

Академик АН УССР Н. С. ПОЛУЭКТОВ, Л. И. КОНОНЕНКО,
В. Т. МИЩЕНКО, Р. С. ЛАУЭР

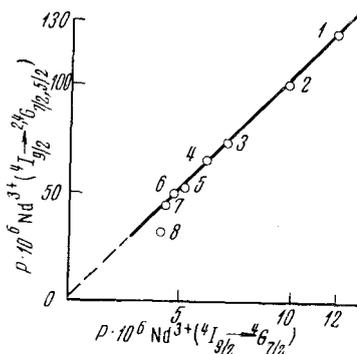
**ИЗМЕНЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ «СВЕРХЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ»
ПЕРЕХОДОВ ИОНОВ ЛАНТАНОИДОВ
ПРИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ**

Как известно, при комплексобразовании с различными лигандами значительное увеличение интенсивности наблюдается лишь у некоторых узких полос поглощения ионов лантаноидов, соответствующих переходам электронов $4f - 4f$. Ответственные за возникновение таких полос переходы называются «сверхчувствительными». Согласно (1, 2), для проявления «сверхчувствительности» необходимо, чтобы разность кватовых чисел J комбинирующих уровней была не больше 2, $\Delta J \leq 2$. В анализе увеличение интенсивности полос поглощения света ионов лантаноидов в растворах комплексов, соответствующих «сверхчувствительным» переходам (с.ч.п.), используется для повышения чувствительности абсорбционно-спектрофотометрического метода (3), поэтому дальнейшее изучение явлений, связанных со «сверхчувствительностью» переходов, представляет несомненный практический интерес. В настоящей работе была поставлена задача на примере ионов Nd^{3+} , Ho^{3+} и Er^{3+} выяснить, каким закономерностям подчиняется изменение интенсивности «сверхчувствительных» переходов, измеряемой силой осциллятора P . Последняя величина пропорциональна площади под контуром полосы поглощения:

$$P = 4,31 \cdot 10^{-9} \left[\frac{9\eta}{(\eta^2 + 2)^2} \right] \int \varepsilon(\nu) d\nu,$$

где η — показатель преломления среды, ε — молярный коэффициент поглощения, ν — волновое число.

Рис. 1. Зависимость силы осцилляторов полосы поглощения иона Nd^{3+} перехода ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2, {}^4G_{7/2}, {}^5I_7$ от силы осцилляторов полосы перехода Nd^{3+} ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{7/2}$. Комплексы: 1 — с дибензоилметаном (ДБМ) в диметилформамиде (ДМФ); 2 — с ДБМ в CH_3OH ; 3 — с бензоилацетоном (БА) в ДМФ; 4 — с теноилтрифторацетоном (ТТА) в ДМФ; 5 — с БА в CH_3OH ; 6 — с ацетилацетоном (АА) в ДМФ; 7 — с ТТА в CH_3OH ; 8 — с АА в CH_3OH



Были использованы опубликованные в литературе данные о величинах сил осцилляторов некоторых переходов Nd^{3+} — для акваионов, растворов нитратов в этилацетате и в расплавленной смеси $LiNO_3 + KNO_3$ (4, 5), а также для растворов комплексов с четырьмя β -дикетонами (6), и полученные нами опытным путем данные для сил осцилляторов полос поглощения ионов Nd^{3+} , Ho^{3+} и Er^{3+} в растворах некоторых комплексов.

В качестве комплексообразующих веществ были взяты теноилтрифторацетон (ТТА), 1,2-диоксипбензол-3,5-дисульфокислота (ДБСК), карбонат калия, сульфосалициловая (ССК) и этиледиаминтетрауксусная (ЭДТА) кислоты, реакции с которыми производились при pH 6,5—14 в соответствии

с (3). Отношение сил осцилляторов перехода в комплексе и акваионе, $P_k / P_{\text{аква}}$ определяли как отношение площадей под контурами полос. Значения $P_k / P_{\text{аква}}$ пересчитывали на абсолютные значения P , используя приведенные в литературе значения для $P_{\text{аква}}$ (4, 5).

Обсуждение результатов

Из рассмотрения приведенных в литературе данных для Nd^{3+} можно сделать вывод, что, если у иона лантаноида имеются две или более полосы поглощения, соответствующие с.ч.п., то с увеличением интенсивности одной полосы наблюдается пропорциональное ей увеличение интенсивности другой. На рис. 1 приведен график зависимости силы осцилляторов полосы

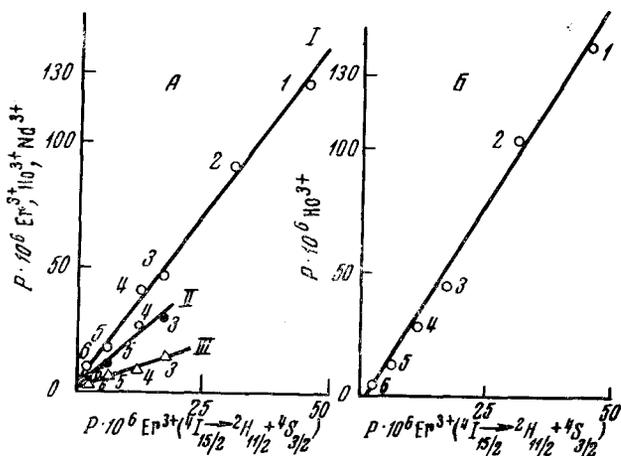


Рис. 2. А — зависимость $P \text{Nd}^{3+}$ (${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2,4G_{7/2,5/2}$) (I), $P \text{Er}^{3+}$ (${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$) (II) и $P \text{Ho}^{3+}$ (${}^3I_8 \rightarrow {}^3H_6$) (III) от $P \text{Er}^{3+}$ (${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2} + {}^4S_{3/2}$); Б — зависимость $P \text{Ho}^{3+}$ (${}^5I_{8/2} \rightarrow {}^5G_6$) от $P \text{Er}^{3+}$ (${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2} + {}^4S_{3/2}$) в растворах комплексов: 1 — с ТТА в бензоле; 2 — с ДБСК; 3 — с K_2CO_3 ; 4 — с ССК; 5 — с ЭДТА; 6 — акваион

поглощения, соответствующей переходам $\text{Nd } {}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2,4G_{7/2,5/2}$ (I) от значений P для полосы $\text{Nd } {}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{7/2}$ (II) в растворах комплексов Nd^{3+} с β -дикетонами в двух растворителях — метаноле и диметилформамиде, составленный по данным (6). Хотя абсолютные значения P полос I и II совершенно различны, наблюдается корреляция между изменением их величин при переходе от одного комплекса к другому. За исключением раствора ацетилацетонного комплекса в метаноле, данные для которого, по-видимому, ошибочны, точки для остальных комплексов хорошо укладываются на прямую линию.

Сила осциллятора одной полосы P_2 может быть выражена через силу осциллятора P_1 другой полосы уравнением прямой линии $P_2 = a \cdot P_1 + b$. Мы рассчитали значения a и b по приведенным в литературе данным для P комплексов неодима (6) и нашли, что зависимость между ними можно удовлетворительно описать следующим уравнением:

$$P_2 \text{Nd}^{3+} ({}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{7/2}) = 0,1 P \text{Nd}^{3+} ({}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2,4G_{7/2,5/2}) - 0,2 \cdot 10^{-6}. \quad (1)$$

Из полученных нами в опытах значений сил осцилляторов с.ч.п. ионов Nd^{3+} , Ho^{3+} и Er^{3+} в растворах комплексов с упомянутыми веществами можно сделать также другой вывод. Именно, с увеличением силы осциллятора с.ч.п. одного элемента наблюдается пропорциональное ему увеличение значения P с.ч.п. другого элемента. Подтверждением этому могут служить графики рис. 2, на которых значения P ионов Ho^{3+} , Er^{3+} и Nd^{3+} (А) сопоставлены со значением P перехода Er^{3+} (${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2} + {}^4S_{3/2}$) (Б). Одновременно данные для Er^{3+} (рис. 2А, II) подтверждают ранее сделанный вы-

вод — с увеличением силы осциллятора полосы поглощения одного с.ч.п. Er^{3+} наблюдается пропорциональное увеличение силы осциллятора другого с.ч.п. Er^{3+} .

Квантово-механическая теория Джадда (7) и Оффелта (8) достаточно хорошо объясняет наблюдаемые закономерности в изменении сил осцилляторов полос поглощения с.ч.п. Основное значение для наблюдаемых сил осцилляторов полос поглощения имеют силы осцилляторов индуцированных электрически-дипольных переходов $P_{эд}$. Согласно теории

$$P_{эд} = \sum \mathcal{J}_{\lambda\nu} (f^N \psi J \| U^{(\lambda)} \| f^N \psi' J')^2 / (2J + 1), \quad (2)$$

где $\lambda = 2, 4$ и 6 ; $(f^N \psi J \| U^{(\lambda)} \| f^N \psi' J')$ — квадраты матричных элементов тензора ранга λ , соединяющего начальные и конечные состояния SLJ через три феноменологических параметра \mathcal{J}_{λ} .

Как известно, величины \mathcal{J}_{λ} связаны с параметрами поля лигандов, радиальной частью волновой функции состояний и показателем преломления среды. Параметры \mathcal{J}_{λ} подбираются экспериментально так, чтобы наблюдаемая величина $P_{эксп}$ в наибольшей степени удовлетворяла уравнению (2). При проявлении «сверхчувствительности» квадрат матричного элемента тензора ранга $\lambda = 2$ должен быть отличен от 0. Вместе с тем, как это можно заключить из рис. 3, составленного по литературным данным (4-6), основной величиной, определяющей изменение $P_{эд}$ с.ч.п. иона лантаноида в растворе комплекса, является параметр \mathcal{J}_2 . Действительно, лишь величина \mathcal{J}_2 комплексов Nd^{3+} линейно возрастает с увеличением силы осциллятора полосы поглощения; значения параметров \mathcal{J}_4 и \mathcal{J}_6 изменяются беспорядочно, что можно объяснить малой точностью их вычисления. Поэтому при наличии у одного элемента нескольких полос поглощения, соответствующих с.ч.п., с увеличением силы осциллятора одной полосы будет увеличиваться сила осцилляторов других полос.

Второй вывод из результатов определения значений P в обсуждаемых комплексах можно объяснить по теории Джадда — Оффелта, допустив, что степень воздействия поля лигандов, определяющая интенсивность с.ч.п. проявляется одинаково для различных ионов лантаноидов, что и объясняет наблюдаемые закономерности в изменении P в поле лигандов комплексов различных лантаноидов.

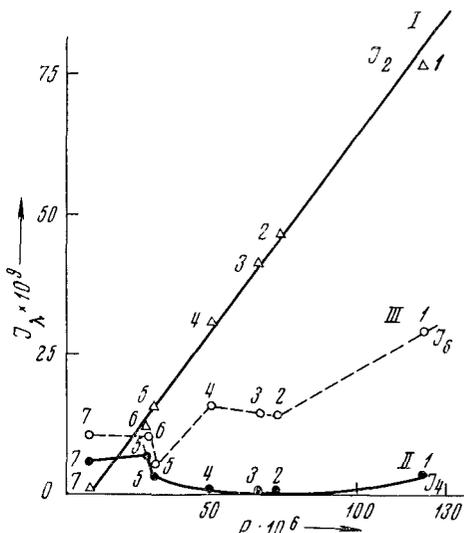


Рис. 3. Зависимость параметра \mathcal{J}_{λ} от P для комплексов Nd^{3+} с различными лигандами; I — \mathcal{J}_2 ; II — \mathcal{J}_4 ; III — \mathcal{J}_6 . Комплексы: 1 — с ДБМ; 2 — с БА; 3 — с ТТА; 4 — с АА в ДМФ; 5 — с нитрат-ионом (в расплаве $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3$); 6 — с нитрат-ионом в этилацетате; 7 — акваион

Лаборатории Института общей и неорганической химии
Академии наук УССР
Одесса

Поступило
25 IV 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 С. К. Jørgensen, B. R. Judd, *Molec. Phys.*, 8, № 3, 281 (1964). 2 S. P. Sinha, *Complexes of the Rare Earths*, London, 1966. 3 Н. С. Полуэктов, Л. И. Кононенко, *Спектрофотометрические методы определения индивидуальных редкоземельных элементов*, Киев, 1968. 4 W. T. Carnall, P. R. Fields, B. G. Wybourne, *J. Chem. Phys.*, 42, № 11, 3797 (1965). 5 W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak, *J. Chem. Phys.*, 49, № 10, 4412 (1968). 6 P. C. Mehta, S. P. Tandon, *J. Chem. Phys.*, 53, № 1, 414 (1970). 7 B. R. Judd, *Phys. Rev.*, 127, № 3, 750 (1962). 8 G. S. O'felt, *J. Chem. Phys.*, 37, № 3, 511 (1962).