

А. Н. ЗАЙДЕЛЬ и Г. П. МАЛАХОВА

## К ВОПРОСУ О ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ САМАРИЯ И ГАДОЛИНИЯ В БУРЕ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 28 V 1952)

Из всей группы редких земель пять элементов Sm, Eu, Gd, Tb и Dy в водных растворах и кристаллах дают линейчатые спектры флуоресценции. Носителями спектров флуоресценции являются трижды ионизованные атомы редких земель. Эти спектры обладают характерными свойствами — они сравнительно просты и состоят из небольшого числа узких полос.

Спектр флуоресценции Sm состоит из трех полос в видимой области — красной, оранжевой и зеленой. Схему флуоресценции Sm дал Гобрехт (1). По этой схеме линии флуоресценции Sm можно интерпретировать как результат переходов с одного верхнего уровня на составляющие основного термина  ${}^6H$  и на промежуточный терм  ${}^6F$  или  ${}^6P$ .

Общий вид спектров флуоресценции Sm для твердых и жидких растворов одинаков, но структура и положение полос несколько различны.

Gd занимает особое место среди редких земель, дающих линейчатую флуоресценцию. Основным термом  $Gd^{+++}$   ${}^8S_{7/2}$  одиночный. Поэтому, если для Sm флуоресценция обусловлена переходами с одиночного верхнего уровня на все компоненты мультиплета, то следует ожидать, что спектр флуоресценции растворов Gd должен состоять из одной или нескольких одиночных линий, совпадающих с линиями поглощения. Поскольку все линии поглощения  $Gd^{+++}$  лежат в ультрафиолете, то и его флуоресценция должна находиться в ультрафиолете. Это подтверждено экспериментальными данными А. Зайделя и Я. Ларионова (2).

Другие данные относительно флуоресценции Gd приводит Гайтингер (3). Гайтингер исследовал флуоресценцию Gd в перлах буры. Флуоресценция исследовалась с помощью флуоресцентного микроскопа. Источником света служила железная дуга. Спектр флуоресценции был также сфотографирован. Гайтингер утверждает, что Gd в перлах буры флуоресцирует оранжево-желтым цветом. Спектр не характеристичен, что он объясняет загрязнениями другими редкими землями, но считает, что свечение принадлежит Gd, а не какому-либо другому элементу группы редких земель. В спектре флуоресценции Gd Гайтингер наблюдал узкую полосу в темнокрасном участке спектра, широкую — в вишнево-красном, слабо светящиеся полосы — в оранжевом участке и одну из полос — в зеленом. Длин волн полос Гайтингер не приводит.

М. Константинова-Шлезингер (4) указывает на несоответствие между данными Гайтингера, с одной стороны, и данными Зайделя и Ларионова, с другой. Она признает, что здесь может играть роль недостаточная чистота препаратов, но тем не менее делает предположение, что это рас-

хождение обусловлено влиянием окружающих атомов на электронную конфигурацию редкой земли.

Сендэл в своей книге <sup>(5)</sup> при описании флуоресценции редких земель за основу принимает данные Гайтингера и указывает, что Gd флуоресцирует оранжево-желтым.

В связи со сказанным выше было интересно окончательно выяснить вопрос о флуоресценции Gd в перлах буры.

Еще до начала работы предполагалось, что флуоресценция Gd в буре в красной области, которую наблюдал Гайтингер, принадлежит загрязнению в виде других редких земель. Естественно было предположить, что свечение, наблюдаемое Гайтингером, вызвано Sm, который дает полосы флуоресценции в красной, оранжевой и зеленой областях спектра (там же, где Гайтингер наблюдал флуоресценцию Gd). Поэтому в первую очередь следовало получить и исследовать спектр флуоресценции Sm в буре. Для этой цели были приготовлены сплавы буры со следующими концентрациями Sm в буре: 0,57, 0,2, 0,1, 0,05, 0,01, 0,001 %.

Съемка спектров флуоресценции производилась на спектрографе со стеклянной оптикой. Светосила прибора 1:4. Съемка велась на чувствительных к красной области пластинках.

В качестве источника возбуждения флуоресценции бралась дуга постоянного тока с железными электродами. Выбор источника обусловлен тем, что Гайтингер при исследовании флуоресценции Gd и других редких земель в перлах буры применял железную дугу. Свет от источника проектировался большим кварцевым конденсором на отполированный образец сплава, который находился в специально устроенном держателе. Свет флуоресценции проектировался линзой на щель спектрографа под углом  $90^\circ$  к направлению возбуждающего пучка.

Для удобства наблюдения флуоресценции между конденсором и образцом помещался фиолетовый фильтр с максимумом пропускания вблизи 4000 Å. Так как этот фильтр пропускает также и красную область из спектра возбуждения, то последняя срезалась фильтром из насыщенного раствора  $\text{CuSO}_4$ . Применение фильтра, срезающего ультрафиолетовую часть спектра, не могло изменить наших результатов по сравнению с результатами Гайтингера, так как область спектра короче 3600 Å, где расположен спектр поглощения Gd, поглощается полностью бурой <sup>(6)</sup>.

Были сняты образцы всех концентраций при следующих условиях: ток 7 а, щель 50  $\mu$ , экспозиция 1 час. Спектр флуоресценции Sm в буре состоит из трех полос, из которых красная полоса лежит в области 647 м $\mu$ , оранжевая полоса разрешается на две линии (600 м $\mu$ ), зеленая полоса тоже является дублетом. Было обнаружено, что образец с концентрацией 0,001 % светится настолько слабо, что на пластинке из трех полос флуоресценции видна только одна красная полоса.

Следующим исследовался образец не с чистым Gd, а с примесью Sm. Концентрация Gd по отношению к буре составляла 0,37%, а концентрация Sm 0,001 %. Следовательно, Sm по отношению к Gd в этом образце содержалось ~0,3%. Флуоресценция этого смешанного образца фотографировалась при более широкой щели (250  $\mu$ ) и экспозиции 2 часа. На пластинке получилась только одна слабая полоса, соответствующая красной полосе спектра флуоресценции Sm. После этого был сварен образец с чистым Gd.

Чистый препарат  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  производства Прандтля был получен нами от фирмы Хильгер. Концентрация Gd в буре составляла 0,4%. На пластинке попрежнему была обнаружена только одна слабая полоса, принадлежащая флуоресценции Sm, хотя экспозиция продолжалась 3,5 часа при той же силе тока 7 а и щели 250  $\mu$ . Из приведенных опытов

следует, что достаточно загрязнения Gd в количестве порядка 0,1% Sm, чтобы наблюдалась указанная флуоресценция Sm.

В то же время надо указать, что загрязнения такого порядка можно ожидать в самых чистых препаратах. Ввиду того что Гайтингер указывает, что о чистоте применявшихся им препаратов ничего не известно, а спектр в красной части, наблюдающийся при возбуждении Gd, точно совпадает со спектром флуоресценции Sm, можно сделать вывод, что свечение, наблюдавшееся Гайтингером в перлах буры с Gd, принадлежало Sm и, возможно, также Eu, а сам Gd никакой флуоресценции в видимой области не дает.

Физический институт  
Ленинградского государственного университета  
им. А. А. Жданова

Поступило  
5 V 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> H. Gobrecht, Ann. d. Phys., **28**, 673 (1937). <sup>2</sup> А. Н. Зайдель и Я. Ларионов, УФН, **21**, № 2, 211 (1939). <sup>3</sup> M. Haitinger, Sitzber. Akad. Wien, Math.-naturw. Klasse, Abt. II A, **142**, 339 (1933). <sup>4</sup> М. А. Константинова-Шлезингер, Люминесцентный анализ, изд. АН СССР, 1948, стр. 80. <sup>5</sup> Е. Б. Сендэл, Колориметрическое определение следов металлов, 1949, стр. 392. <sup>6</sup> O. Blank, Acta Physicochim. URSS, **9**, 103 (1938).