

2. Митчелл Дж., Смит Д. Акваметрия.— М.: Химия, 1980.— 600 с.
3. Грагеров И. П., Погорелый В. К., Франчук И. Ф. Водородная связь и быстрый протонный обмен.— Киев: Наук. думка, 1978.— 205 с.
4. Щегров Л. Н., Манк В. В. О природе полимеризации ортофосфатного аниона при термоллизе гидратов трехзамещенных ортофосфатов двухвалентных металлов.— Теорет. и эксперим. химия, 1983, № 1, с. 120—123.
5. Щегров Л. Н. О закономерностях обезвоживания кристаллогидратов на примере трехзамещенных ортофосфатов двухвалентных металлов.— Журн. неорган. химии, 1975, 20, № 4, с. 998—1001.
6. Щегров Л. Н., Дзюба Е. Д., Печковский В. В. Процесс образования $Mg_2P_2O_7$ при дегидратации $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$.— Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1973, 9, № 10, с. 1783—1787.
7. О состоянии воды в двухзамещенных ортофосфатах щелочноземельных элементов по данным протонного магнитного резонанса / А. Г. Братунец, В. В. Манк, Л. Н. Щегров, В. В. Печковский.— Докл. АН БССР, 1969, 13, № 11, с. 1005—1008.
8. Шишюкин В. П. Основная и дополнительная периодичность в системе элементов Д. И. Менделеева.— В кн.: Периодический закон и строение атома. М.: Атомиздат, 1971, с. 190—213.
9. Щегров Л. Н., Антрапцева Н. М. Исследование процесса и продуктов термического разложения двухзамещенного ортофосфата аммония.— Журн. неорган. химии, 1982, 27, № 7, с. 1667—1670.
10. Щегров Л. Н. Особенности дегидратации однозамещенных ортофосфатов щелочноземельных металлов на примере фосфата стронция.— Докл. АН СССР, 1971, 196, № 4, с. 891—893.
11. Щегров Л. Н., Дзюба Е. Д., Макагун В. Н. Механизм образования метафосфата кальция.— Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1973, 9, № 11, с. 2022—2025.
12. Пиментел Дж., Клеелан М. Водородная связь.— М.: Мир, 1964.— 380 с.
13. Андреев С. Н., Баличева Т. Г. О состоянии воды в некоторых кристаллогидратах и ее колебательных спектрах в области основного тона валентных колебаний O—H.— В кн.: Водородная связь.— М.: Наука, 1964.— 146 с.
14. Карякин А. В., Кривенцова Г. А. Состояние воды в органических и неорганических соединениях.— М.: Наука, 1973.— 187 с.
15. Соколов Н. Д. Водородная связь.— Успехи физ. наук, 1955, 57, № 1, с. 205—224.

Украинская
сельскохозяйственная академия

Поступила
26 июля 1982 г.

УДК 535.372:541.183

СПЕКТРЫ ЭПР И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ Mn-СОДЕРЖАЩИХ АМОРФНЫХ СИЛИКАТОВ

Н. П. Смирнова, А. Г. Тропинов, А. М. Еременко, И. П. Белецкий, А. А. Чуйко

Введение ионов переходных металлов в матрицу дисперсных оксидов позволяет использовать методы электронной и радиоспектроскопии для изучения адсорбционных процессов, дефектности структуры, определения локальной симметрии кристаллического поля в местах нахождения примесных ионов в дисперсной матрице [1]. С этой точки зрения большой интерес представляет введение в силикатную матрицу ионов Mn (II), которые могут выступать в роли активаторов люминесценции [2]; их спектры ЭПР обладают хорошо разрешенной структурой [3]. Эти ионы способны к замещению структурных элементов матрицы дисперсного кремнезема. Спектр люминесценции ионов Mn (II) зависит от строения координационной сферы: тетраэдрически координированные ионы люминесцируют в зеленой области спектра, тогда как у ионов с координационным числом 6 полоса смещается в длинноволновую область спектра (оранжевое, красное свечение). Эти свойства обусловили применение ионов Mn (II) в качестве парамагнитных и люминесцентных меток при исследовании процессов де- и регидратации цеолитов [3], изучении условий формирования шпинельных структур [4] и т. п.

С целью определения мест локализации ионов Mn (II) в аморфной матрице, выяснения условий, при которых происходит эффективная люминесценция ионов Mn (II), нами исследованы спектры ЭПР

и люминесценции ионов марганца, введенных в матрицу силикагеля на стадии формирования гидрозоля, изучено поведение этих ионов под воздействием термовакуумной обработки (ТВО).

Небольшие (1—3 %) добавки ионов $Mn(II)$ вводили в аморфную силикатную матрицу при совместном осаждении растворов силиката натрия и хлорида марганца (II) при pH 5, а также путем пропитки силикагеля раствором соли $Mn(II)$ с последующей отмывкой от избыточных катионов. При осаждении геля в нейтральной или слабощелочной среде ионы двухвалентного марганца окисляются кислородом

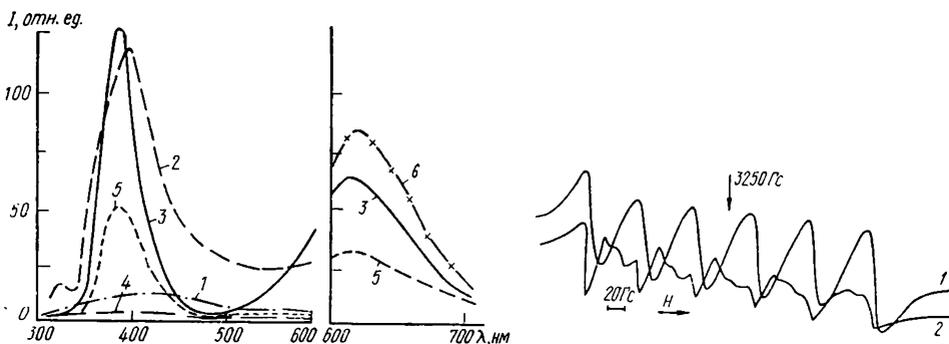


Рис. 1. Спектры ФЛ $Mn:SiO_2$ после ТВО: 1 — 300°; 2 — 800°; 3 — 1000°; 4 — пуск H_2O ; 5 — 600° после регидратации; 6 — 1000°.

Рис. 2. Спектры ЭПР исходного $Mn:SiO_2$: 1 — 20°; 2 — -90°.

воздуха до $Mn(IV)$. Силикагели, содержащие ионы $Mn(VII)$, получали путем совместного осаждения растворов силиката натрия и $KMnO_4$.

Были исследованы спектры фотолюминесценции (ФЛ) и ЭПР Mn -содержащих силикатов в широком интервале температур (20—1000°) ТВО. Методика эксперимента описана в [5]. Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре «Varian E-9» в диапазоне 3 см.

Спектры люминесценции марганецсодержащего силикагеля, подвергнутого ТВО при различных условиях, представлены на рис. 1. Люминесценция возбуждалась ртутной линией с $\lambda=254$ нм. Спектральная индивидуальность ионов $Mn(II)$ в аморфной силикатной матрице не проявляется вплоть до температуры обработки 800°. Спектры аналогичны характерным для чистого силикагеля [5], у которого проявляется полоса с максимумом 370—380 нм. Только после ТВО при 800° в спектре проявляется полоса с максимумом 630 нм, характерная для свечения октаэдрически координированных ионов $Mn(II)$. Свечение тушится напуском паров воды и восстанавливается после дегидратации. Отсутствие собственной люминесценции ионов $Mn(II)$ на начальных этапах ТВО можно объяснить гасящим действием молекул воды, интенсивно поглощающих УФ-излучение в области 250 нм.

В спектрах ЭПР этих образцов наблюдается сигнал (рис. 2, кривая 1) с $g=2$ с хорошо разрешенной шестикомпонентной сверхтонкой структурой (СТС). Константа расщепления $A=96$ Гс по величине близка к значению, характерному для октаэдрических ионов $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ в растворе [6]. При понижении температуры регистрации спектра до -90° на фоне разрешенного секстета появляются дополнительные дублетные линии (кривая 2), связанные со спин-запрещенными переходами $\Delta m_s = \pm 1$ [7], интенсивность которых не меняется при понижении температуры до -198°. После вакуумирования при комнатной температуре происходит нарушение структуры гидратного покрова поверхности SiO_2 вследствие частичной десорбции молекул воды. В спектрах ЭПР также наблюдается секстет СТС, а при понижении температуры до -90° проявляются дублетные линии, однако структура последних разрешена значительно хуже, вероятно, из-за возрастания роли процессов спин-решеточной релаксации вслед-

ствии понижения симметрии координационного окружения ионов $Mn(II)$. После ТВО при 250° , сопровождающейся разрушением аквакомплексов ионов $Mn(II)$, в спектре остается сигнал с $g=2$ с практически неразрешенной СТС. В исходных гидратированных образцах ионы марганца полностью акватированы, их ближайшая координационная сфера состоит из 6 молекул воды. По мере десорбции последних происходит нарушение симметрии октаэдрической координационной сферы ионов $Mn(II)$, образуются структуры, подобные $\equiv Si-O-$

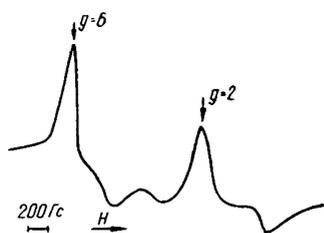
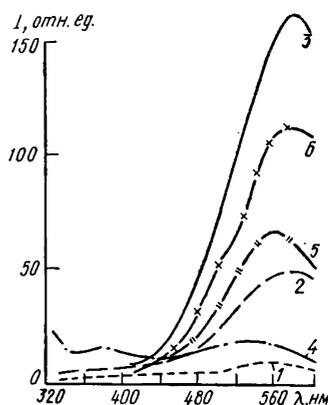


Рис. 3. Спектр ЭПР $Mn:SiO_2$ после ТВО при 1000° .

Рис. 4. Спектры ФЛ $Al:Mn:SiO_2$ после ТВО: 1 — 300° ; 2 — 800° ; 3 — 1000° ; 4 — пуск H_2O ; 5 — 300° после регидратации; 6 — 1000° .



$[Mn(H_2O)_5]$, причем с увеличением степени дегидратации вероятность их образования, а также менее симметричных форм возрастает. Это и приводит к наблюдаемым изменениям в спектрах ЭПР.

При высокотемпературной вакуумной обработке ($800-1000^\circ$) происходит структурные изменения матрицы силикагеля и наблюдается процесс кристаллизации. По данным петрографического анализа, после ТВО при 1000° в образцах образуется фаза β -кристобалита и аморфный силикат марганца типа цепочечного ортосиликата. При этом, очевидно, происходит миграция ионов марганца в приповерхностный слой, а в спектрах ЭПР проявляется анизотропный сигнал с $g_{\parallel}=2$, $g_{\perp}=6$ (рис. 3), обусловленный, как показано в [8], ионами, находящимися в кристаллическом поле с сильными аксиальными искажениями. На этой стадии термообработки ион $Mn(II)$ формирует октаэдрическое окружение из атомов кислорода кремнийкислородного каркаса — в спектре люминесценции появляется полоса собственного свечения марганца. В процессе ТВО Mn -содержащий силикагель претерпевает необратимые изменения. При адсорбции молекул воды на дегидратированных при 1000° образцах в спектре ЭПР исчезает анизотропный сигнал (см. рис. 3), но проявляется секстет в области $g=2$, однако константа СТС равна в данном случае 83 Гс вместо 96, наблюдавшихся на исходном. Это может свидетельствовать об усилении ковалентности связи Me — силикатная матрица.

Увеличение содержания $Mn(II)$ до 3% не приводит к существенным изменениям в спектре люминесценции — возрастает интенсивность длинноволновой полосы ($\lambda_{max}=650$ нм), а после ТВО при $600-800^\circ$ люминесценция обусловлена только наличием ионов $Mn(II)$ в силикатной матрице. При изучении силикагелей, содержащих ионы $Mn(IV)$ и $Mn(VII)$, оказалось, что в процессе термовакуумирования происходит десорбция кислорода, а ионы восстанавливаются до двухвалентного состояния.

Введение в силикатный фосфор, активированный ионами марганца, некоторых ионов оказывает сенсibiliзирующее действие на люминесценцию активатора [2]. Образцы, содержащие по 1% Mn и Al , были получены путем совместного осаждения солей этих металлов с силикатом натрия. В их спектрах люминесценции наблюдается существенное усиление интенсивности излучения. Спектр содержит толь-

ко компоненту, соответствующую собственному излучению ионов Mn(II) (рис. 4) с максимумом 580 нм.

При возбуждении светом с $\lambda=365$ нм люминесценция ионов Mn(II) очень слабая. Увеличение ФЛ при добавлении активирующей примеси — ионов алюминия — и возбуждении светом с $\lambda=254$ нм (вне поглощения переходов внутри Mn(II)) может быть обусловлено резонансной передачей энергии возбуждения от самоактивированных центров, связанных с матрицей SiO₂. Ранее нами обсуждался механизм возбуждения люминесценции в чистом аморфном диоксиде кремния [5]. При этом центр люминесценции рассматривался как ассоциация кислородной вакансии и электрона, локализованного на мостиковом атоме кислорода силоксановой связи. При введении ионов Mn(II) можно предположить, что в процессе ТВО происходит ассоциация ионов Mn(II) с дефектными центрами, локализованными на кислородных вакансиях и атомах алюминия, изменяется симметрия центра свечения, что увеличивает вероятность излучательного перехода [9].

Таким образом, изменения в спектрах ФЛ марганецсодержащих кремнеземов отражают фазовые и структурные превращения образцов в процессе ТВО. На всех стадиях последней ионы Mn(II) обладают октаэдрической координацией, причем координационная сфера формируется первоначально из молекул воды, а затем из атомов кислорода кремнийкислородного каркаса. Эффективная люминесценция Mn(II) в аморфной матрице силикагеля возможна только после удаления молекул воды и обеспечения ионам Mn(II) оптимального координационного окружения (образование цепочечного ортосиликата марганца) — после ТВО при 800—1000°. Увеличение интенсивности ФЛ достигается при введении в систему ионов алюминия, играющих роль соактиваторов. Коротковолновой сдвиг, наблюдаемый в спектрах ФЛ таких образцов, можно связать с увеличением ионности связи Mn(II) с силикатным остовом в присутствии ионов алюминия, подобно [4].

1. Свиридов Д. Т., Свиридова Р. К., Смирнов Ю. Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. — М.: Наука, 1976, с. 180—183.
2. Принсгейм П. Флуоресценция и фосфоресценция. — М.: Изд-во иностр. лит., 1951.— 622 с.
3. Исследование мест локализации ионов Mn²⁺ в полнкатионных формах цеолита типа У методами люминесцентной спектроскопии и ЭПР / Л. М. Еременко, Ф. М. Бобонич, М. А. Пионтковская и др. — Докл. АН СССР, 1972, 205, № 6, с. 1373.
4. Mc Nicol B. D., Pott G. T. Mn ion's luminescence in ordered and disordered fase LiAl₅O₈ — J. of Luminescence, 1973, 6, p. 320—334.
5. Исследование природы центров люминесценции аморфного кремнезема / А. М. Еременко, А. Г. Тропинов, А. А. Чуйко, Н. П. Смирнова. — Теорет. эксперим. химия, 1981, 17, вып. 3, с. 385—391.
6. Джашиашвили Л. Г., Тихомирова Н. Н., Цицишвили Г. В. Спектры ЭПР ионов марганца в синтетических цеолитах. — Журн. структур. химии, 1969, 10, № 3, с. 443—449.
7. Вертц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. — М.: Мир, 1975.—548 с.
8. Чепелева И. В. О тонкой структуре спектров ЭПР ионов Mn²⁺, Fe³⁺, Gd³⁺. — Докл. АН СССР, 202, № 5, с. 1042—1045.
9. Фотолюминесценция кремнезема, легированного алюминием / А. М. Еременко, Н. П. Смирнова, А. Г. Тропинов, А. А. Чуйко. — Теорет. эксперим. химия, 1982, 18, вып. 1, с. 61—66.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского АН УССР

Поступила
26 июля 1982 г.