

若干 Nd^{3+} 和 Er^{3+} 配合物超灵敏 跃迁光谱的研究

龚孟濂 李 华 杨燕生 谢东成

(中山大学化学系, 广州 510275)

摘 要 研究了 Nd^{3+} 和 Er^{3+} 分别与邻菲罗啉、二苯甲酰甲烷、水杨酸钠组成的配合物在乙醇(或二甲基甲酰胺)-水溶液中的 $f-f$ 超灵敏跃迁吸收光谱, 用微机计算了这些跃迁的振子强度和配合物中每个配体分子引起的振子强度增大值, 探讨了振子强度的变化与配位作用的关系, 并根据光谱数据计算了电子云重排效应系数 β 、共价参数 δ 和键参数 b^{12} , 讨论了 Ln-L 键的性质, 合成了相应的固态 Nd^{3+} 配合物并测定了其吸收光谱。

关键词 钕, 铒, $f-f$ 超灵敏跃迁, 振子强度

分类号 O614.33

Nd^{3+} 和 Er^{3+} 的超灵敏跃迁对配位环境的变化十分敏感, 康敬万^[1]、Назаренко^[2]等对上述离子的某些配合物溶液吸收光谱中的 $f-f$ 超灵敏跃迁现象作了研究, 指出在含有一个配位体的配合物分子中再引进同一配体的一个分子时, 会使振子强度 (P) 约增大一倍, HDBM, Phen 和 NaSal 是有效的稀土荧光敏化剂^[3,4], 本文报导了它们分别与 Nd^{3+} 和 Er^{3+} 在乙醇(或 DMF)-水溶液中形成的二元和三元配合物吸收光谱中的超灵敏跃迁现象, 探讨了振子强度变化与配位作用的关系, 提出了当中心离子相同时, 同一配体分子在二元和三元配合物中引起的振子强度增大值 (ΔP) 可以不相同的观点, 对 Nd^{3+} 的相应固态配合物的超灵敏吸收光谱也作了对比研究。

1 实验部分

1.1 试剂

氧化钕和氧化铒是广州珠江冶炼厂产品, 含量 $>99.5\%$, 其余试剂均为分析纯。

(1) $0.10\text{mol/L LnCl}_3-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ 溶液: 准确称取 0.25mol 的 Ln_2O_3 , 置于烧杯中, 加入 6mol/L 盐酸, 加热溶解, 除去过量 HCl 后, 加入蒸馏水溶解, 控制 $\text{pH}=4.2$,

收稿日期: 1993-01-07

* 国家自然科学基金资助项目

溶液转入 500ml 容量瓶中, 准确加入 250ml 无水乙醇, 并以蒸馏水稀释至刻度.

(2) 0.020mol/L L-C₂H₅OH 溶液 (L=Phen, HDBM 或 NaSal): 按计算量准确称取各 L, 以无水乙醇溶解并定容. 使用液是用无水乙醇按不同比例稀释而得.

(3) 配合物-C₂H₅OH-H₂O 溶液: 以溶液 1, 2 为母液, 按所需浓度计算量混合, 并以无水乙醇定容.

(4) Nd³⁺ 固态配合物的制备: 按文献[5~9]方法, 分别合成 Nd(Phen)₃Cl₃, Nd(DBM)₃, Nd(Sal)₃, Nd(DBM)₃Phen 和 Nd(Sal)₃(Phen)₂.

1.2 测定方法和计算公式

1.2.1 电子吸收光谱测定 用岛津 UV-240 紫外可见分光光度计, 在 540~620nm (Nd³⁺) 和 500~550nm (Er³⁺) 范围内扫描, 用浓度梯度法确定溶液中配合物的组成. 对已确定组成的溶液, 波长每增加 1nm 时, 记录一次吸光值 (A). 固态配合物样品用石蜡油调成糊状, 均匀涂布在定量滤纸上, 以涂布了石蜡油的滤纸片为参比, 进行扫描.

1.2.2 振子强度值的计算 根据下式计算.

$$P_{\text{exp}} = 3.18 \times 10^{-9} \int \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$$

形成配合物时, 每个配体分子引起的振子强度增大值的计算.

二元配合物:

$$\Delta P = \frac{1}{n} [P_{\text{Ln(L)}_n} - P_{\text{Ln(H}_2\text{O)}_m^{3+}}]$$

三元配合物:

$$\Delta P = \frac{1}{n} [P_{\text{Ln(L)}_n\text{Phen}} - P_{\text{Ln(H}_2\text{O)}_m^{3+}} - \Delta P_{\text{Phen}}]$$

式中, ΔP_{Phen} 由二元配合物公式 L=Phen 算出.

电子云重排效应系数 (β)、共价参数 (δ) 和键参数 ($b^{1/2}$) 分别按下列各式计算:

$$\beta = \frac{\tilde{\nu}(\text{配合物})}{\tilde{\nu}(\text{水合离子})}, \quad \delta = \frac{1-\beta}{\beta} \times 100, \quad b^{1/2} = \left(\frac{1-\beta}{2} \right)^{1/2}$$

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱中的超灵敏跃迁现象

图 1、图 2 分别是 Nd³⁺-C₂H₅OH-H₂O 和 Er³⁺-C₂H₅OH-H₂O 体系中加入不同配体后所引起的超灵敏跃迁光谱. 由图 1 可见: Nd(H₂O)₉³⁺ 的吸收峰波长约为 575nm, 如往体系加入 Phen、DBM⁻ 和 Sal⁻ 时, 此峰均不同程度地向长波方向移动, 相应的摩尔吸光系数均增大, 吸收峰形状亦有所改变. 在图 2 中, 对应于 Er(H₂O)₉³⁺ 吸收峰也有类似的现象. 这些峰对应于中心离子 Nd³⁺ 产生 ⁴I_{9/2} → ⁴G_{5/2}, ⁴G_{7/2} 和 Er³⁺ 产生 ⁴I_{15/2} → ²H_{11/2} 的超灵敏跃迁. 加入配体后, Ln³⁺ 吸收峰的红移表明了溶液中配合物的形成.

从图 1 还可以看到: Nd(Phen)₃³⁺ 的峰形与 Nd(H₂O)₉³⁺ 的相似, 然而, Nd(DBM)₃ 的峰是双峰, 明显不同于 Nd(H₂O)₉³⁺, 这表明 DBM⁻-Nd³⁺ 之间配位作用强于 Phen-Nd³⁺, 而 Nd(DBM)₃ 与 Nd(DBM)₃Phen (单峰) 在峰形上的差异, 暗示它们的配位数和几

何构型可能不同. $\text{Nd}(\text{Sal})_3$ 和 $\text{Nd}(\text{Sal})_3\text{Phen}$ 均呈单峰, 且均不同于 $\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$, 这暗示 $\text{Nd}(\text{Sal})_3$ 和 $\text{Nd}(\text{Sal})_3\text{Phen}$ 中, Nd^{3+} 具有相似的配位环境, 因此不能排除溶剂参与 $\text{Nd}(\text{Sal})_3$ 配位的可能性.

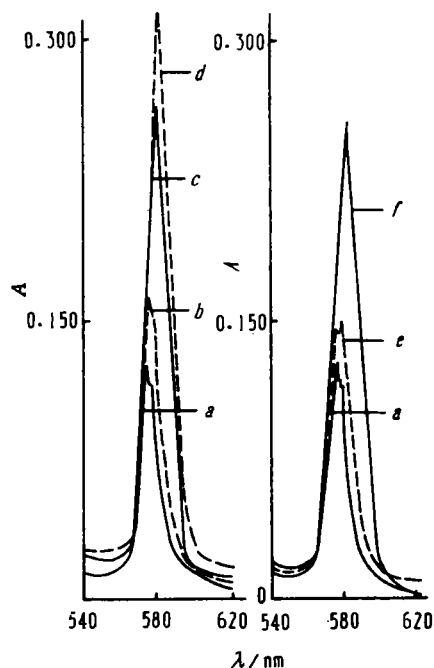


图 1 $\text{Nd}^{3+}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ 体系的吸收光谱

- a. NdCl_3 ; b. $\text{Nd}(\text{Phen})_3^{3+}$;
c. $\text{Nd}(\text{Sal})_3$; d. $\text{Nd}(\text{Sal})_3\text{Phen}$;
e. $\text{Nd}(\text{DBM})_3$; f. $\text{Nd}(\text{DBM})_3\text{Phen}$

Fig. 1 Absorption spectra in ethanol-aqueous solutions

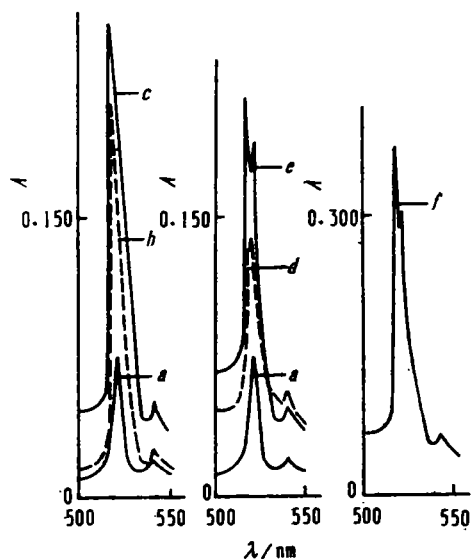


图 2 $\text{Er}^{3+}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ 体系的吸收光谱

- a. ErCl_3 ; b. $\text{Er}(\text{Sal})_3$;
c. $\text{Er}(\text{Sal})_3\text{Phen}$; d. $\text{Er}(\text{Phen})_3^{3+}$;
e. $\text{Er}(\text{DBM})_3$; f. $\text{Er}(\text{DBM})_3\text{Phen}$

Fig. 2 Absorption spectra in ethanol-aqueous solutions

图 2 所示 Er^{3+} 各体系以及以 DMF 代替乙醇的 Nd^{3+} 各体系的吸收光谱, 均显示类似的峰形变化. 这种变化与配位结构的关系, 有待进一步探讨.

2.2 超灵敏跃迁振子强度的计算结果

表 1 列出了各体系在乙醇-水溶液中对应于 Nd^{3+} 的 $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$ 和 Er^{3+} 的 $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ 跃迁的吸收光谱数据、振子强度 (P) 以及每个配体分子引起的振子强度增大值 (ΔP). 从表 1 可以看到, 与 LnCl_3 相比, 形成配合物后, 超灵敏跃迁的 P 均不同程度增大, 而且对于三元配合物尤其显著. 对于二元配合物, P 的大小顺序为:

$$\text{Ln}(\text{Sal})_3 > \text{Ln}(\text{DBM})_3 > \text{Ln}(\text{Phen})_3^{3+}$$

对于三元配合物, 顺序为:

$$\text{Ln}(\text{DBM})_3\text{Phen} > \text{Ln}(\text{Sal})_3\text{Phen}$$

表 1 数据还表明: 与 LnCl_3 相比, 同一金属离子的含 Sal^- 的二元或三元配合物中, 每增加一个 Sal^- 引起的 ΔP 是相近的, 这与康敬万^[11] 和 Назарченко^[12] 等观察到的一致. 但是,

同一中心离子的Ln-DBM⁻二元配合物与Ln-DBM⁻-Phen三元配合物相比较,每增加一个DBM⁻引起的 ΔP 值却明显不同.这表明:由于二元配合物与三元配合物配位结构的差异,使得DBM⁻的配位氧原子与Ln³⁺距离不同,对Ln³⁺的配位作用强弱有别,因而表现为每增加一个DBM⁻时引起的超灵敏峰振子强度的变化值不相同.这一观点尚未见报导.

表1 乙醇-水溶液中超灵敏跃迁光谱数据, P 和 ΔP

Tab. 1 The hypersensitive transition spectral data, P and ΔP in ethanol-aqueous solutions

配体	组成	λ_{\max} /nm	ϵ_{\max} /L · mol ⁻¹ · cm ⁻¹	峰范围 /nm	峰形状	$P \times 10^6$	$\Delta P \times 10^6$
H ₂ O	Nd(H ₂ O) ₉ ³⁺	575	6.35	562~604	肩峰	8.41	—
Phen	Nd(Phen) ₃ ³⁺	577	7.90	562~605	肩峰	12.83	1.47
DBM ⁻	Nd(DBM) ₃	578	7.60	561~604	双峰	14.98	2.19
	Nd(DBM) ₃ Phen	582	12.65	563~610	单峰	27.79	5.97
Sal ⁻	Nd(Sal) ₃	582	12.85	560~605	单峰	24.06	5.21
	Nd(Sal) ₃ Phen	582	15.45	563~606	单峰	27.28	5.80
H ₂ O	Er(H ₂ O) ₉ ³⁺	523	3.80	509~534	单峰	2.97	—
Phen	Er(Phen) ₃ ³⁺	523	6.30	508~537	肩峰	5.75	0.927
DBM ⁻	Er(DBM) ₃	519	10.80	508~537	双峰	10.72	2.58
	Er(DBM) ₃ Phen	520	17.85	507~538	双峰	19.65	5.25
Sal ⁻	Er(Sal) ₃	520	10.75	506~536	单峰	12.06	3.03
	Er(Sal) ₃ Phen	520	13.10	509~538	单峰	13.81	3.30

* 由浓比递变法确定. 体系中LnCl₃原始浓度为0.20mol · L⁻¹, pH=4.2, 配体原始浓度按组成的物质的量的比

以DMF代替C₂H₅OH的Nd³⁺各体系(见表2)显示与C₂H₅OH-H₂O体系一致的结果,表明改变溶剂后仍能观察到同样现象,进一步支持了上述观点.

表2 DMF-水溶液中Nd³⁺超灵敏跃迁光谱数据, P 和 ΔP

Tab. 2 The hypersensitive transition spectral data, P and ΔP in DMF-aqueous solutions

配体	组成	λ_{\max} /nm	ϵ_{\max} /L · mol ⁻¹ · cm ⁻¹	峰范围 /nm	峰形状	$P \times 10^6$	$\Delta P \times 10^6$
H ₂ O	Nd(H ₂ O) ₉ ³⁺	582	10.25	561~605	双峰	18.86	—
Phen	Nd(Phen) ₃ ³⁺	581	10.85	565~608	肩峰	20.43	0.515
DBM ⁻	Nd(DBM) ₃	582	12.35	565~608	双峰+肩峰	22.55	0.924
	Nd(DBM) ₃ Phen ⁻	582	15.40	564~607	单峰	32.80	3.36
Sal ⁻	Nd(Sal) ₃	582	15.40	562~606	单峰	27.90	3.02
	Nd(Sal) ₃ Phen	582	16.25	562~605	单峰	29.37	3.33

2.3 配合物共价参数和键参数

从超灵敏跃迁吸收峰,求得电子云重排效应系数 β 后,计算出相应的共价参数 δ 和

键参数 $b^{1/2}$ 的值(表 3)。由表 3 数据可见: Nd^{3+} 与 Phen 、 DBM^- 和 Sal^- 配合物的 β 均小于 1, 而 δ 和 $b^{1/2}$ 稍大于 0, 这表明 $\text{Nd}^{3+}-\text{L}$ 键以离子键为主, 但仍有少量共价成分; 而 Er^{3+} 各配合物的 $\beta \geq 1$, $\delta \geq 0$, $b^{1/2} < 0$, 这表明 $\text{Er}^{3+}-\text{L}$ 键的共价性比 $\text{Nd}^{3+}-\text{L}$ 更少。这是由于随着原子序数增加, 有效核电荷增加, 离子半径减小, 致使 Er^{3+} 的 $4f$ 轨道难以扩展, 不易与 $5d$ 轨道混合参与成键, 即 $\text{Er}^{3+}-\text{L}$ 键的共价成分更少。

表 3 乙醇-水溶液中配合物的 β 、 δ 和 $b^{1/2}$ 参数值

Tab. 3 The values of β , δ and $b^{1/2}$ for the complexes in ethanol-aqueous solutions

配合物	β	δ	$b^{1/2}$	配合物	β	δ	$b^{1/2}$
$\text{Nd}(\text{Phen})_3^{3+}$	0.997	0.301	0.0387	$\text{Er}(\text{Phen})_3^{3+}$	1.00	0	0
$\text{Nd}(\text{DBM})_3$	0.995	0.503	0.0500	$\text{Er}(\text{DBM})_3$	1.01	-0.99	-
$\text{Nd}(\text{DBM})_3\text{Phen}$	0.988	1.21	0.0775	$\text{Er}(\text{DBM})_3\text{Phen}$	1.01	-0.99	-
$\text{Nd}(\text{Sal})_3$	0.991	0.908	0.0670	$\text{Er}(\text{Sal})_3$	1.01	-0.99	-
$\text{Nd}(\text{Sal})_3\text{Phen}$	0.988	1.21	0.0775	$\text{Er}(\text{Sal})_3\text{Phen}$	1.01	-0.99	-

2.4 固态 Nd^{3+} 配合物的吸收光谱

以 $\text{Nd}(\text{DBM})_3\text{Phen}$ 为代表, 超灵敏跃迁光谱数据列于表 4。

与相应的溶液光谱相比, 各固态配合物的超灵敏峰均向长波方向移动, 且峰的分裂数远比溶液的多。这是由于固态体系密集, 晶体场的作用导致中心离子对称性降低, 解除了一些能级的简并, 而使谱线劈裂增多。

表 4 Nd^{3+} 固态配合物超灵敏跃迁吸收光谱数据

Tab. 4 The hypersensitive transition spectral data for the solid Nd^{3+} -complexes

配合物	λ_{max} /nm	A	配合物	λ_{max} /nm	A	
$\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	572	0.649	$\text{Nd}(\text{DBM})_3\text{Phen}$	577	0.362	
	582	0.670		582	0.376	
	578	0.647		590	0.369	
$\text{Nd}(\text{Phen})_3\text{Cl}_3$	581	0.637		594	0.364	
	583	0.633		$\text{Nd}(\text{Sal})_3$	571	0.330
	586	0.638			578	0.331
589	0.624	382	0.335			
$\text{Nd}(\text{DBM})_3$	575	0.702	597	0.311		
	581	0.707	576	0.438		
	583	0.697	$\text{Nd}(\text{Sal})_3(\text{Phen})_2$	581	0.446	
				585	0.457	
601	0.687	597	0.418			

参 考 文 献

- 1 康敬万等. 镧系 (Nd³⁺, Ho³⁺, Er³⁺) -1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基吡唑酮-5-8-羟基喹啉三元络合物及超灵敏跃迁现象的研究. 化学学报, 1982, 40 (4): 289~293
- 2 Назаренко Н А и др. Исследование разнолиандных комплексов гольмия и эрбия с нитрилоэтрилуксусной кислотой и карбонат-ионом. Ж Н Х, 1979, 24 (2): 331~334
- 3 Li Y Y *et al.* Fluorescence of the complexes of Eu (III) with β -diketones and bases in methyl alcohol and resins. J Luminescence, 1988, 42 & 43: 235~236
- 4 Gong M L *et al.* Fluorescence of the complexes of terbium with aromatic acids and *o*-phenanthroline. Proceedings of 2nd International Symposium on Rare Earth Spectroscopy. Changchun, China, 1989, 35
- 5 Hart F A *et al.* Complexes of 1,10-phenanthroline with lanthanide chlorides and thiocyanates. J Inorg Nucl Chem, 1964, 26 (4): 579~585
- 6 Purushottam D *et al.* Studies on rare earth 1, 3-diketones. Anal Chim Acta, 1965, 33 (2): 182~197
- 7 Burns J H *et al.* Crystal structure of aquotris (salicylato) samarium (III) and aquotris (salicylato) americium (III). Inorg Chem, 1977, 16 (2): 289~294
- 8 Melby L R *et al.* Synthesis and fluorescence of some trivalent lanthanide complexes. J Am Chem Soc, 1964, 86 (23): 5117~5125
- 9 Rohatgi K K *et al.* Luminescence of trisalicylato bis (1, 10-phenanthroline) samarium and trisalicylaldehydato (1, 10-phenanthroline) samarium. J Indian Chem Soc, 1969, 46 (2): 579~583

Hypersensitivity in the Absorption Spectra of Some Nd³⁺ and Er³⁺ Complexes in Solutions

Gong Menglian* Li Hua Yang Yansheng Xie Dongcheng

Abstract The absorption spectra of the $f-f$ hypersensitive transition for LnCl₃, LnCl₃-Phen, LnCl₃-HDBM, LnCl₃-NaSal, LnCl₃-HDBM-Phen and LnCl₃-NaSal-Phen in ethanol (or DMF) -aqueous solutions were investigated, where Ln³⁺ = Nd³⁺ or Er³⁺, Phen = 1, 10-phenanthroline, HDBM = 1, 3-diphenyl-1, 3-propanedione, and Sal⁻ = salicylate ion. The oscillator strengths of the complexes were calculated on a computer according to the equation:

$$P_{\text{exp}} = 3.18 \times 10^{-9} \int \epsilon(\tilde{\nu}) d(\tilde{\nu})$$

* Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275

The increments of P , ΔP , due to addition of each ligand molecule were figured out too. The relation between the change of the oscillator strengths and the coordination of the central Ln^{3+} ions with the ligands was discussed. The nephelauxetic effect coefficients (β), covalent parameters (δ) and bond parameters (b^{1-2}) were calculated from the spectral data. The results indicate that the bonds between the Ln^{3+} and the ligands are mainly ionic, and the Er^{3+} -L bonds may possess less covalent constituent than the Nd^{3+} -L ones due to lanthanide contraction. The absorption spectra of the solid Nd^{3+} -complexes were also determined for comparison with those in solutions.

Keywords neodymium, erbium, $f-f$ hypersensitive transition, oscillator strengths

· 简 讯 ·

我校研制和开发光致变色防伪标记油墨系列

光致变色防伪标记(防伪标记)是一种比较有效和保密性较强的防伪标记。我校高分子研究所何宜和梁兆熙受广东省科委技术开发中心资助已经研制和开发一系列用于印刷防伪标记的油墨(变色油墨)。这些变色油墨的印件墨迹,在普通光线下呈某种颜色(或无色),在钞票灯或特定波长的紫外光源辐照下瞬时显变与可见光下不同的另一种颜色,拿离钞票灯(紫外光源)即瞬时恢复原有颜色(或无色)。

这一类变色油墨的一个显著特点是由印刷厂家直接制备和自行使用,使油墨不会流向社会,而且不同厂家的变色油墨类型各不相同,制备技术各异,保证防伪标记印刷的保密性和可靠性。

广州市人民印刷厂、广州市新华印刷厂、韶关市新华印刷厂和公安部门某定点印刷厂等已经先后分别接受这类不同型号的变色油墨制备技术和已广泛承印机关、金融和工商贸易部门的证件、证券、票据和商标的防伪标记印刷业务,这类防伪标记的广泛使用,对于社会上证票的假冒和涂改起到十分有效的遏制作用。变色油墨的一些类型的印件墨迹比普通油墨具有更高的使用稳定性和更长的存放寿命,可以用于印刷经久使用的证票的防伪标记。

(何 宜)