

УДК 546.282/546.289:535.35

**В. Ф. Зінченко¹, А. В. Бабенко^{1,2}, І. Р. Магунов¹, С. В. Циганкова¹,
В. В. Менчук²**¹ Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України,
Люстдорфська дор., 86, м. Одеса, 65080, Україна, тел. (094)8637034² Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
вул. Змієнка Всеволода, 2, м. Одеса, 65026, Україна; e-mail: vfzinchenko@ukr.net

ПОРІВНЯЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА МЕЖ ПРОЗОРОСТІ ТРИФТОРИДІВ І СЕСКВІСУЛЬФІДІВ ЛАНТАНІДІВ ТА ІТРІЮ В ДАЛЬНЬОМУ ІНФРАЧЕРВОНОМУ СПЕКТРАЛЬНОМУ ДІАПАЗОНІ

Методом ІЧ спектроскопії пропускання встановлено низькочастотні (довгохвильові) межі областей оптичної прозорості фторидів лантанідів та Ітрію у порівнянні з аналогічними параметрами сесквісульфідів, що становлять значення 450–350 та 420–330 см^{-1} , відповідно. Спостерігається їх симбатне зростання у лантанідному ряді при збільшенні порядкового номера лантаніду, а також при заміні фторид-аніона на сульфід-аніон у сполуці. Запропоновано для оцінки відносного положення межі області прозорості функцію, що включає в себе довжину зв'язку катіон-аніон та наведену масу. Зростання меж областей оптичної прозорості сполук лантанідів та Ітрію викликано головним чином зростанням наведених мас зв'язків метал-неметал у лантанідному ряді.

Ключові слова: трифторид лантаніду, сесквісульфід лантаніду, межа області прозорості.

ВСТУП

Фториди лантанідів та Ітрію володіють забарвленням, характерним для індивідуальних йонів Ln^{3+} ($\text{Ln}=\text{La}\div\text{Lu}$), завдяки 4f–4f внутрішньоцентровим переходам [1]. Для деяких з них (Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+}) зазначені переходи проявляються у видимому діапазоні спектри і відповідному забарвленні; для решти фторидів вони відбуваються у ближньому ІЧ діапазоні, а у Gd^{3+} — в УФ діапазоні спектру, що зумовлює їх безбарвність. У той же час сульфідні Ітрію та практично усіх лантанідів вирізняються забарвленням [1], не характерним для індивідуальних йонів через різке зменшення жорсткості зв'язків метал-неметал порівняно із фторидами. Було виявлено наявність кореляції між шириною забороненої зони та забарвленням сульфідів лантанідів [2–5].

Слід зазначити, що сульфідні й фторидні метали наразі широко застосовуються як матеріали для інтерференційної оптики ІЧ діапазону спектру [6]. У зв'язку з тим, що область власних (решіткових) коливань сульфідів лантанідів лежить поза діапазоном хвильових чисел, менших за 400 см^{-1} (або довжин хвиль 25 $\mu\text{м}$), систематичних даних про ІЧ-спектри поглинання цих сполук у дальньому ІЧ діапазоні у літератури обмаль. Ще більшою мірою це стосується фторидів лантанідів і тим більше — кореляції меж областей оптичної прозорості у дальньому ІЧ діапазоні спектру фторидів і сульфідів [7].

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

В роботі використано заздалегідь синтезовані фториди та сульфідів лантанідів та Ітрію. Фториди металів одержували взаємодією оксидів кваліфікації ос. ч. з фторидом амонію у реакторі з високочистого графіту з наступним переплавленням. Сесквісульфіди металів синтезовано з елементних речовин високого ступеня чистоти в евакуйованих двозонних реакторах з кварцового скла у спеціально підібраних для кожної із сполук режимах. Синтезовані сполуки ідентифіковано методами РФА та спектроскопії дифузного відбиття [7, 8].

ІЧ-спектри записували в координатах $T = f(\tilde{\nu})$, де T означає пропускання і $\tilde{\nu}$ — хвильове число, використовуючи ІЧ спектрофотометр з Фур'є перетворенням Frontier Perkin-Elmer (Perkin-Elmer Inc., Waltham, MA, USA) в діапазоні хвильових чисел $4000\text{--}200\text{ см}^{-1}$ [7]. ІЧ-спектри пропускання записували для зразків шихти та розтертих у порошок таблеток, запресованих у матрицю попередньо зневодненого при 180 °C CsI кваліфікації ос. ч. (виробництво Інституту монокристалів НАН України, Харків) у масовому співвідношенні зразок: матриця = 1:20. Для ІЧ спектроскопії пропускання, спектральний діапазон $4000\text{--}200\text{ см}^{-1}$, а роздільна здатність приладу становила біля $0,4\text{ см}^{-1}$; відтворюваність довжини хвилі становила приблизно $0,008\text{ см}^{-1}$; а відношення сигнал/шум перевищувало $50\ 000:1$ [7].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Результати синтезу фторидів та сесквісульфідів лантанідів та Ітрію представлено у табл. 1.

Таблиця 1

Фізико-хімічні властивості фторидів і сесквісульфідів лантанідів (РЗЕ) [9]

Table 1

Physicochemical properties of lanthanide fluorides and sesquisulfides (REE) [9]

LnF_3	Структура	Колір	Ln_2S_3	Структура	Колір
YF_3	ромб.	б/барвний	Y_2S_3	куб.	св.-жовтий
LaF_3	гексагон.	б/барвний	La_2S_3	куб.	жовтий
CeF_3	гексагон.	б/барвний	Ce_2S_3	куб.	темно-рубіновий
PrF_3	гексагон.	зелений	Pr_2S_3	–	–
NdF_3	гексагон.	фіолетовий	Nd_2S_3	куб.	рубіновий
SmF_3	гексагон.	б/барвний	Sm_2S_3	куб.	св.-коричневий
EuF_3	ромб./гексагон.	б/барвний	Eu_2S_3	куб.	чорний
GdF_3	ромб.	б/барвний	Gd_2S_3	ромб.	коричнево-червоний
TbF_3	ромб.	б/барвний	Tb_2S_3	куб.	темно-коричневий
DyF_3	ромб.	світло-зелений	Dy_2S_3	ромб.	червоно-коричневий

HoF ₃	ромб.	коричневато-рожевий	Ho ₂ S ₃	–	–
ErF ₃	ромб.	рожевий	Er ₂ S ₃	–	–
TmF ₃	ромб.	лідь зеленкуватий	Tm ₂ S ₃	монокл.	світло-жовтий
YbF ₃	ромб.	б/барвний	Yb ₂ S ₃	ромб.	жовтий
LuF ₃	ромб.	б/барвний	Lu ₂ S ₃	куб.	темно-сірий

ІЧ спектри пропускання деяких фторидів та сульфідів лантанідів приведено на Рис. 1 (а, б). З них випливає, що найбільша кількість піків (6–7) проявляється у сульфідах лантанідів з низькою симетрією кристалічної решітки (Tm₂S₃, Yb₂S₃), у той час як кількість смуг у спектрах сульфідів з високою (кубічною симетрією) число піків дорівнює 1–2 (Y₂S₃, Eu₂S_{3-x}). Аналогічне явище спостерігається і для фторидів лантанідів: так, число піків поглинання у спектрі фторидів з низькою симетрією (ромбічна сингонія) — EuF₃, GdF₃, YbF₃ сягає 8–10; у той же час у спектрах фторидів з гексагональною структурою (LaF₃, CeF₃, NdF₃) число піків не перевищує 5 (рис. 1а, б).

Яскравим прикладом такої кореляції є фториди та сульфід лантанідів, ІЧ спектри яких наведено на рис. 1.

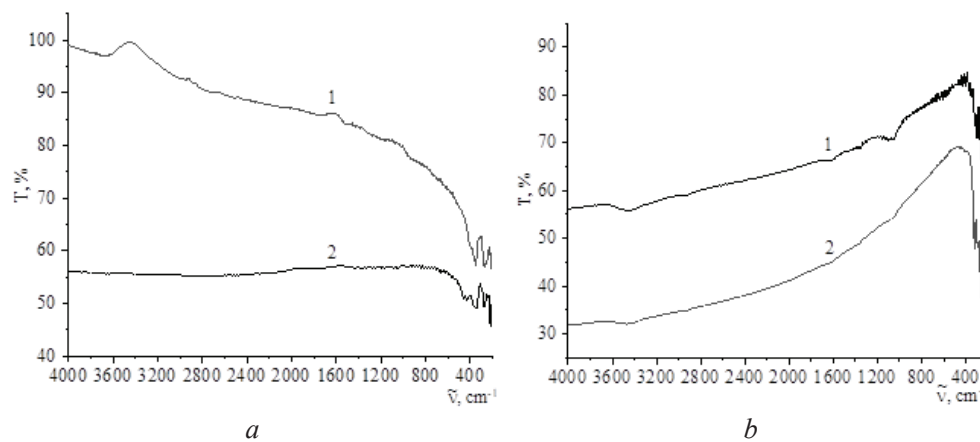


Рис. 1. ІЧ спектри пропускання трифторидів (а) та сесквісульфідів лантанідів у діапазоні 4000–200 см⁻¹: а) 1 — LaF₃, 2 — YbF₃; б) 1 — La₂S₃, 2 — Yb₂S₃

Fig. 1. IR transmission spectra of trifluorides (a) and sesquisulfides of lanthanides in the range 4000–200 cm⁻¹: a) 1 — LaF₃, 2 — YbF₃; b) 1 — La₂S₃, 2 — Yb₂S₃

При цьому за довгохвильову межу (λ_{II} , $\tilde{\nu}_{II}$) області оптичної прозорості частото приймають таке значення хвильового числа ($\tilde{\nu}_{max}$), при якому залежність пропускання (T) досягає максимального значення. Існує певна кореляція між

$\check{\nu}_{\max}$ та $\check{\nu}_{A_1}$, тобто значенням хвильового числа піка поглинання, що відповідає найкоротшому й найжорсткішому з решіткових коливань зв'язків М–Х. Як показано нами [10] раніше, можна записати вираз для низькочастотної межі області прозорості:

$$\check{\nu}_{\max} \sim \check{\nu}_{A_1} \sim \frac{b}{l_{M-X} \sqrt{E_{M-X} / \mu_{M-X}^*}}, \quad (1)$$

де $\check{\nu}_{A_1}$ — хвильове число, що відповідає коливанням найбільш короткого та жорсткого зі зв'язків М–Х, b — певна стала, характерна для даного типу зв'язків М–Х, l_{M-X} — довжина зв'язку, E_{M-X} — енергія (міцність) зв'язку, μ_{M-X}^* — наведена маса зв'язку, що визначається виразом:

$$\mu_{M-X}^* = \frac{\mu_M \cdot \mu_X}{\mu_M + \mu_X}, \quad (2)$$

Звідси випливає, що положення першої смуги решіткових коливань має зсуватися у короткохвильовий діапазон зі скороченням довжини зв'язку та його наведеної маси і зростанням його міцності. За величину μ_M та μ_X зазвичай приймають молярні (атомні) маси катіона М та аніона Х, а за довжину зв'язку — суму йонних радіусів катіона М та аніона Х.

Виходячи з рівняння (1), проведено прогнозування щодо співвідношення довгохвильових меж оптичної прозорості трифторидів та сесквісульфідів лантанідів та Ітрію (табл. 2) при аніонній та катіонній заміні. Рівняння, за яким оцінено різницю між положенням меж області прозорості фторидів і сульфідів лантанідів, має наступний вигляд:

$$\Delta \check{\nu}_{A_1} = \check{\nu}_{A_1}(\text{LnF}_3) - \check{\nu}_{A_1}(\text{Ln}_2\text{S}_3). \quad (3)$$

Як видно з табл. 2, різниця у положеннях меж прозорості зростає від сполук Лантану і сягає екстремальних значень у сполук Європію та Ітербію.

ВИСНОВКИ

Отже, заміна фтору на сульфур має призводити до помітного батохромного зсуву межі прозорості, у першу чергу, завдяки зростанню наведеної маси (точніше, кореня квадратного з цієї величини). Цьому процесу також має сприяти і зростання довжини зв'язків Ln–S порівняно з Ln–F. Дійсно значення $\check{\nu}_{A_1}$, визначені експериментальним шляхом, для фторидів лантанідів є суттєво вищими порівняно з сульфідами. Що стосується енергії зв'язків Ln–X, їхні значення мають бути, судячи з температур плавлення та випаровування, значно вищими для сульфідів лантанідів порівняно із фторидами лантанідів. Дійсно, якби не енергетичний фактор, різниця значень $\check{\nu}_{A_1}$ між такими для фторидів і сульфідів була б ще суттєвішою. Вплив катіонного заміщення є не настільки вражаючим. Так, зростання $\check{\nu}_{A_1}$ у лантанідному ряді викликано певним змен-

Таблиця 2

Положення $\tilde{\nu}_{max}$ сполук лантанідів (РЗЕ), cm^{-1}

Table 2

Position $\tilde{\nu}_{max}$ of lanthanide compounds (REE), cm^{-1}

Ln	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
$\tilde{\nu}_{A_1}(\text{LnF}_3)$	391,7	355,0	360*	370,8	385*	379,0	381,9	385*	405*	401,8	407,0	433,6	456,0	—	400,9
$\mu^*(\text{LnF}_3)$	16,71	16,73	16,74	16,79	16,87	16,89	16,95	16,97	17,01	17,037	17,06	17,08	17,12	17,14	15,65
$\sqrt{\mu^*(\text{LnF}_3)}$	4,088	4,090	4,091	4,098	4,107	4,110	4,117	4,119	4,124	4,128	4,130	4,193	4,138	4,140	3,956
$l(\text{Ln}-\text{F})$	0,237	0,235	0,235	0,232	0,230	0,230	0,227	0,227	0,221	0,219	0,218	0,218	0,214	0,213	0,230
$\tilde{\nu}_{A_1}(\text{Ln}_2\text{S}_3)$	386,0	335,4	365*	340,4	362,5	333,3	348,4	365,6	361,4	330*	—	371,9	386,6	378,9	416,7
$\mu^*(\text{Ln}_2\text{S}_3)$	26,05	26,09	26,12	26,23	26,43	26,47	26,63	26,68	26,78	26,84	26,90	26,95	27,05	27,19	23,56
$\sqrt{\mu^*(\text{Ln}_2\text{S}_3)}$	5,103	5,108	5,111	5,122	5,141	5,145	5,160	5,165	5,175	5,181	5,187	5,191	5,201	5,214	4,854
$l(\text{Ln}-\text{S})$	0,297	0,295	0,282	0,292	0,290	0,290	0,287	0,276	0,281	0,279	0,278	0,278	0,274	0,273	0,290
$\Delta\tilde{\nu}_{A_1}$	5,7	19,5	-5	30,4	22,5	45,7	33,5	19,4	43,6	71,8	—	61,9	69,4	—	15,8

Примітка: * — за даними [11].

шенням довжини зв'язків (лантанідне стиснення) й, головним чином, зростанням наведених мас осциляторів зв'язків метал-неметал. Натомість енергетичний фактор впливу не є визначальним, оскільки міцність зв'язків М–Х хоча й дещо знижується у ряді лантанідів, але відіграє помітну роль лише на його початку.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Чивирева Н. А., Стоянова И. В., Зинченко В. Ф., Магунов И. Р., Антонович В. П., Стоянов А. О. Определение химических форм компонентов в продуктах взаимодействия сульфогторидов лантанидов с оксидом магния. *Украинский химический журнал*. 2013, 79(8), 106–110. <https://nasplib.isoftware.kiev.ua/handle/123456789/187999>
2. Самсонов Г. В., Дроздова С. В. Сульфиды. Москва: Металлургия, 1972. 304 с.
3. Faulkner E. B., Schwartz R. J. High performance pigments. 2nd ed., rev. and exp. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009. 538 p.
4. Pfaff G., Kuntz M., Vogt R., Riddle R., Schoen S., Weber W. D. Sulfide and oxysulphide pigments. Patent US, no 6419736 B1, publ. 16.07.2002. IPC-7: C04B 14/20, C04B 14/04, C09C 1/62, C09C 1/02, C01F 17/00.
5. Chopin T., Dupuis D. Rare earth metal sulfide pigment compositions. Patent US, no. 5401309, publ. 28.03.1995. IPC-7: C09C 1/02.
6. Zinchenko V. F. Solid-phase complex compounds and composites of metal oxides, fluorides, and chalcogenides as materials for interference coatings: a review. *Theor. Exp. Chem.* 2021, 57(4), 262–271. <https://doi.org/10.1007/s11237-021-09694-2>
7. Zinchenko V. F., Babenko A. V., Doga P. G., Magunov I. R., Gorshtein B. A., Mozkova O. V. New materials based on ZnS–CeF₃ for interference optics. *Theor. Exp. Chem.* 2024, 60(6), 390–396. <https://doi.org/10.1007/s11237-025-09840-0>
8. Зинченко В. Ф., Магунов И. Р., Чивирева Н. А., Стоянова И. В., Чигринов В. Э., Мазур О. С., Тимухин Е. В., Мозговая О. В., Кочерба Г. И. Влияние легирования пленкообразующего материала ZnS на эксплуатационные свойства покрытий. *Вісник Одеського національного університету. Хімія*. 2014, 19(1(49)), 22–30. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.1\(49\).38310](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.1(49).38310)
9. Голуб А. М. Рідкісноземельні елементи. Київ: Київський університет, 1965 р. 224 с.
10. Зинченко В. Ф., Чигринов В. Э., Магунов И. Р. Область оптической прозрачности сесквисульфидов РЗЭ в дальнем ИК-диапазоне спектра. *Украинский химический журнал*. 2013, 79(12), 86–89. http://nbuv.gov.ua/UJRN/UKhJh_2013_79_11-12_12
11. Юрченко Э. Н., Кустова Г. Н., Бацанов С. С. Колебательные спектры неорганических соединений. Новосибирск: Наука, 1981. 145 с.

Стаття надійшла до редакції 30.10.2025

Стаття прийнята до друку після рецензування 10.12.2025

Стаття опублікована 29.12.2025

V. F. Zinchenko¹, A. V. Babenko^{1,2}, I. R. Magunov¹, S. V. Tsyhankova¹, V. V. Menchuk²

¹O. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine,

86 Lustdorfska Rd, Odesa, 65080, Ukraine

²Odesa I. I. Mechnikov National University,

2 Zmiienka Vsevoloda St, Odesa, 65026, Ukraine; e-mail: vfzinchenko@ukr.net

COMPARATIVE CHARACTERISTICS OF THE TRANSPARENCY RANGES LIMIT OF LANTHANIDE AND YTTRIUM TRIFLUORIDES AND SESQUISULFIDES IN THE FAR INFRARED SPECTRAL INTERVAL

By the method of IR transmission spectroscopy, low-frequency (long-wave) limit of the optical transparency ranges of lanthanide and Yttrium fluorides were established in comparison with similar parameters of sesquisulfides, which are 450–350 and 420–330 cm⁻¹, respectively. A function is proposed to estimate the relative position of the limits of the transparency ranges. Their symbatic growth in the lanthanide series is observed with increasing lanthanide ordinal number, as well as with the substitution of fluoride anion for sulfide one in the compound. The highest number of peaks is observed in lanthanide sulfides with low crystal lattice symmetry (Tm₂S₃, Yb₂S₃), whereas the number of bands in the spectra of sulfides with high (cubic) symmetry is limited to two (Yb₂S₃, Eu₂S_{3-x}). A similar phenomenon is observed for lanthanide fluorides: the number of absorption peaks in the spectra of fluorides with low symmetry (orthorhombic syngony) — EuF₃, GdF₃, YbF₃ — is notably higher. Therefore, the replacement of fluorine by sulfur should lead to a noticeable bathochromic shift of the transparency limit, primarily due to the increase in the reduced mass (more precisely, the square root of this value). This process should also be facilitated by the increase in the length of the Ln–S bonds compared to Ln–F. Indeed, the values of $\tilde{\nu}_{A_1}$ determined experimentally for lanthanide fluorides are significantly higher compared to sulfides. As for the energy of the Ln–X bonds, their values should be, judging by the melting and evaporation temperatures, significantly higher for lanthanide sulfides compared to lanthanide fluorides. Thus, the increase in $\tilde{\nu}_{A_1}$ in the lanthanide series is caused by a certain decrease in the bond length (lanthanide compression) and, mainly, by an increase in the reduced masses of the oscillators of metal-nonmetal bonds. The increase in the limits of the optical transparency ranges of lanthanide and yttrium compounds is mainly caused by the increase in the reduced masses of metal-nonmetal bonds in the lanthanide series. However, the energy factor of influence is not decisive, since the strength of the M–X bonds, although somewhat reduced in the lanthanide series, plays a noticeable role only at its beginning.

Keywords: lanthanide trifluoride, lanthanide sesquisulfide, limit of the transparency range.

REFERENCES

1. Chivireva N. A., Stoyanova I. V., Zinchenko V. F., Magunov I. R., Antonovich V. P., Stoyanov A. O. Opredelenie khimicheskikh form komponentov v produktakh vzaimodeystviya sul'foforidov lantanoidov s oksidom magniya [Determination of chemical forms of components in the products of interaction of lanthanide sulfofluorides with magnesium oxide]. *Ukr. him. ž.* [Ukrainian Chemistry Journal]. 2013, 79(8), 106–110. <https://nasplib.isofts.kiev.ua/handle/123456789/187999> [in Russian].
2. Samsonov G. V., Drozdova S. V. Sulfidy [Sulfides]. Moscow: Metallurgiya, 1972. 304 p. [in Russian].
3. Faulkner E. B., Schwartz R. J. High performance pigments. 2nd ed., rev. and exp. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009. 538 p.
4. Pfaff G., Kuntz M., Vogt R., Riddle R., Schoen S., Weber W. D. Sulfide and oxysulphide pigments. Patent US, no 6419736 B1, publ. 16.07.2002. IPC-7: C04B 14/20, C04B 14/04, C09C 1/62, C09C 1/02, C01F 17/00.
5. Chopin T., Dupuis D. Rare earth metal sulfide pigment compositions. Patent US, no. 5401309, publ. 28.03.1995. IPC-7: C09C 1/02.

6. Zinchenko V. F. Solid-phase complex compounds and composites of metal oxides, fluorides, and chalcogenides as materials for interference coatings: a review. *Theor. Exp. Chem.* 2021, 57(4), 262–271. <https://doi.org/10.1007/s11237-021-09694-2>
7. Zinchenko V. F., Babenko A. V., Doga P. G., Magunov I. R., Gorshtein B. A., Mozkova O. V. New materials based on ZnS–CeF₃ for interference optics. *Theor. Exp. Chem.* 2024, 60(6), 390–396. <https://doi.org/10.1007/s11237-025-09840-0>
8. Zinchenko V. F., Magunov I. R., Chivireva N. A., Stoyanova I. V., Chigrinov V. E., Mazur O. S., Timukhin Ye. V., Mozgova O. V., Kocherba G. I. Vliyanie legirovaniya plenkoobrazuyushchego materiala ZnS na ekspluatatsionnye svoystva pokrytiy [Influence of doping of ZnS film-forming material on the performance properties of coatings]. *Visn. Odes. nac. univ., Him.* [Odesa National University Herald. Chemistry]. 2014, 19(1(49)), 22–30. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.1\(49\).38310](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.1(49).38310) [in Russian].
9. Golub A. M. Ridskizozemelni elementy [Rare earth elements]. Kyiv: Kyivskiy universytet, 1965. 224 p. [in Ukrainian].
10. Zinchenko V. F., Chigrinov V. Ye., Magunov I. R. Oblast opticheskoy prozrachnosti seskvisul'fidov RZE v dal'nem IK-diapazone spektra [Optical transparency range of REE sesquisulfides in the far IR spectral region]. *Ukr. him. ž.* [Ukrainian Chemistry Journal]. 2013, 79(12), 86–89. http://nbuv.gov.ua/UJRN/UKhZh_2013_79_11-12_12 [in Russian].
11. Yurchenko E. N., Kustova G. N., Batsanov S. S. Kolebatelnye spektry neorganicheskikh soedineniy [Vibrational spectra of inorganic compounds]. Novosibirsk: Nauka, 1981. 145 p. [in Russian].

ORCID iDs

- V. F. Зінченко: <https://orcid.org/0000-0002-5761-8616>
A. B. Бабенко: <https://orcid.org/0009-0004-1637-7424>
I. P. Магунів: <https://orcid.org/0009-0008-3057-9670>
С. В. Циганкова: <https://orcid.org/0009-0002-9284-0973>
В. В. Менчук: <https://orcid.org/0009-0002-7611-7937>