

4. Ericksen J. L. // Arch. Ration. Mech. Analysis. 23. 1966. P. 266.
5. Rapini A., Papoular M. // J. Physique. 30. 1969. P. 54.
6. Mauguin M. Ch. // Bull. Soc. Fran. Min. 34. 1911. P. 6.
7. Oseen C. W. // Ark. Math. Astron. Fys. 21A. 1928. P. 14.
8. Vries H. de // Acta Crystallogr. 4. 1951. P. 219.
9. Jones R. C. // J. Opt. Soc. Am. 3. 1941. P. 488.
10. Smith D. C. // Optica Acta. 12. 1965. P. 13.
11. Berreman D. W. // J. Opt. Soc. Am. 62. 1972. P. 502.
12. Gharadjedaghi F., Robert J. // Rev. Phys. Appl. 11. 1976. P. 467.
13. Yeh P. // J. Opt. Soc. Am. 72. 1982. P. 507.
14. Yeh P. // J. Opt. Soc. Am. 69. 1979. P. 742.
15. Ko D. Y. K., Sambles J. R. // J. Opt. Soc. Am. A 5. 1988. P. 1863.
16. Беляков В. А., Сонин А. С. Оптика холестерических жидких кристаллов. М., 1982.

Поступила в редакцию 06.07.12.

Анатолій Антонович Минько – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой физической оптики.

Сергей Николаевич Тимофеев – старший научный сотрудник лаборатории оптики конденсированных сред НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ.

УДК 535.37 : 546.66

Ю. И. АТРАШЕВСКИЙ, Г. Ф. СТЕЛЬМАХ, В. В. СИКОРСКИЙ, М. П. ЦВИРКО

ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ФОРМИАТОВ ЛАНТАНИДОВ

The results of the study of intensities in vibronic spectra of europium, terbium, gadolinium and yttrium formates doped with europium are presented. The obtained experimental data referring to the probabilities of vibronic transitions and intensity distribution in vibronic spectra on normal vibrations of the formate groups are in a good agreement with the predictions based on the theory of cooperative vibronic transitions.

В спектрах люминесценции и поглощения комплексов редкоземельных элементов (РЗЭ) наряду с интенсивными линиями, отвечающими переходам между электронными уровнями, присутствуют значительно более слабые линии электронно-колебательных (ЭК) переходов. Изучение природы и механизма формирования электронно-колебательных спектров РЗ-ионов в кристаллах и растворах проводится с целью расширения возможностей спектрально-структурного анализа, поиска новых лазерных переходов в ЭК-полосах [1–4].

Формиаты РЗЭ являются удобными модельными объектами для установления экспериментальных закономерностей в ЭК-спектрах и сравнения их с предсказаниями теорий ЭК-взаимодействия в РЗ-комплексах [5–7]. Формиаты лантанидов представляют собой самоактивированные кристаллы, обладающие интенсивной люминесценцией, и могут рассматриваться как простейший тип из всего класса кислородсодержащих комплексных соединений РЗЭ с органическими лигандами. Для многих таких соединений известна структура, детально исследованы колебательные и электронные спектры [8–10]. Кроме того, в последнее время возрос интерес к изучению оптических свойств формиатов редкоземельных элементов, которые рассматриваются как перспективные нелинейно-оптические материалы [11–17].

Целью настоящей работы являлось изучение возможности количественного описания закономерностей в ЭК-спектрах комплексных соединений РЗЭ в рамках существующих теоретических представлений.

Эксперимент

Формиаты европия, гадолиния, тербия и иттрия, активированные ионами Eu^{3+} ($C_{\text{Eu}} = 5$ мол. %), синтезировали путем взаимодействия соответствующих оксидов РЗЭ с растворами муравьиной кислоты при температуре 80 °С при постоянном перемешивании. Полученные растворы упаривали, а выпавший кристаллический осадок отделяли на фильтре Шотта и высушивали при температуре не выше 200 °С до полного удаления следов влаги.

Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции были измерены на спектрофлуориметре Fica 55 МК II. Спектральная ширина щели монохроматора выбиралась равной 1 нм, поскольку целью экспериментов было не точное определение частот в ЭК-спектрах, а корректное (с учетом спектральной чувствительности установки) определение соотношения интегральных интенсивностей спек-

ральных линий. Для уменьшения интенсивности антистоксовых полос спектры регистрировались при температуре 77 К. Спектры ИК-поглощения регистрировались на двухлучевом спектрометре Perkin-Elmer 180, а спектры комбинационного рассеяния – на спектрометре Spex-Ramalog 4 (в качестве источника возбуждения использовались гелий-неоновый лазер ЛГ-38 ($\lambda_{\text{в}} = 632,8$ нм) или аргоновый лазер ПЛА-120-1 ($\lambda_{\text{в}} = 514,5$ нм)).

Колебательные спектры ИК-поглощения и комбинационного рассеяния

Как нелинейная четырехатомная система ион HCOO^- имеет шесть внутренних колебаний. Как правило, в спектрах ИК-поглощения проявляются все шесть полос. Наиболее интенсивными являются полосы, принадлежащие антисимметричному $\nu_{\text{ас}}$ и симметричному $\nu_{\text{с}}$ валентным колебаниям связей С–О и деформационному колебанию угла О–С–Н δ (ОСН). В спектрах КР наиболее интенсивные – линии, принадлежащие полностью симметричному колебанию $\nu_{\text{с}}$, тогда как колебание $\nu_{\text{ас}}$ появляется в спектрах лишь в виде очень слабой полосы. Отнесение наблюдаемых полос к определенным колебаниям производится обычно на основании сравнения ИК- и КР-спектров соединений с использованием спектров их дейтероаналогов и не вызывает особых трудностей. Исключением является область $1350\div 1450$ см^{-1} , в которую попадают частоты сразу двух колебаний $\nu_{\text{с}}$ и δ (ОСН). Частота δ (ОСН), как правило, больше $\nu_{\text{с}}$. Так как симметрия формиат-иона низкая (C_{2v}), то, вероятно, не следует ожидать большого различия в его колебательных спектрах для формиатов различных структурных типов.

Согласно работе [18], наиболее важными спектральными особенностями, связанными со структурой формиат-иона, являются расщепление ИК- и КР-полос кристаллическим полем и сдвиг частот вследствие координации к центральному атому. Величина сдвига и положение частоты $\nu_{\text{ас}}$ (COO) зависят от характера связи М– $\text{O}_{\text{карб}}$. Для преимущественно ионного характера связи М–О значения $\nu_{\text{ас}}$ (COO) находятся в пределах $1580\div 1610$ см^{-1} , а в случае преимущественно ковалентного характера связи – в области $1610\div 1625$ см^{-1} . Если же значения $\nu_{\text{ас}}$ (COO) лежат в интервале $1610\div 1625$ см^{-1} , то связи имеют частично ковалентный характер. Оценивать характер связи М–О можно по разности $\Delta\nu = \nu_{\text{ас}}(\text{COO}) - \nu_{\text{с}}(\text{COO})$. Если $\Delta\nu > 225$ см^{-1} , то связи преимущественно ковалентные, если $\Delta\nu < 225$ см^{-1} , то преимущественно ионные. Авторы [19] считают, что природу связи М–О в формиатах можно устанавливать по величине частоты ν (С–Н). Их предположение основывается на сравнении частот ν (С–Н) большой группы формиатных кристаллов со значением частоты ν (С–Н) (2831 см^{-1}) для $\text{Na}(\text{HCOO})$, у которого связь металл – кислород считается близкой к ионной, и для метилформиата CH_3HCOO (ν (С–Н) = 2934 см^{-1}), у которого связь О– CH_3 преимущественно ковалентная.

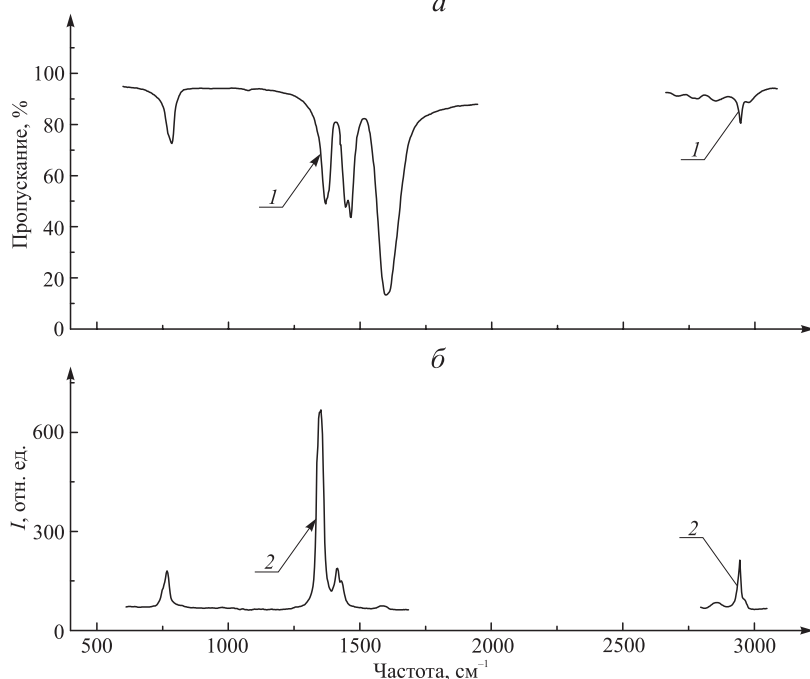


Рис. 1. Спектр ИК-поглощения (1) – а и комбинационного рассеяния (2) – б $\text{Eu}(\text{HCOO})_3$

Спектры ИК-поглощения и комбинационного рассеяния формиата европия приведены на рис. 1, а частоты колебаний HCOO^- -группы и кристаллической решетки в указанных спектрах исследован-

ных формиатов европия и иттрия и их отнесение даны в табл. 1. На основании перечисленных критериев у исследованных формиатов РЗЭ и иттрия связь М–О ближе к ковалентной, чем к ионной ($\nu(\text{C-H}) \sim 2900 \text{ см}^{-1}$, а $\Delta\nu = [\nu_{\text{as}}(\text{COO}) - \nu_{\text{s}}(\text{COO})] \sim 270 \text{ см}^{-1}$).

Таблица 1

Частоты колебаний HCOO^{-1} -группы и кристаллической решетки в спектрах ИК-поглощения и комбинационного рассеяния формиатов европия и иттрия и их отнесение

$\text{Eu}(\text{HCOO})_3$	$\text{Y}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}(\text{HCOO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Отнесение
–	3350	$\nu(\text{OH})$
–	3290	
2900	2890	$\nu(\text{CH})$
–	2850	
–	1685	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$
–	1626	
1580	1584	
1427	1400	
1409	1395	
–	1381	$\delta(\text{OCH})$
–	1371	
–	1363	
1352	1359	
–	1130	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$
–	810	$\pi(\text{CH})$
779	790	$\delta(\text{OCO})$
775	785	
–	710	
–	671	Либрационные колебания координированной воды
–	610	
–	585	
290	270	
251	235	Колебания решетки (симметричные, антисимметричные и деформационные колебания связи металл – кислород)
159	170	
139	145	
–	125	

ЭК-спектры люминесценции

ЭК-спутники в спектрах люминесценции и возбуждения люминесценции трехзарядных РЗ-ионов, как правило, в $10 \div 1000$ раз менее интенсивны, чем линии, соответствующие электронным переходам. Поэтому для определения вероятностей ЭК-переходов были выбраны безводные формиаты с общей формулой $\text{Ln}(\text{HCOO})_3$ ($\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Tb}, \text{Gd}$) и дигидрат формиата иттрия, активированный европием и тербием $\text{Y}_{0,99}\text{Ln}_{0,01}(\text{HCOO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Tb}$), обладающие высоким квантовым выходом люминесценции ($\sim 10 \div 30\%$), спектры возбуждения и люминесценции которых лежат в видимой и ближней УФ-области спектра [9].

ЭК-спектры люминесценции и возбуждения люминесценции формиата $\text{Eu}(\text{HCOO})_3$ представлены на рис. 2, 3. Для электрически-дипольных переходов ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$ в ЭК-спектрах люминесценции и ${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{D}_2$ в ЭК-спектрах возбуждения можно выделить две части: низкочастотную ($\nu < 300 \text{ см}^{-1}$) и высокочастотную ($\nu > 700 \text{ см}^{-1}$), за которые ответственны колебания связей металл – лиганд и внутримолекулярные колебания HCOO^{-} -группы или воды соответственно. Низкочастотная часть ЭК-спектра наблюдается для всех изученных электронных переходов. Для магнитно-дипольных переходов ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_1$ и ${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{D}_1$ в ионе Eu^{3+} высокочастотная часть ЭК-спектра отсутствует.

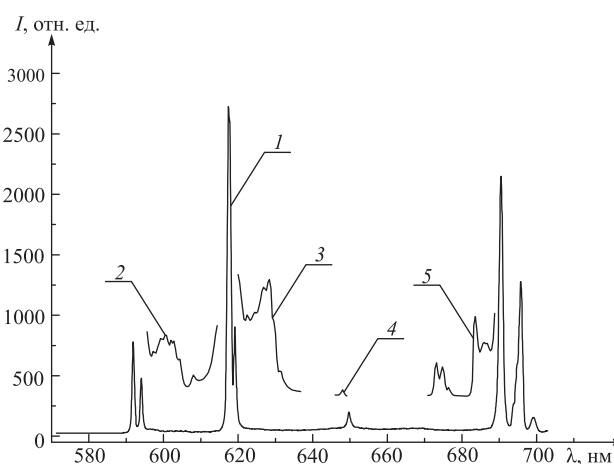


Рис. 2. Электронно-колебательный спектр люминесценции $\text{Eu}(\text{HCOO})_3$ ($T = 77 \text{ K}$): 1 – линии, соответствующие электронному переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 1-4$), 2–5 – линии, соответствующие ЭК-переходам (интенсивность умножена на 25)

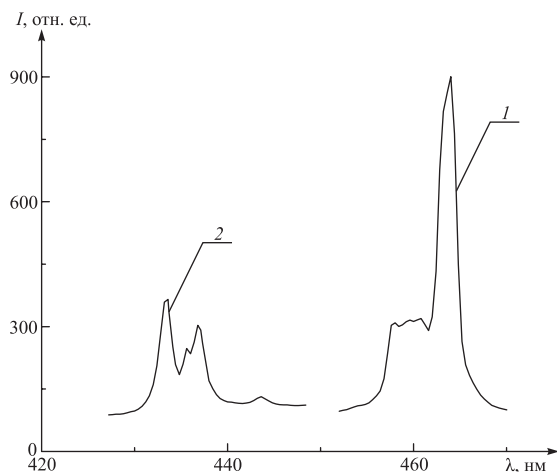


Рис. 3. Спектр возбуждения люминесценции $\text{Eu}(\text{HCOO})_3$ ($T = 77 \text{ K}$): 1 – линия, соответствующая электронному переходу ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ в ионе Eu^{3+} , 2 – ЭК-полосы (интенсивность умножена на 2)

Во всех изученных соединениях интенсивность низкочастотного повторения оказалась сравнимой по величине или выше, чем наиболее интенсивные линии высокочастотной части ЭК-спектра. Частоты колебаний HCOO^- -группы, определенные из ЭК-спектров перечисленных формиатных комплексов в пределах точности эксперимента, совпадают с данными по частотам в ИК- и КР-спектрах соответствующих соединений [10, 12, 13].

Распределение интенсивности по ЭК-полосам, принадлежащим различным нормальным колебаниям HCOO^- -группы, для $\text{Y}_{0,99}\text{Ln}_{0,01}(\text{HCOO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ совпадает, а для $\text{Ln}(\text{HCOO})_3$ не совпадает с распределением интенсивности в ИК-спектрах соответствующих соединений. Для безводных формиатов относительные интенсивности ЭК-полос, соответствующие деформационным колебаниям OCO и OCH , значительно меньше, чем относительные интенсивности соответствующих полос в ИК-спектре.

В табл. 2 приведены данные о соотношении интегральных

интенсивностей ЭК-полос (I_v) и интенсивностей чисто электронных переходов ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$, ${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{D}_2$ в ионе Eu^{3+} , ${}^7\text{F}_6 - {}^5\text{D}_4$ в ионе Tb^{3+} и ${}^6\text{P}_{7/2} - {}^8\text{S}_{7/2}$ в ионе Gd^{3+} (I_0). Отношение I_v/I_0 зависит от рассматриваемого электронного перехода в данном РЗ-ионе и сильно варьируется для данного электронного перехода в разных веществах. Необходимо отметить также различие в относительной интенсивности вибронных повторений (I_v/I_0) от штарковских компонент E и A_1 перехода ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$ в $\text{Eu}(\text{HCOO})_3$.

Таблица 2

Отношение интегральной интенсивности первых вибронных повторений различных колебаний HCOO^- -группы и H_2O к интенсивности чисто электронного перехода (I_v/I_0) в спектрах люминесценции и возбуждения формиатов европия, тербия и гадолиния

Соединение (переход)	Тип колебаний					
	δ (OCO) $\nu \approx 790 \text{ cm}^{-1}$	ν_s (COO) $\nu \approx 1360 \text{ cm}^{-1}$	δ (OCH) $\nu \approx 1400 \text{ cm}^{-1}$	ν_{as} (COO) $\nu \approx 1600 \text{ cm}^{-1}$	ν (CH) $\nu \approx 2800 \text{ cm}^{-1}$	ν (OH) [H_2O] $\nu \approx 3300 \text{ cm}^{-1}$
$\text{Eu}(\text{HCOO})_3$ (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$)	0,0006	0,005	0,002	0,015	–	–
$\text{Eu}(\text{HCOO})_3$ (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$)	0,013	0,13	0,04	0,16	–	–
$\text{Y}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}(\text{HCOO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$)	0,008	0,06	–	0,06	–	–
$\text{Y}_{0,99}\text{Tb}_{0,01}(\text{HCOO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_4$)	0,003	0,04	–	0,06	–	0,003
$\text{Tb}(\text{HCOO})_3$ (${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_4$)	0,0016	0,004	–	0,005	–	–
$\text{K}_5\text{Tb}(\text{HCOO})_8$ (${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_4$)	0,003	0,012	–	0,006	0,001	–
$\text{Gd}(\text{HCOO})_3$ (${}^6\text{P}_{7/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$)	–	0,007	–	0,017	–	–

Результаты и их обсуждение

Существует два принципиально различных механизма формирования ЭК-спектров в комплексных РЗ-соединениях, содержащих выделенные молекулярные группировки. Механизм Франка – Кондона учитывает сдвиг и деформацию адиабатических потенциалов, соответствующих основному и возбужденному состояниям. РЗ-ион и молекулярные системы (H_2O , SO_4^{2-} , HCOO^- и т. д.), находящиеся в первой координационной сфере, рассматриваются в качестве большой молекулы. Во втором механизме (модель Декстера) электронно-колебательные полосы являются результатом мультипольного взаимодействия электронной и колебательной подсистем [5]. ЭК-переходы в этом случае имеют кооперативный характер, вытекающий из того факта, что возбуждение локализуется на пространственно разделенных ионном и молекулярном центрах.

Модель Декстера позволяет объяснить важный экспериментальный факт – отсутствие ЭК-спутников, соответствующих внутримолекулярным колебаниям лигандов у магнитно-дипольных переходов. Взаимодействие магнитно-дипольного и электрического диполей пренебрежимо мало по сравнению с взаимодействием электрических диполей [20].

Декстер [5, 20], рассматривая кулоновское взаимодействие мультиполей электронного перехода в РЗИ и колебательного перехода в лиганде, развил теорию кооперативных вибронных переходов в РЗИ, позволяющую определить вероятность электронно-колебательных переходов. Вероятности таких переходов зависят от величины и взаимной ориентации диполей, соответствующих электронному переходу в центральном ионе и колебательному переходу в лиганде. Теория двухцентрового электростатического взаимодействия позволяет с использованием спектроскопических данных провести количественную оценку вероятностей ЭК-переходов. Вероятности ЭК-переходов в рамках модели Декстера можно оценить по формуле [5]:

$$A_{\text{ЭК}} = \frac{4\omega^3 e^2}{3\hbar c^3} \chi \left[\frac{10}{3(2J+1)} \sum_{\lambda=2,4,6} \frac{e^4}{R^6} \Xi^2(1, \lambda) \left| \langle J \| U^\lambda \| J' \rangle \right|^2 \left| \langle \mu | M^1 | \mu' \rangle \right|^2 \right],$$

где ω – частота перехода; $\chi = n(n^2 + 2)^2/9$; e – заряд электрона; R – расстояние от РЗ-иона до места расположения аниона; $\Xi(1, \lambda)$ – параметр, зависящий от интегралов перекрывания радиальных частей волновых функций конфигурации $4f^N$ и конфигураций $4f^{N-1}nl$ противоположной четности для Ln^{3+} , определенный в работе [22]; $\langle J \| U^\lambda \| J' \rangle$ – матричные элементы единичных тензорных операторов, которые в первом приближении не зависят от вида матрицы, рассчитаны авторами [23]; $\langle \mu | M^1 | \mu' \rangle$ – матричный элемент колебательного перехода в лиганде.

Для проведения расчетов по указанной формуле необходимо оценить величину матричного элемента дипольного перехода с основного на первое возбужденное колебательное состояние в HCOO^- -группе. Матричный элемент перехода можно оценить с помощью следующего выражения [21]:

$$f = \frac{2m\omega}{3\hbar} \cdot \left| \langle 00 | M^1 | 01 \rangle \right|^2,$$

где f – сила осциллятора; ω – частота перехода; m – приведенная масса колебательной системы. Величина f определялась экспериментально по методике [24]. Измерения и расчеты проводились для полосы в ИК-спектре, соответствующей колебанию $\nu_{\text{ас}}$. Полоса антисимметричного валентного колебания HCOO^- -группы с частотой $\nu_{\text{ас}}(\text{COO}) = 1600 \text{ см}^{-1}$ наиболее интенсивна в ИК-спектре, не перекрывается другими линиями и обладает большой полушириной, что облегчает численное интегрирование.

Таблица 3

Теоретические и экспериментальные значения вероятностей электронно-колебательных переходов в спектрах люминесценции и возбуждения люминесценции формиатов европия и тербия (для $\nu_{\text{ас}}(\text{COO}) \approx 1600 \text{ см}^{-1}$)

Соединение	Эксперимент	Теория
Спектр люминесценции		
$\text{Eu}(\text{HCOO})_3$ ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$)	$A = 4 \text{ с}^{-1}$	$A = 2,5 \text{ с}^{-1}$
Спектр возбуждения		
$\text{Eu}(\text{HCOO})_3$ ($^7F_0 \rightarrow ^5D_2$)	$A = 1,5 \text{ с}^{-1}$	$A = 0,12 \text{ с}^{-1}$
$\text{Y}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}(\text{HCOO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($^7F_0 \rightarrow ^5D_2$)	$A = 0,3 \text{ с}^{-1}$	$A = 0,12 \text{ с}^{-1}$
$\text{Tb}(\text{HCOO})_3$ ($^7F_6 \rightarrow ^5D_4$)	$A = 0,4 \text{ с}^{-1}$	$A = 0,01 \text{ с}^{-1}$

Рассчитанные значения вероятности ЭК-переходов $A_v^{\text{теор}}$ для $\text{Ln}(\text{HCOO})_3$ ($\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Tb}$) и $\text{Y}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{HCOO})_3$ приведены в табл. 3. Там же приведены экспериментальные значения $A_v^{\text{эксп}}$, определяемые из соотношения

$$A_v^{\text{эксп}} = (I_v/I_0) \cdot A_0,$$

где A_0 – вероятности чисто электронных переходов [9]. Как видно из табл. 3, для переходов $^5D_0; \mu = 0 \rightarrow ^7F_2; \mu = 1$ ($\nu_{\text{кол}} = \nu(\text{COO}) = 1600 \text{ см}^{-1}$) в спектрах люминесценции наблюдается удовлетвори-

тельное (порядок величины) согласие экспериментальных и теоретических значений вероятностей ЭК-переходов. Теоретическое значение вероятности перехода ${}^7F_0; \mu = 0 \rightarrow {}^5D_2; \mu = 1$ в ионе Eu^{3+} приблизительно на порядок меньше ее экспериментального значения, хотя для того же перехода в структурном $\text{Y}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{HCOO})_3$ экспериментальные и теоретические значения A_{ν} согласуются значительно лучше. Еще большее расхождение $A^{\text{теор}}$ и $A^{\text{эксп}}$ наблюдается для перехода ${}^7F_6; \mu = 0 \rightarrow {}^5D_4; \mu = 1$ в $\text{Tb}(\text{HCOO})_3$, которое имеет место в спектрах возбуждения тех соединений, где РЗ-ионы связываются мостиковыми HCOO^- -группами, поэтому оно может быть обусловлено взаимодействием соседних РЗ-ионов.

Отсутствие в некоторых случаях корреляции между распределениями интенсивности по нормальным колебаниям формиатогруппы в ИК- и ЭК-спектрах также получает естественное объяснение в рамках модели Декстера. Энергия взаимодействия диполей зависит от их ориентации относительно друг друга. Направление электрического дипольного момента перехода в лиганде связана со способом координации лиганда в комплексе. Зависимость распределения интенсивности ЭК-полос по нормальным колебаниям лиганда от способа его координации к РЗИ нашла свое отражение в эмпирическом ориентационном правиле отбора [1, 2]. Дипольный момент перехода в РЗ-ионе ориентирован вдоль оси квантования для штарковских компонент, разрешенных в π поляризации и перпендикулярно (или по кругу) – для σ компонент. Поэтому величины I_{ν}/I_0 для ЭК-спутников штарковских компонент, имеющих разную поляризацию, могут отличаться друг от друга. Особенно хорошо это видно для комбинации перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ с симметричным колебанием HCOO^- -группы в $\text{Eu}(\text{HCOO})_3$, где $I_{\nu}(v_s)/I_0(A_1) = 0,015$, а $I_{\nu}(v_s)/I_0(E) = 0,005$. Низкочастотная часть ЭК-спектра, соответствующая колебаниям металл – кислород, проявляется и для магнитно-дипольного перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, что, по-видимому, можно объяснить подходом Франка – Кондона.

Таким образом, в рамках модели Декстера проведено количественное сравнение теоретических и экспериментальных значений вероятностей ЭК-переходов, качественно описаны закономерности в спектрах люминесценции и возбуждения формиатов европия, тербия и гадолиния. Полученные экспериментальные данные по вероятностям ЭК-переходов и распределению интенсивности в ЭК-спектрах по нормальным колебаниям формиатогрупп удовлетворительно (в пределах одного порядка) согласуются с предсказаниями теории.

1. Золин В. Ф., Коренева Л. Г. Редкоземельный зонд в химии и биологии. М., 1980.
2. Царюк В. И., Золин В. Ф. // Коорд. химия. 1977. Т. 3. № 2. С. 183.
3. Dexter-Ghys J., Auzel F. // J. Chem. Phys. 1984. Vol. 80. № 9. P. 4003.
4. Тимофеев Н. Т., Свешникова Е. Б., Бодунов Е. Н. // Оптика и спектроскопия. 1984. Т. 56. Вып. 3. С. 407.
5. Stavola M., Dexter D. L. // Phys. Rev. 1978. Vol. 20B. № 5. P. 1867.
6. Перлин Ю. Е., Цукерблат Б. С. Эффекты электронно-колебательного взаимодействия в оптических спектрах примесных парамагнитных ионов. Кишинев, 1974. С. 267.
7. Осадько И. С. // УФН. 1979. Т. 128. Вып. 1. С. 31.
8. Атрашевский Ю. И., Ясюкевич А. С., Людчик А. М. и др. // Коорд. химия. 1986. Т. 12. № 1. С. 67.
9. Атрашевский Ю. И., Новицкий Г. Г., Ясюкевич А. С. и др. // Журн. прикл. спектр. 1985. Т. 43. № 3. С. 450.
10. Ясюкевич А. С., Атрашевский Ю. И., Никанович М. В. и др. // Коорд. химия. 1984. Т. 10. № 6. С. 812.
11. Андрейчук А. Е., Дорожкин Л. М., Красилов Ю. И. // Кристаллография. 1983. Т. 28. № 5. С. 922.
12. Silva E. N., Moura M. R., Ayala A. P. et al. // J. Raman Spectrosc. 2009. Vol. 40. P. 954.
13. Maczka M., Hanuza J., Kaminskii A. A. // Ibid. 2006. Vol. 37. P. 1257.
14. Bohaty L., Haussuehl S., Becker P. // Physica Status Solidi A Appl. Mater. Sci. 2007. Vol. 204. P. 745.
15. Tsaryuk V. I., Zolin V. F., Savchenko V. D. // J. Luminescence. 2008. Vol. 128. P. 673.
16. Kaminskii A. A., Bohaty L., Becker P. et al. // Phys. stat. sol. (a). 2004. Vol. 201. № 14. P. 320.
17. Bohaty L., Bayarjargal L., Becker P. // Appl. Phys. 2007. Vol. B86. P. 523.
18. Donaldson J. D., Knifton J. F., Ross S. D. // Spectrochim. Acta. 1964. Vol. 20. P. 847.
19. Kartha V. B., Sugandhi T. S. // Indian J. Phys. 1976. Vol. 32A. № 5. P. 115.
20. Dexter D. L. // J. Chem. Phys. 1953. Vol. 21. № 8. P. 836.
21. Stavola M., Isganitis L. // Ibid. 1981. Vol. 74. № 8. P. 4228.
22. Richardson F. S., Saxe E. D., Davis S. A., Faulkner T. R. // Mol. Phys. 1981. Vol. 42. № 6. P. 1401.
23. Axe J. D. // J. Chem. Phys. 1963. Vol. 39. № 5. P. 1154.
24. Розенберг М. Ш., Якина В. А. // Журн. прикл. спектр. 1980. Т. 32. Вып. 4. С. 669.

Поступила в редакцию 27.07.12.

Юрий Иванович Атрашевский – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры технической физики БНТУ.

Георгий Фомич Стельмах – кандидат физико-математических наук, заведующий кафедрой физической информатики и атомно-молекулярной физики.

Валерий Всеволодович Сикорский – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физической информатики и атомно-молекулярной физики.

Михаил Павлович Цвирко – доктор физико-математических наук, профессор Института химии, охраны окружающей среды и биотехнологии Университета им. Яна Длугоша (Польша).