

А. ЗАЙДЕЛЬ и Я. ЛАРИОНОВ

О ПРИРОДЕ УЗКИХ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ ПРАЗЕОДИМА

(Представлено академиком Д. С. Рождественским 35 III 1938)

Наличие узких полос в спектрах поглощения твердых солей и растворов редких земель обычно связывается с наличием у их атомов незаполненной электронной оболочки $4f$, хорошо защищенной от внешних воздействий оболочками $5s$ и $5p$. Сами полосы поглощения обычно сопоставляются с переходами между термами, принадлежащими оболочке $4f$, и соответствуют таким образом запрещенным переходам.

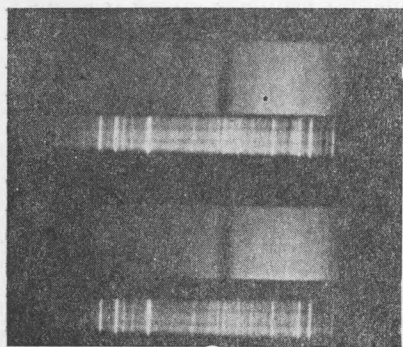
Однако не исключена возможность и другой интерпретации линейчатых спектров поглощения редких земель. Последние могут быть истолкованы как результат перехода с основного терма, принадлежащего оболочке $4f$, на термы, принадлежащие внешним оболочкам. Такую точку зрения впервые выдвинул Лапорт (1). Согласно Лапорту у трижды ионизованных атомов редких земель прямые Мозеля для термов конфигураций $4f^n$ и $4f^{n-1}d$ пересекаются; поэтому у них возможны обычные разрешенные переходы $f-d$, частоты которых будут лежать в инфракрасной, видимой, и близкой ультрафиолетовой областях. В последнее время на эту точку зрения стал Спеддинг (2). Обе гипотезы в последнее время были подвергнуты подробному анализу ван-Влеком (3), который указал на то, что в обоих этих случаях вероятности переходов и связанные с ними силы осцилляторов должны быть существенно различны. В случае переходов $4f-4f$ значения этих величин должны быть на несколько порядков меньше, чем для разрешенных переходов $4f-5d$; поэтому определение сил осцилляторов смогло бы помочь выяснить вопрос о природе узких полос поглощения редких земель.

До настоящего времени с этой точки зрения подробно и тщательно исследован Робертсом, Уэллесом и Пирсом (4) только спектр поглощения растворов солей трехвалентного церия. Авторы применили метод поглощения и нашли для полосы $\lambda = 2960\text{Å}$ $f = 8.09 \cdot 10^{-4}$, а для полосы $\lambda = 2540\text{Å}$ $f = 2.06 \cdot 10^{-2}$ (f —сила осциллятора), в хорошем согласии с требованиями теории. Для переходов ${}^2F_{5/2} - {}^2D_{5/2, 3/2}$ вычисленные авторами силы осцилляторов равны соответственно $1.404 \cdot 10^{-3}$ и $2.291 \cdot 10^{-2}$. Данные английских авторов находятся в полном согласии с опытами Фрида (5), который не смог получить узких полос поглощения в кристаллах лантана с примесью церия и объяснил это тем, что у церия, обладающего только одним термом (2F), принадлежащим $4f$ -конфигурации, переходы $4f-4f$ невоз-

можны*, а полосы, принадлежащие переходам $4f-5d$, при которых электрон оказывается снаружи атома и подвергается сильным внешним воздействиям, не могут быть резкими.

Отсутствие резких полос поглощения характерно и для солей иттербия, являющегося в спектроскопическом отношении аналогом церия (конфигурация $4f^{13}$)⁽⁶⁾. Однако другие редкие земли, для которых переходы $4f-4f$ возможны, изучены в этом отношении чрезвычайно мало. Бекерель⁽⁷⁾ еще в 1908 г. установил, что силы осцилляторов для узких полос поглощения минералов ксенотима и паризита, содержащих Nd IV и Pr IV, очень малы. Отсутствие данных о количественном содержании этих элементов в минералах не позволило однако Бекерелю определить абсолютные значения f . Гортер⁽⁸⁾ указывает, что вращательная дисперсия Pr IV и Nd IV так мала, что не может быть измерена. Послесвечение растворов солей тербия, обнаруженное одним из нас⁽⁹⁾, с несомненностью указывает на наличие и в этом случае переходов $4f-4f$. Все это в связи с полным отсутствием числового материала по величинам f для узких полос поглощения редких земель делало чрезвычайно желательным определение величины f для некоторых наиболее ярких полос поглощения редких земель.

В качестве объекта исследования был выбран водный раствор сернокислого празеодима. Три полосы Pr IV ($\lambda\lambda = 444, 469$ и 482 м μ) принадлежат к числу наиболее ярких узких



полос поглощения редких земель, как это явствует из полуколичественной таблицы спектров поглощения редких земель, данной Прандтлем и Шейнером⁽¹⁰⁾. Согласно схеме термов Pr IV, предложенной Гобрехтом⁽¹¹⁾, Мерцем⁽¹²⁾, Эллисом⁽²²⁾ и Мекерджи⁽¹⁴⁾, эти полосы принадлежат переходам ${}^3H_4 - {}^3P_{0,1,2}$.

Был приготовлен водный раствор сернокислого празеодима (препарат Прандтля) с концентрацией $1.9 \cdot 10^{20}$ ионов Pr IV на 1 см³ раствора. Спектр поглощения этого раствора снимался при толщине столба 10 и 30 мм.

Для съемки спектров применялся спектрограф с диффракционной решеткой (фокусное расстояние камеры 2 м, дисперсия в первом порядке 10 Å/мм). Для получения марок интенсивностей перед щелью спектрографа помещался серый ступенчатый светофильтр, через который и снимались спектры. При этом соблюдались все обычные меры предосторожности, необходимые при фотометрических работах. Пластины фотометрировались на микрофотометре Цейсса, и по полученным кривым определялся ход коэффициента поглощения k ($k = \frac{\lambda}{4\pi d} \lg \frac{J_0}{J}$) внутри всех трех полос поглощения. По полученным значениям k при помощи формулы Кравца⁽¹⁵⁾

$$f = \frac{4\pi^2 m}{e^2 N} \int_0^{\infty} k d\nu$$

определялась величина f . Значение интеграла $\int_0^{\infty} k d\nu$ определялось гра-

* Переход ${}^2F_{5/2} - {}^2F_{7/2}$ должен лежать в далекой инфракрасной области.

фическим интегрированием кривой, построенной по найденным значениям k .

В полном соответствии со взглядом на узкие полосы поглощения редких земель, как на результат перехода $4f-4f$ оказалось, что $f = 2 \cdot 10^{-5}$, $6 \cdot 10^{-6}$ и $4 \cdot 10^{-6}$ для полос 444, 469 и 482 $m\mu$ соответственно.

Таким образом, несмотря на весьма большую кажущуюся яркость этих полос, вероятности переходов для них все же чрезвычайно малы, и столь большая интенсивность поглощения объясняется только чрезвычайно большой плотностью поглощающих центров по сравнению с той, которая имеет место при наблюдении поглощения в парах.

Необходимо указать, что, как показали исследования Фюхтбауэра⁽¹⁶⁾ над расширенными линиями поглощения газов, формула Кравца не дает совершенно точных результатов. Ошибки ее в условиях Фюхтбауэра доходили до 30%. В случае полос поглощения редких земель, которые следует рассматривать как чрезвычайно сильно расширенные атомные линии (квази-линейчатые спектры), ошибки эти могут быть еще больше; поэтому мы приводим только порядок величины f , хотя фотометрические измерения и позволяют получить значительно большую точность. Однако мы думаем, что и порядок величины f , полученный нами, дает вполне однозначное решение вопроса в пользу переходов $4f-4f$.

Учитывая, что полосы Pr IV принадлежат к числу наиболее интенсивных узких полос поглощения редких земель, можно думать, что и во всех других случаях мы имеем дело с полосами, соответствующими переходам внутри оболочки $4f$. Широкие полосы поглощения в далеком ультрафиолете, аналогичные полосам церия, наоборот, по видимому принадлежат переходам на внешние оболочки*.

В недавно опубликованной работе Мерц⁽¹²⁾ измерял величину сил осцилляторов для спектров поглощения кристаллов различных солей празеодима. В своей работе автор приводит величину $\sum f_i$, просуммированную по всем полосам поглощения Pr IV, лежащим в видимой области спектра.

Порядок этой величины для кристаллов $Pr_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ удовлетворительно согласуется с нашими данными. Автор указывает, что для кристаллов $Pr_2Mg_3(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$ величина $\sum f_i$ в 30 раз меньше, чем для сульфатов. Основываясь на данных Мерца, Томашек и Гобрехт⁽¹⁹⁾ не рекомендуют пользоваться магний-нитратами празеодима для аналитических целей. Произведенные нами опыты по определению величины f для полос поглощения растворов магний-нитратов празеодима показали, что эта величина мало отличается от величины f для полос поглощения растворов сульфатов празеодима; поэтому, если пользоваться для абсорбционного анализа растворами, как это обычно делается, то указанное Томашеком и Гобрехтом ограничение отпадает.

Ван-Влек⁽³⁾ указал, что в спектрах поглощения твердых солей редких земель наиболее интенсивно должны проявляться квадрупольные переходы (ΔL и ΔJ не больше двух). Переходы, обусловленные асимметричностью кристаллического поля, должны быть более слабы; ΔL и ΔJ для них могут доходить до ± 4 . Эти выводы были подтверждены результатами

* В полуколичественной таблице спектров поглощения редких земель Прандтля и Шейнера сплошное поглощение у растворов хлористого празеодима в коротком ультрафиолете отсутствует. Данные Мекерджи⁽¹⁷⁾ обнаружившего это поглощение, были в последнее время подвергнуты сомнению Ланге⁽¹¹⁾. Однако такое поглощение в растворах Pr IV, должно существовать. Это доказывается флуоресценцией растворов солей празеодима [Томашек и Дейтшбейн⁽¹⁸⁾], которая возбуждается лучше всего по нашим данным никелевой искрой. Этот вопрос является в настоящее время темой самостоятельного исследования.

недавно опубликованной работы по спектру поглощения кристаллического сернокислого туллия⁽²⁰⁾, также обусловленному переходами $4f-4f$. Как видно из нашего исследования, а также из данных Мекерджи⁽¹⁴⁾, переходы с $\Delta L=4$ и $\Delta J=2, 3, 4$ могут наблюдаться и в растворах; интересно отметить, что в разобранным случае максимальной интенсивностью обладает полоса $444 \text{ m}\mu$, соответствующая минимальному изменению J . Из наших наблюдений над спектрами флуоресценции растворов солей редких земель^(9, 21), следует, что для тербия, европия, самария и диспрозия мы обязаны допустить изменение J по крайней мере на ± 3 . Следует указать, что Эллис⁽²²⁾ дает более широкие правила отбора, допускающие изменения J до ± 5 .

Воспользовавшись кривыми хода коэффициента поглощения раствора NdCl_3 , приведенными в статье Мекерджи⁽²³⁾, мы ориентировочно подсчитали число f и для полос поглощения неодима. Значение f и в этом случае оказалось не превышающим 10^{-5} .

Комиссия по исследованию редких земель
при Академии Наук СССР.
Ленинград.

Поступило
5 IV 1938.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ O. Laporte, Phys. Rev., **35**, 130 (1930). ² F. H. Spedding, J. phys. Chem., **41**, 304 (1937). ³ J. H. Van Vleck, J. phys. Chem., **41**, 67 (1937). ⁴ R. W. Roberts, L. A. Wallace a. I. T. Pierce, Phil. Mag., **17**, 934 (1934). ⁵ S. Freed, Phys. Rev., **38**, 2122 (1931). ⁶ S. Freed a. R. J. Mesirov, J. chem. Phys., **5**, 22 (1937). ⁷ J. Becquerel, Phys. ZS., **9**, 94 (1908); Gedenkboen aangeb. aan H. Hamerlingh-Onnes, p. 288 (1922). ⁸ C. J. Gorter, Phys. ZS., **34**, 238 (1933). ⁹ A. Seidel, Nature, **139**, 248 (1937). ¹⁰ W. Prandtl u. K. Scheiner, ZS. anorg. allg. Chem., **220**, 107 (1934). ¹¹ N. Lange, Ann. Phys., **31**, 609 (1938). ¹² A. Merz, Ann. Phys., **28**, 569 (1937). ¹³ F. H. Spedding, J. P. Howe a. W. H. Keller, Journ. chem. Phys., **5**, 428 (1937). ¹⁴ P. C. Mukherji, Ind. J. Phys., **11**, 399 (1938). ¹⁵ Т. П. Кравец, Абсорбция света в растворах окрашенных веществ, Диссерт., Москва (1912). ¹⁶ C. Fuchtbauer, Phys. ZS., **21**, 322 (1920). ¹⁷ P. C. Mukherji, Ind. J. Phys., **10**, 319 (1936). ¹⁸ R. Tomaschek u. O. Deutschbein, Phys. ZS., **34**, 374 (1933). ¹⁹ R. Tomaschek u. H. Gobrecht, Ann. Phys., **29**, 324 (1937). ²⁰ H. A. Bethe a. F. H. Spedding, Phys. Rev., **52**, 454 (1937). ²¹ А. Зайдель и Я. Ларионов, ДАН, XVI, 449 (1937). ²² S. B. Ellis, Phys. Rev., **49**, 875 (1936). ²³ P. C. Mukherji, Ind. J. Phys., **11**, 123 (1937).