

Nd³⁺ 与 Cyanex 272 及 Cyanex 301 配合物的 f - f 吸收光谱研究*

陈应忠 徐景明 陈 靖 朱永睿

(清华大学核能技术设计研究院, 北京 102201)

制备了镧系离子Nd³⁺与二(2, 4, 4-三甲基戊基)磷酸(Cyanex272)和二(2, 4, 4-三甲基戊基)二硫代磷酸(Cyanex301)的萃合物, 测得了两种萃合物的f-f吸收光谱。用改进后的光谱计算程序分别计算了Nd³⁺-Cyanex272, Nd³⁺-Cyanex301两种萃合物各四种对称结构下的吸收光谱。通过计算谱与实验谱的比较, 对谱图作了解析和确认。对配合物在溶液中的结构进行了推断, 并对造成这两种萃取剂性能差别的原因进行了探讨。

关键词 二(2, 4, 4-三甲基戊基)二硫代磷酸(Cyanex301) 二(2, 4, 4-三甲基戊基)磷酸(Cyanex272) 三价f区离子 配位结构 光谱计算

中图分类号: O 614. 33

镧系元素和锆系元素同属f区元素, 它们的同价态(+3价)离子的化学性质极为相似, 造成分离上的困难, 寻找高选择性萃取剂以实现二者的分离, 已成为f区元素萃取化学中的难题。近年来, 由于f-f超灵敏跃迁光谱理论的迅速发展和光谱测试手段的改进, f-f超灵敏跃迁光谱已成为研究f区元素配合物的重要方法。通过理论计算配合物的吸收光谱, 并根据理论光谱与实测光谱的吻合程度来对配合物的可能的结构进行推断, 有助于对萃取机理的研究, 并从而为萃取剂的选择提供理论指导。陈建锋^[1]、曹轩^[2]对Nd³⁺、Er³⁺的水合物及它们与二(2-乙基己基)磷酸(HDEHP)的配合物的f-f吸收光谱进行了研究, 建立并发展了光谱计算方法和光谱测试方法。本文在他们的工作基础上对Nd³⁺与二(2, 4, 4-三甲基戊基)磷酸(Cyanex272)及二(2, 4, 4-三甲基戊基)二硫代磷酸(Cyanex301)的配合物的吸收光谱进行研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

* 核工业科学基金资助项目

收稿日期: 1996-11-27 收到修改稿日期: 1997-05-19

陈应忠: 男, 26岁, 应用化学专业, 硕士

实验中所用 Cyanex272、Cyanex301 均为加拿大 CYTEC 公司产品。Cyanex272 主要组分是二(2, 4, 4-三甲戊基)磷酸, 分子式为 R_2POOH 。Cyanex301 的主要组分为二(2, 4, 4-三甲戊基)二硫代磷酸(HB TM PD TP), 分子式为 R_2PSSH , 其中的 R 基与 Cyanex272 相同。使用前对 Cyanex301 进行了纯化^[3], 经过³¹P-NMR 谱及电位滴定法测定, 纯化后产品中 HB TM-PDTP 含量大于 99%。所用其他试剂皆为分析纯。

U nican SP700C 紫外可见分光光度计, 配以北京东四电子技术研究所 4820 紫外数据工作站。

1.2 光谱测定

配制浓度为 0.3 mol/L Cyanex272-甲苯、0.3 mol/L Cyanex 301-甲苯溶液, 用 NaOH 进行皂化后(皂化度 10%), 分别与等体积 Nd(NO₃)₃ 水溶液接触, 25 °C 下磁力搅拌 30 min。离心分相后, 将含 Nd 配合物的有机相在 U nican SP700C 型紫外可见分光光度计上, 在 330—1000 nm 波长范围内进行光谱测定, 得到的光谱示于图 1、2。

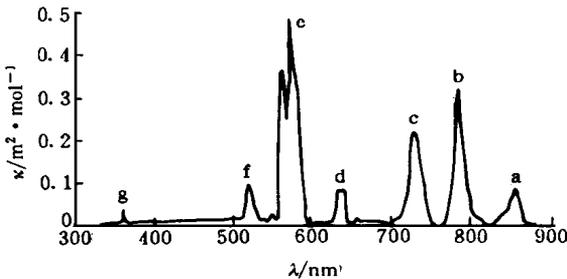


图 1 Nd³⁺-Cyanex272 配合物的吸收光谱实验谱图

Fig. 1 Absorption spectrum of Nd³⁺-Cyanex272 complex

温度: 25 °C, 溶剂: 甲苯, 比色皿光程: 10 mm

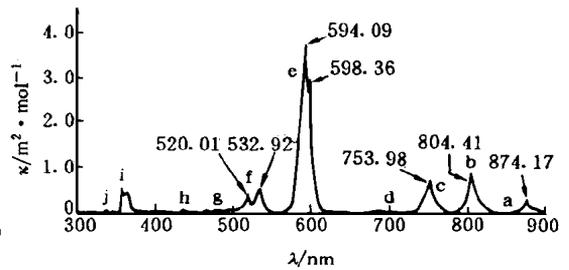


图 2 Nd³⁺-Cyanex301 配合物的吸收光谱实验谱图

Fig. 2 Absorption spectrum of Nd³⁺-Cyanex301 complex

温度: 25 °C, 溶剂: 甲苯, 比色皿光程: 10 mm

2 光谱计算

2.1 计算方法

按照文献[4, 5]计算所有 f 区元素离子配合物的吸收光谱。光谱计算程序主要包括 f 区离子的自由能级、晶体场中 Stark 分裂能级和 $f-f$ 跃迁的振子强度计算。

假设电子在基态晶体场能级上的分布遵循玻尔兹曼分布, 晶体能级间的跃迁谱线呈 Gauss 线型, 采用相应的计算公式将计算得到的跃迁振子强度转换成谱图, 即可同实验谱图加以比较。

2.2 Nd³⁺-Cyanex272 配合物的光谱计算

2.2.1 Nd³⁺-Cyanex272 六配位正八面体配合物吸收光谱计算 按四种对称结构对 Nd³⁺-Cyanex272 配合物 $f-f$ 跃迁光谱进行了计算, 这四种结构是: 六配位正八面体、八配位四方反棱柱体、八配位三角形十二面体和八配位立方体。计算中对配合物结构模型作了近似处理, 只考虑内层配位原子的作用, 其电荷和极化率用 CNDO/2B 半经验方法计算得到。光谱计算所用参数列入表 1—4。

表 1 Nd³⁺-Cyanex272 六配位正八面体配合物能级和强度计算的电子结构常数和晶体场常数
Table 1 Electronic parameters and crystal field parameters of Nd³⁺-Cyanex272 complex under D₃ symmetry with 6 ligands

Racah 参数/cm ⁻¹	组态作用参数/cm ⁻¹	组态作用参数 $\Xi/10^{-7}\text{cm}^{-1} \cdot \text{J}^{-1}$	
F ₂ = 327.00 F ₄ = 48.26 F ₆ = 5.32	$\alpha = 24.5$ $\beta = -829.0$ $\gamma = 1586.0$ T ₂ = 377 T ₃ = 45 T ₄ = 63 T ₆ = -292 T ₇ = 358 T ₈ = 354	$\Xi(1, 2) = -1.24 \times 10^{-7}$ $\Xi(3, 2) = 1.56 \times 10^{-23}$ $\Xi(3, 4) = 1.40 \times 10^{-23}$ $\Xi(5, 4) = -3.90 \times 10^{-38}$ $\Xi(5, 6) = -4.27 \times 10^{-38}$ $\Xi(7, 6) = 6.83 \times 10^{-54}$	
旋轨耦合参数/cm ⁻¹	径向积分/a ₀ ^k	Newman 模型调节参数 η	偶数项晶体场常数 B
$\zeta_{5d} = 889.63$	r ² = 0.6096 r ⁴ = 7.376 r ⁶ = 72.55	$\eta_2 = 1.438$ $\eta_4 = 0.167$ $\eta_6 = 0.581$	B ₀ ⁽⁴⁾ = 3126.74 B ₄ ⁽⁴⁾ = 1868.58 B ₀ ⁽⁶⁾ = 514.03 B ₄ ⁽⁶⁾ = -961.67

表 2 Nd³⁺-Cyanex272 六配位正八面体配合物(D₃ 点群)模型结构参数
Table 2 Structural parameters of Nd³⁺-Cyanex272 complex under D₃ symmetry with 6 ligands

配体	R _L /nm	Q _L /(\text{°})	Φ /(\text{°})	q _L /e	α /pm ³
1	2.48	0.00	0.00	-0.60	0.60
2	2.48	180.00	180.00	-0.60	0.60
3	2.48	90.00	0.00	-0.60	0.60
4	2.48	90.00	90.00	-0.60	0.60
5	2.48	90.00	180.00	-0.60	0.60
6	2.48	90.00	270.00	-0.60	0.60

表 3 用于 Nd³⁺-Cyanex272 三种结构的八配位配合物光谱计算的模型结构参数
Table 3 Structural parameters of Nd³⁺-Cyanex272 complex under three kinds of symmetry with 8 ligands

	三角形十二面体(D _{2d})			四方反棱柱体(D _{4d})			立方体(O _h)		
	R _L /nm	Q _L /(\text{°})	Φ /(\text{°})	R _L /nm	Q _L /(\text{°})	Φ /(\text{°})	R _L /nm	Q _L /(\text{°})	Φ /(\text{°})
1	2.48	36.00	0.00	2.48	59.26	0.00	2.48	54.73	0.00
2	2.48	72.00	90.00	2.48	59.26	90.00	2.48	54.73	90.00
3	2.48	36.00	180.00	2.48	59.26	180.00	2.48	54.73	180.00
4	2.48	72.00	270.00	2.48	59.26	270.00	2.48	54.73	270.00
5	2.48	144.00	90.00	2.48	120.74	45.00	2.48	125.27	0.00
6	2.48	108.00	180.00	2.48	120.74	135.00	2.48	125.27	90.00
7	2.48	144.00	270.00	2.48	120.74	225.00	2.48	125.27	180.00
8	2.48	108.00	360.00	2.48	120.74	315.00	2.48	125.27	270.00

表 4 用于 Nd³⁺-Cyanex272 三种结构的八配位配合物光谱计算的晶体场参数
Table 4 Crystal field parameters of Nd³⁺-Cyanex272 complex under three kinds of symmetry with 8 ligands

	三角形十二面体(D _{2d})	四方反棱柱体(D _{4d})	立方体(O _h)
B ₂₀	2109.63	-3638.15	4.65
B ₄₀	-530.15	-2185.86	-2777.19
B ₄₄	1750.89	-	1658.90
B ₆₀	-700.18	1725.68	1213.48
B ₆₄	749.96	-	2272.10
B ₆₆	-	-	-

用以上参数对 Nd^{3+} -Cyanex272 的六配位正八面体配合物的吸收光谱作了理论计算, 计算结果以谱图形式示于图 3。

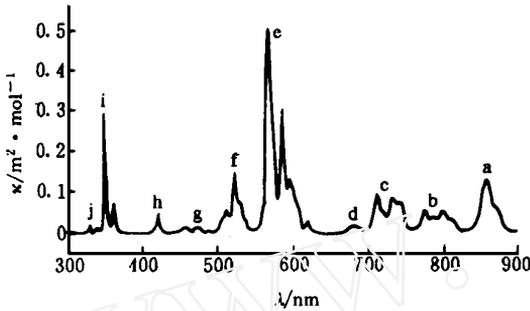


图 3 Nd^{3+} -Cyanex272 六配位正八面体配合物理论计算的 $f-f$ 吸收光谱

Fig. 3 Calculated absorption spectrum of Nd^{3+} -Cyanex272 complex under D_3 symmetry with 6 ligands

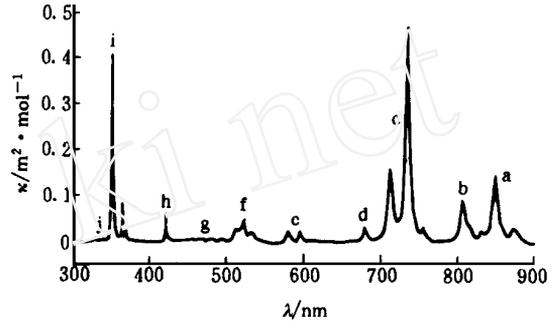


图 4 Nd^{3+} -Cyanex272 八配位三角形十二面体配合物理论计算的 $f-f$ 吸收光谱

Fig. 4 Calculated absorption spectrum of Nd^{3+} -Cyanex272 complex under D_{2d} symmetry with 8 ligands

2.2.2 Nd^{3+} -Cyanex272 三种结构的八配位配合物吸收光谱计算 Nd^{3+} -Cyanex272 八配位配合物的吸收光谱计算所用的能级和结构强度计算的参数同表 1, 所用结构参数和晶体场常数见表 3、4, 计算所得谱图示于图 4—6。

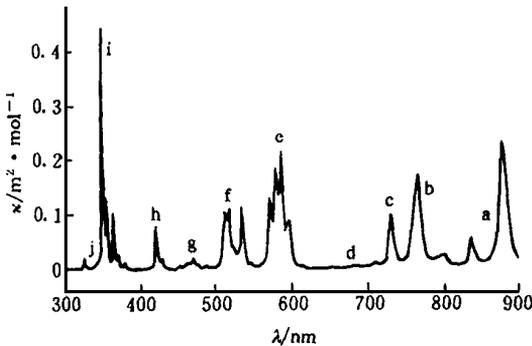


图 5 Nd^{3+} -Cyanex272 八配位四方反棱柱体配合物理论计算的 $f-f$ 吸收光谱

Fig. 5 Calculated absorption spectrum of Nd^{3+} -Cyanex272 complex under D_{4d} symmetry with 8 ligands

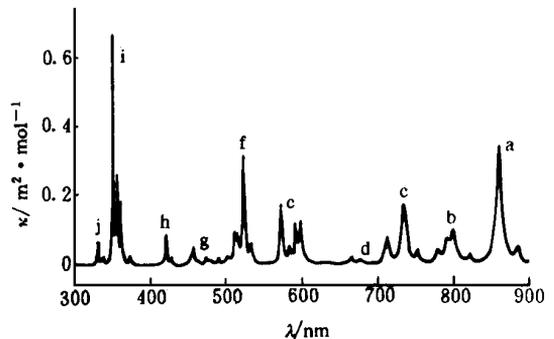


图 6 Nd^{3+} -Cyanex272 八配位立方体配合物理论计算的 $f-f$ 吸收光谱

Fig. 6 Calculated absorption spectrum of Nd^{3+} -Cyanex272 complex under O_h symmetry with 8 ligands

2.3 Nd^{3+} -Cyanex301 配合物的光谱计算

2.3.1 Nd^{3+} -Cyanex301 六配位正八面体配合物吸收光谱计算 对于以硫原子配位的

Cyanex301, 进行能级和强度计算时需要的组态作用参数 α β χ T_n 、径向积分 r^k 、组态作用参数 $\Xi(t, \lambda)$ 及 Newman 模型调节参数 τ_k 的取值与对 Nd³⁺-Cyanex272 配合物进行光谱计算时的取值相同。

计算时结构参数选择为: $R_L = 2.95 \text{ nm}$, $q_L = -0.60 e$, $\alpha = 2.00 \text{ pm}^3$; 通过自由离子能级拟合得到的 Racah 参数为: $F_2 = 327.457$, $F_4 = 48.481$, $F_6 = 5.319$; 旋轨耦合参数 $\zeta_{SO} = 878.643$; 通过 Newman 叠加模型计算的偶数项晶体场常数的取值为: $B_0^{(4)} = 1935.01$, $B_4^{(4)} = 1156.39$, $B_0^{(6)} = 165.71$, $B_4^{(6)} = -310.02$ 。

用以上参数对 Nd³⁺-Cyanex301 六配位正八面体配合物的吸收光谱作了理论计算, 计算谱图示于图 7。

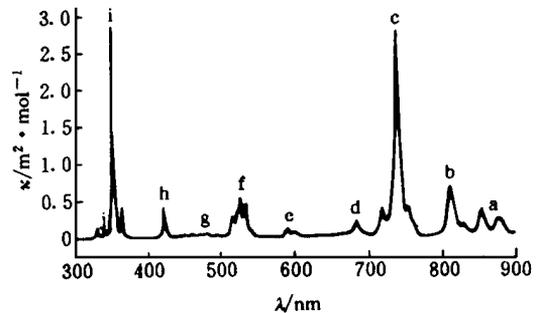
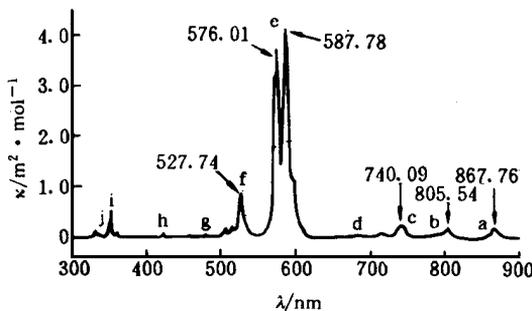


图 7 Nd³⁺-Cyanex301 六配位正八面体配合物理论计算的 f-f 吸收光谱

图 8 Nd³⁺-Cyanex301 八配位三角形十二面体配合物理论计算的 f-f 吸收光谱

Fig. 7 Calculated absorption spectrum of Nd³⁺-Cyanex301 complex under D_{3h} symmetry with 6 ligands

Fig. 8 Calculated absorption spectrum of Nd³⁺-Cyanex301 under D_{2d} symmetry with 8 ligands

2.3.2 Nd³⁺ 与 Cyanex301 形成的三种构型八配位配合物的吸收光谱计算 计算中用于能级和结构强度计算的电子结构参数的取值与计算 Nd³⁺ 与 Cyanex301 形成的六配位正八面体配合物的吸收光谱时的取值一致。三种结构配合物计算得到的 B_{kq} 值列入表 5。

表 5 Nd³⁺ 与 Cyanex301 形成的三种构型八配位配合物的晶体场参数

Table 5 Crystal field parameters of Nd³⁺-Cyanex301 under three kinds of symmetry with 8 ligands

	B_{20}	B_{40}	B_{44}	B_{60}	B_{64}	B_{66}
三角形十二面体 (D_{2d})	2114.50	-328.09	1083.56	-347.94	372.67	-
四方反棱柱体 (D_{4d})	-3646.55	-1352.74	-	857.54	-	-
立方体 (O_h)	4.66	-1718.69	1026.63	603.01	1129.07	-

用以上参数对 Nd³⁺ 与 Cyanex301 形成的三种假定构型的八配位配合物的吸收光谱作了理论计算, 计算所得谱图示于图 8—10。

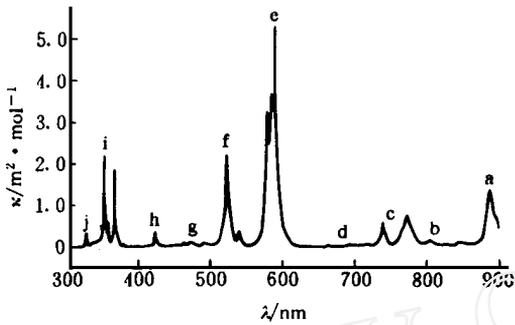


图 9 Nd^{3+} -Cyanex301 八配位四方反棱柱体配合物理论计算的 $f-f$ 吸收光谱

Fig. 9 Calculated absorption spectrum of Nd^{3+} -Cyanex301 under D_{4d} symmetry with 8 ligands

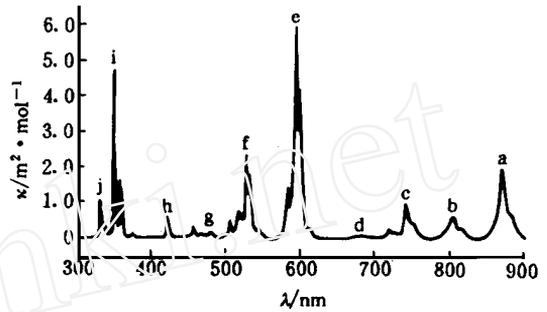


图 10 Nd^{3+} -Cyanex301 八配位立方体配合物理论计算的 $f-f$ 吸收光谱

Fig. 10 Calculated absorption spectrum of Nd^{3+} -Cyanex301 complex under O_h symmetry with 8 ligands

3 谱图指认

3.1 Nd^{3+} -Cyanex272 萃合物谱图解析

配合物的计算光谱在 300—900 nm 区域共出现十个可辨认吸收带, 由于实验得到的 Nd^{3+} -Cyanex272 配合物的浓度很稀, 故测得的配合物谱图只见到六个相应吸收谱带。在计算谱图中除 a、d、h 3 处吸收带仅包含单一谱项外, 其余 7 个吸收带均包含两个或两个以上的谱项, 谱项间的能级间隔与 Stark 能级间隔具有同样的量级, 跃迁吸收峰重叠现象严重, 导致谱在反映离子周围的配位结构对称性质方面的灵敏度大为下降, 对某些谱带, 四种模型配合物的谱形已非常接近。下面对谱图中标注的相应吸收峰进行分析与比较。

(1) ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ 实测谱上该吸收带只有一个可分辨的单峰, 峰两侧不对称, 说明有峰之间的重叠。四种模型配合物中计算谱图上均出现双峰, 其中六配位正八面体配合物的两峰位置比较接近, 与实验谱最近似。

(2) ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}, {}^2H_{9/2}$ 该谱带的两个谱带能级位置仅相差 109 cm^{-1} , 其吸收峰完全重叠在一起。根据计算结果, 基态 ${}^4I_{9/2}$ 到 ${}^4F_{5/2}$ 的跃迁强度比 ${}^2H_{9/2}$ 高出一个量级, 因而该谱带主要由基态 ${}^4I_{9/2}$ 到 ${}^4F_{5/2}$ 的跃迁所产生。4 张计算谱图的强度与实验谱图比较都相对较小, 由于实验峰灵敏度不够, 只能看到一个单峰, 故无法从峰形上比较其与计算谱图的差别。

(3) ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{1/2}, {}^4S_{3/2}$ 该谱带两谱项位置非常接近, 相差仅大约 200 cm^{-1} , 故重叠严重。由于同样的原因, 无法从峰形上比较, 从相对强度上看, 八配位三角形十二面体配合物的峰强度较大, 明显与实验峰不同。

(4) ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ 该谱带只有一个很弱的峰, 所有四种模型配合物的计算谱都给出了类似的小峰。

(5) ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{1/2}$ 两个谱项能级位置非常接近, 在不同的化合物中, 相对位置可能会不同。在晶体光谱分析中, 该谱带很难指认。该谱带形状及强度可随配位环境变化而发生敏锐

的变化,因而被称为超灵敏跃迁吸收谱带。实验谱上该区出现裂分,实际上是两谱项裂分叠加的结果。从峰型和强度上看,六配位正八面体配合物和八配位四方反棱柱体配合物的峰与实验峰最为相似。其余两种构型配合物的峰与实验峰差别较大。

(6) ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2K_{13/2}, {}^4G_{7/2}, {}^4G_{9/2}$ 该谱带有两个明显可分辨的吸收峰,其中右侧波长较长的峰主要由基态到 ${}^2K_{13/2}, {}^4G_{7/2}$ 的跃迁产生,左侧峰则基本上为基态到 ${}^4G_{9/2}$ 的跃迁产生。与实验谱比较,六配位正八面体配合物计算谱图最为类似。

下列几种模型在 g, h, i, j 区的计算谱图都比较类似,但由于实验谱图上没有测出这些峰,故无法进行比较。

$$(7) {}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2K_{15/2}, {}^2D_{3/2}, {}^2G_{9/2}, {}^2G_{11/2}$$

$$(8) {}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$$

$$(9) {}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4D_{3/2}, {}^2I_{11/2}, {}^4D_{5/2}, {}^4D_{1/2}, {}^2L_{15/2}$$

$$(10) {}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2D_{7/2}, {}^2I_{13/2}, {}^4I_{17/2}$$

根据以上比较分析可见,计算谱与实验谱之间的符合程度以六配位正八面体配合物为最好,八配位四方反棱柱体配合物次之,其余两种构型配合物的相关较大。因此可认为 Nd^{3+} - Cyanex272 配合物的最可能构型为六配位正八面体,但不排除八配位四方反棱柱体的可能。

3.2 Nd^{3+} -Cyanex301 萃合物谱图解析

配合物的实验光谱和计算光谱在 300—900 nm 区域都出现了 10 个可辨认的吸收带。实验谱的测量效果要比 Nd^{3+} -Cyanex272 配合物的实验谱测量效果好,虽然在裂分峰测量效果上还不太理想,但是已经比较有利于与各计算谱图进行比较。下面对谱图中标注的相应吸收峰进行分析与比较。

(1) ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ 实测谱上该吸收带只有一个可分辨的两侧不对称的单峰,四种模型配合物的计算谱图上均出现双峰,其中六配位正八面体配合物的谱峰相对强度过小,三角形十二面体配合物的谱峰分裂过大,八配位四方反棱柱体和立方体配合物谱峰峰形与实验谱峰类似,只是相对强度略微偏大。

(2) ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}, {}^2H_{9/2}$ 该谱带两个谱带能级完全重叠在一起,实验谱中看不出分裂情形,六配位正八面体配合物和八配位四方反棱柱体配合物的该谱峰相对强度仍然偏小,八配位立方体和三角形十二面体配合物的该谱峰与实验谱峰相比比较类似。

(3) ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}, {}^4S_{3/2}$ 该谱带两谱项位置非常接近,相差仅大约 200 cm^{-1} ,故重叠严重。实验谱中仍然看不到明显裂分,八配位三角形十二面体配合物谱峰与实验峰相比明显偏大,其余构型配合物谱峰比较类似。

(4) ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ 该谱带只有一个很弱的峰,各种模型配合物的计算谱都给出了类似的小峰。

(5) ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{1/2}$ 由于该峰是超灵敏跃迁吸收峰,且两个谱项能级位置非常接近,超灵敏跃迁峰的位置和强度受配位环境的影响很大,在不同的化合物中,相对位置甚至会颠倒。与实验峰比较,八配位三角形十二面体配合物谱峰相对强度严重偏小,据此可以排除配合物具有此种构型的可能性。六配位正八面体配合物谱峰两峰间分裂值过大,八配位立方体和四方反棱柱体配合物的谱峰峰型和相对强度与实验谱峰符合得较好。

(6) ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2K_{13/2}, {}^4G_{7/2}, {}^4G_{9/2}$ 该谱带有两个明显可分辨的吸收峰,其中右侧波长较长的峰主要由基态到 ${}^2K_{13/2}, {}^4G_{7/2}$ 的跃迁产生,左侧峰基本上为基态到 ${}^4G_{9/2}$ 的跃迁产生。各种构型配合

物的此峰与实验峰都比较相似。

(7) ${}^4I_{9/2}$ ${}^2K_{15/2}$, ${}^2D_{3/2}$, ${}^2G_{9/2}$, ${}^2G_{11/2}$ 。实验谱与计算谱中该峰皆很弱, 不便于进行比较。

(8) ${}^4I_{9/2}$ ${}^2P_{1/2}$ 。实验谱与计算谱中该峰也都太弱, 无法作进一步的分析。

(9) ${}^4I_{9/2}$ ${}^4D_{3/2}$, ${}^2I_{11/2}$, ${}^4D_{5/2}$, ${}^4D_{1/2}$, ${}^2L_{15/2}$ 。该谱带包含五个谱项, 因而跃迁吸收峰的重叠很严重。在实验谱上, 可见两个可分辨的吸收峰。各计算谱上也都主要见到双峰, 只是峰的相对强度上有差异。

(10) ${}^4I_{9/2}$ ${}^2D_{7/2}$, ${}^2I_{13/2}$, ${}^2I_{17/2}$ 。该处的实验谱峰与计算谱峰都较弱, 不便进行比较。

根据以上实验谱与计算谱的分析与比较可见, 计算谱与实验谱之间符合程度以八配位立方体配合物为最好, 八配位四方反棱柱体配合物的符合程度次之, 八配位三角形十二面体配合物的实验谱和计算谱之间差异很大, 基本上可以排除此种构型配合物的可能性。由此认为 Nd^{3+} -Cyanex301 配合物的最可能构型为八配位立方体, 但不排除八配位四方反棱柱体和六配位正八面体构型的可能。

4 讨 论

(1) 比较 Nd^{3+} -Cyanex272 和 Nd^{3+} -Cyanex301 配合物的实验谱图可以看到, Nd^{3+} -Cyanex301 配合物的超灵敏跃迁吸收峰的强度有相当程度的增大, 且峰位置发生一定程度的红移, 这说明 S- Nd 键的共价成分大于 O- Nd 键, 配位键的共价成分越大, 配合物就越稳定, 因此硫代烷基膦酸对 f 区元素的萃取能力应强于烷基膦酸。

(2) 对含不同配体的萃取剂与 f 区离子形成的配合物进行光谱计算时, 在同种假定的配位层结构下, 不同之处主要反映在计算中一些配体参数选择上的不同, 如配位键键长、配体极化率、配体所带电荷等。含 S 配体与 f 区离子形成的配合物在光谱计算中与含 O 配体与 f 区离子形成的配合物在光谱计算中的主要差异在于 S 配体的极化率比 O 配体的极化率大得多。S 与 O 是同主族元素, S 原子半径比 O 原子半径大, 其负离子的变形性远大于 O 负离子的变形性, 反映在定量关系上就是极化率的不同。极化率的不同对晶体场常数 B_{kq} 和跃迁强度 D 的计算都有影响, 是造成二者配位性质不同的重要因素。

(3) 通过实验谱与计算谱的比较可得出如下结论: Nd^{3+} -Cyanex272 配合物的最可能的配位层结构为六配位正八面体构型, 不排除八配位四方反棱柱体构型的可能; Nd^{3+} -Cyanex301 配合物的最可能的配位层结构为八配位立方体构型, 不排除六配位正八面体和八配位四方反棱柱体构型的可能。由于峰分裂本身的变杂性和实验中所用的紫外可见光谱仪灵敏度的限制, 实验谱给出的超灵敏跃迁吸收峰的分裂信息不足, 导致在判断配合物可能的配位层构型时具有一定的不确定性。在今后的研究工作中, 应使用灵敏度更高的光谱仪, 并且应重点扫描超灵敏跃迁吸收峰区域以获得吸收峰信息更加丰富的实验谱图, 从而能与计算谱图进行很好的比较, 更有利于推测溶液中配合物的实际构型。

(4) 从实验谱和计算谱之间的比较可以发现, 单一构型的配合物的计算谱图与实验谱图有一定程度的差异。这一方面是因为在进行光谱计算时对配合物结构模型采用了近似处理, 只考虑了内层配位原子的影响, 从而导致配合物模型的对称性比实际配合物的对称性更高; 另一方面的原因可能是由于溶液中实际配合物构型比较复杂, 也许有一种以上的构型同时存在, 这一问题值得在今后的工作中进行深入探讨。

参 考 文 献

- 1 陈建锋. 烷基磷(膦)酸萃取三价 f 离子的化学及 $\text{Nd}(\text{III})$ 配位结构的 $f-f$ 吸收光谱研究 [博士论文]. 北京: 清华大学, 1990
- 2 曹 轩, 宋崇立, 朱永睿, 等. Er^{3+} 水合物及二(2-乙基己基)膦酸配合物超灵敏吸收光谱拟合. 化学学报, 1993, 51: 659
- 3 陈 靖, 焦荣洲, 朱永睿, 等. Cyanex301 的纯化及其特性. 应用化学, 1996, 13(2): 45
- 4 陈建锋, 曹 轩, 宋崇立, 等. 镧系元素 $f-f$ 跃迁光谱计算. 化学学报, 1993, 51: 669
- 5 陈应忠. 硫代烷基磷(膦)酸萃取三价 f 离子配合物的 $f-f$ 吸收光谱研究 [硕士论文]. 北京: 清华大学, 1996

STUDY ON $f-f$ ABSORPTION SPECTRA OF Nd^{3+} - Cyanex272 COMPLEX AND Nd^{3+} -Cyanex301 COMPLEX

Chen Yingzhong Xu Jingming Chen Jing Zhu Yongjun

(Institute of Nuclear Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 102201)

ABSTRACT

The computer program developed in NET for calculating $f-f$ transition spectra of lanthanides complex is improved and used for the calculation of Nd^{3+} -Cyanex272 (bis(2, 4, 4-trimethylpentyl) phosphinic acid) complex and Nd^{3+} -Cyanex301 (bis(2, 4, 4-trimethylpentyl) dithiophosphinic acid) complex on the possible complex structure models. By comparison of the calculated results with the experimental data, assignment to the $f-f$ hypersensitive spectra of the neodymium complex is given. The most possible structure of Nd^{3+} -Cyanex272 complex is octahedra with 6 ligands and Nd^{3+} -Cyanex301 complex structure is cubic with 8 ligands.

Key words Bis(2, 4, 4-trimethylpentyl) phosphinic acid (Cyanex272) Bis(2, 4, 4-trimethylpentyl) dithiophosphinic acid (Cyanex301) Complex structure Trivalent f -ions Calculation of absorption spectra