

- Sci. Eng. -2002. -**96**. -P. 289.
8. Ragotani T., Fujiwara D., Sugimoto S. et al. // J. Magn. Mater. -2004. -**1813**. -P. 272—276.
9. Meshram M.R., Agarwal N.K., Sinha B., Misra P.S. // J. Magn. Magnet. Mater. -2004. -**271**. -P. 207.
10. Müller R., Hergt R., Dutz S. et al. // J. Phys. Condens. Matter. -2006. -**18**. -P. 2527—2542.
11. Pollert E., Veverka P., Veverka M. et al. // Progr. Solid State Chem. -2009. -P. 1—14.
12. He H.Y., Huang J.F., Cao L.Y. et al. // Mater. Techn. -2007. -**2**. -P. 30—32.
13. Koga N., Tsutaoka T. // J. Magn. Magnet. Mater. -2007. -**313**. -P. 168—175.
14. Haijun Z., Zhichao L., Chenliang M. et al. // Mater. Chem. Phys. -2003. -**80**. -P. 129—134.
15. Kim C.S., Lee S.W., An S.Y. // J. Appl. Phys. -2000. -**87**. -P. 6244—6246.
16. Liu X.S., Hernandez-Gomez P., Huang K. et al. // J. Magn. Magnet. Mater. -2006. -**305**. -P. 524—528.
17. Левин Б.Е., Третьяков Ю.Д., Летюк Л.М. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов. -М.: Металлургия, 1979. -С. 232.
18. An S.Y., Lee S.W., Shim I.B., Kim C.S. // J. Appl. Phys. -2002. -**91**, № 10. -P. 8465—8467.
19. Rosler S., Wartewing P., Laugbein H. // Cryst. Res. Technol. -2003. -**38**, № 11. -P. 927—934.
20. Dong-Young Kim, Hong-Yeol Lee, Dong-Suk Jun, Sang-Seog Lee // Jpn. J. Appl. Phys. -2005. -P. 3015—3016.
21. Горшков В.С., Савельев В.Г., Федоров Н.Ф. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. -М: Высш. шк., 1988.
22. Orgel L.E. An introduction to transition – metal chemistry. -London: Methuen & Co LTD, 1966.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 08.09.2011

УДК 546.16 : 546.817 + 546.832

Е.В.Тимухин, В.Ф.Зинченко, О.В.Мозговая, В.П.Соболь

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ $PbF_2(PbO)$ — HfF_4 И ЕЕ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Исследован характер твердофазного взаимодействия между PbF_2 , содержащим примесь PbO , и HfF_4 . Методами РФА и ИК-спектроскопии установлено образование фазы сложного фторида неустановленной структуры. Выявлен факт батохромного сдвига полосы валентных колебаний связей $Hf-F$, обусловленного комплексобразованием. Тонкопленочные покрытия, полученные термическим испарением материала в вакууме, неравномерны по толщине и поверхности и обладают недостаточной климатической стойкостью. В то же время по уровню светорассеяния и механической прочности покрытие отвечает предъявляемым требованиям.

ВСТУП. Фториды металлов являются основой создания материалов для интерференционной оптики, работающей в широком диапазоне спектра — от вакуумного ультрафиолетового (ВУФ) до среднего инфракрасного (СИК) диапазона, включая так называемое окно прозрачности (ОП) атмосферы Земли (8—14 мкм). Практически ни один из оксидов и фторидов не перекрывает полностью упомянутое выше ОП. Редким исключением являются фториды „сверхтяжелых” металлов, в частности, ThF_4 и PbF_2 . Если не учитывать ThF_4 из-за его радиоактивности, фторид свинца остается единственным материалом для нанесения слоев с низким показателем преломления (в паре с $ZnSe$) для

интерференционной оптики, функционирующей в ОП атмосферы [1, 2].

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ $PbF_2(PbO)$ — HfF_4 . Главным недостатком фторидных материалов является невысокая механическая прочность и климатическая стойкость наносимых из них покрытий. Основной причиной этого является наличие в них остаточных оксидных примесей (оксиды, карбонаты, гидроксиды), а также склонность к диспропорционированию в процессе нанесения покрытий (особенно, при термическом испарении в вакууме).

Влияние оксидных примесей (что особенно характерно для PbF_2) [3, 4] существенно сказыва-

вается при термическом испарении в резистивном варианте из-за их восстановления материалом испарителя (Мо, Та) по возможным схемам:



Поэтому предварительно следует удалить (путем дополнительного фторирования с помощью HF, NH₄F либо NH₄HF₂) оксидные примеси, что не всегда удается сделать. Альтернативным вариантом является введение так называемых „легирующих” добавок, которые переводят оксиды (например, MgO во фториде магния или PbO во фториде свинца) в химически неактивные, безопасные формы за счет обменных химических реакций. Однако, если для MgO найдены и успешно испытаны такие добавки (это преимущественно фториды РЗЭ [5—7]), то для инактивирования PbO они оказались не эффективными [4]. Для предварительной оценки эффективности обменных реакций можно воспользоваться „триадой” требований:

– различие кислотно-основных свойств продуктов реакции должно быть меньше, чем исходных реагентов („нейтрализация”);

– различие в ионности связей в продуктах реакции должно быть максимальным;

– требование оптимального сочетания по „мягкости (М)–жесткости (Ж)” кислоты (к) и основания (о) по Пирсону (Ж_о–Ж_к и М_о–М_к) [8], то есть максимального дифференцирования соединений по указанному принципу.

Последние два требования переключаются между собой. В качестве критерия мягкости–жесткости можно, кроме качественного ряда, воспользоваться рядом поляризуемостей катионов (кислот) и анионов (оснований).

Для оценки кислотно-основных параметров связей использовалась электростатическая модель, описанная в работе [5], с тем отличием, что зарядово-размерным параметром ионов служило отношение $(Z/r_i)^2$, что является, по сути, силовой характеристикой их способности к электростатическому (кулоновскому) взаимодействию. Ионность связей оценивалась по модифицированному уравнению Полинга:

$$I = 1 - e^{-\frac{\Delta H_{\text{M-A}}^{\circ}}{4}}, \quad (3)$$

где $\Delta H_{\text{M-A}}^{\circ}$ — энергия (энтальпия) образования 1 моль единичных связей катион (металл)–анион (неметалл), эВ.

В случае сложных соединений (нитраты, фосфаты, карбонаты, гидроксиды) величину $\Delta H_{\text{M-A}}^{\circ}$ рассчитывали как сумму $\Delta H_{\text{M-A}}^{\circ} + \Delta H_{\text{обр. M-A}'}^{\circ}$, где А, А' — простой и сложный анионы соответственно. Основность $O_{\text{M-A}}$ определяли как алгебраическое произведение указанных параметров:

$$O_{\text{M-A}} = I_{\text{M-A}} \prod_i \left(\frac{Z_i}{r_i} \right)^2. \quad (4)$$

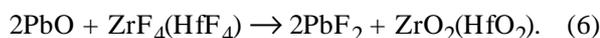
Размеры ионов, в том числе сложных, взяты из книги [8]. Рассчитанные таким образом параметры для ряда оксидов и фторидов металлов приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Ионность и основность некоторых соединений

| Соединение M _x A _y | Соотношение зарядово- размерных параметров | Связи М–А (М–А') | |
|---|---|------------------|-----------------|
| | | Ион- ность | Основ- ность |
| MgO | 0.47 | 0.54 | 0.25 |
| MgF ₂ | 0.13 | 0.77 | 0.10 |
| PbO | 0.82 | 0.25 | 0.20 |
| PbF ₂ | 0.37 | 0.58 | 0.22 |
| ZrF ₄ | 0.05 | 0.71 | 0.03 |
| ZrO ₂ | 0.16 | 0.51 | 0.08 |
| HfF ₄ | 0.04 | 0.72 | 0.03 |
| HfO ₂ | 0.15 | 0.52 | 0.08 |

Как следует из представленных данных, MgO и PbO, с одной стороны, и ZrF₄ и HfF₄, с другой, сильно различаются своими параметрами основности. Поэтому последние соединения можно рассматривать в качестве перспективных легирующих добавок. Уравнения обменных реакций можно записать в следующем виде:



Предварительная оценка возможности этих реакций с помощью приведенной выше „триады” требований, показывает, что обменная реакция фторирования MgO является, безусловно, реальной. В то же время обменная реакция с фтори-

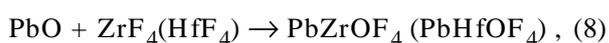
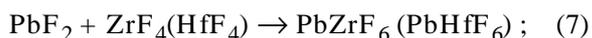
Т а б л и ц а 2

Термодинамика обменного взаимодействия в системах MO—M'F₄ (M – Mg, Pb; M' – Zr, Hf) при 700 °С (973 К)

| Уравнение реакции | ΔG_{973}° , кДж/моль |
|---|--|
| $2\text{MgO} + \text{ZrF}_4 \rightarrow 2\text{MgF}_2 + \text{ZrO}_2$ | -239.7 |
| $2\text{MgO} + \text{HfF}_4 \rightarrow 2\text{MgF}_2 + \text{HfO}_2$ | -238.8 |
| $2\text{PbO} + \text{ZrF}_4 \rightarrow 2\text{PbF}_2 + \text{ZrO}_2$ | -136.7 |
| $2\text{PbO} + \text{HfF}_4 \rightarrow 2\text{PbF}_2 + \text{HfO}_2$ | -135.8 |

рованием PbO возможна, но требует дополнительной термодинамической оценки (табл. 2).

Данные термодинамических расчетов (табл. 2) подтверждают предварительную оценку. Действительно, значения ΔG_{973}° для реакций (5) и (6) в вариантах с ZrF₄ и HfF₄ практически одинаковы и значительно (почти в 2 раза) превышают соответствующие значения для реакции (6) по абсолютной величине. Отсюда вытекает, что ZrF₄ и HfF₄ могут служить легирующими добавками к MgF₂ и PbF₂ для инактивирования имеющихся в них оксидных примесей. Однако в случае примеси PbO этот процесс может быть осложнен вторичными реакциями. Одной из них может быть реакция комплексообразования по схемам:



приводящая к фторидным и смешанным фторидно-оксидным комплексам.

Известно, что PbF₂ образует соединения с ZrF₄ состава PbZrF₆, Pb₂ZrF₈ и Pb₃ZrF₁₀, из которых PbZrF₆ плавится конгруэнтно [9, 10]. Поскольку системы на основе ZrF₄ и HfF₄ весьма схожи, можно предположить наличие аналогичного сложного фторида PbHfF₆. Его использование в качестве пленкообразующего материала представляет определенный интерес не только в связи с возможностью инактивации примеси PbO, но и получения стеклообразного тонкопленочного покрытия [11] с высокими эксплуатационными и оптическими свойствами. В этом плане преимуществом HfF₄ перед ZrF₄ является заметно меньшая летучесть первого (соответственно $4 \cdot 10^{-3}$ и $1.5 \cdot 10^{-2}$ атм. при 1000 К), приближающаяся к таковой для PbF₂ ($5 \cdot 10^{-4}$ атм. при 1000 К) [9], а

также существенно большая его термическая устойчивость [5]. Это позволяет предположить возможность испарения сложного фторида свинца и гафния, близкого к конгруэнтному. Следует отметить, что в последнее время начинают применять HfF₄ в качестве самостоятельного материала в интерференционных фильтрах [12].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В качестве исходных компонентов использованы PbF₂ производства СНПП „Новые материалы и технологии”, Одесса (ТУ ВЗ-614-84) и дистиллят HfF₄ производства ГНПП „Цирконий”, Днепродзержинск. По содержанию примесей тяжелых металлов указанные реактивы соответствовали квалификации ос.ч. В то же время количество кислородсодержащих примесей в форме оксидов, гидроксидов, оксофторидов, карбонатов и других не нормировалось. Между тем, данные [13] указывают на содержание ~6 % мол. PbO в PbF₂. Имеются также косвенные указания на наличие HfOF₂ в HfF₄. Синтез PbHfF₆ проводили твердофазным спеканием в алундовом тигле в инертной атмосфере (He) при 500 °С в течение 5 ч.

Синтезированные апатиты идентифицировали методом количественного рентгеновского фазового анализа (РФА) на автоматизированной установке ДРОН-3М (CuK_α-излучение). ИК-спектры отражения в области 4000—400 см⁻¹ записывали на спектрометре Shimadzu FT IR 8400S с Фурье-преобразованием. Для записи спектра образцы измельчали с предварительно прокаленным KBr квалификации ч.д.а. в соотношении 1:20.

Тонкопленочные покрытия фторидов наносили на нагретые до 473 К плоские подложки из различных материалов (кварц, германий) и клинообразную (угол клина ≈12°) пластину из тяжелого стекла марки ТФ4 или ТФ5 с показателем преломления (*n*) 1.73—1.75 методом термического (резистивный вариант) испарения подготовленных таблеток в вакуумной установке ВУ-1А при остаточном вакууме $3 \cdot 10^{-3}$ Па со скоростью нанесения 25—30 нм/мин. Оптическая толщина (*nd*, где *d* — физическая толщина) покрытий составляла 2200—2400 нм. Показатель преломления покрытия определяли на микроспектрофотометре МС-ФУ. Коэффициент рассеяния измеряли для покрытия, нанесенного на подложку из кварцевого стекла, которое было подвергнуто глубокому шлифованию и полированию. Измерения выполняли на лазерном стенде с применением лазера He-Ne

($\lambda=682$ нм) путем определения относительного диффузного отражения от подложки в сфере, покрытой MgO. Исследованы следующие эксплуатационные свойства покрытий: адгезия к подложке, механическая прочность и климатическая стойкость. Адгезию к подложке оценивали визуально, сравнивая состояние покрытия сразу после нанесения, а затем после протирания его салфеткой со спиртом. Механическую прочность покрытий устанавливали на устройстве СМ-55 методом истирания покрытия резиновым стержнем, обернутым батиновой тканью, по количеству оборотов до разрушения покрытия (до появления кольцеобразной царапины). Климатическую стойкость покрытий испытывали в климатической камере при относительной влажности 98 % и температуре 25 °С.

Данные РФА указывают на полное протекание реакции (фаз PbF_2 и HfF_4 в продукте реакции не обнаружено) с образованием фазы неустановленного состава.

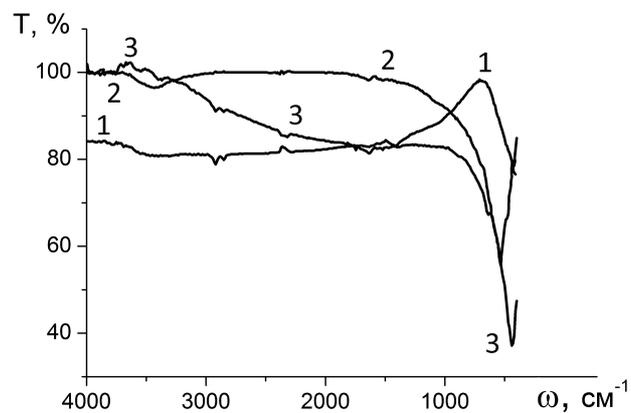


Рис. 1. ИК-спектры пропускания фторидов металлов: 1 — PbF_2 ; 2 — HfF_4 ; 3 — PbHfF_6 .

ИК-спектры продукта синтеза (рис. 1) существенно отличаются от таковых для исходных реагентов. Так, на спектре PbF_2 отчетливо просматривается раздвоенный пик поглощения группировок $\text{OH}^- \cdots \text{F}^-$ в области $2850\text{—}2950$ cm^{-1} , соответствующий валентным колебаниям, и слабый пик при 1400 cm^{-1} , обусловленный деформационными колебаниями. Широкая полоса с началом при $650\text{—}700$ cm^{-1} отвечает, скорее всего, собственным решеточным колебаниям PbF_2 с наложением валентных колебаний примеси PbO .

На ИК-спектре HfF_4 (весьма гигроскопичного) в области $3250\text{—}3650$ cm^{-1} проявляется ши-

рокая полоса валентных Н–О–Н колебаний кристаллизационной воды, которым соответствуют деформационные колебания при $1500\text{—}1650$ cm^{-1} . Кроме слабо выраженных полос валентных колебаний CO_3^{2-} -групп (при $1050\text{—}1150$ cm^{-1}) и связей Нf–О при 700 cm^{-1} , на спектре видна четко выраженная полоса собственных решеточных колебаний HfF_4 , состоящая из нескольких пиков, в области $400\text{—}750$ cm^{-1} [12]. Характер спектра указывает на достаточно высокую степень чистоты материала по оксидной примеси (HfOF_2). Что касается продукта синтеза, следует отметить практически полное исчезновение „гидратной” полосы, характерной для HfF_4 , и уменьшение интенсивности пиков OH^- -групп, проявляющихся в спектре PbF_2 . В то же время отчетливее (по сравнению с исходным HfF_4) проявляется пик валентных колебаний Нf–О при ~ 650 cm^{-1} (с некоторым батохромным сдвигом), что является подтверждением протекания вышеописанной реакции двойного обмена с переходом кислорода из PbO в малоактивную форму HfO_2 . Интересным представляется факт заметного батохромного сдвига полосы собственных колебаний соединения по сравнению с HfF_4 , от которой остается единственный пик при ~ 420 cm^{-1} . Это свидетельствует в пользу образования соединения, в котором длины связей Нf–F выравниваются и удлиняются по сравнению с таковыми в HfF_4 , обладающем весьма низкой симметрией (моноклинная сингония) [14]. В связи с этой перестройкой граница области прозрачности сложного фторида в целом смещается в длинноволновый диапазон — от ~ 1500 cm^{-1} для HfF_4 до ~ 1000 cm^{-1} для PbHfF_6 , что должно улучшать оптические свойства получаемых тонкопленочных покрытий.

При нанесении покрытия материал испарялся неравномерно, с разбрызгиванием, поэтому образовался неравномерный по толщине слой на различных участках поверхности. Однако технологические параметры процесса в целом лучше, чем у фторида свинца. О неоднородности покрытия свидетельствует и характер кривой отражения (рис. 2, кривая 1). Для сравнения приведены также оптические характеристики покрытия из стандартного материала YF_3 (рис. 2, кривая 2; табл. 3).

При близких значениях толщины покрытия из PbHfF_6 и YF_3 существенно различаются своими оптическими и эксплуатационными характеристиками. Значение показателя преломления PbHfF_6 занимает промежуточное положение между анало-

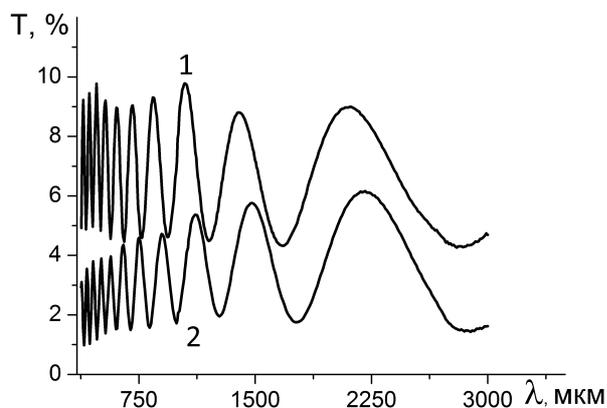


Рис. 2. Спектральные кривые отражения тонкопленочных покрытий на клиновидной пластине, полученных термическим испарением фторидных материалов: 1 — PbHfF₆; 2 — YF₃.

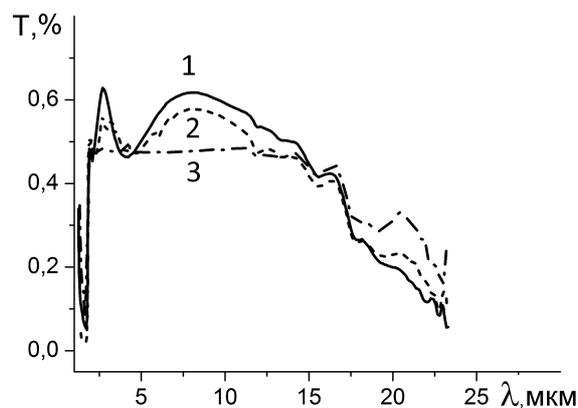


Рис. 3. Спектральные кривые пропускания тонкопленочных покрытий на германиевой подложке, полученных термическим испарением фторидных материалов: 1 — PbHfF₆; 2 — YF₃; 3 — подложка без покрытия.

Т а б л и ц а 3

Оптические и эксплуатационные параметры покрытий, полученных термическим испарением фторидных материалов

| Параметры покрытий | Материал | |
|---------------------------------|---------------------------|---------------------|
| | YF ₃ | PbHfF ₆ |
| Толщина оптическая, нм | 2266 | 2433 |
| Толщина физическая, нм | 1610 | 1333 |
| Показатель преломления | 1.49 | 1.60 |
| Оптическая неоднородность, % | -4 | 6 |
| Коэффициент рассеяния, % | 0.11 | 0.05 |
| Чистка салфеткой со спиртом | + | + |
| Механическая прочность, обороты | 2000-3000 (1-0 группа) | 10000 (0 группа) |
| Климатическая стойкость, сут | свыше 3 | 1 |

гичной величиной для PbF₂ (~1.65) и HfF₄ (~1.56). Следует отметить, что величины оптической неоднородности покрытий из исследуемого и стандартного материалов противоположны по знаку. Причина этого явления пока не выяснена. В то же время коэффициент рассеяния покрытия PbHfF₆ значительно меньше, чем у стандартного материала. И, наконец, механическая прочность исследуемого покрытия значительно выше по сравнению с YF₃ (табл. 3), что позволяет отнести его к 0 группе. При сопоставлении покрытий на подложке из Ge становится заметным существенно более высокая прозрачность покрытия из PbHfF₆ в диапазоне от 2 до 16 мкм по сравнению

с покрытием из YF₃, а также заметное просветление германиевой подложки (рис. 3). В области свыше 16 мкм исследуемое покрытие начинает заметно поглощать с исчезновением эффекта просветления подложки. Аналогичное явление в покрытии из YF₃ начинает проявляться с 13 мкм. Таким образом, PbHfF₆ превосходит стандартный материал по оптическим параметрам и механической прочности.

Есть основание полагать, что дальнейшая оптимизация состава и условий синтеза позволят улучшить технологические и эксплуатационные свойства сложного фторида свинца и гафния.

РЕЗЮМЕ. Досліджено характер твердофазної взаємодії між PbF₂, що містить домішку PbO, і HfF₄. Методами РФА й ІЧ-спектроскопії встановлено утворення фази складного фториду невстановленої структури. Виявлено факт батохромного зсуву смуги валентних коливань зв'язків Hf-F, обумовленого комплексоутворенням. Тонкоплівкові покриття, отримані термічним випаровуванням матеріалу у вакуумі, нерівномірні за товщиною й поверхнею та мають недостатню кліматичну стійкість. У той же час за рівнем світлорозсіювання й механічної міцності покриття відповідають вимогам, що ставляться до них.

SUMMARY. Character of solid-phase interaction between PbF₂, containing PbO impurity, and HfF₄ is studied. By the methods of XRDA and IR spectroscopy formation of a phase of complex fluoride of unstated structure

is established. The fact of bathochromic shift of a band of valence vibrations of Hf-F bonds, caused by a complexation, is revealed. The thin-film coatings obtained by thermal evaporation of a material in vacuum, are nonuniform on thickness and a surface, and possess an insufficient climatic durability. At the same time the level of a light scattering and mechanical durability of the coatings correspond to all requirements.

ЛИТЕРАТУРА

1. Окатов М.А., Антонов Э.А. и др. // Справочник технолога-оптика / Под ред. М.А. Окатова. -2-е изд., перераб.и доп. -СПб.: Политехника, 2004.
2. Абильтитов Г.А., Голубев В.С., Гонтарь В.Г. и др. // Технологические лазеры. Справочник / Под общ. ред. Г.А.Абильтитова. -М.: Машиностроение, 1991. -Т. 2.
3. Тимухин Є.В., Зінченко В.Ф., Жихарева С.О., Ковалевська І.П. // Фізика і хімія тв. тіла. -2007. -8, № 2. -С. 327—330.
4. Зинченко В.Ф., Тимухин Е.В., Тарасенко С.А., Ковалевская И.П. // Расплавы. -2007. -№ 6. -С. 86—92.

5. Зінченко В.Ф., Соболь В.П., Кочерба Г.І., Тимухин Є.В. // Фізика і хімія тв. тіла. -2007. -8, № 3. -С. 441—450.
6. Зинченко В.Ф., Кочерба Г.І., Тимухин Є.В. та ін. // Вісн. УМТ. -2009. -№ 1 (2). -С. 66—86.
7. Zinchenko V. // J. Fluorine Chem. -2010. -131, № 2. -Р. 159—164.
8. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность: Пер. с англ. / Под ред. Б.Д. Степина, Р.А. Лидина. -М.: Химия, 1987.
9. Бучинская И.М., Федоров П.П. // Успехи химии. -2004. -73, № 4. -С. 404—434.
10. Кориунов Б.Г., Сафонов В.В. Галогениды. Диаграмма плавкости. Справочник. -М.: Металлургия, 1991.
11. Бабицина А.А., Емельянова Т.А., Федоров В.А. // Неорган. материалы. -2008. -44, № 12. -С. 1522—1529.
12. Martin P.M., Olaen L.C., Johnston J.W., Depoy D.M. // Thin Solid Films. -2002. -420-421. -Р. 8—12.
13. Зинченко В.Ф., Тимухин Е.В., Тарасенко С.А. // Журн. неорган. химии. -2008. -53, № 8. -С. 1405—1408.
14. Давидович Р.Л. // Координац. химия. -1998. -24, № 11. -С. 803—821.

Фізико-хімічний інститут ім. А.В.Богатського
НАН України, Одеса

Поступила 19.05.2011

УДК 546.182+543.42

О.О.Ліціс, Н.Г.Кобилінська, В.А.Овчинніков, Т.Ю.Слива, В.М.Амірханов

ДИСОЦІАЦІЯ КАРБАЦИЛФОСФОРТРИАМІДНИХ КОМПЛЕКСІВ ЛАНТАНОЇДІВ У НЕВОДНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

Досліджено схеми дисоціації координаційних сполук лантаноїдів з карбацилфосфортриамідами $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{HL}^{1,2})_3$, $\text{La}(\text{L}^1)_3(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH})_2$ та $\text{La}(\text{L}^2)_3(\text{H}_2\text{O})_2$ у неводних розчинниках — ацетоні, метанолі та толуолі. Для встановлення типу електроліту розраховано величини питомих електропровідностей комплексів при нескінченному розведенні (λ_0). На основі електронних спектрів сполук неодиму визначено сили осциляторів надчутливих переходів $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ та $^4J_{9/2} \rightarrow ^2G_{7/2}$, $^4G_{5/2}$ і встановлено вплив полярності розчинника на симетрію координаційного оточення Nd^{3+} .

ВСТУП. Комплекси лантаноїдів з хелатуючими лігандами, а також їх адукти з органічними основами Льюїса (Ph_3PO , Phen, Dipy) застосовують в електротехніці, квантовій електроніці, оптиці, медицині і т. д. Фізико-хімічні властивості, що визначають їх широке застосування, обумовлені особливостями будови цих сполук і головним чином характеристиками зв'язку метал-лі-

ганд [1—3]. Все більшого значення набуває синтез β -дикетонатів металів та їх похідних у змішаних водно-органічних та органічних розчинниках. У зв'язку з цим є важливими дані про стан комплексів та про характер протікання процесів за їх участю у розчинах. Однак, незважаючи на значний інтерес до вивчення в цьому напрямку координаційних сполук з β -дикетонами, число до-

© О.О.Ліціс, Н.Г.Кобилінська, В.А.Овчинніков, Т.Ю.Слива, В.М.Амірханов, 2012