

溶液中镧系配合物光谱化学

Spectroscopic Properties of the
Lanthanide Complexes in
Aqueous Solution

高锦章
杨武 著
康敬万

电子科技大学出版社

溶液中镧系配合物光谱化学

高锦章 杨 武 康敬万 著

电子科技大学出版社

(川) 新登字 016 号

责任编辑：赵更吉

责任校对：惠松骐

封面设计：振 兴

溶液中镧系配合物光谱化学

高锦章 杨 武 康敬万 著

*

电子科技大学出版社出版发行

(中国成都建设北路二段五号)

电子科技大学出版社印刷厂印刷

开本：850×1168 毫米 1/32 印张：9.5 字数：245 千字

版次：1995 年 3 月第一版 印次：1995 年 3 月第一次印刷

印数：1—1000 册

ISBN 7-81043-071-8/O·3

定价：9.00 元

前 言

溶液中镧系离子 $4f$ 电子跃迁光谱的观测是研究镧系元素共性和个性的重要方法之一。1962 年 Judd-Ofelt 电偶极跃迁模型问世以来, 国际化学界十分重视, 投入了大量人力和物力, 相继出现了许多新的理论模型, 大大丰富了镧系化学内容。由于种种原因, 国内在这一领域的研究起步较晚 (就公开发表的论文而言)。西北师范大学分析化学研究室自 1973 年起开始查阅文献, 验证有关实验, 1979 年白光弼教授撰写了《镧系元素三元络合物的分析化学》一书^①, 其中第五章论述了超灵敏跃迁现象 (即 $f-f$ 跃迁光谱); 同时, 正式发表两篇论文^②, 在同行中引起了较好的反响。之后, 国内一些高等院校和科研单位在这一领域也发表了不少很有见地的论文。

自 1978 年起, 本室有 9 名研究生从事这方面的研究, 他们是 (括号内为现在工作或学习单位): 陈如瑶 (南京炼油厂)、王喆明 (美国佛罗里达州立大学)、何疆 (兰州大学)、李存雄 (贵州师范大学)、杜新贞 (西北师范大学)、杨武 (西北师范大学)、谢群

① 白光弼. 镧系元素三元络合物的分析化学. 甘肃师范大学教务处科研科印, 1979. 6.

② 高锦章, 康敬万, 白光弼. 科学通报 1979, (24): 1119; 甘肃师大学报 (自然科学版) 1979, (3): 22.

AM 30/64

(日本)、杨维东(兰州医学院)和杨迟(中山大学)等. 其中, 杨武曾对本研究室在这一领域的成果作过系统的整理和归纳.

本校物理系两位教授王永昌(现在西安交大工作)和余庚荪曾先后参与过这一研究, 给予了不少帮助. 瑞士洛桑大学 Bünzli 教授(1989年9~10月应邀来我系讲学)和美国佛罗里达州立大学 Choppin 教授(1990~1994年作者曾两度到 Choppin 实验室从事研究)对本课题也曾给予热情指导和鼓励. 本项研究长期得到甘肃省教委高教二处的大力支持; 两次获得国家自然科学基金资助; 甘肃省科委也从不同角度给予支持. 在此谨向上述单位和诸位专家表示深忱的谢意.

本书是为我系稀土配位化学专业研究生编写的. 1979~1988年, 主要采用专题讲座形式; 1989年汇集成系统的讲授提纲; 1992年杨武同志完成初稿, 后经多次讨论, 传阅修改, 方成此书. 限于作者水平, 不妥和谬误之处在所难免, 恳请专家和读者批评指正.

作 者

1994年10月于

兰州·西北师范大学

内容提要

这是一部关于溶液中镧系配合物 $4f$ 电子跃迁光谱方面的专著。从 Judd-Ofelt 电偶极跃迁模型讲起至 Richardson 模型分析,汇集了近 30 年来国内外文献资料,结合作者的研究实际,对于该领域作了较为详细的分析、讨论、归纳和概括。取材广博,内容丰富,兼顾理论和实用两个方面。书中每章均附有参考文献,以供进一步研究时查阅。

本书可供高等院校稀土化学专业本科生和研究生使用,亦可作为从事该研究的相关人员的参考读物。

目 录

第一章 群论和对称性简介	(1)
§ 1 群的概念	(1)
§ 2 分子对称群	(2)
§ 3 子群	(4)
§ 4 共轭元素与类	(5)
§ 5 群的直接乘积	(5)
§ 6 群的表示	(6)
§ 7 可约表示与不可约表示	(7)
§ 8 特征标	(8)
§ 9 点群不可约表示举例	(11)
§ 10 不可约表示的直接乘积	(15)
§ 11 点群的双值表示	(17)
参考文献	(22)
第二章 镧系离子光谱的一般性质	(23)
§ 1 历史沿革	(23)
§ 2 镧系离子的一般性质	(27)
1. 电子组态	(27)
2. 跃迁性质	(28)
3. 镧系离子的光谱项	(31)
4. 镧系离子的磁性质	(33)

§ 3	吸收光谱	(34)
§ 4	荧光光谱	(39)
§ 5	选择定则	(42)
§ 6	必要的光谱技术	(43)
1.	分峰技术	(43)
2.	低温光谱测定	(46)
3.	镧系离子能级结构分析实例	(48)
参考文献		(50)
第三章 自由离子		(56)
§ 1	概论	(56)
§ 2	Ln^{3+} 系离子能级分析的一般步骤	(58)
§ 3	能级方案(1): 静电相互作用及 旋-轨耦合作用、中间耦合	(59)
§ 4	Slater-Condon 参数 F_k 和 Landé 参数 ξ_k 的实验拟合	(67)
§ 5	能级方案(2): 扩展参数化模型	(69)
参考文献		(73)
第四章 Ln^{3+} 系离子晶体场理论		(76)
§ 1	引言	(76)
§ 2	晶体场的参数化	(82)
§ 3	晶体场参数计算模型	(105)
1.	点电荷模型 (ECF)	(105)
2.	双层点电荷配位场模型 (DSCPCF)	(106)
3.	配位体极化校正的点电荷模型	(109)
4.	角重叠模型 (AOM)	(110)
5.	叠加模型 (SM)	(112)
6.	络合物模型 (Complex Model)	(115)
§ 4	Kramers 简并	(120)
§ 5	群论与晶体场能级	(121)

§ 6	偏振现象和选择定则.....	(125)
§ 7	塞曼效应 (Zeeman)	(132)
§ 8	晶体场效应.....	(133)
参考文献.....		(135)
第五章	$f \rightarrow f$ 跃迁强度	(137)
§ 1	$f \rightarrow f$ 电子跃迁强度的实验处理	(137)
§ 2	静电晶体场理论模型计算的一般考虑.....	(137)
§ 3	强迫电偶极跃迁.....	(138)
§ 4	对电偶极跃迁强度的其它贡献.....	(145)
§ 5	磁偶极跃迁.....	(146)
§ 6	实验结果解释.....	(147)
§ 7	超灵敏跃迁.....	(149)
参考文献.....		(150)
第六章	超灵敏跃迁.....	(152)
§ 1	前言.....	(152)
§ 2	Judd-Ofelt 理论	(155)
§ 3	振动机理.....	(156)
§ 4	共价性的影响.....	(157)
§ 5	纯四极子辐射.....	(158)
§ 6	不均匀电介质理论.....	(159)
§ 7	动力耦合模型.....	(160)
§ 8	Richardson 强度模型	(167)
参考文献.....		(175)
第七章	铜系配合物的立体化学.....	(179)
§ 1	配合物的几何构型.....	(179)
1.	配位数为 2 的配合物.....	(179)
2.	配位数为 3 的配合物.....	(179)
3.	配位数为 4 的配合物.....	(180)
4.	配位数为 5 的配合物.....	(180)

5. 配位数为 6 的配合物·····	(181)
6. 配位数为 7 的配合物·····	(182)
7. 配位数为 8 的配合物·····	(183)
8. 配位数为 9 的配合物·····	(185)
9. 配位数为 10 的配合物·····	(188)
10. 配位数为 11 的配合物·····	(189)
11. 配位数为 12 的配合物·····	(189)
§ 2 铜系配合物的立体结构·····	(192)
1. 低配位数配合物·····	(192)
2. 六配位数配合物·····	(193)
3. 七配位数配合物·····	(195)
4. 八配位数配合物·····	(197)
5. 九配位数配合物·····	(202)
6. 高配位数配合物·····	(205)
参考文献·····	(208)
第八章 铜系配合物 $f \rightarrow f$ 跃迁研究概况·····	(216)
§ 1 铜系元素晶体场分析·····	(216)
参考文献·····	(224)
§ 2 铜系元素 $4f^N$ 组态内电子跃迁强度·····	(228)
参考文献·····	(233)
§ 3 超灵敏跃迁振子强度的增大规律·····	(235)
参考文献·····	(240)
§ 4 超灵敏跃迁现象的分析应用·····	(242)
1. 利用超灵敏跃迁振子强度增大规律推断溶液中 三元配合物的组成及其金属离子 的配位情况·····	(242)
2. 利用 $f \rightarrow f$ 跃迁光谱测定混合稀土样中 单一稀土元素·····	(244)
3. 导数光谱法测定混合稀土中单一稀土元素·····	(247)

4. 利用超灵敏跃迁振子强度求配合物的 形成常数·····	(250)
参考文献·····	(253)
§ 5 镧系离子的精细荧光光谱及镧系离子 发光结构探针·····	(255)
1. Ln(Ⅲ)离子的发光特征 ·····	(256)
2. 用 Ln^{3+} 离子发光探针推测镧系配合物 格位对称性·····	(259)
3. 稀土离子探针在生物分子体系中的应用·····	(268)
参考文献·····	(274)
§ 6 f -轨道的成键性质·····	(278)
参考文献·····	(285)
附录 I 张量算子的矩阵元·····	(288)
附录 II 常用的物理常数和单位·····	(291)

第一章 群论和对称性简介

化学中许多问题都与对称性有关,在研究分子的对称性时,群论是最重要、最有用的数学工具之一. 如研究晶体和溶液中镧系离子的光谱性质和光谱理论时,不可避免地要用到一些群论的符号、术语和方法. 因此,在本书的开头,我们将简要地介绍一些群的概念和初步知识,但未做深入的数学推导和严格的证明. 如欲进一步了解群论,可查阅有关的专著.

§ 1 群的概念

设 G 是一些特定元素的集合,即 $G = \{\cdots, g, \cdots\} = \{g\}$, 在 G 中定义了数学运算,满足下面四个条件:

(1) 封闭性. 即对于任意的 $f, g \in G$, 若 $fg = h$, 则必有 $h \in G$.

(2) 结合律. 对于任意的 $f, g, h \in G$, 都有 $(fg)h = f(gh)$.

(3) 有唯一的单位元素. 存在 $e \in G$, 对任意的 $f \in G$, 都有

$$ef = fe = f. \quad (1)$$

(4) 有逆元素. 对任意的 $f \in G$, 有唯一的 $f^{-1} \in G$, 使得

$$f^{-1}f = ff^{-1} = e. \quad (2)$$

则称 G 为一个群. e 称为群 G 的单位元素, f^{-1} 称为 f 的逆元素. 当群 G 的元素个数有限时,称 G 为有限群;否则,称 G 为无限群. 有限群 G 的元素的个数称为群 G 的阶.

例如,全体整数对于数的加法构成一个群,单位元为零,逆

元为其相反数。

群的乘法一般不具有可交换性，即对于任意的 $f, g \in G$ ，一般来说， fg 和 gf 并不相等。如果相等，则称群 G 为可交换群，或阿贝尔群。

有限群的乘法规则可用乘法表来表示，在下节中我们将举例说明。

§ 2 分子对称群

一个分子或一个有限图形的全部对称操作的完备集合构成一个群，称为对称操作群（简称对称群），这是描述晶体和分子对称性的一个很方便的方法。对称群中所包括的基本对称操作如下：

E ：恒等操作；

C_n ：绕轴旋转 $\frac{2\pi}{n}$ ；

σ_h ：垂直于主轴的平面的反映；

σ_v ：包括主轴的平面的反映；

i ：倒反（或反演）；

S_n ：非真轴旋转，亦即旋转 $\frac{2\pi}{n}$ 后，再对垂直于旋转轴的平面的反映。

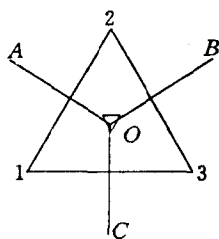


图 1-1 等边三角形
的对称元素

1 个三重轴 (∇)

和 3 个二重轴

的反映。

由于分子等有限图形中所有的对称元素至少通过一个公共点（这个点在进行对称操作时不起变化，否则各对称元素相互作用将产生无限图形），因此这种对称操作群亦称点群。这种群在做所有对称操作时，重心不变。此外含有平移等元素的对称群称空间群，一般在结晶学中使用，此处不做讨论。

例如，一个等边三角形（如图 1-1）

具有以下三类对称操作：

E ：恒等操作；

C_3, C_3' ：绕主轴（三重轴）顺时针或逆时针旋转 $\frac{2\pi}{3}$ ；

$C_2(1), C_2(2), C_2(3)$ ：分别绕二重轴 OA, OB, OC 旋转 π 。

以上对称操作构成一个群，称为 D_3 群，这可以用乘法表来验证。

表 1-1 D_3 点群乘法表

D_3	E	C_3	C_3'	$C_2(1)$	$C_2(2)$	$C_2(3)$
E	E	C_3	C_3'	$C_2(1)$	$C_2(2)$	$C_2(3)$
C_3	C_3	C_3'	E	$C_2(3)$	$C_2(1)$	$C_2(2)$
C_3'	C_3'	E	C_3	$C_2(2)$	$C_2(3)$	$C_2(1)$
$C_2(1)$	$C_2(1)$	$C_2(2)$	$C_2(3)$	E	C_3	C_3'
$C_2(2)$	$C_2(2)$	$C_2(3)$	$C_2(1)$	C_3'	E	C_3
$C_2(3)$	$C_2(3)$	$C_2(1)$	$C_2(2)$	C_3	C_3'	E

表 1-1 表明，连续运用任何两个对称操作的结果相当于施行某一个操作。

下面介绍一些点群的种类和符号，以及其所包含的对称元素。

C_1 ：无对称性

C_i ：只有一个镜面

C_2 ：只有一个反演中心

C_n ：只有一个 n 重轴

D_n ：一个 n 重轴， n 个垂直于主轴的二重轴

C_{nv} ：一个 n 重轴， n 个垂直于主轴的镜面

D_{nh} ：一个 n 重轴，一个水平镜面， n 个垂直于主轴的二重轴

D_{nd} ：一个 n 重轴， n 个垂直于主轴的二重轴， n 个平分两个二重轴夹角的镜面

S_{2n} ：只有一个二重的非真轴（旋转反映轴）

T_d : 正四面体对称性

O_h : 正八面体对称性

$D_{\infty h}$: 有一个垂直于分子轴的镜面的直线型分子

D_{∞} : 没有垂直于分子轴的镜面的直线型分子

可以验证, 上述每一种点群均符合群的定义.

点群的符号有两种表示方法, 一种是国际符号 (适用于晶系, 这里不做讨论), 另一种是熊夫里斯 (Schoenflies) 符号, 这是德国晶体学家 Schoenflies 规定的. 在我们上面的讨论中, 采用了这种符号, 用拉丁字母表示.

§ 3 子 群

现在讨论群论中一个很重要的概念——子群.

群 G 的子群 H 是指群 G 的这样一个子集, 即它对于群 G 的乘法运算也构成一个群, 故称群 H 为群 G 的一个子群, 记作 $H \subset G$.

显然对于任一个群 G , 其单位元素 e 和群 G 自身都构成群 G 的子群, 称为显然子群或平凡子群, 群 G 的非显然子群称为固有子群. 若不特别说明, 一般说子群都指固有子群.

例如, $H_1 = \{E, C_2(3)\}$, $H_2 = \{E, C_2(2)\}$, $H_3 = \{E, C_2(1)\}$, $H_4 = \{E, C_3, C_3^2\}$ 都是群 G 的子群. 很显然, 有限群 G 的子群的阶等于该有限群的阶的因子.

假如 H 是 G 的子群, 如果 H 包含元素 h , 则它将包含所有与 h 共轭的元素, 我们就称 H 为 G 的不变子群 (共轭的概念见 § 4).

子群的概念对于处理化学问题是非常有用的. 例如, 在分子结构理论中, 分子中基团的取代常导致分子对称性的降低, 没有取代的分子属于高对称性的群, 而被取代的分子则属于它的子群.

§ 4 共轭元素与类

如果对于群 G 中的两个元素 f, h , 存在 $g \in G$, 使得 $gfg^{-1} = h$, 则称 h 与 f 共轭, 记作 $h \sim f$. 共轭具有对称性及反身性, 即当 $h \sim f$, 则 $f \sim h$; $f \sim f$. 共轭还具有传递性, 即当 $f_1 \sim h$, $h \sim f_2$, 则 $f_1 \sim f_2$.

群 G 中所有相互共轭的元素集合称为 G 的一个类.

应当指出, 群 G 的每类元素的个数必为 G 的阶的因子.

对于大多数 (不是全部) 点群, 产生相同效果的对称操作属于同一类. 例如 D_3 点群中, C_3 和 C_3' 都使分子转动 $\frac{2\pi}{3}$, 它们属于同一类. $C_2(1), C_2(2), C_2(3)$ 都是使分子旋转 π , 故属于另外的一类. 不同的 σ_v 操作一般在同一类, 而 σ_d 操作则形成不同的类, 反演因其作用独特, 总是自成一类, σ_h 也是如此. 但是我们通常不必去确定哪些操作形成一类, 因为一般点群的特征标表都已包括这方面的知识 (关于点群的特征标表将在 § 8 中讨论).

§ 5 群的直接乘积

如果有两个群 H 和 K , 它们只有一个共同元素, 即单位元素 e , 而 H 的元素 h_i 和 K 的元素 k_j 的乘积顺序对易, 这时我们可以得到一个群 G , 其元素 g_l 为 H 中每一元素 h_i 和 K 中每一元素 k_j 的乘积, 此时, 我们把群 G 称为 H 和 K 的直接乘积 (简称直积), 记为:

$$G = H \otimes K \quad (3)$$

应当记住, 如果群 G 为 H 和 K 的直积, 则 H 和 K 都是 G 的不变子群.

§ 6 群的表示

前面我们已经介绍了群的概念, 并且说明了对分子可施行的对称操作的完备集合构成一个对称点群. 这就为讨论分子的对称性奠定了基础, 也就是说, 可以用群论的方法来研究分子的几何对称性. 但我们更感兴趣的是把分子的几何对称性与分子的其它物理化学性质结合起来, 亦即如何从分子的几何对称性去推断物质的性质, 它们之间联系的桥梁就是群表示理论.

首先我们引入群的同构和同态的概念.

1. 如果有两个同阶的群 $G = \{e, a_1, a_2, \dots, a_m\}$ 和 $G' = \{e', a'_1, a'_2, \dots, a'_m\}$, 在它们的元素之间存在一个一一对应的映射 Φ , 并且两者具有相同的乘法表, 亦即: 若 $a_i \longleftrightarrow a'_i, a_k \longleftrightarrow a'_k$, 则

$$a_i a_k \longleftrightarrow a'_i a'_k, \quad (4)$$

则称 G 和 G' 同构, 映射 Φ 称同构映射.

例如 D_3 点群与 C_{3v} 点群是同阶群, 并且具有相同的乘法表, 因而它们是同构的.

2. 若有两个群 G 和 G' , 它们的阶不同, 即 $G = \{e, a_1, a_2, \dots, a_m\}$, $G' = \{e', a'_1, a'_1 \dots, a'_l\}$ ($m > l$), 若 G' 中任何一个元素都可以在 G 中找到一个或几个元素和它对应, 并且具有下列性质: 若 $a_i \longleftrightarrow * a'_i, a_k \longleftrightarrow a'_k$, 则

$$a_i a_k \longleftrightarrow a'_i a'_k, \quad (5)$$

则称 G' 与 G 同态.

可见, 同构是同态的一种特殊情况.

3. 所谓点群 G 的表示是描述对称操作的一个矩阵群, 或者说与群 G 同构或同态的对称操作的矩阵群.

* 双箭头表示多一对应, 即一个群的一个元素可以和另一个群的多个元素相对应.