $5d$ и $6s$ имеют законченное одинаковое строение для всех редкоземельных элементов.

Спектры поглощения вызываются теми начальными и конечными квантовыми состояниями, которые возникают из различных ориентаций спина и орбитальных моментов электронов внутри оболочки $4f$ при поглощении света.

Теоретического объяснения спектров поглощения редкоземельных элементов до сих пор не имеется, и закономерности поглощения не установлены. Настоящая работа имела целью исследовать спектры поглощения растворов сульфатных солей празеодима и неодима в тяжелой воде.

Для растворов брались соли $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ фирмы Кальбаум. Перед употреблением они прогревались до $400-500^\circ$, чтобы освободиться от молекул обыкновенной воды. Для растворов имелось два сорта тяжелой воды: 93% (полученной из лаборатории профессора А. И. Бродского в Днепропетровске) и 100% (от Норвежской фирмы Norsk Hydro-Elektrisk Kvealstof A/s at Rjukan). Для сравнения бралась обыкновенная вода, перегнанная многократно в платиновом сосуде в эталонной лаборатории Всесоюзного научно-исследовательского института метрологии. Растворы брались 5% концентрации в тяжелой и обыкновенной воде.

Для измерения поглощения растворов были сделаны две идентичные кварцевые кюветки с плоскопараллельными окошками объемом в 1 см^3 , длиной в 20 мм. Снимки производились на кварцевых спектрографах фирмы Цейсс с дисперсией $150 \text{ \AA}/\text{мм}$ в области 5000 \AA и фирмы Hilger с дисперсией $70 \text{ \AA}/\text{мм}$ в области 5000 \AA . Источником света служила 50-ваттная лампочка накаливания, питаемая постоянным током. Снимки с раствором соответствующей соли в тяжелой и обыкновенной воде делались при одинаковых условиях, рядом, без передвижения кассеты, на пластинках НИКФИ с чувствительностью 500—700 H & D.

Первые же снимки спектров, полученные от раствора сульфатной соли неодима в 93% тяжелой воде, показали наличие смещения спектра погло-

щения в фиолетовую сторону по отношению к спектру в растворе обыкновенной воды. Со 100% тяжелой водой эти смещения еще более были заметны.

При таких же условиях был снят спектр поглощения раствора сульфатных солей празеодима в 100% тяжелой воде и обыкновенной. Было также обнаружено смещение спектра поглощения празеодима в фиолетовую сторону.

Фотографирование спектров в данной работе производилось при комнатной температуре. Но одновременно была замечена зависимость спектров поглощения от температуры, проявившаяся в том, что с изменением температуры происходило смещение полос поглощения неравномерно для раствора в тяжелой и обыкновенной воде. Смещения спектров поглощения растворов сульфатных солей празеодима и неодима были измерены на



Спектр поглощения неодима в 100% тяжелой воде (по краям) и в обыкновенной воде (по середине) в области 4 550—4 780 Å и 4 980—5 340 Å.

компараторе Цейсса и оказались для обоих элементов порядка 30—35 см⁻¹. Нужно также отметить, что влияние тяжелой воды на спектр поглощения сказывается в ослаблении интенсивности и в расширении полос на 2—5%.

Растворение сульфатных солей редкоземельных элементов при одинаковых концентрациях в тяжелой воде происходит медленнее и дает более окрашенные растворы, чем в обыкновенной.

Выводы: 1. Установлено влияние молекул воды на внутренние электроны редкоземельных элементов празеодима и неодима. 2. Молекулы обыкновенной (H₂O) и тяжелой (D₂O) воды неодинаково влияют на спектры поглощения. В тяжелой воде спектр поглощения смещается в коротковолновую область и вызывает небольшое изменение в структуре полос поглощения. 3. Различные физико-химические свойства тяжелой и обыкновенной воды вызывают неравномерное изменение спектра поглощения с изменением температуры. 4. Растворение сульфатной соли неодима в тяжелой воде происходит медленнее, а окрашенность (цвет) в тяжелой воде более яркая.

Отмеченные выше изменения в спектрах поглощения редкоземельных элементов празеодима и неодима вызываются не только различными физико-химическими свойствами тяжелой и обыкновенной воды, но также и различными электрическими и молекулярными полями, имеющимися в растворах. На влияние электрических полей соседних атомов и молекул на спектры было впервые указано Штарком, но насколько велико это влияние в данном случае, пока трудно сказать. Известно, что с уменьшением расстояния между атомами и молекулами электрическое поле сильно возрастает. Исходя из этих соображений, электрические и молекулярные поля в растворе тяжелой воды солей редкоземельных элементов должны быть больше, чем в растворе обыкновенной воды. Возможно это является главным фактором указанных выше изменений в спектрах поглощения празеодима и неодима в тяжелой воде. Дальнейшие исследования спектров поглощения других редкоземельных элементов, а также раман-спектров и флуоресценции растворов редкоземельных элементов в тяжелой воде возможно разъяснят это явление.

Всесоюзный научно-исследовательский институт метрологии. Ленинград.

Поступило
5 II 1938.