

УДК 539.184

## СИЛЫ ОСЦИЛЛЯТОРОВ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ ИОНОВ $\text{Sm}^{3+}$ , $\text{Eu}^{3+}$ , $\text{Tb}^{3+}$ , $\text{Dy}^{3+}$ В РАСТВОРЕ

Н. А. Казанская

Определены силы осцилляторов переходов для азотнокислых солей и комплексов ионов  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  с ароматическими кислотами в растворе метанола в области  $17\,000\text{--}26\,000\text{ см}^{-1}$ . Исследуется влияние окружения на интенсивности полос. Показано, что 1) интенсивности полос поглощения  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  в рассматриваемой области спектра мало зависят от окружения; 2) полосы поглощения  $\text{Eu}^{3+}$ , соответствующие переходам  ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$ ,  ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_2$ ,  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$  оказываются «сверхчувствительными» к окружению; 3) комплексы ионов РЗ с ароматическими кислотами в метаноле являются внутрисферными комплексами. Оценены параметры  $I_\lambda$  в уравнениях Джадда—Оффелта теории вынужденных электрических дипольных переходов. Величина параметров и характер их зависимости от окружения согласуется с закономерностями, установленными в работах других авторов.

В работе из экспериментально наблюдаемых интегральных интенсивностей полос поглощения определены силы осцилляторов для азотнокислых солей и комплексов с ароматическими кислотами (бензойной, *o*-метоксibenзойной, салициловой и др.) ионов  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  в метаноле в области  $17\,000\text{--}26\,000\text{ см}^{-1}$ . На примере этих комплексов и аквоионов, спектры поглощения которых подробно изучены Карналлом, Филдом и Райнаком [1], исследуется влияние окружения на интенсивности полос.

Оценены величины параметров  $I_\lambda$  в уравнениях Джадда—Оффелта [2, 3] теории вынужденных электрических дипольных переходов. С точки зрения этой теории обсуждается возникновение полос «сверхчувствительных» к окружению.

### Методика измерений

Спектры поглощения измерялись в специальной кювете длиной 76 см, которая будет описана в отдельной статье. Благодаря этой кювете оказалось возможным измерить спектры поглощения при низких концентрациях ионов (не выше  $10^{-1}\text{ M}$ ), что особенно важно для комплексов, так как они плохо растворимы, и зарегистрировать такие малоинтенсивные линии как  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$  у  $\text{Eu}^{3+}$  и  ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$  у  $\text{Tb}^{3+}$  в метаноле и воде.

Спектры регистрировались на спектрометре ДФС-12, разрешение которого достаточно для определения контура даже наиболее узких линий  $\text{Eu}^{3+}$ . Спектральная ширина щели при измерениях была меньше  $1.0\text{ см}^{-1}$ . Источником света служила вольфрамовая лампа накаливания 30 вт, питание лампы осуществлялось от стабилизированного источника С-26. После монохроматора мы получали кривые зависимости пропускания  $T$  от длины волны. Уровень 100% пропускания на линиях определялся экстраполяцией уровней сигнала до и после линии. Ошибка при такой экстраполяции давала основную погрешность измерений, поэтому узкие и достаточно изолированные друг от друга линии  $\text{Eu}^{3+}$  зарегистрированы нами точнее, чем широкие, близко расположенные линии  $\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{Dy}^{3+}$ .

При работе с известными кюветами большой длины требуется предельно выдерживать раствор с целью термостабилизации в течени-

значите  
вание  
Опи  
ионов

Сила  
дов мо  
электри  
квадру  
польны  
циллятор  
 $\times 10^{-8}$ ,  
боте [1]  
затель  
Теор  
в работ  
нуждени  
в раство

где  $\nu$  —  
ранга  $\lambda$   
— фено  
диальн  
ций при  
метров  
преломл  
кристал  
пеху [2,  
Пара  
сил осц  
статочн  
 $M_\lambda$  соот  
Форм  
тах [8, 9  
до 50 00  
Таки  
ния дан  
трех па  
подтвер  
Филдом  
с Вайбо  
рителях  
В этих р  
ружения  
время п  
Сила

Пара  
сил осц  
статочн  
 $M_\lambda$  соот  
Форм  
тах [8, 9  
до 50 00

Таки  
ния дан  
трех па  
подтвер  
Филдом  
с Вайбо  
рителях  
В этих р  
ружения  
время п  
Сила

Сила  
чений —

<sup>1</sup> По  
ния окру  
в ионах



значительного промежутка времени (например, 24 часа в [4]). Использование предложенной нами кюветы исключает эту необходимость.

Описание приготовления растворов азотнокислых солей и комплексов ионов РЗ дано в [5, 6].

### Результаты измерений и их обсуждение

Сила осциллятора перехода между уровнями иона РЗ в поле лигандов может быть представлена суммой сил осцилляторов вынужденного электрического дипольного, магнитного дипольного и электрического квадрупольного излучений ( $f_m + f_{\text{эл.}} + f_{\text{кв.}}$ ). Силой осцилляторов квадрупольных переходов ввиду их малости можно пренебречь [7, 8]. Силы осцилляторов магнитных дипольных переходов, для которых  $f_m > 0.015 \times 10^{-8}$ , рассчитаны почти для всех трехзарядных ионов лантаноидов в работе [1].  $f_m = fn$ , где  $f$  — значение, приведенное в [1], табл. 1,  $n$  — показатель преломления среды.

Теория вынужденных электрических дипольных переходов развита в работах Джадда [2] и Офелта [3]. Согласно [2], силы осцилляторов вынужденных электрических дипольных переходов для данного иона РЗ в растворе могут быть описаны с помощью уравнения

$$f_{\text{эл.}} = \frac{\sum_{\lambda} I_{\lambda} \nu (f^N \psi_J \| U^{(\lambda)} \| f^N \psi_{J'})^2}{(2J + 1)}, \quad \lambda = 2, 4, 6, \quad (1)$$

где  $\nu$  — частота перехода  $J \rightarrow J'$  в  $\text{см}^{-1}$ ,  $U^{(\lambda)}$  — тензорный оператор ранга  $\lambda$ ,  $(f^N \psi_J \| U^{(\lambda)} \| f^N \psi_{J'})$  — матричный элемент оператора ( $M_{\lambda}$ ),  $I_{\lambda}$  — феноменологический параметр, величина которого зависит от радиальных частей волновых функций  $4f^N$  конфигураций и волновых функций примешивающихся конфигураций противоположной четности, параметров поля лигандов, окружающего центральный ион и показателя преломления среды. Попытка рассчитать параметр с помощью теории кристаллического поля, предпринятая Джаддом, не привела к успеху [2, 7].

Параметры  $I_{\lambda}$  могут быть определены из экспериментальных значений сил осцилляторов переходов, если для данного иона РЗ исследовано достаточное число полос поглощения и если известны матричные элементы  $M_{\lambda}$  соответствующих переходов.

Формулы для расчета матричных элементов даны в [2, 3, 8]. В работах [8, 9] приведены матричные элементы переходов в области спектра до  $50\,000 \text{ см}^{-1}$  для аквоионов всех РЗ.

Таким образом, если известны матричные элементы, спектр поглощения данного иона РЗ в растворе может быть описан с помощью набора трех параметров  $I_{\lambda}$ , зависящих от среды. Это положение теории было подтверждено Джаддом для аквоионов  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$  [2], Карналлом, Филдом с Райнаком [1] для аквоионов всех РЗ и Карналлом, Филдом с Вайборном [8] для  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  в трех различных растворителях: воде, расплавленном  $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$  и безводном этилацетате. В этих работах было замечено, что параметры  $I_4$  и  $I_6$  мало зависят от окружения и одного порядка величины для всех редких земель, в то же время параметр  $I_2$  может изменяться значительно.<sup>1</sup>

Сила осциллятора перехода из экспериментально наблюдаемых значений —  $\int \epsilon(\nu) d\nu$ , где  $\epsilon$  — десятичный молярный показатель поглощения,

<sup>1</sup> По мнению авторов работы [8], интерпретация параметров и исследование влияния окружения на их величину — основная задача теории интенсивностей переходов в ионах РЗ в растворе.



$\nu$  — частота в  $\text{см}^{-1}$ , для молекул, которые могут быть аппроксимированы сферическим осциллятором [10, 11] определяется по формуле

$$f_{\text{экс.}} = 4.32 \cdot 10^{-9} \int \varepsilon(\nu) d\nu. \quad (2)$$

При расчете  $f_{\text{экс.}}$  электрических дипольных переходов должен быть введен множитель  $9n/(n^2+2)^2$ , учитывающий различие между эффективным и средним полем световой волны в конденсированной среде [12]. Однако учет этого множителя усложнил бы расчет  $f_{\text{экс.}}$  для переходов, обусловленных одновременно магнитным и электрическим дипольным излучением, по этой причине, а также для удобства сравнения наших данных с результатами, опубликованными другими авторами, мы опустили этот множитель. Отсутствие его скажется только на абсолютной величине параметров  $I_\lambda$ . В табл. 1 приведены экспериментальные и для  $\text{Sm}^{3+}$  расчетные значения сил осцилляторов переходов ионов  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  в области 17 000—26 000  $\text{см}^{-1}$  в метаноле. Для комплексов указано отношение молярных концентраций: ион РЗ, органическая кислота, метилат натрия в растворе.

Интенсивности полос поглощения  $\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{Dy}^{3+}$  в метаноле (табл. 1) и воде [1] почти совпадают, мало изменяются они (на 20—30%) и при образовании комплексов с ароматическими кислотами, поэтому мы приводим в табл. 1 данные только для азотнокислых солей этих ионов.

При расчете сил осцилляторов мы допустили ряд упрощений: 1) использовали значения  $M_\lambda$  для аквоионов из работы [9], так как матричные элементы очень мало зависят от окружения [1, 8]; 2) интерпретация полос поглощения сделана по аналогии с аквоионами. Это допущение оправдывается тем, что спектры поглощения азотнокислых солей в метаноле подобны спектрам аквоионов, а положение полос, связанных с одним переходом, почти совпадает со значениями  $\nu$  для аквоионов (например,  ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$   $\text{Sm}^{3+}$ ,  ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$   $\text{Tb}^{3+}$  и др.). Поэтому мы нашли возможным и в тех случаях, когда полосы поглощения могут быть вызваны переходами на несколько близкорасположенных уровней (например, целый ряд длинноволновых полос  $\text{Sm}^{3+}$ ) воспользоваться интерпретацией, приведенной для аквоионов в [1, 9].

Параметры  $I_\lambda$  рассчитывались по способу наименьших квадратов [13]. Достаточно уверенно оказалось возможным определить  $I_4$  и  $I_6$  для всех рассматриваемых РЗ, а параметр  $I_2$  — только для  $\text{Eu}^{3+}$ . Максимальные отклонения между  $f_{\text{расч.}}$  и  $f_{\text{экс.}}$  наблюдаются у  $\text{Sm}^{3+}$ , что, возможно, связано с принятыми упрощениями.

Параметры  $I_\lambda$  приведены в табл. 2, здесь же для сравнения даны  $I_\lambda$  аквоионов из [1].

Как видно из табл. 2, параметры  $I_4$  и  $I_6$  изменяются под влиянием окружения в 2—3 раза, а параметр  $I_2$  — более чем в 10 раз и имеет максимальное значение у салицилата европия.  $I_4$  и  $I_6$  для этого комплекса определить не удалось, так как коротковолновые полосы поглощения, для которых  $M_4$  и  $M_6$  отличны от нуля, закрыты полосой переноса заряда [14].

Используя уравнение (1) и экспериментально наблюдаемые значения  $I_\lambda$ , можно предполагать, в каких случаях переходы в ионе РЗ могут оказаться «сверхчувствительными» к окружению [8]. Как установлено, существенно изменяется с окружением только параметр  $I_2$ , матричный элемент  $M_2$  отличен от нуля для переходов с  $\Delta J \leq 2$ . Однако из этих переходов «сверхчувствительными» будут только те, у которых достаточно велики значения  $|M_2|^2$  по сравнению с  $|M_4|^2$  и  $|M_6|^2$ .

Для исследованных нами полос поглощения  $\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{Dy}^{3+}$  матричные элементы  $|M_2|^2$  малы по сравнению с  $|M_4|^2$  и  $|M_6|^2$ , поэтому на спектры поглощения не влияет параметр  $I_2$  и интенсивности этих полос мало



Таблица 1  
Сила осцилляторов после поглощения азотнокислых солей и комплексов ионов  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  в метаноле

$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$	Область спектра, см <sup>-1</sup> Интерпретация $6H_{7/2} \rightarrow$ $f_{\text{акц.}} \times 10^6$ $f_{\text{м.раст.}} \times 10^6$ $f_{\text{ат.раст.}} \times 10^6$	17600—	19800—	20200—	21300—	22000—	22200—	23300—	24300—	25400—	
		18100	20200	21300	21800	22200	22900	24200	26000		
		$4G_{7/2}$	$4G_{7/2}$	$3I_{9/2}, 4M_{15/2}, 4I_{11/2}$	$4I_{13/2}$	$4F_{5/2}$	$4M_{17/2}, 4G_{9/2}$	$(6P, 4P_5)$	$4L_{15/2}, 4F_{7/2}, 6P_{7/2}$	$4L_{15/2}, 4G_{11/2}$	
		0.028	0.029	1.5	0.85	0.01	0.17	1.34	5.2		
		0.023	0.0007	—	—	0.006	—	—	—		
		0.016	0.11	4.46	0.82	0.055	0.32	0.7	5.2		
		16800—	17200—	18500—	19000—	21000—	21400—	23900—	24800—		
		17100	17300	18900	19850	21200	21500	24300	25500		
		$7F_1 \rightarrow 5D_0$	$7F_0 \rightarrow 5D_0$	$7F_1 \rightarrow 5D_1$	$7F_0 \rightarrow 5D_1$	$7F_1 \rightarrow 5D_2$	$F_0 \rightarrow 5D_2$	$7F_1 \rightarrow 5D_3$	$7F_0 \rightarrow 5L_6$		
		0.035	0.0025	0.18	0.027	0.14	0.29	0.2	3.2		
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$	Область спектра, см <sup>-1</sup> Интерпретация $f_{\text{акц.}} \times 10^6$	—	0.0056	0.24	0.029	—	0.31	0.32	3.8		
		—	0.0069	0.2	0.022	—	0.22	0.13	3.7		
		—	0.0069	0.244	0.024	0.014	0.432	0.248	5.6		
		—	0.022	0.29	0.024	—	0.52	—	—		
$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$	Область спектра, см <sup>-1</sup> Интерпретация $f_{\text{акц.}} \times 10^6$	20200—	25800—	26800—	27800—	28000—	28000—	29300—	29300—		
		20700	26800	27800	27800	27800	27800	27800	29300		
		$7F_6 \rightarrow 5D_4$	$7F_6 \rightarrow 5D_3, 5G_6$	$7F_6 \rightarrow 5L_{10}$	$7F_6 \rightarrow 5L_{10}$	$7F_6 \rightarrow 5L_{10}$	$7F_6 \rightarrow 5L_{10}$	$7F_6 \rightarrow 5L_{10}$	$7F_6 \rightarrow 5L_{10}$		
		0.068	0.67	0.84	0.84	0.84	0.84	0.84			
$\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$	Область спектра, см <sup>-1</sup> Интерпретация $f_{\text{акц.}} \times 10^6$	20500—	21700—	23000—	24600—	25300—	26000—	26000—	26000—		
		21400	22400	23800	25400	26000	26000	26000			
		$4F_{9/2}$	$4I_{15/2}$	$4G_{11/2}$	$4F_{15/2}$	$4F_{15/2}$	$4F_{15/2}$	$4F_{15/2}$			
		0.22	0.49	0.11	0.32	1.13	1.13	1.13			

$f_{\text{ак.}}$  — сила осциллятора вынужденного электрического дипольного перехода,  $f_{\text{м.}}$  — сила осциллятора магнитного дипольного перехода. В тексте приведены определенные нами силы осцилляторов ( $f_{\text{акц.}}$ ) некоторых мало интенсивных после поглощения актинонов. Значения  $f_{\text{акц.}}$  рассчитаны с учетом, что населенности уровней  $7F_0 - C_0$  и  $7F_1 - C_1$  при 25° равны:  $C_0 = 1.546 \frac{C}{C}$ ,  $C_1 = 3.36 \frac{C}{C}$ , где  $C$  — общая концентрация ионов РЗ.



Таблица 2  
Значения параметров  $I_\lambda$  для ионов РЗ в метаноле и воде \*

$\text{Ln}^{3+}$	Растворитель	$I_2 \cdot 10^9$ , см	$I_4 \cdot 10^9$ , см	$I_6 \cdot 10^9$ , см
$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$4.1 \pm 50$	$6.6 \pm 0.3$	$9.3 \pm 2.3$
$\text{Sm}^{3+}$	$\text{H}_2\text{O} + \text{HClO}_4$	$1.17 \pm 1.12$	$5.32 \pm 0.35$	$3.47 \pm 0.33$
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$14.1 \pm 3.0$	$22.6 \pm 9.2$	8.15
$\text{Eu}^{3+}$	$\text{H}_2\text{O} + \text{HClO}_4$	1.88	8.59	$6.96 \pm 0.46$
$\text{Eu}^{3+}$ -бензойная кислота 1:3:4	$\text{CH}_3\text{OH}$	$16.5 \pm 1.4$	$27.5 \pm 3.6$	9.0
$\text{Eu}^{3+}$ -о-метоксибензойная кислота 1:3:3	$\text{CH}_3\text{OH}$	$12.6 \pm 0.4$	$9.4 \pm 1.0$	9.3
$\text{Eu}^{3+}$ -фталевая кислота 2:3:4	$\text{CH}_3\text{OH}$	$20.7 \pm 3.6$	$19.0 \pm 8.8$	14.2
$\text{Eu}^{3+}$ -салициловая кис- лота 1:3:3	$\text{CH}_3\text{OH}$	$24.0 \pm 6.3$	—	—
$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$	$\text{CH}_3\text{OH}$	0.316	4.3	6.6
$\text{Tb}^{3+}$	$\text{H}_2\text{O} + \text{HClO}_4$	$0.005 \pm 0.04$	$9.26 \pm 2.96$	$4.45 \pm 0.29$
$\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$1.0 \pm 3.16$	$5.4 \pm 0.16$	$4.7 \pm 0.1$
$\text{Dy}^{3+}$	$\text{H}_2\text{O} + \text{HClO}_4$	$1.93 \pm 5.23$	$4.44 \pm 0.21$	$4.46 \pm 0.28$

\* Значения параметров  $I_\lambda$  для аквоионов РЗ даны из работы [1].

зависят от окружения. По этой же причине оказалось невозможным достоверно определить величину  $I_2$ .

Переходы  ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$ ,  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ ,  ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_2$  у  $\text{Eu}^{3+}$  имеют только один матричный элемент  $M_2$ , отличный от нуля, поэтому все они с изменением среды должны изменяться одинаково и пропорционально  $I_2$ , т. е. эти переходы у  $\text{Eu}^{3+}$  должны быть «сверхчувствительными». Раньше считался «сверхчувствительным» только переход  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$  [7]. Действительно, в ряду комплексов (табл. 1) интенсивность полос  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$  и  ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$  возрастает одинаково (в 1.8 и 1.62 раза соответственно). По нашим данным,  $f_{\text{эксп.}}$  полосы  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$  для  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  в воде —  $0.0296 \cdot 10^{-6}$ , полосы  ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$  —  $0.0218 \cdot 10^{-6}$ . Эти значения на порядок меньше значений, приведенных в табл. 1 для  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  в метаноле.  $f_{\text{эксп.}}$  полосы  ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_2$  у аквоиона из-за ее малой интенсивности определить не удалось.

Для иона  $\text{Tb}^{3+}$  только полоса в области  $20\ 500\ \text{см}^{-1}$ , соответствующая переходу  ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ , могла быть «сверхчувствительной». Однако этого эффекта не наблюдалось —  $f_{\text{эксп.}}$  аквоиона тербия, по нашим данным, равно 0.034, т. е. в 2 раза меньше, чем в метаноле. У комплексов с ароматическими кислотами наибольшая интенсивность получена для салицилата тербия состава 1:3:4 —  $f_{\text{эксп.}} = 0.085$ . В то же время параметр  $I_2$  для  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$  в метаноле много больше, чем у аквоиона (табл. 2). Малые изменения интенсивностей перехода  ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$  обусловлены тем, что матричные элементы  $M_\lambda$  одного порядка величины, а параметр  $I_2$  остается меньше параметров  $I_4$  и  $I_6$ . Таким образом, для перехода  ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$  у  $\text{Tb}^{3+}$  можно ожидать большей зависимости интенсивности от окружения, чем это наблюдалось при переходе от аквоиона к спиртовому комплексу, и комплексам с ароматическими кислотами.

Среди полос поглощения  $\text{Eu}^{3+}$  полоса, расположенная в области  $17\ 200\ \text{см}^{-1}$  и соответствующая переходу  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ , ведет себя как «сверхчувствительная» полоса. Выше приведенные рассуждения о возникновении «сверхчувствительных» переходов с точки зрения теории Джадда в данном случае неприменимы, так как этот переход запрещен правилами отбора и оказывается возможен вследствие того, что квантовое число  $J$  в поле лигандов только приближенно сохраняет свой смысл [11]. Для раствора  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  в воде нами были получены следующие значения  $\epsilon_{\text{макс.}}$  и  $f_{\text{эксп.}}$  перехода  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$   $\epsilon \sim 0.006$ ,  $f = 0.0004$ , что в 6 раз меньше, чем у раствора  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  в метаноле. Еще больше возрастает интенсивность

перехода  
в 60 раз  
сила пол  
комплекс  
лены по  
Полуэ  
РЗ може  
польного  
можно за  
степени  
электрич  
ных пере  
→  ${}^4G_{3/2}$  Sm  
средах. Э  
вании вл  
переходов  
В раб  
полос пог  
сферных  
в отличие  
менения  
изменения  
ческими к  
дипольных  
 $\text{Tb}^{3+}$  [6] п  
рактеру с  
Я искр  
и ценные с  
харчене и

- [1] W. T. 1968.
- [2] B. R.
- [3] G. S.
- [4] H. S. J. Che
- [5] H. П. Ю. И.
- [6] Н. А. А. А.
- [7] С. К.
- [8] W. T. 42, 37
- [9] W. T. 1968.
- [10] Б. С. Н.
- [11] М. А.
- [12] Н. Г.
- [13] Б. М. М., 19
- [14] В. Л. К. р у з е
- [15] К. Б. Я. в и д е соедин
- [16] Н. К. Д. р ю ш компле



перехода  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$  в ряду комплексов — в салицилате европия  $f_{\text{эксп.}}$  в 60 раз больше, чем у аквоиона. В связи с этим интересно отметить, что сила поля в метаноле больше, чем в воде, а из всех исследованных нами комплексов она максимальна у салицилатов РЗ. Эти данные были установлены по смещению полос поглощения комплексов [6, 15].

Полуэмпирическая оценка интенсивностей полос поглощения в ионах РЗ может оказаться полезной при определении вклада магнитного дипольного и электрического дипольного излучений в переходе. Например, можно заключить, что переход  ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$  у  $\text{Sm}^{3+}$  обусловлен в большой степени магнитным дипольным излучением, а переход  ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4G_{7/2}$  — электрическим дипольным. Поскольку интенсивности магнитных дипольных переходов очень мало зависят от окружения, для полосы  ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$   $\text{Sm}^{3+}$  можно ожидать почти постоянной интенсивности в различных средах. Эти выводы были в дальнейшем использованы нами при исследовании влияния окружения на суммарную излучательную вероятность переходов с уровня  ${}^4G_{5/2}$  у  $\text{Sm}^{3+}$ .

В работе [16] были сформулированы основные отличия в поведении полос поглощения ионов РЗ при образовании внешнесферных и внутрисферных комплексов. Так, при образовании внешнесферных комплексов в отличие от внутрисферных могут наблюдаться только небольшие изменения интенсивностей переходов и отсутствует смещение полос. Характер изменения интенсивностей полос поглощения комплексов РЗ с ароматическими кислотами, кратко изложенный здесь, смещения электрических дипольных переходов, которые мы зарегистрировали для комплексов  $\text{Tb}^{3+}$  [6] показывает, что это внутрисферные комплексы, близкие по характеру связи к комплексам ионов РЗ с метанолом.

Я искренне благодарю В. Л. Ермолаева за предложенную тему работы и ценные советы при ее выполнении, а также весьма благодарна Б. П. Захарчене и А. А. Каплянскому за обсуждение результатов.

#### Литература

- [1] W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak. J. Chem. Phys., 49, 4412, 1968.
- [2] B. R. Judd. Phys. Rev., 127, 750, 1962.
- [3] G. S. Ofelt. J. Chem. Phys., 37, 511, 1962.
- [4] H. Samelson, A. Lempicki, V. A. Brophy, C. Brecher. J. Chem. Phys., 40, 2547, 1964.
- [5] Н. П. Богородицкий, Н. А. Казанская, Д. Б. Чеснокова, Ю. И. Херузе. Ж. прикл. спектр., 6, 66, 1967.
- [6] Н. А. Казанская, В. Л. Ермолаев, А. В. Мошинская, А. А. Петров, Ю. И. Херузе. Опт. и спектр., 28, 1150, 1970.
- [7] C. K. Jørgensen, B. R. Judd. Mol. Phys., 8, 281, 1964.
- [8] W. T. Carnall, P. R. Fields, B. G. Wybourne. J. Chem. Phys., 42, 3797, 1965.
- [9] W. T. Carnall, P. R. Field, K. Rajnak. J. Chem. Phys., 49, 4424, 1968.
- [10] Б. С. Непорент, Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 5, 634, 1958.
- [11] М. А. Ельяшевич. Спектры редких земель, 403. ГИТТЛ, М., 1953.
- [12] Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 24, 896, 1968.
- [13] Б. М. Шиголев. Математическая обработка наблюдений, 239. Физматгиз, М., 1960.
- [14] В. Л. Ермолаев, Н. А. Казанская, А. А. Петров, Ю. И. Херузе. Опт. и спектр., 28, 208, 1970.
- [15] К. Б. Яцимирский, Н. А. Костромина, З. Л. Шека, Н. К. Давиденко, Е. Е. Крисс, В. И. Ермоленко. Химия комплексных соединений РЗ элементов, 30, 44. Изд. «Наукова думка», Киев, 1966.
- [16] Н. К. Давиденко, А. А. Жолданов, Л. Н. Лугина, А. Г. Горюшко, К. Б. Яцимирский. Тез. докл. X всеоюз. совещ. по химии комплексных соединений (Киев, 1969 г.). Изд. «Наукова думка», Киев, 1969.

Поступило в Редакцию 31 марта 1970 г.