

КАРЛ ПРШИБРАМ

**О ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ФЛЮОРИТА И ДВУХВАЛЕНТНЫХ
РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ**

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 30 III 1947)

После открытия радио-фото-люминесценции ⁽¹⁾ в 1921 г. мог быть подробно разъяснен ряд работ по флуоресценции флюорита, проведенных в Венском радиовом институте *. Эти исследования одновременно привели к открытию характерных полос флуоресценции двухвалентных ионов элементов редких земель.

Под радио-фото-люминесценцией понимают флуоресценцию, возбуждаемую видимым или ультрафиолетовым светом, которую обнаруживают многие вещества после облучения продуктами распада радиоактивных веществ. Эта люминесценция была открыта в кунците, который, не давая в природном состоянии заметной фосфоресценции, обнаруживает ее только после облучения продуктами распада радиоактивных элементов. Его розовая окраска превращается при этом в зеленую и после освещения он интенсивно и долго светится оранжевым светом. У некоторых флюоритов природная синяя флуоресценция после радиоактивного облучения превращается в пурпурно-красную.

Характерным для радио-фото-люминесценции является ее прекращение при нагревании и регенерация путем нового облучения продуктами радиоактивного распада. Обнаружилось, что давно известная синяя флуоресценция флюорита, которой обязана своим названием вся область процессов флуоресценции, также является радио-фотолюминесценцией. Способность к излучению нарушается нагреванием. Искусственное же облучение радиоактивными продуктами распада восстанавливает ее. Следовательно, в этом случае дело идет о радио-фото-люминесценции, которая вызывается следами радио-активных элементов, постоянно находящимися в природе.

То же имеет место для желто-зеленых полос флуоресценции, обнаруживаемых некоторыми флюоритами при температурах ниже 70°, а также для красной полосы некоторых флюоритов в природном состоянии, которая появляется также в вышеупомянутой пурпуровой флуоресценции после радиоактивного облучения.

Урбену удалось показать, что резкие линии в спектре люминесценции флюоритов вызываются следами редкоземельных элементов.

* Обзор этих работ, выполненных совместно с Бертой Карлик в спектрографической части и с Г. Габерландтом в минералогической, см. в (*).

Нужно было поэтому исследовать — не вызываются ли вышеописанные широкие полосы радио-фото-люминесценции элементами редких земель. Поэтому были проведены опыты, в которых чистый CaF_2 поочередно осаждался из раствора с 1% различных редких земель. Эти препараты, изготовленные д-ром Е. Рона, облучались радием и затем перед анализатором проверялись на флуоресценцию. Оказалось, что препараты, содержащие европий, излучают голубую полосу, а содержащие иттербий — желто-зеленую низкотемпературную полосу.

Не так легко было обнаружить носитель красной полосы. Простым осаждением она не была получена ни с одной из редких земель; однако после прокаливании препаратов перед облучением радиоактивными продуктами распада она проявлялась даже в чистом CaF_2 . Только в случае другой основы — сульфата кальция вместо фторида кальция — можно было отнести красную полосу за счет следов самария. Было замечено, что полосы радио-фото-люминесценции появлялись как раз в случае тех редких земель, которые образуют относительно стабильные двухвалентные ионы, и так как восстановительное действие радиоевого облучения было известно, казалось логичным приписать широкие полосы флуоресценции двухвалентным ионам редких земель.

Для голубой полосы это могло быть доказано, так как двухвалентный европий, приготовленный проф. Г. Янч в Граце, фактически дает эту полосу флуоресценции. Не может быть никакого сомнения в том, что таким же образом желто-зеленую полосу следует приписать двухвалентному иттербию, а красную — двухвалентному самарию. Так как Янч нашел и для туллия восстановление до двухвалентной формы, то и этот редкоземельный элемент, не дававший никакого эффекта в CaF_2 , вводился в CaSO_4 , облучался радием и испытывался перед анализатором: при температуре жидкого воздуха обнаружилась ярко красная флуоресценция.

Это заслуживает внимания, так как высказывались сомнения в существовании ионов двухвалентного туллия.

Для полос флуоресценции двухвалентных ионов редких земель обнаружилось следующие закономерности: оба элемента, предшествующие гадолинию, — Sm и Eu — флуоресцируют уже при комнатной температуре, два же, предшествующие кассиопию, — Ti и Yb — только при охлаждении до низких температур. В обеих парах полосы более лабильных двухвалентных ионов имеют большие длины волн: Eu 420 μm , Sm 630 μm , Yb 570 μm , Ti 630 μm , что соответствует более слабой связи валентного электрона в этих ионах.

В то время как резкие линии трехвалентных ионов редких земель могут быть приписаны переходам во внутренних электронных оболочках, для двухвалентных ионов должен сопутствовать менее защищенный терм избыточных валентных электронов, что объясняет размытость полос спектра флуоресценции.

В случае европия, двухвалентные ионы которого являются самыми устойчивыми, восстановление и появление голубой полосы могут быть вызваны, кроме радиоевого облучения, также и нагреванием с различными основами. Так, NaCl со следами соли европия после нагревания дает перед аналитической лампой красивую голубую флуоресценцию. Этим путем можно определить содержание европия до 10^{-6} . Было уже упомянуто, что красная полоса двухвалентного самария наблюдается также у чистого CaF_2 .

Оптимальная концентрация для этой полосы так низка, что можно надеяться установить минимальное содержание самария в самой чистой соли кальция. Вероятно мы имеем здесь дело со стабилизацией аномальной валентности путем образования комплекса.

Двухвалентные ионы европия, а также, возможно, самария могут быть также обнаружены путем нахождения максимума в спектре поглощения природных флюоритов⁽³⁾, первые — путем нахождения максимума в близкой ультрафиолетовой области, а вторые — в фиолетовой.

Эти максимумы поглощения, если они одни имеются налицо, придают флюориту окраску от желтой до коричневой. Однако в большинстве случаев имеются максимумы в желтой и красной области, возникающие также при радиовом облучении бесцветных флюоритов и приписываемые нейтральным атомам кальция или коллоидальным частицам последнего. Меняющиеся соотношения интенсивностей этих различных максимумов вызывают различные окрашивания природных флюоритов. Если превалирует максимум кальция, имеют место голубые и фиолетовые тона окраски, а в сочетании с максимумами редких земель — зеленые.

Длинноволновые максимумы появляются также в европий-содержащих CaCl_2 и NaCl , выкристаллизованных из расплава, они обнаруживают фиолетовое окрашивание, в то время как перед аналитической лампой дают голубую флуоресценцию. Повидимому, часть двухвалентных ионов европия принимает электроны от ионов кальция, тем самым восстанавливая последние. Целый ряд явлений может быть объяснен переходом электронов от европия к кальцию или обратно посредством фотоэлектрического эффекта или термической диффузии. Так, некоторые желтые и зеленые флюориты становятся при освещении ультрафиолетовым светом при низких температурах фиолетовыми, а при освещении желтым светом — снова желтыми или зелеными. Наблюдается ослабление максимума двухвалентного европия в сторону максимума кальция при поглощении первым ультрафиолетового света или возвращение в исходное состояние при поглощении в максимуме кальция желтого цвета. Следовательно, в этом случае можно перемещать электроны в обоих направлениях по своему желанию.

Изучение флуоресценции представляет также большой интерес для геологии. Статистические данные, составленные Г. Габерландтом на основе более чем двухсот образцов, показывают, что желто-зеленая низкотемпературная флуоресценция двухвалентного иттербия, за небольшими сомнительными исключениями, обнаруживается у флюоритов, встречающихся вблизи кислых магм. Голубая полоса европия чаще всего встречается у флюоритов, находящихся вблизи основных магм, в то время как флюориты, залегающие далеко от всяких магм, или вообще не флуоресцируют, или дают красную полосу двухвалентного самария.

То, что различные флюориты содержат отдельные редкие земли в различных концентрациях, установлено не только наблюдениями⁽⁴⁾ флуоресценции, но и непосредственно спектральным анализом⁽⁵⁾.

Таким путем во флюорите из Вирдаля был обнаружен Eu в концентрации порядка 10^{-4} , а Yb вообще не был установлен; наоборот, один флюорит из Сант-Готтарда дал измеримое содержание Yb , но никаких следов Eu .

Новым дополнением к рассматриваемому вопросу являются опыты автора⁽⁶⁾ с возбуждением голубой полосы европия пламенем. Если приготовить борный перл в платиновой петле со следами соли европия в верхней восстановительной части пламени паяльной горелки, этот перл обнаруживает небесно-голубое свечение, которое сохраняется еще несколько секунд после того, как он будет удален из пламени.

Так как голубая полоса после возбуждения ультрафиолетовым светом не дает последующего заметного свечения, то дело здесь

идет не о фосфоресценции а о продолжении реакций, вызванных газами пламени. Вышеупомянутый флюорит из Вирдаля с высоким содержанием Eu также обнаруживает в пламени голубое свечение; то же имеет место для чистой окиси европия. Ввиду того, что еще совершенно не выяснены условия появления флуоресценции, необходимо провести детальное изучение ее возбуждения пламенем.

Физический институт
Венского университета,
Вена

Поступило
30 III 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ K. Przibram, Wien. Ber., IIa, **130**, 265 (1921). ² Berta Karlik и H. Haberlandt, Z. Physik, **102**, 331 (1936); **107**, 709 (1937). ³ K. Przibram, Wien. Ber., IIa, **147**, 261 (1938). ⁴ S. Merkader, Wien. Ber., IIa, **149**, 349 (1940). ⁵ G. Wild, Wien. Ber., IIa, **146**, 479 (1937). ⁶ K. Przibram, Wien. Anz.—Bericht vom 7 Nov. (1946).