

## 수용액에서의 Ho(III) 착물의 흡수 스펙트럼에 영향을 미치는 온도 및 리간드 효과에 관한 연구

金美瓊 · 韓和眞 · 全勝駿 · 金 健\*

고려대학교 이과대학 화학과

(1992. 9. 14 접수)

### Temperature and Ligand Effects on the Ho(III) Absorption Spectra in Aqueous Solution

Mi Kyeong Kim, Wha-Jin Han, Seung Jun Jeon, and Keon Kim

Department of Chemistry, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received September 14, 1992)

**요 약.** 수용액에서 Ho(III) 이온과 간단한 리간드 사이의 착물 형성에 대한 온도와 리간드 농도의 영향을 흡수 스펙트럼을 이용하여 연구하였다. Hypersensitive 전이( ${}^6I_8 \rightarrow {}^5G_6$ )의 전이세기 변화는 온도와 리간드의 영향을 크게 받고, 이 변화는 Ho(III) 이온의 배위 환경 변화로 해석될 수 있다. 이 스펙트럼에서 관찰된 전이세기를 분석하여 Judd-Ofelt 전이세기 파라미터( $\Omega_\lambda$ ,  $\lambda=2, 4, 6$ )를 구했다. 이 파라미터들 중  $\Omega_2$  파라미터가 온도와 리간드에 의해 가장 큰 변화를 보이고, 이 변화로부터  $Cl^-$ 와  $NO_3^-$ 가 수용액에서 내부권 착물을 형성함을 보였다.

**ABSTRACT.** Absorption spectra were observed for several Ho(III)-ligand systems in aqueous solution under the changes of ligand concentration and temperature. The intensity change of hypersensitive band ( ${}^6I_8 \rightarrow {}^5G_6$ ) was quite remarkable with temperature and concentration, and was interpreted as the change of coordination environments. The transition intensities observed in these spectra were analyzed in terms of the Judd-Ofelt intensity parameters,  $\Omega_\lambda$  ( $\lambda=2, 4, 6$ ), for  $4f \rightarrow 4f$  electric dipole transitions. The  $\Omega_2$  parameter was the most sensitive to the temperature and concentration. Using the changes of  $\Omega_2$ ,  $Cl^-$  and  $NO_3^-$  ions were found to form inner sphere complexes in aqueous solution.

### 서 론

관찰된 란탄족 이온, Ln(III) 착물에서의 흡수 스펙트럼은 주로 전기 쌍극자 전이(electric dipole transition)에 의해 일어난다고 알려져 있다<sup>1</sup>. Ln(III)  $4f \rightarrow 4f$  흡수 스펙트럼은 결정장 준위(crystal field level) 사이에서 분해되지 않는 전이(unresolved transition)들로 이루어진 다중상태간의(multiplet-to-multiplet) 흡수 전이이다. 전이들이 주로 전기 쌍극자 메커니즘을 통해 일어나고, 바닥 다중상태의 결정장 준위들이 똑같이 점유된다면, Ln(III)  $4f \rightarrow 4f$  전기 쌍극자 세기의 Judd-Ofelt 이론에 따라 다중상태간 전이( $\psi f \rightarrow \psi' f'$ )의 전체 진동자 세기(oscil-

lator strength)는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$f = (8\pi^2 m_e c / 3h) \chi \bar{\nu}_{\psi f} (2J+1)^{-1} \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} \langle \psi f || U^{\lambda} || \psi' f' \rangle^2 \quad (1)$$

여기에서  $\lambda=2, 4, 6$ ,  $\chi$ 는 용액 매질의 굴절률에 대한 Lorentz field 보정으로  $\bar{\nu}$ 에 무관하게 고정된 값을 갖는다고 가정한다( $\chi=1.19$ ).  $\bar{\nu}_{\psi f}$ 는  $cm^{-1}$ 로 표현된  $\psi f \rightarrow \psi' f'$  전이 에너지,  $U^{\lambda}$ 는 가약되지 않는 단위 텐서 연산자(irreducible unit tensor operator), 그리고  $2J+1$ 은 전자 상태의 축퇴도이다.  $\Omega_{\lambda}$ 는  $4f \rightarrow 4f$  전기 쌍극자 전이과정에서 란탄족 이온과 리간드, 복사장 간의 상호작용(Lanthanide-Ligand-

radiation field interaction)과 관련된 모든 세부적인 것들을 포함하는 파라미터로 Judd-Ofelt 전이세기 파라미터(intensity parameter)라고 부른다. 또한 식 (1)에서  $U^\lambda$  행렬요소(matrix element)는 모든 비구형 대칭 란탄족 이온과 리간드간의 상호작용에 무관하다.

진동자 세기는 흡수 스펙트럼의 띠 면적으로부터 다음과 같이 정의된다.

$$f = (4.32 \times 10^{-9}) \int \epsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (2)$$

여기에서  $\epsilon$ 는 몰흡광계수(molar absorption coefficient),  $\bar{\nu}$ 는  $\text{cm}^{-1}$  단위로 표시된다.

식 (1)과 (2)를 연결하면 란탄족 이온의 전이세기 데이터를 반실험적(semiempirical)으로 분석하도록 파라미터화 할 수 있다. 이 경우 식 (1)에서  $\bar{\nu}_{W_j}$  값들은 흡수 측정에서 얻을 수 있고 각각의 흡수 영역내에서 관찰된 최대 진동수( $\bar{\nu}_{\text{max}}$ )와 같이 놓는다.  $\Omega_\lambda$  파라미터들은  $\text{cm}^2$  단위를 갖는다.

최근에, 흡수 전이세기로부터 전이세기 파라미터를 구하려는 시도<sup>1-3</sup>가 Nd(III), Ho(III), 그리고 Er(III) complex들에 대해 있었다. Nd(III), Ho(III), 그리고 Er(III) complex들에 대해서 진동자 세기를 구하고 이로부터 Judd-Ofelt 전이세기 파라미터  $\Omega_\lambda$  ( $\lambda=2, 4, 6$ )를 결정하였다.  $4f \rightarrow 4f$  전이세기에 대한  $\Omega_\lambda$  파라미터화는 란탄족 이온의 전이세기를 체계화하는데 매우 유용하다. 리간드장에 의해 유도된 J-level 혼합 효과를 배제하면, 이 체계에서 파라미터는  $4f \rightarrow 4f$  전이 쌍극자 전이세기에 기여하는 모든 리간드 영향을 포함한다. 배위환경이 다른 Ln(III) 착물들로부터 결정된 파라미터가 서로 다른 값을 갖는 것은 리간드장 효과의 차이 때문이다. 이 효과는 배위수, 배위구조, 란탄족 이온과 리간드의 상호작용 메카니즘 등을 포함한다<sup>2</sup>.

본 논문에서는 수용액에서 형성된 Ho(III) 이온의 몇 가지 착물에 대해서 흡수 스펙트럼을 이용하여 Ho(III) 이온과 질산 이온( $\text{NO}_3^-$ ), 염화 이온( $\text{Cl}^-$ ) 그리고 methyliminodiacetate(MIDA) 리간드들 사이의 상호작용을 온도 및 리간드 농도 변화에 따라 전이세기 파라미터를 이용하여 조사하였다. Ho(III) 계에 대해서  $U^\lambda$  행렬요소와 함께 실험적으로 구한  $\bar{\nu}_{\text{max}}$ 와 진동자 세기를 식 (1)에 적용시켜 전이세기

Table 1. Transition regions and  $U^\lambda$  reduced matrix elements used in the Ho(III) intensity analyses<sup>a</sup>

Label	Transition	Approx. $\bar{\nu}_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$	$\langle \ U^\lambda\  \rangle^2/10^{-3}$		
			$\lambda=2$	$\lambda=4$	$\lambda=6$
Ho(a)	$^5I_8 \rightarrow ^5F_5$	15500	0.00	446	572
Ho(b)	$^5I_8 \rightarrow ^5S_2, ^5F_4$	18500	0.00	239	911
Ho(c)	$^5I_8 \rightarrow ^5G_6$	22100	1560	859	139
Ho(d)	$^5I_8 \rightarrow ^5G_5, ^3G_5$	23900	0.00	539	320
Ho(e)	$^5I_8 \rightarrow ^5G_5, ^3H_6, ^3H_6$	27700	184	158	155

<sup>a</sup>Reference 1.

파라미터,  $\Omega_\lambda$ 를 구하였다. 흡수 영역과 각 띠에 공헌하는 전이( $\bar{\nu}_{\text{max}}$ ), 그리고 계산에 사용되는  $U^\lambda$  행렬요소는 참고 문헌 1을 인용하여 Table 1에 실었다 (앞으로는 각 흡수띠들을 Table 1에 표시되어 있는 것처럼 a, b, c, d, e로 나타낸다). MIDA 리간드는 Ho(III) 이온과 9배위 착물을 이루는 것으로 알려져 있기<sup>1</sup> 때문에 hypersensitive 띠의 온도 의존성을 설명하는 vibrational mechanism을 재확인하기 위해 사용하였다. 본 실험에서는 고온 수용액 광학셀(Hydrothermal Spectroscopic Cell)<sup>4</sup>을 사용하여 온도의 영향을 관찰하였고, 각 리간드의 농도를 변화시켜 리간드 농도의 영향을 관찰하였다.

## 실험

$\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%)와  $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99.99%)는 Aldrich사 제품을 정제하지 않고 직접 사용하였다. 실험에 사용한  $\text{Ho}(\text{ClO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_x$ 는  $\text{H}_2\text{O}_3$ 와 진한 perchloric acid( $\text{HClO}_4$ )를 사용하여 만들었다<sup>5</sup>. 만든 Ho(III) 용액의 농도는  $\text{H}_2\text{O}_3$ 의 농도를 달리하여 측정된 몰흡광계수를 비교하여 결정하였고, Ho(III) 용액의 농도는 0.045 M로 유지하였다.  $\text{NaNO}_3$ , NaCl과 MIDA 리간드 또한 Aldrich사 제품을 더 이상 정제하지 않고 사용하였다.  $\text{NaNO}_3$ 와 NaCl의 경우 이온세기는  $\text{NaClO}_4$ 를 사용하여 각각 0.5와 5로 맞추어 고정하였다. MIDA 리간드의 경우는  $[\text{Ho}^{3+}] : [\text{MIDA}](1 : 3)$ 인 농도비로 실험하였고, 이때 pH는 8~10으로 NaOH를 첨가하여 조절하였다.

흡수 스펙트럼은 350 nm에서 670 nm까지 Cary Model 17DX(Varian Company)의 데이터를 디지털

값으로 얻기 위하여 16 bit IBM-XT 호환기종 컴퓨터와 연결하여 사용하였고, 흡수띠 분석을 위해서 coprocessor가 장착된 터보-386 컴퓨터를 사용하였다. 반응 온도를 조절하기 위하여 측정용기로는 사파이어 창을 갖고, 재질이 티타늄인 고온 수용액 광학셀을 사용하였다. 광학셀은 전체 7 ml 정도의 시료 용액을 넣을 수 있는데, 매번 5 ml씩 넣고 실험하여 증기압이 충분히 생길 수 있는 공간을 마련하였다. 온도는 25°C에서 250°C까지 25°C 간격으로 측정하였으며, 각 온도에서 30분 정도 평형상태를 유지한 후에 스펙트럼을 측정하였다. 계산에 사용되는 모든 띠면적(band area)은 고온에서 용매의 팽창으로 인한 농도 변화를 보정하였다. 25°C에서 95°C까지 Ho(III) 용액의 밀도 변화는 물의 밀도 변화로 대치하였고, 더 높은 온도에서 이 용액의 밀도 변화는 steam table<sup>6</sup>에 기술한대로 물의 밀도 변화와 동일하다고 가정하였다. 모든 온도에서 Ho(III) 용액의 증기압은 상응하는 온도에서 물의 증기압의 2% 내에 있다.

## 결 과

Ho(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 수용액의 흡수 스펙트럼에서 얻어진 온도 변화에 따른 전이세기를 Fig. 1에 실었다. 그림에서 보는 바와 같이 Ho(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 수용액의 모든 밴드들에 대해 다음과 같은 온도 의존성이 관찰된다. 즉, nonhypersensitive 흡수띠인 Ho(a), (b), (d)와 (e) 전이는 온도 증가에 따라 진동자 세기가 점차

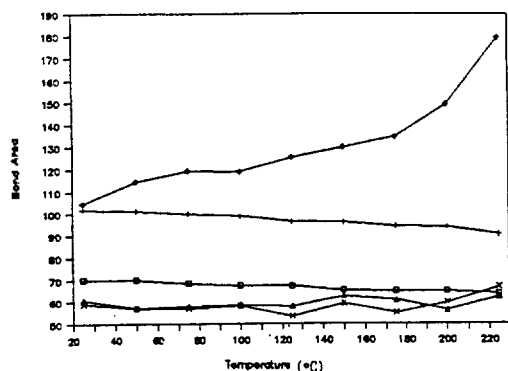


Fig. 1. The changes in band area of Ho(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> solution up to 250°C. □: 642 nm, +: 538 nm, ◇: 452 nm, △: 418 nm, ×: 362 nm.

조금씩 감소하는 반면, hypersensitive 흡수띠인 Ho(c) 전이는 큰 증가를 보인다. Table 2에는 Ho(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 수용액, 0.045 M Ho(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 용액, 0.5 M와 1 M 질산 이온(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 리간드가 첨가된 용액에 대한 그 진동자 세기값들의 온도, 농도에 따른 변화를 실었다. NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 리간드 존재시 온도 증가에 따른 경향성은 Ho(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 수용액과 유사하게 나타나고, 리간드 농도가 증가함에 따라서 hypersensitive 띠의 진동자

Table 2. The experimental oscillator strengths for Ho(III)-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> complexes

Transition region	Ho(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> solution				
	25°C	75°C	125°C	175°C	225°C
Ho(a)	3.94	3.85	3.78	3.65	3.58
Ho(b)	5.73	5.62	5.41	5.29	5.08
Ho(c)	5.88	6.71	7.04	7.56	10.08
Ho(d)	3.42	3.26	3.27	3.42	3.50
Ho(e)	3.33	3.21	3.01	3.09	3.76

Transition region	0.045 M Ho(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> solution					
	25°C	75°C	125°C	175°C	225°C	250°C
Ho(a)	4.28	4.01	3.78	3.55	3.59	3.28
Ho(b)	5.89	5.82	5.81	5.40	5.38	5.12
Ho(c)	7.16	7.65	8.55	9.70	11.86	13.79
Ho(d)	3.81	3.41	3.17	3.44	3.44	3.38
Ho(e)	2.66	2.47	2.53	2.95	2.88	2.97

<sup>a</sup>values given as  $f/10^{-6}$ .

Transition region	Ho(III) in 0.5 M NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> solution					
	25°C	75°C	125°C	175°C	225°C	250°C
Ho(a)	4.31	4.07	3.84	4.08	3.53	3.55
Ho(b)	6.16	5.94	5.87	5.77	5.36	5.59
Ho(c)	7.97	8.99	10.91	15.21	19.75	21.26
Ho(d)	3.61	3.61	3.47	3.74	3.12	3.51
Ho(e)	3.52	3.29	3.79	3.98	4.66	5.27

Transition region	Ho(III) in 1 M NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> solution					
	25°C	75°C	125°C	175°C	225°C	250°C
Ho(a)	4.19	3.91	3.70	3.64	3.41	2.83
Ho(b)	5.92	5.68	5.54	4.82	5.16	4.47
Ho(c)	9.17	10.52	13.86	17.95	23.14	26.54
Ho(d)	3.49	3.54	3.48	3.23	3.02	2.98
Ho(e)	3.09	2.81	3.08	3.15	3.97	4.00

<sup>a</sup>values given as  $f/10^{-6}$ .

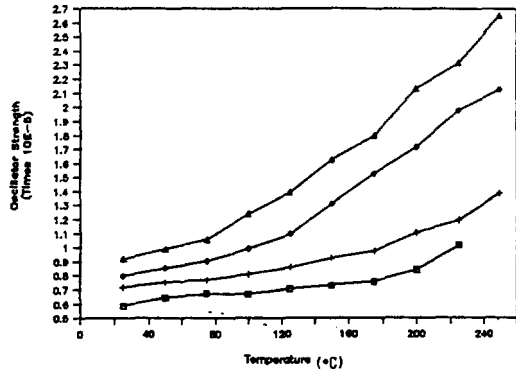


Fig. 2. The changes in oscillator strengths of hypersensitive bands up to 250°C. □:  $\text{Ho}(\text{ClO}_4)_3$ , +:  $\text{Ho}(\text{III})$  in  $0.045\text{ M NO}_3^-$ , ◇:  $\text{Ho}(\text{III})$  in  $0.5\text{ M NO}_3^-$ , △:  $\text{Ho}(\text{III})$  in  $1\text{ M NO}_3^-$ .

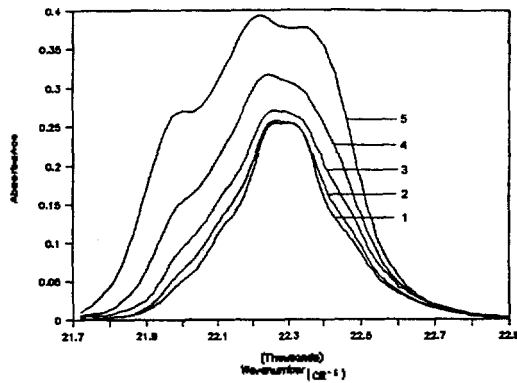


Fig. 3. The changes in absorption spectra of  $0.045\text{ M Ho}(\text{III})$  in the presence of  $4\text{ M NaCl}$  up to 225°C. 1. 25°C, 2. 75°C, 3. 125°C, 4. 175°C, 5. 225°C.

세기가 상대적으로 더 큰 값을 갖고, 온도에 대한 의존성이 더 커짐을 보인다. 이와 같은 hypersensitive 띠 진동자 세기의 온도, 농도 의존성을 Fig. 2에 실었다.

이러한 현상은 염화 이온( $\text{Cl}^-$ ) 첨가시에도 똑같이 나타나는데, 진한 농도의 염화 이온을 첨가한 용액에서는 높은 온도에서 스펙트럼의 형태 변화가 관찰되었다. Fig. 3은  $4\text{ M}$ 의 염화 이온을 첨가하였을 때 온도 증가에 의한 스펙트럼 형태 변화를 나타내는데, 스펙트럼의 형태가  $200^\circ\text{C}$ 를 전후해서 현저하게 변화함을 알 수 있다. 여러  $\text{Ho}(\text{III})$  용액들에 대한 스펙트럼을 Fig. 4에 실었다. Fig. 4의 a)는 용융된  $\text{LiCl-KCl}$  공용(eutectic) holmium fluoride 용

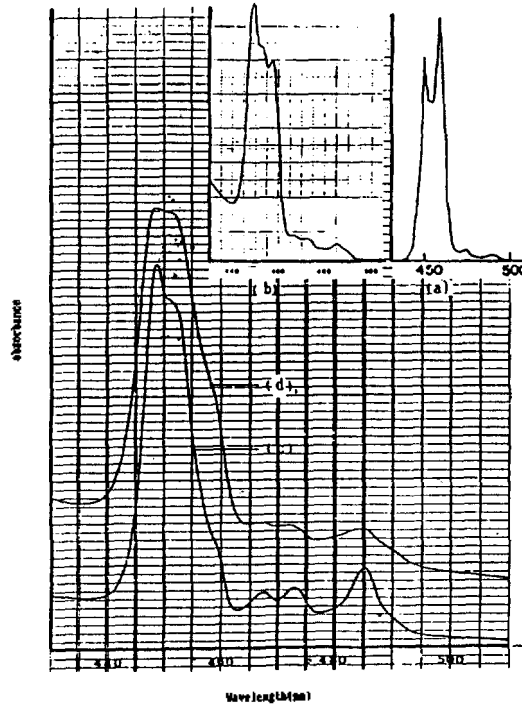


Fig. 4. The comparison of  $\text{Ho}(\text{III})$  hypersensitive bands. a)  $0.1\text{ M HoF}_3$  in eutectic  $\text{LiCl-KCl}$  at  $400^\circ\text{C}$ , b)  $0.045\text{ M HoCl}_3$  in  $8\text{ M LiCl}$  at  $25^\circ\text{C}$ , c)  $\text{Ho}(\text{III})$ : MIDA (1:6) at  $25^\circ\text{C}$ , d)  $\text{Ho}(\text{III})$ : MIDA(1:6) at  $25^\circ\text{C}$ . a) Reference 7, b), c), d) Reference 5.

액 스펙트럼이고<sup>7</sup>, b)는  $8\text{ M}$  염화 이온을 첨가한  $\text{Ho}(\text{III})$  용액의  $250^\circ\text{C}$  스펙트럼, c)와 d)는  $[\text{Ho}^{3+}]$ :  $[\text{MIDA}](1:6)$  농도비인 용액의  $25^\circ\text{C}$ ,  $250^\circ\text{C}$  스펙트럼으로, b), c)와 d) 스펙트럼은 본 실험에서 직접 측정된 결과이다.

$[\text{Ho}^{3+}]$ :  $[\text{MIDA}](1:3)$  농도비인 용액의 온도변화에 따른 진동자 세기를 Table 3에 실었다. 이 용액의 경우에는 Table 2의 다른 값들과 비교해 볼 때,  $25^\circ\text{C}$ 에서도 hypersensitive인  $\text{Ho}(c)$ 의 진동자 세기가 매우 큰 값을 갖는 것을 알 수 있다. Table 4에는 진동자 세기로부터 구한  $\Omega_\lambda$  전이세기 파라미터를 실었다. 이 결과를 살펴보면,  $\lambda=4$ ,  $\lambda=6$ 인 전이세기 파라미터( $\Omega_4$ ,  $\Omega_6$ )는 실험 오차 범위내에서 거의 일정한 값을 갖는 반면,  $\lambda=2$ 인 전이세기 파라미터( $\Omega_2$ )는 리간드 농도, 온도 변화에 따라 일관성있게 변화한다. 모든 용액에서  $\Omega_2$  값은 온도 증가에 따라 증가하고, 리간드가 첨가된 용액의 경우에

Table 3. The experimental oscillator strengths for Ho(III)-MIDA (1:3) complexes

Transition region	Ho(III) in MIDA solution				
	25°C	75°C	125°C	175°C	225°C
Ho(a)	4.45	4.26	3.98	3.96	3.61
Ho(b)	6.70	6.70	5.80	6.47	5.77
Ho(c)	20.21	20.55	21.85	24.62	23.92
Ho(d)	4.16	4.47	4.06	4.08	2.48
Ho(e)	6.66	6.33	7.04	6.50	5.89

\*values given as  $f/10^{-6}$ .

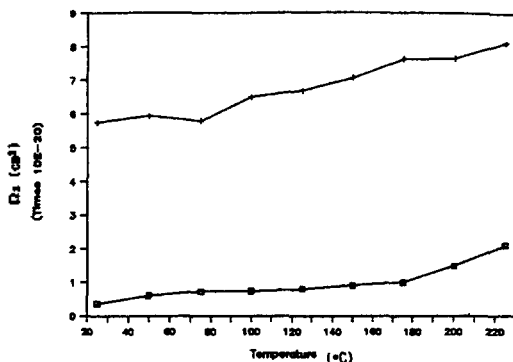
Table 4. The intensity parameters obtained from data fits

Temperature (°C)	Ho(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> solution		
	$\Omega_{\lambda}/10^{-21}$ (cm <sup>2</sup> )		
	$\lambda=2$	$\lambda=4$	$\lambda=6$
25	0.37 ± 0.10	2.07 ± 0.26	3.10 ± 0.13
75	0.73 ± 0.11	2.19 ± 0.28	3.17 ± 0.14
125	0.809 ± 0.10	2.49 ± 0.26	3.12 ± 0.13
175	1.00 ± 0.2	2.51 ± 0.50	2.95 ± 0.25
225	2.08 ± 0.15	2.25 ± 0.39	2.68 ± 0.19

Temperature (°C)	Ho(III) in 4M Cl <sup>-</sup> solution		
	$\Omega_{\lambda}/10^{-21}$ (cm <sup>2</sup> )		
	$\lambda=2$	$\lambda=4$	$\lambda=6$
25	0.76 ± 0.11	2.66 ± 0.28	3.57 ± 0.14
75	1.15 ± 0.11	2.35 ± 0.29	3.30 ± 0.14
125	1.98 ± 0.027	2.04 ± 0.070	3.12 ± 0.034
175	3.40 ± 0.27	2.23 ± 0.69	2.84 ± 0.34
225	6.78 ± 0.15	1.31 ± 0.39	2.36 ± 0.19
250	9.14 ± 0.50	1.74 ± 1.27	2.28 ± 0.63

Temperature (°C)	Ho(III) in 0.5M NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> solution		
	$\Omega_{\lambda}/10^{-21}$ (cm <sup>2</sup> )		
	$\lambda=2$	$\lambda=4$	$\lambda=6$
25	0.96 ± 0.075	2.59 ± 0.19	3.50 ± 0.09
75	1.34 ± 0.2	2.88 ± 0.51	3.43 ± 0.25
125	2.30 ± 0.29	2.33 ± 0.73	3.30 ± 0.36
175	3.68 ± 0.18	3.35 ± 0.47	3.42 ± 0.23
225	6.02 ± 0.27	3.48 ± 0.68	3.22 ± 0.33
250	6.63 ± 0.42	2.29 ± 1.06	3.11 ± 0.52

$\Omega_2$ 의 온도 의존성은 더 크게 나타난다. Fig. 5에는 Ho(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 용액과 [Ho<sup>3+</sup>]:[MIDA](1:3) 농도비를

Fig. 5. The changes in  $\Omega_2$  of Ho(III)-complexes up to 250°C. □: Ho(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, +: Ho(MIDA)<sub>3</sub>.

갖는 용액의  $\Omega_2$  전이세기 파라미터값의 온도 의존성이 나타나 있다. [Ho<sup>3+</sup>]:[MIDA](1:3) 농도비를 갖는 용액의  $\Omega_2$  전이세기 파라미터는 Ho(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 용액보다 훨씬 더 큰 값을 갖지만, 그 온도 의존성은 비슷한 경향을 보인다.

## 고 찰

일반적으로, 고온에서 관찰된 스펙트럼 변화는 고온에서의 가수분해 증가, 들뜸상태 준위로의 열에 의한 점유 등의 몇 가지 특성으로 설명될 수 있다<sup>8</sup>. 본 연구에서 관찰된 Ho(III) 전이 중에서 Ho(a), (b), (d)와 (e) 흡수띠의 전이세기는 온도 증가에 따라 조금씩 감소함을 보이나, 특별히 새로운 띠의 형성이나 띠 형태의 변화, 띠의 이동은 전혀 나타나지 않았다. 따라서 본 실험의 고온에서 관찰된 스펙트럼 변화는 다음과 같이 설명할 수 있다. 만약 Ho(III) 이온이 매개체가 존재하지 않는 상태에 있다면  $f$ -궤도함수를 분리시킬 수 없어서 Ho(III) 전이가 금지될 수 있다. 고립된 이온(isolated ion)에 대한 가시광선 영역에서 Ho(III) 스펙트럼의 흡수 띠들은 반전성에 의해 금지된 전이(parity forbidden transition)이다. 그러나 Ho(III) 이온이 용매로 둘러싸여 있을 때 리간드들의 섭동효과(perturbing effect)에 의해  $4f$ -궤도함수가 분열하며  $4f \rightarrow 4f$  흡수 전이를 가능하게 한다.

Ho(III)의 배위수는 9인 것으로 알려졌다<sup>9</sup>. 이 배위수는 온도 증가에 따라 감소한다. 그로 인해 Ho(III) 이온은 더 높은 대칭성(symmetry)을 갖고, 리

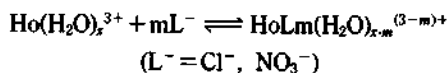
간드장에 의한 효과는 줄어들게 된다.  $4f \rightarrow 4f$  전이 확률은 반전 중심이 있는 대칭적 배치(symmetrical configuration)를 갖는 이온들에서는 감소할 것이고, 따라서 적분된 띠의 면적은 온도 증가에 따라 감소한다. 또한, Ho(III) 이온에 배워된 물분자들은 강하게 묶여있지 않아, 이들 물분자들 진동의 변화가 스펙트럼에 영향을 줄 것이다. 물분자들의 진동은 온도에 따라 증가하고, 배워된 물분자의 전자 구름(electron cloud)은 Ho(III) 이온 주변에서 더 구상 구조(spherical structure)를 갖게 된다. Ho(III) 이온 주변의 리간드장이 더 대칭적이 됨에 따라 전이는 더 금지되고, 따라서 전체 전이 확률은 감소하게 된다. 이들 두 효과(배위수 감소, 물분자 진동 증가) 때문에 Ho(a), (b), (d)와 (e) 띠의 진동자 세기는 온도 증가에 따라 조금씩 감소한다.

Hypersensitive, Ho(c) 흡수띠의 전이 세기는 온도 증가에 따라 증가한다. 이런 온도 의존 효과는 다른 더 강한 리간드로 물분자를 치환하는 것과 같은 방식으로 변한다.  $\text{ClO}_4^-$  이온은 Ho(III) 이온과 내부권 착물(inner sphere complex)을 형성하지 않는 것으로 알려져 있으므로<sup>10</sup> hypersensitive 띠의 전이 세기 증가는 리간드 배위의 변화에서 생기는 효과로는 설명할 수 없다. 따라서 이런 온도 효과는 수화수(hydration number) 감소, 중심이온에 있는 물분자의 진동 변화 때문이라고 할 수 있다.<sup>8</sup>

Jorgensen과 Judd<sup>11</sup>는 hypersensitive 전이의 이유가 허용된 사중극자 전이(quadrupole transition)를 증가시키는 용매 유전체(dielectric)의 불균일성에 있다는 것을 제안했다<sup>12</sup>. 그러나 용매 유전체의 불균일성은 온도 증가에 따라 증가하고, 따라서 사중극자 전이는 줄어들게 된다. 이와같이 용매 불균일성(solvent inhomogeneity) 이론으로는 온도 효과를 명확하게 설명하지 못한다. Ln(III) 이온의 경우 hypersensitive 띠 전이세기의 근원은 아직 분명히 밝혀지지 않았다. Vibrational mechanism<sup>13</sup>이 Jorgensen과 Judd에 의해 부정되었지만, 중심이온에 배워된 물분자 리간드의 진동에 의한 효과가 고온 수용액에서 증가한다는 것으로 hypersensitive 전이의 온도 효과를 설명할 수 있었다. 즉, 배워된 물분자수에 상관없이 전체 진동에 의한 효과는 온도 증가에 따라 증가한다.

Mason, Peacock, 그리고 Stewart에 의해 제안된 리간드 편극 이론<sup>10,12-17</sup> 역시 리간드 배위 환경에 대한 Ln(III) 이온의 hypersensitive 전이를 설명하는데 사용된다. 그러나 이 이론은 내용 면에서 Jorgensen과 Judd의 불균일 유전체 메커니즘과 동일하다. 즉, 전자기 복사장에 의해 유도된 쌍극자 성분(dipolar component)들이 용액속에서 Ln(III) 이온의 정전기적 사중극자(electrostatic quadrupole)와 리간드의 쌍극자 사이의 상호작용으로 인한 전기 쌍극자를 유발하고 이러한 quadrupole-induced dipole 상호작용은  $4f \rightarrow 4f$  electric quadrupole 전이를 증가시킨다. 그러므로 hypersensitive  $4f \rightarrow 4f$  전이는 relative electric quadrupole의 선택률을 갖게 되는데, 이는  $\Delta J \leq 2$ ,  $\Delta L \leq 2$  이다<sup>2,18,19</sup>.

Table 2에 보여진 결과는 Ho(III) 이온에 질산 이온을 첨가한 용액의 경우 리간드 농도가 전해질수록 hypersensitive 띠의 진동자 세기가 더 커지고, 온도 의존효과가 더 커짐을 나타낸다. 리간드 농도를 증가시킬 때 온도 의존 효과가 더 크게 나타나는 이유는 수용액에서 착물 형성에 온도가 영향을 미치기 때문이다. 물의 유전상수는 25°C에서 78.47이나, 350°C에서는 12.87로 온도 증가에 따라 감소한다<sup>20</sup>. Coulombic force는 유전상수와 역비례하므로 정전기적 상호작용은 온도 증가에 따라 증가한다. 그러므로 고온에서는 이온 회합(ion association)이 증가하여 내부권 착물을 형성하는 경향이 더욱 증가하게 된다. 염화 이온을 첨가한 경우에도 이런 현상은 유사하게 나타난다. 수용액에서 Ho(III) 이온은 리간드와 다음과 같은 착물을 형성한다.



여기서  $m$ 값은 질산 이온, 염화 이온의 농도에 의존한다.

염화 이온 첨가시 특히 주목할 것은 고온에서 그 hypersensitive 띠의 스펙트럼 형태가 크게 변화한다는 것이다. 이 용액의 hypersensitive 띠는 저온에서는 다른 스펙트럼과 같은 형태를 보이나, 고온(200°C 부근)에서는 Fig. 3에서 보이는 것처럼 리간드장에 의해 상당히 갈라진 형태를 보인다. Ln(III) 이온의 배위환경 변화(배위수, 배위구조 등)는 전이

세기와 미세 구조(fine structure)의 변화를 일으킨다고 알려져 왔다<sup>21</sup>. 따라서 정확한 상관관계는 알 수 없다하더라도 이 온도를 전후하여 리간드 배위 환경이 크게 변화함을 알 수 있다. 즉, 이 온도를 전후해서 염화 이온이 상당히 배위됨을 알 수 있다.

Fig. 4에 보여진 여러 Ho(III) 착물에 대한 흡수 스펙트럼의 hypersensitive 띠와 비교해 볼 때, 다른 스펙트럼과 같은 형태를 보이는 저온 스펙트럼이 고온에서 Fig. 4의 b) 스펙트럼 (8M 염화 이온을 첨가한 용액에서의 250°C 스펙트럼)처럼 변하는 것은 그 온도에서 상당한 배위 증가가 있다는 사실을 다시 한번 확인시켜 주는 것이다.

Table 3에 주어진  $[\text{Ho}^{3+}] : [\text{MIDA}] (1 : 3)$  농도 비인 용액의 온도 변화에 따른 진동자 세기를 다른 결과들과 비교해 볼 때 25°C에서도 hypersensitive, Ho(c)의 진동자 세기가 매우 큰 값을 가짐을 알 수 있다. hypersensitive 띠의 진동자 세기는 더 강한 리간드가 물분자 대신 치환될 때 증가한다. 그리고 이 용액에 존재하는 배위종은 위에서 설명한 것처럼 9배위 화합물이다.



MIDA는 본 실험 조건 하에서 세자리 리간드로 배위한다고 알려져 있다<sup>21</sup>. 이런 사실은 이 용액에서의 진동자 세기값들이 다른 경우에 비해 큰 값을 갖게 한다.

Table 4에 보여진 결과는  $\Omega_2$  파라미터들 중  $\Omega_2$ 가 리간드 효과, 온도 효과에 가장 민감하다는 것을 보여준다. 염화 이온과 질산 이온 첨가시  $\Omega_2$  파라미터가 증가하며 200°C를 전후하여 파라미터 크기의 역전이 일어남을 관찰할 수 있다. 이는 Fig. 3의 스펙트럼 변화에서 내린 결론을 확인시켜 주는 것이다. 즉, 이 온도를 전후해서 리간드 배위 환경이 크게 변화하여  $\Omega_2$  파라미터 값이 크게 변화한 것이다.  $\Omega_2$  파라미터의 리간드 효과는 Ln(III) 이온의 여러 착물계에 대해서도 밝혀진 바 있다<sup>1-3</sup>.  $\Omega_2$  파라미터는 금속의 리간드 배위 환경 변화를 포함하는 파라미터이다. 즉 온도 변화, 리간드 환경 변화에서 나타난  $\Omega_2$  파라미터 값은 착물의 구조 차이(donor atom의 성질, 공간 배치, 리간드 성분 원자들의 결합)를 반영하나, 용액에서  $\Omega_2$  값 변화는 Ho(III) 배위

환경 변화 즉,  $\text{Cl}^-$ 나  $\text{NO}_3^-$ 가 내부권 착물을 형성한다는 사실 때문이다. 염화 이온에 대해서는 Ln(III) 이온과 평형에 대한 많은 논의가 있어왔다. Sillen과 Martell<sup>22</sup>의 연구에서는 염화 이온이 내부권 착물을 형성하며 그 평형상수가 거의 1이라는 결과를 얻었고, 반면 Johansson<sup>23</sup>의 결과에서는 진한 농도의 염화 이온 용액에서도 내부권 착물을 형성하지 않는다는 결론을 얻었다.  $\Omega_2$  파라미터는 Ho(III) 이온의 배위 환경 변화를 반영하기 때문에 본 연구에서는  $\Omega_2$  파라미터의 변화를 가져오는 Ho(III) 이온과 염화 이온이 내부권 착물을 형성하며 높은 온도에서 더 잘 이음을 나타낸다.

$\text{Ho}(\text{ClO}_4)_3$  수용액과  $[\text{Ho}^{3+}] : [\text{MIDA}] (1 : 3)$  농도 비를 갖는 용액에서 전이세기 파라미터는 Fig. 5에 보여진 대로 서로 유사한 온도 의존성을 나타낸다. 이것은 앞에서 설명한 바 있는 hypersensitive 전이 메카니즘<sup>13</sup>을 뒷받침해 준다. 온도가 증가함에 따라 리간드의 내부권 착물 형성에 별로 변화가 없는 이들 용액에서는 hypersensitive 전이세기 증가와 그로 인한  $\Omega_2$  전이세기 파라미터 증가를 vibrational effect<sup>13</sup>로 설명할 수 있다. 즉, vibrational effect가 고온 수용액에서 증가하여 hypersensitive 전이의 전이세기를 증가시킨다는 것이다.

지금까지  $\Omega_2$  파라미터의 변화를 이용하여 Ho(III) 착물의 배위 환경 변화를 설명하였다.  $\Omega_2$  파라미터는 리간드와 관련된 정보를 주기 때문에 Ln(III) 이온의 배위 환경 변화를 설명하는데 아주 유용하게 사용될 수 있다. 본 실험에서는 간단한 리간드인  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  그리고 MIDA에 대해 전이세기 파라미터에 의해 설명하였으나 우리가 사용한 실험 조건하에서는 용액에 존재하는 착물의 구조에 대한 정보를 얻기가 힘들었다.

본 연구는 1990~1991년도 한국과학재단 연구비 지원에 의하여 이루어진 것이며 이에 감사사를 드립니다.

#### 인 용 문 헌

1. M. T. Devlin, E. M. Stephens, and F. S. Richardson, *Inorg. Chem.*, **27**, 1517 (1988).
2. E. M. Stephens, S. Davis, M. F. Reid, and F. S.

- Richardson, *Inorg. Chem.*, **23**, 4607 (1984).
3. M. T. Devlin, E. M. Stephens, F. S. Richardson, T. C. Van Cott, and S. A. Davis, *Inorg. Chem.*, **26**, 1204 (1987).
  4. H. J. Kweon, J. T. Cheong, and K. Kim, *New Physics*, **30**, 570 (1990).
  5. M. K. Kim, Master Thesis, Korea University (1991).
  6. R. W. Bain, "Steam Tables", 1964, Department of Scientific and Industrial Research, National Engineering Laboratory, Great Britain.
  7. C. V. Banks, M. R. Heusinkveld, and J. W. O'Laughlin, *Anal. Chem.*, **33**, 1235 (1961).
  8. J. T. Bell, C. C. Thompson, and D. M. Helton, *J. Phys. Chem.*, **73**, 3338 (1969).
  9. Lothar Helm and A. E. Merbach, *Inorg. Chem.*, **28**, 2699 (1989).
  10. P. J. Breen and W. D. Horrocks, Jr., *Inorg. Chem.*, **22**, 536 (1983).
  11. C. K. Jorgensen and B. R. Judd, *Mol. Phys.*, **8**, 281 (1964).
  12. L. J. F. Broer, C. J. Gorter, and Hoogschagen, *Physica*, **11**, 231 (1945).
  13. F. Mason, R. D. Peacock, and B. Stewart, *Chem. Phys. Lett.*, **29**, 149 (1970).
  14. F. Mason, R. D. Peacock, and B. Stewart, *Mol. Phys.*, **70**, 4830 (1979).
  15. B. R. Judd, *J. Chem. Phys.*, **70**, 4830 (1979).
  16. P. M. Grant, P. A. Hbaiden, W. F. Kinard, and F. A. Torres, *Inorg. Chem.*, **27**, 1156 (1988).
  17. G. R. Choppin, D. E. Henrie, and K. Buijs, *Inorg. Chem.*, **5**, 1743 (1966).
  18. J. P. Morley, T. R. Faulkner, F. S. Richardson, and R. W. Schwartz, *J. Chem. Phys.*, **77**, 1734 (1982).
  19. M. F. Reid and F. S. Richardson, *J. Phys. Chem.*, **88**, 3579 (1984).
  20. D. Crerar, S. Wood, and S. Brantley, *Canadian Mineralogist*, **23**, 333 (1985).
  21. D. G. Karraker, *Inorg. Chem.*, **6**, 1863 (1967).
  22. L. G. Sillen and A. E. Martell, *Stability Constants; The Chemical Society: London: 1964, Spec. Publ. No. 17, Supplement No. 1; 1971, Spec. Publ. No. 25.*
  23. G. Johansson and H. Yokoyama, *Inorg. Chem.*, **29**, 2460 (1990).