

УДК 546.650:535.399:543.061

Н.А. Чивирева, В.П. Антонович, Е.В. Тимухин, В.Ф. Зинченко, С.Б. Мешкова, И.В. Стоянова
**ПРИВЕДЕННАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ АНИОНОВ КАК ФАКТОР,
ХАРАКТЕРИЗУЮЩИЙ СМЕЩЕНИЕ ПОЛОС В 4f-СПЕКТРАХ ДИФFUЗНОГО
ОТРАЖЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНИДОВ**

Предложен новый параметр для неорганических соединений лантанидов кристаллической структуры — приведенная поляризуемость анионов–лигандов ($\bar{\alpha}$), коррелирующий с положением полос в СДО этих соединений. Для фторидов, оксидов, сульфидов и сульфидов Nd, Tm, Sm и Dy установлены полосы в СДО этих соединений, смещение которых соотносится с величиной $\bar{\alpha}$. Показано, что расчетные значения $\bar{\alpha}$ позволяют предсказывать смещение полос в СДО неорганических соединений лантанидов и в сочетании со спектральными данными и результатами химического анализа могут быть использованы для идентификации новых соединений лантанидов.

Функциональные свойства оптических (в том числе пленкообразующих) материалов на основе, в частности, фторидов (LnF_3), оксидов (Ln_2O_3), сульфидов (Ln_2S_3) и сульфидов (LnSF) лантанидов зависят от стехиометрии исходных соединений, их фазовой однородности, химических форм основных и примесных компонентов. Аналитический контроль качества исходных веществ предусматривает идентификацию подлинности, которая может быть проведена по характеристическим спектрам ионов Ln (III) неразрушающим методом спектроскопии диффузного отражения (СДО) [1].

Анализ большого массива спектроскопических данных позволил обнаружить батохромное смещение некоторых полос СДО, соответствующих $4f-4f$ -переходам в рядах соединений $\text{LnF}_3-\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{LnSF}-\text{Ln}_2\text{S}_3$. В данной работе мы попытались найти количественные характеристики анионного окружения Ln (III), коррелирующие с положением полос в спектрах СДО соединений этого ряда.

Фториды, сульфиды и сульфиды ряда лантанидов, в том числе Nd, Sm, Dy, Tm, были синтезированы по известным и разработанным нами методикам [2–4]. Использовали также коммерческие препараты высокочистых оксидов лантанидов с содержанием основного вещества не менее 99.9 %.

Запись спектров диффузного отражения изучаемых соединений проводили в координатах $F(R) = f(\lambda, \text{нм})$ в интервале длин волн 200–2500 нм на спектрофотометре Lambda-9 (Perkin-Elmer) со специальной приставкой в кюветах с толщиной

слоя исследуемого порошкообразного материала 3 мм относительно образца сравнения MgO. Все вещества растирали в агатовой ступке непосредственно перед записью спектров ДО.

При анализе СДО LnF_3 , Ln_2O_3 , LnSF и Ln_2S_3 рассматривали полосы в видимом и ближнем ИК-диапазонах, так как полосы переноса заряда с лиганда (S^{2-}) на металл в LnSF и Ln_2S_3 перекрывали ряд характерных $4f-4f$ -переходов в УФ- и частично в видимой области спектра.

В качестве параметров СДО мы использовали экспериментально установленные значения максимумов полос отражения (среднее из нескольких результатов измерений спектральных характеристик 3–5 образцов соответствующего соединения лантанида), а не разности длин волн ($\Delta\lambda$, нм) или частот ($\Delta\nu$, см^{-1}) в спектрах конкретного соединения и свободного иона f -элемента, данные о которых отсутствуют [5].

Некоторые данные, иллюстрирующие батохромное смещение в изучаемых рядах, приведены в табл. 1. Необходимо отметить, что для ряда других полос мы наблюдали отклонения от установленной последовательности. Соответствующие результаты, приведенные в табл. 2, из-за отсутствия какой-либо закономерности в изменениях длин волн по рядам изучаемых соединений в дальнейшем не обсуждаются.

Наблюдаемую батохромную полосу в СДО в рядах $\text{LnF}_3 \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{LnSF} \rightarrow \text{Ln}_2\text{S}_3$ можно объяснить нефелоксетическим эффектом, который связан с делокализацией электронов иона металла на молекулярных орбиталях, принадлежащих не

Т а б л и ц а 1

Положение полос в СДО фторидов, оксидов, сульфидов и сульфидов некоторых лантанидов

Ln	Переход	Положение максимума полосы λ , нм/ ν , см ⁻¹			
		LnF ₃	Ln ₂ O ₃	LnSF	Ln ₂ S ₃
Nd	⁴ I _{9/2} — ⁴ G _{9/2}	507.0 / 19724	511.1 / 19566	518.1 / 19301	—
	⁴ I _{9/2} — ² G _{7/2} , ⁴ G _{5/2}	577.2 / 17325	582.7 / 17161	597.8 / 16728	—
	⁴ I _{9/2} — ⁴ F _{9/2}	673.8 / 14841	683.5 / 14631	686.3 / 14571	694.5 / 14399
	⁴ I _{9/2} — ⁴ S _{3/2}	735.6 / 13594	737.8 / 13554	745.3 / 13417	753.8 / 13266
	⁴ I _{9/2} — ⁴ F _{7/2}	741.6 / 13484	744.8 / 13426	753.3 / 13275	759.6 / 13165
	⁴ I _{9/2} — ⁴ F _{3/2}	857.6 / 11660	867.2 / 11531	877.7 / 11393	892.4 / 11206
Sm	⁶ H _{5/2} — ⁶ F _{11/2}	945.7 / 10574	952.0 / 10504	962.8 / 10386	964.8 / 10365
Tm	³ H ₆ — ³ F ₃	680.7 / 14690	683.4 / 14633	690.0 / 14493	697.3 / 14341
	³ H ₆ — ³ H ₄	1663.8 / 6010	1669.0 / 5992	1684.0 / 5938	1725.8 / 5794
Dy	⁶ H _{13/2} — ⁶ F _{11/2} , ⁶ H _{9/2}	1312.8 / 7617	1319.2 / 7580	—	1382.2 / 7235

* Сверхчувствительные переходы.

Т а б л и ц а 2

Отклонения от батохроности в смещениях положения максимумов полос отражения в СДО в ряду: фториды—оксиды—сульфиды—сульфиды для некоторых лантанидов

Ln	Переход	Положение максимума полосы λ , нм / ν , см ⁻¹			
		LnF ₃	Ln ₂ O ₃	LnSF	Ln ₂ S ₃
Nd	⁴ I _{9/2} — ⁴ F _{5/2} , ² H _{9/2}	800.6 / 12491	<u>806.9 / 12393</u>	<u>806.1 / 12405</u>	808.0 / 12376
	⁴ I _{9/2} — ⁴ I _{15/2}	1625.0 / 6154	<u>1666.0 / 6002</u>	1700.0 / 5882	<u>1631.3 / 6130</u>
		<u>1716.4 / 5826</u>	1706.4 / 5860		1725.0 / 5797
Sm	⁶ H _{5/2} — ⁶ F _{3/2}	1384.7 / 7222	1400.5 / 7140	<u>1428.3 / 7001</u>	1423.2 / 7026
	⁶ H _{5/2} — ⁶ H _{13/2}	<u>1988.3 / 5029</u>	1984.2 / 5040	<u>2016.8 / 4958</u>	<u>1994.0 / 5015</u>
Tm	³ H ₆ — ³ H ₄	788.1 / 12689	<u>795.6 / 12569</u>	791.2 / 12639	800.5 / 12492
	³ H ₆ — ³ H ₅	<u>1209.7 / 8267</u>	1205.0 / 8299	1214.8 / 8232	1219.2 / 8202
Dy	⁶ H _{13/2} — ⁶ F _{3/2}	<u>795.5 / 12571</u>	793.7 / 12599	—	762.5 / 13115
	⁶ H _{13/2} — ⁶ F _{5/2}	<u>802.0 / 12469</u>	798.2 / 12528	—	<u>813.5 / 12293</u>

только центральному атому, но и лигандам. Проявления этого эффекта в разнообразных соединениях *f*-элементов обстоятельно рассмотрены в монографиях [5, 6].

Существуют два основных подхода к объяснению причин нефелокситического сдвига в зависимости от лигандного окружения. Согласно первому, нефелокситический эффект связывают со степенью ковалентности связей в соединениях. Предложены различные формулы, связывающие степень ковалентности с величиной нефелокситического сдвига. Однако, как отмечается в работе [5], концепция нефелокситического эффекта — *f*-ковалентность приводит, в основном, к акцентированию ее качественного аспекта. Изменения в СДО

ряда соединений LnF₃ → LnOF → Ln₂O₃ обсуждаются с позиции ковалентности связей в работе [7]. Ковалентность связи в данных соединениях характеризовали частичным зарядом на одном атоме Ln, который рассчитывали методом выравнивания электроотрицательностей. Величины зарядов составляли +2.46, +2.34 и +2.16 для NdF₃, NdOF и Nd₂O₃ соответственно. Эти значения, подтверждая батохромию в рассматриваемом ряду, не вполне коррелируют с относительным смещением полос, наблюдаемым экспериментально. Согласно второму подходу, нефелокситический эффект связывают с поляризуемостью лигандов или их фрагментов, участвующих в комплексообразовании. Обнаружены линейные корреляции между

положением полос поглощения, соответствующих $5d-4f$ -переходам ионов Ce^{3+} и Tb^{3+} , и $f-f$ -переходу $^4S_{3/2}-^4I_{15/2}$ иона Er^{3+} в спектрах поглощения растворов их комплексов с различными органическими лигандами (R) общей формулы $\text{LnR}_n(\text{H}_2\text{O})_m$ и средней поляризуемостью фрагментов лигандов, принимающих участие в комплексообразовании [8]. Показана возможность с помощью этих корреляций предсказывать положение частот в спектрах комплексов этих ионов с лигандами органической природы.

Не предпринимались попытки найти подобные корреляции для СДО кристаллических неорганических соединений лантанидов, в частности, в ряду $\text{LnF}_3 \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{LnSF} \rightarrow \text{Ln}_2\text{S}_3$. Поскольку изучаемые соединения образованы разным числом ионов металлов и лигандов, мы предположили, что положения полос в спектрах этих соединений, отражающие сдвиг центров тяжести J -уровней $4f$ -элемента, должны зависеть от суммарной поляризуемости анионов, приведенной к одному иону лантанида, $\bar{\alpha}$, названной нами приведенной электронной поляризуемостью анионов-лигандов:

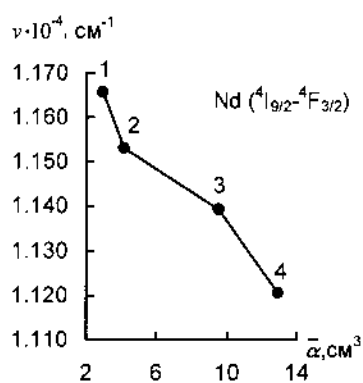
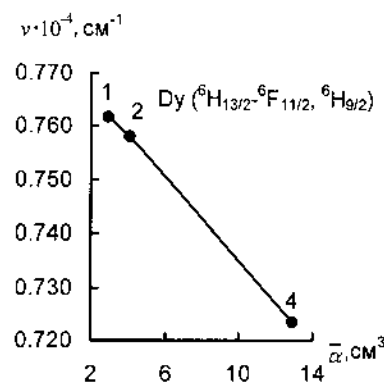
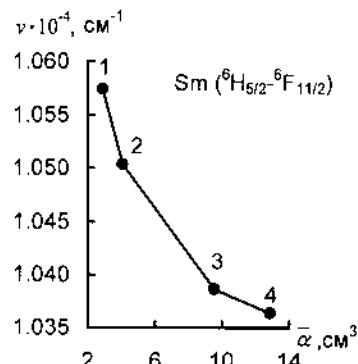
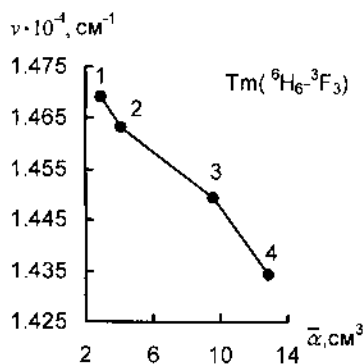
$$\bar{\alpha} = \frac{\sum n_i^L \cdot \alpha_i^L}{n_{\text{Ln}}} \cdot 10^{24},$$

где n_i^L и n_{Ln} — число ионов лигандов и лантанида, соответственно, в брутто-формуле; α_i^L — электронная поляризуемость отдельного свободного иона лиганда.

По данным [9], α_i (10^{-24} см^3) равны, соответственно, для F^- — 0.98, O^{2-} — 2.75 и S^{2-} — 8.60.

Для ряда соединений $\text{LnF}_3-\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{LnSF}-\text{Ln}_2\text{S}_3$ рассчитанные величины приведенных электронных поляризуемостей ($\bar{\alpha}$) составляют соответственно (см^3): 2.94—4.13—9.58—12.90. Зависимость положения максимумов некоторых полос в СДО от $\bar{\alpha}$ представлена на рисунке.

Очевидно, чем больше величина $\bar{\alpha}$, тем в более длинноволновую область должны смещаться λ_{max} . Для подтверждения этого предположения была рассчитана $\bar{\alpha}$ для LnOF , которая составляет 10.65 см^3 , из чего следует, что максимумы полос в СДО оксофторидов лантанидов должны быть смещены bathochromно относительно полос LnF_3



Зависимость положения максимумов некоторых полос в СДО от приведенной электронной поляризуемости ($\bar{\alpha}$) соединений лантанидов: 1 — LnF_3 ; 2 — Ln_2O_3 ; 3 — LnSF ; 4 — Ln_2S_3 .

($\bar{\alpha}=2.94$) и гипсохромно по отношению к полосам Ln_2O_3 ($\bar{\alpha}=4.13$), причем положение полос в СДО LnOF должно быть ближе к полосам Ln_2O_3 , что соответствует экспериментальным данным, приведенным в [7].

Аналогично изменяются и положения максимумов полос отражения, соответствующих $^7F_1-^5D_1$ -переходу, в СДО некоторых синтезированных нами оксосоединений европия, в которых рентгенофазовым методом установлено наличие не менее 98 % фаз, состав которых описывается брутто-формулами: EuF_3 ($\lambda=524.2 \text{ нм}$; $\bar{\alpha}=2.94 \text{ см}^3$) — $\text{EuF}_3 \cdot 3\text{EuOF}$ ($\text{Eu}_4\text{O}_3\text{F}_6$) (525.3; 3.53) — $\text{EuF}_3 \cdot 5\text{EuOF}$ ($\text{Eu}_6\text{O}_3\text{F}_8$) (525.7; 3.59) — Eu_2O_3 (527.9; 4.13).

По данным СДО для ряда $\text{LnF}_3-\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{LnSF}-\text{Ln}_2\text{S}_3$ эмпирически найдены линейные зависимости $\ln(\nu \cdot 10^{-4})$ от $\ln \bar{\alpha}$. Соответствующие уравнения связи приведены в табл. 3.

Полученные данные показывают достаточно хорошую степень линейной корреляции рассматриваемых нами параметров. На этом основании можно допустить, что для неорганических соединений лантанидов известного состава по величине

Т а б л и ц а 3

Эмпирические уравнения зависимости $\ln v$ (10^{-4} см^{-1}) от $\ln \bar{\alpha}$ (см^3) для различных электронных переходов ионов Ln (III)

Ln	Переход	Уравнение	R^2
Nd	$4I_{9/2} - 2G_{9/2}^*$	$\ln v = -0.0179 \ln \bar{\alpha} + 0.6977$	0.9917
	$4I_{9/2} - 2G_{7/2}, 4G_{5/2}^*$	$\ln v = -0.0299 \ln \bar{\alpha} + 0.5821$	0.9996
	$4I_{9/2} - 4F_{9/2}$	$\ln v = -0.0167 \ln \bar{\alpha} + 0.4096$	0.8600
	$4I_{9/2} - 4S_{3/2}$	$\ln v = -0.0154 \ln \bar{\alpha} + 0.3250$	0.9310
	$4I_{9/2} - 4F_{7/2}^*$	$\ln v = -0.0155 \ln \bar{\alpha} + 0.3163$	0.9798
Sm	$4I_{9/2} - 4F_{3/2}^*$	$\ln v = -0.0236 \ln \bar{\alpha} + 0.1782$	0.9399
	$6H_{5/2} - 6F_{11/2}$	$\ln v = -0.0135 \ln \bar{\alpha} + 0.0694$	0.9854
Tm	$6H_6 - 3F_3^*$	$\ln v = -0.0151 \ln \bar{\alpha} + 0.4017$	0.9455
	$6H_6 - 3F_4$	$\ln v = -0.0103 \ln \bar{\alpha} - 0.4980$	0.9990
Dy	$6H_{13/2} - 6F_{11/2}, 6H_{9/2}^*$	$\ln v = -0.0364 \ln \bar{\alpha} - 0.2296$	0.9814

* Сверхчувствительные переходы (то же — в табл. 4).

ного” образца ($\bar{\alpha}=9.58$). Можно было предположить, что значения $\bar{\alpha}$ для этих соединений должны быть больше указанной величины. С учетом данных химического анализа и величины $\bar{\alpha}$ для хлорид-иона ($3.53 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$), который предположительно может входить в состав данных фаз, были предложены примерные брутто-формулы образовавшихся соединений: фаза № 1 — $\text{NdS}_{0.5}\text{Cl}_2$ ($\bar{\alpha} = 11.16$); фаза № 2 — $\text{NdSF}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ ($\bar{\alpha} = 10.86$).

Значения экспериментально найденных из спектров ДО λ_{max} фаз № 1, 2 и “реперного” образца, а также значения λ_{max} для фаз № 1 и 2, рассчитанные по уравнениям для соответствующих переходов, представлены в табл. 4.

Из приведенных данных следует, что расхождения между расчетными по брутто-формулам и экспериментально изме-

Т а б л и ц а 4

Величины $\lambda_{\text{max}}/\nu_{\text{max}}$ для соединений фаз № 1 и 2, полученных при синтезе NdSF из расплава при большом избытке плавня

Переход	$\lambda, \text{ нм} / \nu, \text{ см}^{-1}$						
	NdSF, 700 °C, т/ф синтез, реперный образец	Фаза № 1, $\text{NdS}_{0.5}\text{Cl}_2$			Фаза № 2, $\text{NdSF}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$		
		Эксперимент	Расчет	$\Delta\nu, \%$ отн.	Эксперимент	Расчет	$\Delta\nu, \%$ отн.
$*4I_{9/2} - 2G_{7/2}, 4G_{5/2}$	597.8 / 16728	599.8 / 16672	600.5 / 16653	+0.11	597.8 / 16728	600.0 / 16667	+0.37
$4I_{9/2} - 4F_{9/2}$	686.3 / 14571	689.6 / 14501	691.6 / 14459	+0.30	686.9 / 14558	691.3 / 14465	+0.64
$*4I_{9/2} - 4F_{7/2}$	753.3 / 13275	758.8 / 13179	756.6 / 13217	-0.30	757.5 / 13201	756.3 / 13222	-0.16
$*4I_{9/2} - 4F_{3/2}$	877.7 / 11393	892.0 / 11211	885.8 / 1128	-0.70	884.9 / 11301	885.2 / 11297	-0.03

нам $\bar{\alpha}$ можно предсказать ориентировочные значения λ для соответствующих $4f-4f$ -переходов, а по экспериментально установленным длинам волн (частот) и расчетным значениям $\bar{\alpha}$ можно предполагать брутто-состав новых соединений лантанидов.

Мы попытались использовать разработанный нами подход для идентификации новых соединений лантанидов. Были сопоставлены СДО сульфидов неодайма, полученных в различных условиях — твердофазным синтезом (“реперный” образец) и синтезом из расплава KCl—NaCl (10:1 — плавень : шихта).

Из продукта, полученного из расплава в большом избытке плавня, выделены две фазы. Обнаружено батохромное смещение характерных полос в СДО этих фаз по сравнению с СДО “репер-

ренными частотами полос отражения составляют не более 0.7 % относительных.

Наблюдаемые отклонения могут быть связаны с погрешностями химического анализа, на основании которого установлены брутто-формулы фаз № 1 и 2, и с дефектами кристаллических решеток из-за отклонений в стехиометрии.

Полученные результаты указывают на возможность использования предложенного нами подхода для быстрой и неразрушающей идентификации новых соединений Ln (III).

РЕЗЮМЕ. Запропоновано новий параметр для неорганічних сполук лантанідів — приведена електронна поляризаційна здатність аніонів-лігандів ($\bar{\alpha}$), що корелює з положенням смуг у спектрах дифузного від-

биття (СДВ) цих сполук. Для фторидів, оксидів, сульфогфторидів та сульфідів Nd, Tm, Sm, Dy встановлено смуги в СДВ, зсув яких співвідноситься з величиною α . Показано, що розраховані значення α дозволяють передбачити зсув смуг у СДВ неорганічних сполук лантанідів та спільно з даними про спектри ДВ та хімічного аналізу можуть бути використовані для ідентифікації нових сполук лантанідів.

SUMMARY. The reduced polarizability of anion-ligands (α) has been proposed as a new parameter correlating with the bands position of inorganic lanthanide compounds of crystalline structure in DRS of these compounds. For Nd, Tm, Sm and Dy fluorides, oxides, sulfofluorides and sulfides the shift of bands in the DRS of these compounds have been determined. There were established the bands which shifts correlate with the values of α . It has been shown that calculated values of α allow the shift of these bands in the DRS of new inorganic lanthanide compounds be predicted. These values alongside with the data of DR spectra and chemical analysis could be used for the identification of these lanthanide compounds.

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

Поступила 03.03.2006

УДК 546.541.12.017

І.П. Стерчо, В.В. Цигика, В.І. Сідей, Є.Ю. Переш

ФІЗИКО-ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ У СИСТЕМАХ З ДВОХІОННИМ ЗАМІЩЕННЯМ НА ОСНОВІ ТЕРНАРНИХ ГАЛОГЕНІДІВ $Rb_3(Cs_3)Bi_2Br_9(I_9)$

Методами диференціального термічного (ДТА) та рентгенофазового (РФА) аналізів досліджено фазові рівноваги в системах $Rb_3Bi_2I_9$ — $Cs_3Bi_2Br_9$ (I) та $Rb_3Bi_2Br_9$ — $Cs_3Bi_2I_9$ (II). Побудовано діаграму стану системи I та встановлено неквазібінарний характер розрізу II. Характер взаємодії у вивченій квазібінарній системі пояснено кристалохімічними особливостями вихідних тернарних компонентів.

Розробка наукових основ одержання матеріалів із заданими властивостями залишається актуальною проблемою неорганічного матеріалознавства. В її основі лежить принципова нездатність властивостей індивідуальних речовин заповнити неперервний діапазон необхідних для сучасної техніки параметрів. Одним із можливих шляхів управління властивостями матеріалів є одержання твердих розчинів, властивості яких закономірно змінюються зі зміною співвідношення вихідних компонентів. Саме тому дослідження фазових рівноваг у системах за участю перспективних для практичного використання речовин,

1. Антонович В.П., Стоянова І.В., Чивирева Н.А., Тимухин Е.В. // Всерос. конф. "Актуальные проблемы аналитической химии": Тез. докл. -Москва, 11–15 марта 2002 г. -С. 48, 49.
2. Зінченко В.Ф., Єфрюшина Н.П., Кочерба Г.І. та ін. // Фізика і хімія тв. тіла. -2001. -2, № 3. -С. 351—360.
3. Зінченко В.Ф., Єфрюшина Н.П., Антонович В.П. та ін. // Укр. хім. журн. -2000. -66, № 3. -С. 16—18.
4. Кост М.Е., Шилов А.Л., Михеева В.И. и др. Соединения редкоземельных элементов. Гидриды, бориды, карбиды, фосфиды, пниктиды, халькогениды, псевдогалогениды. -М.: Наука, 1983.
5. Барбанель Ю.А. Координационная химия f-элементов в расплавах. -М.: Энергоатомиздат, 1985.
6. Кустов Е.Ф., Бондуркин Г.А., Муравьев Э.Н., Орловский В.П. Электронные спектры соединений редкоземельных элементов. -М.: Наука, 1981.
7. Бацанов С.С., Дербенева С.С., Бацанова Л.Р. // Журн. прикладн. спектроскопии. -1969. -10, № 2. -С. 332—336.
8. Бельтюкова С.В., Полуэктов Н.С., Назаренко Н.А. // Докл. АН СССР. -1982. -264, № 5. -С. 1146—1149.
9. Смакула О. Монокристалли. Вирощування, виготовлення та застосування. -Київ: Рада, 2000. -С. 19.

визначення концентраційних меж існування твердих розчинів на їх основі стають надійною науковою основою одержання матеріалів із заданими властивостями.

Протягом останніх років фахівці кафедри неорганічної хімії Ужгородського національного університету проводять систематичні дослідження складних галогенідних систем $Rb(Cs)Br(I)$ — $Sb(Bi)Br_3(I_3)$ та квазібінарних розрізів на основі проміжних сполук, що в цих системах утворюються [1—12]. Найхарактернішою особливістю систем $Rb(Cs)Br(I)$ — $Sb(Bi)Br_3(I_3)$ є утворення проміжних тернарних сполук $A_3B_2C_9$ (A — Rb, Cs; B — Sb, Bi; C — Br, I)

© І.П. Стерчо, В.В. Цигика, В.І. Сідей, Є.Ю. Переш, 2007