

УДК 546.65

ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЗЭ В СОЗДАНИИ ЖИДКИХ ОПТИЧЕСКИХ КВАНТОВЫХ ГЕНЕРАТОРОВ

И. М. Батяев

В статье обсужден химический круг вопросов, относящийся к применению комплексных соединений неодима, европия, гадолиния и тербия в жидких системах в качестве оптических квантовых генераторов. Кратко рассмотрен характер равновесий, возникающих в растворах. Проанализированы основные жидкие генерирующие системы. Эти системы могут быть разделены на два типа: хелатные системы с переносом поглощенной энергии от молекулы лиганда к иону РЗЭ (сюда относятся комплексные соединения европия, гадолиния и тербия) и системы, приготовленные на основе комплексных соединений неодима в неорганических растворителях. Последние отличаются повышенной фотоустойчивостью и являются в настоящее время более перспективными для приготовления жидких лазеров.

В статье также обсуждено влияние растворителей и структуры комплексных соединений на генерационные свойства используемых систем.

Библиография — 109 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1333
II. Основные редкоземельные элементы, на основе которых получены жидкие генерирующие системы	1335
III. Характер равновесий в генерирующих системах	1335
IV. Координационное число РЗЭ и тип симметрии некоторых комплексных соединений лантаноидов	1336
V. Основные жидкие генерирующие системы	1339
VI. Растворители	1345
VII. Структура комплексных соединений и ее связь с люминесценцией	1345

I. ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные элементы (РЗЭ) уже сравнительно давно и с успехом используются для создания оптических квантовых генераторов (ОКГ). К настоящему времени эффект генерации на кристаллах и стеклах получен на следующих редкоземельных элементах: Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb¹⁻⁵.

За последние 10 лет на основе комплексных соединений РЗЭ получено несколько многокомпонентных жидких систем, обладающих лазерными свойствами.

Создание ОКГ на жидких системах — весьма большая комплексная проблема, в разработке которой принимают участие физики и химики. Успешное продвижение исследований в этой области полностью зависит от их совместных усилий. При этом одни вопросы могут быть решены физиками, а другие — химиками.

К первой части задач, которые в принципе решаются физиками и поэтому могут быть названы условно «физическими», можно отнести такие вопросы, как методы расчета ОКГ в различных режимах работы; ряд экспериментально-теоретических задач по разработке и созданию актив-

ных сред на основе органических и неорганических материалов; выбор резонаторов, систем оптической накачки, оптических затворов.

Обычно физики исследуют основные характеристики ОКГ: интенсивность накачки, интенсивность излучения, к. п. д., а также спектральные и временные характеристики излучения лазеров. Существенную роль играет исследование углового расхождения излучения. Часть этих вопросов сформулирована и рассмотрена рядом авторов⁶⁻¹⁷.

Некоторые сведения, связанные с техническим применением твердотельных ОКГ, можно найти в монографии¹⁸.

Ко второй части, которая рассматривает круг вопросов, условно названных нами «химическими», можно отнести все физико-химические проблемы, связанные с изучением строения сложных многокомпонентных систем, используемых в качестве жидких оптических кватовых генераторов-лазеров. Сюда относятся вопросы, решаемые методами классической физической химии: термодинамика процессов образования комплексных соединений, а также изучение скоростей протекания химических реакций.

Не менее важен круг вопросов, связанных с изучением структуры возникающих комплексных соединений и их спектроскопическими свойствами в широком диапазоне спектра электромагнитных колебаний.

Наконец, можно сформулировать еще ряд вопросов, связанных с исследованием взаимодействия излучения и вещества.

Ввиду большого количества проблем, которые должны быть решены при создании жидких ОКГ, остановимся лишь на некоторых из них. Так, например, к химическим проблемам можно отнести подбор растворителей и их химическую очистку; выбор комплексобразующих лигандов, апротонных кислот, улучшающих свойства генерирующих систем, приготовление и подбор соединений, в виде которых РЗЭ могут быть введены в растворитель.

Требования к сложным генерирующим жидким системам диктуются свойствами самих ОКГ, т. е. достаточной концентрацией активных молекул, оптической однородностью систем, фотоустойчивостью системы. Сами по себе эти «физические» требования имеют глубокую физико-химическую подоплеку и требуют самого глубокого и тщательного физико-химического изучения.

Например, проблема растворимости является одной из наиболее сложных. Дело заключается в том, что с переходом к многокомпонентным системам с числом компонентов большим, чем четыре — пять, введение каждого нового компонента, улучшающего оптические свойства системы, весьма затруднительно. Это в особенности относится к неорганическим системам, которые, по-видимому, на данном этапе более перспективны в отношении создания ОКГ на жидких системах.

К числу неорганических систем, например, относятся системы, содержащие различные оксигалогениды и разнообразные апротонные кислоты.

Отсутствие единой количественной теории растворимости не позволяет с уверенностью теоретически предсказывать величины растворимостей определенных соединений РЗЭ в различных растворителях. При приготовлении жидких генерирующих систем с достаточно высокими концентрациями РЗЭ в каждом отдельном случае приходится довольствоваться экспериментальными данными. Весьма жесткие требования предъявляются к оптической однородности и прозрачности генерирующих систем, особенно на длине волны излучения, что, в свою очередь, требует самой тщательной очистки компонентов.

Однако не всегда даже самая тщательная первоначальная очистка химических соединений, используемых для приготовления лазерных жидкостей, дает положительные результаты, так как в процессе изготовления

систем возможно протекание реакций и образование побочных продуктов. Последние в сильной степени влияют на оптические свойства изготовленных генерирующих жидкостей. Поэтому приготовленные многокомпонентные жидкие системы часто должны быть подвергнуты дополнительной очистке, не ухудшающей генерационных свойств системы.

Фотоустойчивость ОКГ также является весьма сложным вопросом, относящимся к взаимодействию излучения с веществом, затрагивающим прочность сольватов и комплексных частиц.

Основными составными частями жидких генерирующих систем являются РЗЭ, комплексообразующие лиганды и растворители. На основании свойств полученных жидких лазерных систем попытаемся оценить влияние составных частей систем на свойства жидких лазеров.

II. ОСНОВНЫЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ, НА ОСНОВЕ КОТОРЫХ ПОЛУЧЕНЫ ЖИДКИЕ ГЕНЕРИРУЮЩИЕ СИСТЕМЫ

К настоящему времени генерация в растворах получена на четырех РЗЭ: европии, неодиме, тербии и гадолинии.

Генерирующие системы, полученные на основе этих РЗЭ, следует сразу же разделить по типу «работы» лазеров. Если системы, приготовленные на европии, гадолинии и тербии действуют по так называемой «шестиуровневой» схеме с передачей поглощенной энергии накачки от лиганда к иону РЗЭ, то система, приготовленная на неодиме, имеет четырехуровневую схему лазерного действия. В связи с этим будет различной роль, которую играет каждая составная часть генерирующей системы, а также будут различными требования, предъявляемые к составным частям систем.

III. ХАРАКТЕР РАВНОВЕСИЙ В ГЕНЕРИРУЮЩИХ СИСТЕМАХ

Для получения новых жидких лазерных систем нужны подробные исследования термодинамических свойств этих систем, сюда относятся типы равновесий, возникающих в растворах, и зависимость изменения равновесий при изменении температуры в процессе накачки. Температурный диапазон может изменяться в широком интервале. Отметим, что равновесия, возникающие в таких системах, могут быть разделены на три типа.

1. Сольватационные равновесия, которые характеризуют процессы взаимодействия Nd, Eu, Gd, Tb с молекулами растворителя.

2. Равновесия, сопровождающие процессы комплексообразования ионов РЗЭ с различными органическими и неорганическими аддендами, присутствующими в лазерных системах.

3. Процессы, когда оба типа равновесий могут принимать участие в комплексообразовании.

Ионы РЗЭ взаимодействуют в растворе как с молекулами растворителя, так и с молекулами комплексообразующих лигандов. В этих процессах конкурентной сольватации комплексообразования в зависимости от прочности образующих комплексов химические процессы могут протекать преимущественно по одному из трех направлений.

Весьма часто в процессе приготовления генерирующей лазерной системы следует стремиться к тому, чтобы молекулы растворителя были вытеснены из внутренней сферы комплекса, так как в состав молекул растворителя обычно входят группы CH_2 и OH , имеющие высокую частоту колебаний, что способствует утечке энергии при безызлучательных переходах. Комплекс такого рода должен иметь прочную внутреннюю сферу, а молекулы растворителя должны находиться во внешней сфере.

Распределение лигандов во внутренней сфере подчиняется законам координации, а распределение молекул во внешней сфере может и не подчиняться этим законам, а определяться законами статистического распределения. Наиболее полные представления о прочности образующихся сольватных комплексов РЗЭ в различных растворителях могут дать термодинамические функции процессов сольватации, но сведений об этих функциях в неводных растворителях немного^{19, 20}.

Другой, не менее важной стороной при исследовании лазерных эффектов является координационное число РЗЭ, структура и тип симметрии образующих комплексов. В настоящее время этим вопросам уделяется все больше внимания²¹.

IV. КООРДИНАЦИОННОЕ ЧИСЛО РЗЭ И ТИП СИММЕТРИИ НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ

При изучении конкурентного комплексообразования следует принимать во внимание переменные координационные числа РЗЭ. В некоторых ранних работах РЗЭ приписывали координационное число, равное шести²²⁻²⁴.

Позднее появились работы, показавшие, что координационное число РЗЭ является переменным. При этом координационное число в начале ряда РЗЭ равно 9, а начиная с эрбия уменьшается до шести^{26, 27}. В табл. 1 собраны работы, в которых различные авторы различными методами обосновывают координационные числа РЗЭ. Следует отметить, что координационные числа, приписываемые тем или иным РЗЭ в растворах, строго говоря, должны и определяться в этих растворах. Однако многие авторы ссылаются на координационное число РЗЭ, определенное методом рентгеноструктурного анализа твердых солей РЗЭ^{26, 27}. Такое перенесение координационного числа РЗЭ на растворы опасно и не корректно, хотя в некоторых случаях этот метод оправдывает себя.

Координационное число, симметрия, точечная группа, определенные методом рентгеноструктурного анализа кристаллов, иногда помогают расшифровывать структуру сольватно-лигандных комплексных соединений, образующихся в растворах. Поэтому в табл. 1 наряду с координационными числами РЗЭ, полученными в растворах, представлены некоторые неполные данные, относящиеся к определению координационных чисел в твердых солях. По-видимому, большей аналогией со структурой кристаллических соединений обладают растворы с высокой концентрацией солей, близкой к насыщению. В разбавленных растворах сильных электролитов координационное число и вид симметрии сольватного комплекса в основном зависят от структуры растворителя, окружающего ион металла. Лиганды, находящиеся во внешней координационной сфере, оказывают более слабое влияние на сольватный комплекс. Смена растворителей приводит к изменению координационного числа и симметрии сольватного комплекса^{31, 33, 38}. С увеличением концентрации лиганда и вхождением его во внутреннюю сферу иона РЗЭ координационное число и симметрия сольватной структуры также меняются.

Наиболее показательны и корректны в этом отношении работы Луговой и Давиденко^{34, 35}. В них проведено сопоставление спектров поглощения водных растворов и кристаллогидратов солей хлоридов, бромидов, перхлоратов, броматов лантаноидов с целью получения данных о строении аква-ионов РЗЭ — Nd, Er, Eu. В частности, показано, что наряду с существующей в растворе доминирующей формой аква-иона $\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ симметрии D_{3h} существуют аква-ионы другого строения.

ТАБЛИЦА 1

Координационные числа РЗЭ, определенные в различных системах

Система	Метод	Координационное число	Вид симметрии. Точечная группа	Ссылки на литературу
$\{Ln(H_2O)_9\} (C_2H_5SO_4)_3$ Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Y	Рентгеноструктурный анализ кристаллов	9	Симметрия кристаллического поля — тригонально-бипирамидальная, C_{3h}	25
$Ln(ClO_4)_3 \cdot H_2O$	ЯМР	Переменное, изменяется от 9 в начале ряда РЗЭ до 6 в конце начиная с Fg. Для Gd—9 или 8 $\frac{1}{2}$		26, 27
Ln—N-оксипентилтетрауксусная кислота — H_2O	Потенциометрический	От La до Ho предполагается равным 8		23
$Ln(NO_3)_3 \cdot H_2O$ Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Er, Yb, Y. C $Ln(NO_3)_3$ — переменная от 0,140 до 0,325 моль/1000 г	Дериватографический	$6 \pm 0,6$ для всех ионов РЗЭ		29
Ce^{3+} — диэтилтриаминпентауксусная кислота — H_2O	Потенциометрический	Предполагается равным 8		30
$PrCl_3 \cdot H_2O$ $[Pr(H_2O)_9]^{3+}$	Спектрофотометрический	9	D_{3h}	31
$PrCl_3 \cdot CH_3OH$	»	9	Раствор содержит две или больше сольватных частиц. Преобладают частицы $PrCl_2 \cdot 7 CH_3OH^+$ с симметрией C_{2v}	31
$PrCl_3 \cdot C_2H_5OH$	»	9	D_{3h}	31
$PrCl_3 \cdot n \cdot C_3H_7OH$	»	По-видимому, 8	Симметрия ниже, чем D_{3h}	31
$[Nd(H_2O)_9] (BrO_3)_3$	Рентгеноструктурный анализ кристаллов	9	D_{3h}	32
$NdCl_3 \cdot H_2O$	Спектрофотометрический	8	D_{2h}	33
$NdCl_3 \cdot CH_3OH$	То же	8	Ниже D_{2h}	33
$NdCl_3 \cdot C_2H_5OH$	»	8	Ниже D_{2h}	33
$[Nd(H_2O)_9] X_3$ $X = Cl^-, Br^-, Br, O_3^-, ClO_4^-$	Спектрографический. Сравнение кристаллов и растворов	9	D_{3h}	34
(C ~ 0,1 моль/л)			Предполагается существование в растворах наряду с доминирующей формой аква-ионов другого строения	
$Nd(ClO_4)_3 \cdot H_2O$ LiCl или KCNS $C_{LiCl} 10-14$ моль/л $C_{KCNS} 3-10$ моль/л	То же	9 или 8	D_{3h} в растворе существует несколько структур	35

(продолжение)

Система	Метод	Координационное число	Вид симметрии. Точечная группа	Ссылки на литературу
Nd (A) _n [*] и Nd (B) _n [*] в CH ₃ OH; CH ₃ OH—H ₂ O	Спектрофотометрический. Сравнение кристаллов и растворов	8	Комплексы Nd(АА) ₃ и Nd(БА) ₃ существуют в растворе с двумя молекулами растворителя во внутренней сфере	36
EuCl ₃ —H ₂ O	Спектрофотометрический и люминесцентный	7—8	D _{2h}	31, 37, 38
EuCl ₃ —CH ₃ OH	То же	7—8	C _{2v}	33
EuCl ₃ —C ₂ H ₅ OH	»	7—8	C _{2v}	38
Eu(TTA) ₃ ·2ТБФ [*]	Экстракция	8	—	39
[Gd(H ₂ O) ₆ Cl ₂]Cl	Рентгеноструктурный анализ кристаллов	8	P ² ₁ /n	40
GdCl ₃ —H ₂ O	Спектрофотометрический		D _{2h}	33
GdCl ₃ —CH ₃ OH	То же		C _{2h}	33
GdCl ₃ —C ₂ H ₅ OH	»		C _{2h}	33
[Gd(H ₂ O) ₉](ClO ₄) ₃	ЯМР	9	—	41
[Er(H ₂ O) ₆]Cl ₂ ⁺ [Er(H ₂ O) ₆]I ₂ ⁺	Рентгеноструктурный анализ растворов	6	D _{2h} октаэдрическое окружение 6 молекулами воды. Два иона хлора занимают противоположные углы октаэдра во втором слое	42
ErCl ₃ —H ₂ O	Спектрофотометрический		D _{2h}	33
ErCl ₃ —CH ₃ OH	То же		C _{2h}	33
ErCl ₃ —C ₂ H ₅ OH	»		C _{2h}	33

* Примечание: А — остаток ацетилацетона, В — остаток бензоилацетона, ТТА — остаток тенолтрифторацетона, ТБФ — три-(n-бутил)фосфат.

В работе³⁵ при более высоких концентрациях KCNS и LiCl, достигающих соответственно 10 и 14 M, показано сосуществование структур с координационным числом 9 и симметрией D_{3h} с координационным числом 8 и нескольких структур с равноценным и неравноценным положением лигандов.

Метод спектроскопии оказался весьма плодотворным для сопоставления строения комплексов Nd с β-дикетонами в кристаллах и растворах³⁶. На основании сопоставления спектров отражения кристаллических ацетилацетонатов и бензоилацетонатов Nd и спектров поглощения метанольных и водно-метанольных растворов, содержащих комплексы Nd с ацетилацетоном и бензоилацетоном различного стехиометрического состава, сделан вывод о составе внутренней координационной сферы упо-

мянутых комплексных соединений. Показано, что комплексы $\text{Nd}(\text{AA})_3$ и $\text{Nd}(\text{BA})_3$ существуют в растворе с двумя молекулами растворителя во внутренней сфере.

По мере получения данных о кристаллических структурах комплексов РЗЭ с различными органическими лигандами эти сведения могут быть использованы для изучения строения растворов методом спектроскопии^{44–47}.

Для установления структуры сольватно-лигандных комплексов применяются также методы ЯМР и рентгеноструктурного анализа растворов^{37, 41–43}. В настоящее время рентгеноструктурный анализ жидкостей все с большим успехом применяют для расшифровки структурных особенностей ближнего окружения катионов в водных растворах^{48, 49}.

На основании данных табл. 1 можно сделать некоторые предварительные выводы. Координационное число La, Ce, Pr, Nd, Gd равно 9 или 8. Для Eu характерны координационные числа 8 и 7. Начиная с Eu координационное число РЗЭ уменьшается до 6.

На изменение координационных чисел РЗЭ и вид симметрии их сольватно-лигандных комплексов оказывают влияние, в первую очередь, как структура молекул растворителя, так и структура молекул лигандов, координирующихся во внутренней сфере. При определении состава внутрисферных комплексных соединений РЗЭ следует принимать во внимание переменные координационные числа, приведенные в табл. 1. Отметим, что существует работа, в которой дериватографическим методом было определено координационное число РЗЭ, равное шести²⁹.

V. ОСНОВНЫЕ ЖИДКИЕ ГЕНЕРИРУЮЩИЕ СИСТЕМЫ

Основные данные по жидким генерирующим системам собраны в табл. 2. Анализ приведенных в таблице данных позволяет сделать следующие выводы.

Если число РЗЭ, на которых приготовлены жидкие генерирующие системы, сравнительно невелико, то число комплексобразующихся лигандов, использованных для этих целей, достаточно широко.

Большую часть применяемых комплексобразующих лигандов сближает механизм работы генерирующей системы. Два механизма генерации могут служить своеобразным барьером, который позволяет классифицировать и охарактеризовать комплексные соединения, образующиеся в различных растворителях.

Большинство генерирующих систем приготовлены на комплексных соединениях с различными β -дикетонами. Эти системы объединяет один общий механизм поглощения энергии органической частью молекулы с последующей передачей этой энергии к Eu или Tb.

При этом восемь первых комплексных соединений имеют примерно одинаковую структуру, в которой центральный атом металла окружен четырьмя лигандами, занимающими восемь координационных мест. Таким образом, внутренняя сфера таких комплексных соединений представляется полностью насыщенной и все молекулы растворителя вытеснены во внешнюю сферу. По своей структуре это обычные клешневидные соединения, характерные для β -дикетонатов.

Исследование спектров люминесценции октакоординированных хелатов европия общей формулы $\text{EuL}_4 \cdot \text{P}$ (где P — пиперидин, а L — один из трех β -дикетонов: бензоилацетон, дибензоилметан или бензоилтрифтороацетон) позволило сделать вывод, что среди всех хелатов европия только октакоординированные хелаты проявляют лазерный эффект⁵⁶. В качестве растворителей были использованы смеси: 1) стандартный спирто-

Свойства лазерных растворов

№ пп	Комплексные соединения	Растворитель	Концентрация	Лазерный переход	Длина волны излучения лазера, Å	Ширина лазерного излучения, Å	Время жизни, мксек	Порог генерации, дж	Температура, °К	Ссылки на литературу
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	EuB ₃ NB * Термогравиметрический анализ указывает, что EuB ₃ слабо связан с 1 мо- лем бензоилацетона	C ₂ H ₅ OH:CH ₃ OH 3:1 (стандартный спир- товой раствори- тель)	2,5·10 ⁻² М	⁵ D ₀ — ⁷ F ₂	6114	—	445 (150° К)		298° К	50, 51, 52
2	Eu(БТФА) ₄ П	CH ₃ CN ацетонитрил	0,01 М	⁵ D ₀ → ⁷ F ₂	6119	—	5200	1700	298° К	53
3	Eu(ТТА) ₄ ·ДМА T _{пл.} = 194—195°	То же	5·10 ⁻³ М	⁵ D ₀ → ⁷ F ₂	6115	—	—	800	268° К	54, 55
4	Eu(ТФА) ₄ ·HNR ₃ T _{пл.} = 194—195°	»	10 ⁻² М	⁵ D ₀ — ⁷ F ₂	6119	—	—	800	268° К	54, 55
5	Eu(БТФА) ₄ ·И T _{пл.} = 194—195°	»	7,5·10 ⁻³ М	⁵ D ₀ — ⁷ F ₂	6118	—	—	800	268° К	54, 55
6	Eu (БТФА) ₄ Пирр T _{пл.} = 212—213°	»	Переменная 10 ² —10 ³ М, концентрацион- ный минимум лазерного дей- ствия 1,5·10 ⁻³ М	⁵ D ₀ — ⁷ F ₂	6118	40	—	Зависит от concentra- ции комп- лекса (850÷500)	233÷303°К	54, 55, 56
7	Eu(O—Cl— БТФА ₄)·ДМА T _{пл.} = 194—195°	»	7,5·10 ⁻³ М	⁵ D ₀ — ⁷ F ₂	6117,5±1	25	670±20	140—150	294	57, 58
8	Eu(B) ₄ Na	2 части диметил- формамида, 5,6— этанола, 0,8 — пропанола	10 ⁻² М	⁵ D ₀ — ⁷ F ₂	6111	19 см ⁻¹	—	—	293	59

9	Tb(ТФА) ₃ $T_{пл.} = 135-137^\circ$	Ацетонитрил или диоксан-1,4	$2,5 \cdot 10^{-3} M$	$D_4 - {}^7F_5$	5470	—	200	1700	298° К	60
10	Gd(ТТФК) ₃ ·D	Ацетонитрил	$2,5 \cdot 10^{-3} M$	Неразделены		—	—	—	комнатная	61
11	Nd(ПФА)·C ₁₂ H ₈ N ₂	Диметиосульф- оксид	0,2 M	${}^4F_{3/2} - {}^4I_{11/2}$	10 570	—	50	314—315	298° К	63—68
12	Nd ₂ O ₃ —SeOCl ₂ —SnCl ₄ NdCl ₃ —SeOCl ₂ —SnCl ₄ Nd ₂ O ₃ —SeOCl ₂ —SbCl ₅ NdCl ₃ —SeOCl ₂ —SbCl ₅	SeOCl ₂	Nd ³⁺ 0,02—0,75 N оптимальная концентрация 0,5 N SnCl ₄ — 500 г/л	${}^4F_{3/2} - {}^4I_{11/2}$	10 566	160	110÷260	6÷40	298° К	62
13	Nd ₂ O ₃ —POCl ₃ —SnCl ₄ POCl ₃ : SnCl ₄ = 5 : 1	POCl ₃	Пороговая концентрация Nd $3,2 \cdot 10^{-4} M$	${}^4F_{3/2} - {}^4I_{11/2}$	10 530	28	170÷200	3300	комнатная	73,74
14	Nd(ClO ₄) ₃ —POCl ₃ —TiCl ₄	То же	0,1 M	${}^4F_{3/2} - {}^4I_{11/2}$	10 530	4	—	30	То же	75
15	Nd ³⁺ —POCl ₃ —SnCl ₄ Nd ³⁺ —POCl ₃ —TiCl ₄	»	3%	${}^4F_{3/2} - {}^4I_{11/2}$	10 522 10 540	4	120—180 140	28 32	300° К	76
16	Nd ₂ O ₃ —POCl ₃ ·SnCl ₄ $\theta = 4,41 \cdot 10^{-3} рад$	»	0,1—0,2 M	${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	10 600		240	375	комнатная	77—79
17	Nd ³⁺ —POCl ₃ —SnCl ₄	»	$C_{Nd} = 2-10\%$	${}^4F_{3/2} - {}^4I_{11/2}$	10 525±5	10 в пло- ском ре- зонаторе	260—280			80—82
18	Nd ³⁺ —POCl ₃ —TiCl ₄	»	То же	${}^4F_{3/2} - {}^4I_{11/2}$	10 525±5		210—230			80—82
19	Nd ³⁺ —POCl ₃ —TaCl ₅	»	»	${}^4F_{3/2} - {}^4I_{11/2}$	10 525±5	Фабри- Перо	150—180			80—82
20	Nd ³⁺ —POCl ₃ —HfCl ₄	»	»	${}^4F_{3/2} - {}^4I_{11/2}$	10 525±5	3 в сфе- рическом	150—180			80—82

Примечание. Б — остаток бензоилацетона (НБ), БТФА — остаток бензоилтрифторацетона, П — пиперидин, ТТА — остаток теноилтрифторацетона, ДМА — диметиламин, ТФА — остаток трифторацетилацетона, И — имидазол, Пизер — пирролидин, ПФК — пентафторпропионовая кислота, Д — дипиридил.

ной растворитель (ССР) — смесь этанола и метанола 3:1; 2) диметилформамидный растворитель — смесь стандартного спиртового растворителя и диметилформамида (ДМФ) 4:1; 3) нитрильный растворитель — смесь трех нитрилов: ацето-, пропио- и бутиронитрилов при соотношении 1:1:1.

Установлено, что наиболее эффективными для получения генерации являются хелаты с симметрией D_4 , C_4 , D_2 . Исследованные хелаты вполне устойчивы к облучающим импульсам высокой интенсивности. Их химическая устойчивость определяется лигандом, растворителем и концентрацией раствора. Химическая структура координирующихся β -дикетон-ов также играет значительную роль.

Представляется весьма показательным, что из девяти галогенозамещенных бензоилтрифторацетона (орто-, мета- и пара-фтор-, хлор и бром-производные) только орто-замещенные производные способны к лазерным эффектам в виде соединений $\text{EuL}_4 \cdot \text{ДМА}$. При этом самым низким порогом накачки обладает *о*-хлор-замещенное соединение⁵⁸.

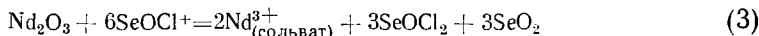
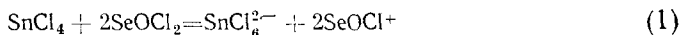
Девятое и десятое комплексные соединения (табл. 2) отличаются тем, что атом металла в них является координационно ненасыщенным. Во внутренней сфере остаются одно или два свободных места для молекул растворителя — ацетонитрила или диоксана. Что же касается одиннадцатого комплексного соединения — неодима с пентафторпропионовой кислотой и *о*-фенантролином, то переменное координационное число для неодима, равное восьми или девяти, позволяет предполагать во внутренней сфере присутствие молекул растворителя — диметилсульфоксида, координирующихся с металлом.

Двенадцатая система, приготовленная из окиси неодима, растворенного в хлористом селениле с добавками апротонных кислот, несколько отличается по своим физико-химическим свойствам от перечисленных выше систем. Это одна из первых систем, составленная полностью из неорганических компонентов, обладающая повышенной фотоустойчивостью. По своим генерационным свойствам эта система сравнима с лучшими образцами твердотельных систем, изготовленных на кристаллах $\text{Nd}^{3+} : \text{CaWO}_4$ и стеклах^{63, 64}.

Анализ люминесцентных свойств этой жидкой системы показывает, что по своей структуре она более близка к кристаллам неодима в вольфрамите кальция, чем к стеклам.

Попытаемся описать химические реакции, протекающие при растворении Nd_2O_3 и NdCl_3 в растворителе $\text{SeOCl}_2\text{—SnCl}_4$, используя данные некоторых работ, сделанных в этом направлении^{65–68}.

Реакции, протекающие в самом растворителе, могут быть описаны нижеследующими ступенчатыми равновесиями:



Суммарная реакция растворения окисла неодима в бинарном растворителе $\text{SeOCl}_2\text{—SnCl}_4$, приведенная в работе⁶⁹, может быть изображена в следующем виде:



В этих уравнениях ион $\text{Nd}_{(\text{сольтат})}^{3+}$ эквивалентен сольватированному иону с несколькими молекулами хлористого селенила, которые координируются во внутренней сфере с образованием $\text{Nd}(\text{SeOCl}_2)_n^{3+}$; во внеш-

ней сфере координируются анионы SnCl_6^{2-} или анионы других апротонных кислот. Косвенным доказательством тому, что апротонные кислоты присоединяются только во внешней сфере сольватированного иона неодима, может служить независимость электронных спектров поглощения неодима в видимой области от химической структуры апротонной кислоты. Наиболее сильные полосы поглощения неодима в областях 0,53; 0,74; 0,80; 0,86 мкм, соответствующие переходам $^4\text{G}_{5/2}$; $^2\text{G}_{7/2}$; $^4\text{S}_{3/2}$; $^4\text{F}_{1/2}$, $^2\text{H}_{9/2}$; $^4\text{F}_{5/2}$; $^4\text{F}_{3/2}$, остаются без изменения. Следовательно, электронейтральный комплекс неодима в растворе должен иметь следующее строение $[\text{Nd}(\text{SeOCl}_2)_n]_2(\text{SnCl}_6)_3$. Подробное выяснение процессов комплексобразования и структуры образующихся соединений в растворе требует дальнейших исследований.

Двуокись селена, образующуюся в процессе растворения оксида неодима, необходимо тщательно отфильтровывать, так как ее присутствие может послужить серьезным препятствием для получения эффекта генерации⁶⁵.

Следует отметить, что в случае растворения хлорида неодима растворы не содержат частиц двуокиси селена. В чистом оксихлориде селена NdCl_3 растворяется ограниченно. В двухкомпонентном растворителе $\text{SeOCl}_2 - \text{SnCl}_4$ хлорид неодима растворяется достаточно хорошо. И в этом случае конечными соединениями в растворе оксихлорида являются, по-видимому, сольватно-лигандные комплексы неодима типа $\text{Nd}(\text{SeOCl}_2)_x(\text{SnCl}_6)_{y(3-2x)-}$.

Геллер⁶⁸ использовал хлориды РЗЭ, полученные вакуумной сушкой в парах HCl . Эти соединения обычно содержат 1–2,5% воды. Следы воды в сильной степени влияют на время жизни люминесценции неорганической системы. Оно понижается до 20–30 мксек. Добиться эффекта генерации от таких систем не удается⁶⁵. Поэтому для получения безводных хлоридов РЗЭ следует воспользоваться более эффективными способами обезвоживания⁷⁰ или постараться отделить пары H_2O и HCl в процессе получения генерирующей системы.

Основные уравнения препаративного метода для получения лазерных растворов описаны Геллером⁶⁷. Обычно полученная смесь окрашивается в коричневый цвет из-за присутствия монохлорида селена — Se_2Cl_2 :



От монохлорида селена избавляются окислением при помощи KClO_3 .

Пары хлора и двуокиси хлора удаляют вакуумной обработкой. Роль SbCl_5 в качестве апротонной кислоты, улучшающей растворимость окиси неодима, аналогична роли SnCl_4 .

Сведения о получении эффекта генерации на Nd в бинарном растворителе оксихлорид фосфора — апротонная кислота появились практически одновременно в нескольких работах^{72–80}. Основные данные по исследованию этих систем приведены в таблицах под номерами 12–20. Отметим, что в этих системах использовали также BeCl_2 , ZnBr_2 , CdCl_2 , HgCl_2 , BCl_3 , BBr_3 , AlBr_3 , AlCl_3 , GaCl_3 , GaBr_3 , LnCl_3 , SnBr_4 , TiBr_4 , ZrCl_4 , ZrBr_4 , AsCl_3 , NbCl_5 , SbCl_5 и растворители SOCl_2 , CCl_4 .

Систематические исследования, проведенные группой авторов^{80–83}, дают основание полагать, что жидкие лазеры на оксихлориде фосфора более эффективны, чем системы, приготовленные на оксихлориде селена. Существует и другое мнение, что по своей эффективности эти системы эквивалентны⁶⁹.

Процесс растворения окислов и хлоридов Nd в бинарном растворителе оксихлорид фосфора — аprotонная кислота в некоторых чертах похож на процесс растворения в SeOCl_2 .

Схематическое изображение химической реакции растворителя оксида Nd в бинарном растворителе может быть представлено в следующем виде^{69, 84, 85}:



Здесь $\text{Nd}_{(\text{сольват})}$ является сольватированным ионом неодама, окруженным несколькими молекулами POCl_3 . Исследование структуры этого сольватного комплекса, а также термодинамического равновесия его с окружающей средой представляет непосредственный теоретический и практический интерес для улучшения свойств жидких люминесцирующих систем.

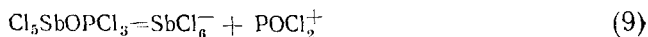
В работах^{84, 85} были использованы различные соединения неодама для получения жидких люминесцирующих систем. Наилучшие результаты по сходимости были получены в системе $\text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{SnCl}_4 - \text{POCl}_3$.

Результаты, полученные при измерении спектров поглощения и люминесценции Nd, позволили сделать вывод, что единообразие спектров растворов, полученных в разных условиях, обусловлено стереотипным ближайшим окружением активатора в растворе. В сольватном комплексе Nd первая координационная сфера состоит из молекул POCl_3 , координированных с Nd через кислород⁸⁶. Она достаточно прочна для того, чтобы при некоторых исследованных нами вариациях раствора образовывать единообразные центры свечения, что выражается в подобии спектров.

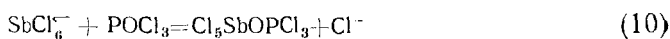
Подтверждение существования достаточно прочной сольватной оболочки можно найти и в работе⁸⁵, в которой показано наличие переноса энергии между ионами РЗЭ в $\text{POCl}_3 - \text{SnCl}_4$.

В качестве аprotонных кислот различные авторы предлагают самые разнообразные соединения галогенидов металлов⁶³⁻⁸³. Аprotонные кислоты играют существенную роль для повышения эффективности люминесценции. Дело заключается не только в улучшении растворимости солей неодама, например, в случае использования перхлората неодама в работе⁷⁵ концентрация металла в растворе достаточно высокая, так как сами перхлораты хорошо растворяются в POCl_3 , но люминесценция раствора $\text{POCl}_3 - \text{Nd}(\text{ClO}_4)_3$ — низкая. В этих же растворах люминесценция повышается скачком в пять раз при добавлении небольших количеств аprotонных кислот.

Повышение эффективности люминесценции автор объясняет ассоциацией анионов хлора с аprotонной кислотой. Наиболее эффективными аprotонными кислотами являются SnCl_4 , SbCl_5 , TiCl_4 , TaCl_5 , HfCl_4 . Частично поведение этих соединений в POCl_3 уже было исследовано, так, в случае взаимодействия SbCl_5 и POCl_3 предлагаются⁸⁷ следующие равновесия (K):



где $K = 4 \cdot 10^{-6}$. Для следующей ступени реакции:



K не превышает 10^{-9} . Подвижности, полученные из данных по электропроводности, более характерны для несольватированных ионов.

VI. РАСТВОРИТЕЛИ

Основные физико-химические сведения о природе растворителей приведены в табл. 3. Само число растворителей, в которых получены лазерные эффекты на ионах РЗЭ, невелико.

Все растворители можно условно разделить на две группы. К первой группе могут быть отнесены протонсодержащие органические соединения; ко второй — относятся апротонные растворители. С введением таких бинарных растворителей, как оксигалогенид металла — апротонная кислота, число растворителей, которые могут быть использованы для получения лазерных систем, будет расширяться.

Следует отметить, что в настоящее время появляются уже трехкомпонентные растворители типа $\text{POCl}_3 - \text{SOCl}_2$ — апротонная кислота⁸¹. Добавление SOCl_2 , CCl_4 и некоторых других компонентов способствует расширению области жидкого состояния и стабилизации растворов неодима при сохранении люминесцентных и генерационных характеристик⁸¹.

Таким образом, будущее, по-видимому, принадлежит многокомпонентным жидким лазерным системам, отдельные компоненты которых будут удачно дополнять друг друга в процессе создания оптимальных рабочих характеристик систем. Условие многокомпонентности рабочих систем естественно, так как ни один из растворителей обычно не обладает всем набором необходимых свойств. Все это относится как к протонсодержащим органическим растворителям, так и к апротонным^{89, 90}.

В работе⁹⁰ сделана попытка оценить перспективы применения различных растворителей для жидких генерирующих систем. В основном рассмотрены органические растворители, содержащие водородные связи. Анализ физико-химических свойств растворителей позволяет лишь в общих чертах наметить пути выбора наиболее эффективных растворителей.

VII. СТРУКТУРА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ЕЕ СВЯЗЬ С ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЕЙ

Возбужденный ион РЗЭ, например, неодима, может растрачивать свою энергию по двум основным механизмам.

Первым механизмом утечки энергии возбужденного Nd можно считать прямой ее переход при помощи колебаний к окружающей среде. Механизм перехода такого рода изучали разные авторы на различных моделях^{63, 91, 92}.

Во втором случае необходимо считаться с высокой концентрацией Nd, в результате чего возникает процесс самотушения Nd⁹³, происходящий в результате перехода энергии скачком между соседними атомами Nd⁹⁴.

Полагают, что безызлучательный переход энергии от Nd и других РЗЭ аналогичен процессам, протекающим в органических соединениях⁹⁵⁻⁹⁷, а также неорганических ионах⁹⁸⁻¹⁰².

Основные выводы, которые могут быть получены из этих работ, сводятся к тому, что в растворе или совсем не должно находиться легких атомов, обладающих высокой энергией колебаний связи, например атомов H, или, во всяком случае, эти атомы не должны быть непосредственно связаны химической связью с атомами, координирующими с РЗЭ.

Исследования, проведенные Геллером и Лемпики, в общих чертах подтверждают эти положения.

Ранние эксперименты в органических растворах показывают, что удаление тушащих элементов из промежуточных объемов между возбужденными ионами и колеблющимися соседними молекулами быстро повышает квантовый выход люминесценции¹⁰³. За стандартный раствор, обладаю-

ТАБЛИЦА 4

Растворители

Название и структурная формула	M	Диэлектрич. проницаемость, ϵ	$T_{пл.}$ $T_{кип.}$, $^{\circ}C$	n_D	d , г/см ³	η , см ² ·с·г ⁻¹	ρ , сантимаз	Ссылки на литературу
CH ₃ OH	32,04	32,63	—97,47 ÷ 64,56	1,3266 при 15°	0,78675	$1,5 \cdot 10^{-9}$	0,5445	88
C ₂ H ₅ OH	46,086	24,3	—117,3 ÷ 78,327	1,3594	0,78506	$1,35 \cdot 10^{-9}$	1,078	88
Стандартный спиртовой растворитель C ₂ H ₅ OH:CH ₃ OH=3:1								
Ацетонитрил CH ₃ CN	41,052	37,5 при 20°	—45,72 ÷ 81,60	1,34163	0,77683	10^{-8}	0,3448 при 30°	89
Диоксан C ₄ H ₈ O ₂	88,1	2,209	11,7 ÷ 108,8	1,42436	1,03375 при 20°	$5 \cdot 10^{-15}$	1,439	89
Диметилформамид	73,01	36,71	—61 ÷ 153,0	1,4294	0,9443 при 25°	$2 \cdot 10^{-7}$	0,796	89
Пропиловый спирт Растворитель диметилформамид : : этиловый спирт : пропиловый спирт 2 : 5,6 : 0,8	60,09	19,7 при 25°	—127 ÷ 97,2	1,3873	0,80753 при 15°	$5 \cdot 10^{-8}$	2,48 при 20°	88
Диметилсульфоксид (CH ₃) ₂ SO	78,13	48,9	48,2 ÷ 189		1,400	$3 \cdot 10^{-8}$	2,473 при 20°	89
Хлористый селенил	165,9	46,2 при 20°	8,5 ÷ 168	2,64 при 25°	2,44 при 25°	$2,5 \cdot 10^{-5}$		87, 88
Хлористый фосфорил POCl ₃	153,33	13,9	1,25 ÷ 105,8	1,460	1,648	$2 \cdot 10^{-8}$	1,018	87

ший определенным минимальным квантовым выходом, можно принять квантовый выход водного раствора хлорида неодима. Замещение водного раствора на дейтерированный раствор повышает люминесцентный фактор в 5 раз. Замещение воды на такой растворитель как диметилсульфоксид, в котором сольватирующие атомы кислорода не связаны с водородными атомами, повышают люминесценцию по величине на порядок, а квантовый выход становится почти на два порядка больше по величине, чем в водных растворах; дейтерирование же повышает выход люминесценции еще в три раза. С этой точки зрения органические галогенпроизводные будут наиболее подходящими соединениями, поскольку они не содержат атомов легче углерода.

Поэтому не удивителен и тот факт, что наиболее эффективными люминесцирующими системами оказались системы на неорганических растворителях такого типа, как $\text{Nd}^{3+}-\text{SeOCl}_2$ — апротонная кислота или $\text{Nd}^{3+}-\text{POCl}_3$ — апротонная кислота, квантовый выход первой системы в 10 раз больше, чем выход люминесценции в водных растворах.

В табл. 4 представлены основные характеристические частоты колебаний групп атомов растворителя и лиганда, которые в процессах сольватаций и комплексообразования могут оказаться в непосредственной близости от центрального атома, обладающего определенным запасом энергии ^{104–106}.

ТАБЛИЦА 4

Характеристические частоты колебаний связей в различных компонентах лазерных систем

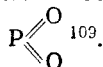
Соединения	Связь	Область поглощения, см ⁻¹	Ссылки на литературу
Первичные спирты	O—H	3650—3590	104
Первичные спирты	C—H	1050	104
Нитрилы	—C≡N	2260—2240	104
Сульфоксиды	>S=O	950	106
Хлористый селенил	>Se=O	955	105, 106
Хлористый фосфорил	→P=O	486, 1261	106
β-Дикетоны	—C—CH ₂ —C— O O	1646—1540	104
Первичные амины	>N—H	3506—3300	104
Диметиламин	CH ₃ —N—	2825—2810	104
	CH ₃ —N—	2775—2765	
Скелетные колебания пятичленных гетероциклов	Имидазол, пирролин	1598—1510	104
Азотные гетероциклы	N—H	3440—3400	104
Валентные колебания шестичленных колец	Пиперидин	1640—1555	104
Соли карбоновых кислот	O=C—O ⁻	1610—1550	104
Тетрахлорид олова	SnCl ₄	368	106
Пентахлорид сурьмы	SbCl ₅	356	105
Тетрахлорид титана	TiCl ₄	388	105
Анион	SnCl ₆ ²⁻	311	106
»	SbCl ₆ ⁻	337	106
»	TiCl ₆ ²⁻	463	106

Наименьшие расстояния между возбужденными уровнями РЗЭ для Nd^{3+} ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$), Eu^{3+} ($^5D_0 \rightarrow ^7F_6$), Tb^{3+} ($^5D_4 \rightarrow ^5F_5$) соответственно составляют 5500, 12500, 18300 см^{-1} ^{107, 108}, в то время как энергия колебаний связей для фосфора и селенила, тетраоксида олова и пентафторида сурьмы значительно меньше. Что же касается валентных колебаний связей О—Н и С—Н, то они по своей величине ближе к энергии перепадов между возбужденными уровнями в ионах РЗЭ.

Исследование комплексных соединений РЗЭ в апротонных растворителях привело к развитию новых взглядов на их структуру, а также позволило выявить зависимость диссипации энергии от возбужденных ионов к окружающей среде в зависимости от типа связи. Эти представления были получены группой исследователей первоначально на полифосфорных кислотах, подвергнутых глубокому хлорированию и фторированию ⁸⁶.

Глубокое хлорирование полифосфорных кислот приводит к возникновению в растворах островных структур, изолированных от окружающей среды атомами галогенов. Важное дополнение вносят исследования колебательных спектров, показавшие, что в апротонных растворителях ионы РЗЭ находятся в кислородном окружении. Эти же исследования выявили отсутствие в растворах неизмененных молекул галогенидов металлов.

Определение параметров кристаллического поля и исследование электронно-колебательных спектров позволили сделать ряд выводов о ближайшем окружении ионов РЗЭ в таких растворителях, как H_3PO_4 , SeOCl_2 — SnCl_4 ; H_2SeO_3 — POCl_3 ; POCl_3 — SnCl_4 . Эти данные показывают, что ион имеет симметрию C_{4v} с некоторыми искажениями. Ближайшее окружение иона состоит из групп Р—О или в меньшей степени из вероятности



В заключение следует подчеркнуть, что открытие жидких люминесцирующих и генерирующих систем на тяжелоатомных неорганических растворителях позволяет надеяться на быстрое развитие и применение этих систем в качестве оптических квантовых генераторов — лазеров, по своим свойствам не уступающих твердотельным лазерам. Нельзя упускать из виду жидкие лазерные системы, созданные на органических растворах хелатов РЗЭ. Исследования в этой области еще далеки от завершения.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Герлих, Х. Каррас, Г. Кетитц, Р. Леман, Спектроскопические свойства активированных лазерных кристаллов, «Наука», М., 1966.
2. А. А. Каминский, В. В. Осико, Изв. АН СССР, Неорг. матер., 1, 2049 (1965).
3. А. А. Каминский, В. В. Осико, Там же, 3, 417 (1967).
4. А. А. Каминский, В. В. Осико, Там же, 4, 629 (1970).
5. Г. О. Карапетян, А. Л. Рейшахрит, Там же, 3, 217 (1967).
6. М. Л. Кац, М. А. Ковнер, Н. К. Сидоров, Оптические квантовые генераторы. Изд. Саратовского ун-ва, 1964.
7. Б. Лендье, Лазеры, «Мир», М., 1964.
8. Н. Г. Басов, О. Н. Крохин, Ю. М. Попов, Усп. физ. наук, 72, 161 (1960).
9. А. Шавлов, С. Фогель, Л. Далберджер, Оптические квантовые генераторы, ИЛ, 1962.
10. Г. М. Зверев, Н. В. Карлов, Л. С. Корниенко, А. А. Маленков, А. М. Прохоров, Усп. физ. наук, 77, 61 (1962).
11. А. Шавлов, Там же, 84, 303 (1964).
12. Н. Г. Басов, Там же, 85, 585 (1965).
13. Методы расчета оптических квантовых генераторов под ред. Б. И. Степанова, Минск, 1966.
14. А. Сигмен, Мазеры, «Мир», М., 1966.
15. Оптические квантовые генераторы под ред. Ф. В. Бункина, «Мир», М., 1966.

16. А. А. Мак, Ю. А. Ананьев, Б. А. Ермаков, Усп. физ. наук, **92**, 377 (1967).
17. Л. Д. Деркачев, Г. В. Перегудов, А. И. Соколовская, Там же, **91**, 247 (1967).
18. А. Л. Микаелян, М. Л. Микаелян, Ю. Г. Турков, Оптические генераторы на твердом теле. «Советское радио», М., 1967.
19. В. П. Васильев, Е. К. Золотарев, А. Ф. Капустинский, К. П. Мищенко, Е. А. Подгорная, К. Б. Яцимирский, ЖФХ, **34**, 1763 (1960).
20. Е. К. Золотарев, В. Е. Калинина, Ж. неорг. химии, **7**, 1925 (1962).
21. H. Samelson, A. Lempicki, V. A. Brophy, C. B. Brecher, J. Chem. Phys., **40**, 2547 (1964).
22. H. Brintringer, Ch. Ratanarat, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **222**, 113 (1935).
23. D. Eley, M. Evans, Trans. Faraday Soc., **34**, 1093 (1938).
24. J. Bjerrum, C. K. Jorgensen, Acta. chem. Scand., **7**, 951 (1953).
25. J. A. A. Ketelaar, Physica, **4**, 619 (1937).
26. L. O. Morgan, A. W. Nolle, J. Chem. Phys., **31**, 365 (1959).
27. L. O. Morgan, Там же, **38**, 2788 (1963).
28. L. C. Thompson, J. A. Locas, Inorganic Chem., **2**, 89 (1963).
29. Г. А. Крестов, Г. И. Куракина, Журн. неорг. хим., **15**, 73 (1970).
30. G. Anderegg, P. Nägeli, F. Müller, G. Schwarzenbach, Helv. chim. acta., **42**, 827 (1959).
31. K. Bukietynska, B. Jezowska-Trzebiatowska, B. Keller, J. Legendziewicz, Roczniki. Chemi., **42**, 421 (1968).
32. L. Helmholz, J. Am. Chem. Soc., **61**, 1544 (1939).
33. И. И. Антипова-Каратаева, Ю. И. Куценко, Ж. неорг. хим., **9**, 615 (1964).
34. Н. К. Давиденко, Л. И. Лугина, Там же, **13**, 980 (1968).
35. Н. К. Давиденко, Л. И. Лугина, Там же, **14**, 1800 (1969).
36. Н. К. Давиденко, А. А. Жолдаков, Там же, **14**, 408 (1969).
37. S. Freed, Rev. Mod. Physik., **14**, 105 (1942).
38. E. V. Sayre, D. G. Miller, S. Freed, J. Chem. Phys., **26**, 109 (1957).
39. H. Irving, D. N. Edgington, J. Inorg. Nucl. Chem., **21**, 169 (1961).
40. M. Marezio, H. A. Pletting, W. H. Zachariasen, Acta. cryst., **14**, 234 (1961).
41. W. B. Lewis, J. A. Jackson, J. F. Lemons, H. Taube, J. Chem. Phys., **36**, 694 (1962).
42. G. W. Brady, Там же, **33**, 1079 (1960).
43. J. Reuben, D. Fiat, Israel J. Chem., **4**, 54 (1966).
44. Л. А. Асланов, М. О. Декаприлевич, М. А. Порай-Кошиц, В. И. Иванов, Ж. структ. химии, **8**, 1106 (1967).
45. П. А. Бутман, Л. А. Асланов, М. А. Порай-Кошиц, Ж. неорг. химии, **11**, 2400 (1966).
46. Е. Ф. Корытный, Л. А. Асланов, М. Л. Порай-Кошиц, О. М. Петрухин, Ж. структ. химии, **11**, 311 (1970).
47. D. G. Karraker, J. Inorg. and Nucl. Chem., **31**, 2815 (1969).
48. А. Ф. Скрышевский, Рентгенография жидкостей, изд. Киевского ун-в., 1966.
49. А. К. Дорош, А. Ф. Скрышевский, Ж. структ. химии, **5**, 911 (1964).
50. H. Samelson, A. Lempicki, V. A. Brophy, C. B. Brecher, J. Chem. Phys., **40**, 2547 (1964).
51. H. Samelson, A. Lempicki, C. B. Brecher, Там же, **40**, 2553 (1964).
52. A. Lempicki, H. Samelson, C. B. Brecher, Там же, **41**, 1214 (1964).
53. H. Samelson, A. Lempicki, C. B. Brecher, V. A. Brophy, Appl. Phys. Letters, **5**, 173 (1964).
54. E. J. Schimitschek, J. A. Trias, R. B. Nehrich, J. Appl. Phys., **36**, p. I, 867 (1965).
55. E. J. Schimitschek, R. B. Nehrich, J. A. Trias, J. Chem. Phys., **42**, 788 (1965).
56. H. Samelson, C. B. Brecher, A. Lempicki, J. Chim. phys. et phys.-chim. biol., **64**, 165 (1967).
57. E. J. Schimitschek, R. B. Nehrich, J. A. Trias, Appl. Phys. Letters, **9**, 103 (1966).
58. E. J. Schimitschek, R. B. Nehrich, J. A. Trias, J. Chim. phys. et phys.-chim. biol., **64**, 173 (1967).
59. O. Witte, Y. Meyer, Там же, **64**, 186 (1967).
60. S. Bjorklund, G. Hellermeyer, C. R. Hurt, Appl. Phys. Letters, **10**, 160 (1967).
61. N. Filipesen, C. R. Hurt, McAvoy, Nature, **217**, 631 (1968).
62. A. Heller, J. Am. Chem. Soc., **89**, 167 (1967).
63. A. Heller, Appl. Phys. Letters, **9**, 106 (1966).
64. A. Lempicki, A. Heller, Там же, **9**, 108 (1966).

65. И. М. Батяев, П. Г. Антонов, Е. И. Любимов, см.⁷², стр. 38.
66. A. Heller, *Physics today*, **1967**, November, 35.
67. A. Heller, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3711 (1968).
68. A. Heller, *J. Molec. Spectr.*, **28**, 101, 208 (1968).
69. C. B. Brecher, K. W. French, *J. Phys. Chem.*, **73**, 1785 (1969).
70. J. H. Freeman, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **7**, 224 (1958).
71. К. Б. Яцимирский, Н. А. Костромина, З. А. Шека, Н. К. Давиденко, Е. Е. Крисс, В. И. Ермоленко, *Химия комплексных соединений редкоземельных элементов*, «Наукова думка», Киев, 1966.
72. И. М. Батяев, Е. И. Любимов, Научно-теорет. конф., посвященная 50-летию Великой Октябрьской социалистической революции, Ленинград, 2—31 октября 1967 г. ЛГПИ им. А. И. Герцена, стр. 57.
73. N. Blumental, C. B. Ellis, D. Grafeinstein, *J. Chem. Soc.*, **1968**, 5726.
74. А. В. Аристов, И. М. Батяев, Е. И. Любимов, Ю. С. Маслюков, А. С. Черкасов, *Оптика и спектроскоп.*, **26**, 664 (1969).
75. E. J. Schimitschek, *J. Appl. Phys.*, **39**, 6120 (1968).
76. Ю. К. Воронько, Л. В. Кротова, В. А. Сычугов, Г. Г. Шипуло, *Журн. прикл. спектр.*, **10**, 244 (1969).
77. F. Collier, H. Dubost, R. Kohlmuller, G. Rault, *C. r.*, **267C**, 1605 (1968).
78. G. Rault, F. Collier, H. Dubost, *Там же*, **267B**, 1420 (1968).
79. C. Le Sergeant, M. Maurine, S. Rousseau, F. Collier, H. Dubost, *Там же*, **263B**, 1401 (1969).
80. Г. М. Гаевой, М. Е. Жаботинский, Ю. И. Краснов, Ю. П. Рудницкий, Г. В. Эллерт, В. А. Кизель, *Изв. АН СССР, неорг. матер.*, **5**, 691 (1969).
81. Н. Е. Алексеев, О. М. Гиляров, М. Е. Жаботинский, Ю. И. Краснов, Б. Н. Куликовский, В. Г. Лебедев, Б. Н. Малышев, Ю. П. Рудницкий, Г. В. Эллерт, *Там же*, **5**, 1938 (1969).
82. М. И. Гайдук, О. Н. Гиляров, М. Е. Жаботинский, В. Ф. Золни, Л. В. Кротова, Б. Н. Куликовский, В. Г. Лебедев, Г. В. Эллерт, *Там же*, **6**, 1276 (1970).
83. Н. Е. Алексеев, И. М. Бужинский, В. П. Гапонцев, М. Е. Жаботинский, Ю. П. Рудницкий, В. В. Цапкин, Г. В. Эллерт, *Изв. АН СССР, Неорг. матер.*, **5**, 1042 (1969).
84. М. Н. Толстой, Е. И. Любимов, И. М. Батяев, *Оптика и спектр.*, **28**, 722 (1970).
85. Б. М. Антипенко, И. М. Батяев, В. Л. Ермолаев, Е. И. Любимов, Г. А. Привалова, *Там же*, **29**, 335 (1970).
86. М. Е. Жаботинский, Н. М. Жаворонков, В. Г. Лебедев, Б. Н. Малышев, Ю. П. Рудницкий, Г. В. Эллерт, *Вестник АН СССР*, **1969**, № 2, 52.
87. *Non-Aqueous Solvent Systems*, Ed. by E. T. Waddington, N. Y., 1965.
88. *Справочник химика*, т. 2, «Химия», М., 1965—Л.
89. V. Gutmann, *Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions*, 1963. Springer — Verlag, Wien — N. Y.
90. И. М. Батяев, А. А. Кролли, *Ученые записки ЛГПИ им. А. И. Герцена*, **385**, 127 (1970).
91. A. Heller, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2058 (1966).
92. W. W. Holloway, J. M. Kstigan, *J. Chem. Phys.*, **47**, 1826 (1967).
93. G. E. Peterson, P. M. Brindenbaugh, *J. Opt. Soc. Am.*, **54**, 644 (1964).
94. A. D. Pearson, G. E. Peterson, *Appl. Phys. Letters*, **8**, 210 (1966).
95. C. A. Hutcheson, мл., B. W. Magnum, *J. Chem. Phys.*, **32**, 1261 (1960).
96. M. R. Wright, R. P. Frosch, G. W. Robinson, *Там же*, **33**, 934 (1960).
97. G. W. Robinson, *J. Mol. Spectr.*, **6**, 58 (1961).
98. G. W. Robinson, R. P. Frosch, *J. Chem. Phys.*, **38**, 1187 (1963).
99. J. L. Kropp, M. W. Windsor, *Там же*, **39**, 2769 (1969).
100. J. L. Kropp, M. W. Windsor, *Там же*, **42**, 1599 (1965).
101. K. C. Chatterjee, L. S. Forster, *Spectrochim. acta*, **20**, 1603 (1964).
102. J. J. Freeman, G. A. Crosby, K. E. Lawson, *J. Mol. Spectr.*, **13**, 399 (1964).
103. A. Heller, *Rare Earth Research Conference. Book 1, Institute for Atomic Research, Iowa*, 1965, стр. 17.
104. Г. Ф. Большаков, Е. А. Глебовская, З. Г. Каплан, *Инфракрасные спектры и рентгенограммы гетероорганических соединений*, «Химия», Л., 1967.
105. H. Gerding, E. Smit, R. Westrik, *Rec. trav. chim.*, **60**, 515 (1941).
106. К. Накамото, *Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений*, «Мир», М., 1966.
107. G. H. Dieke, H. M. Crosswhite, B. Dunn, *J. Opt. Soc. Am.*, **51**, 820 (1961).
108. G. H. Yamaguchi, *Japanese J. of Appl. Phys.*, **7**, 179 (1968).
109. *Спектроскопия кристаллов*, «Наука», М., 1970, стр. 225.