

Рис. 4. Электронная микрофотография порошка SrPbO_3 , полученного с использованием поливинилового спирта как гелеобразующего компонента.

бые связи образуют азотсодержащие органические молекулы (в частности, карбамид), поэтому использование их как гелеобразователей не дает возможности получить однофазные образцы.

РЕЗЮМЕ. Методами рентгенофазового, термогравиметричного аналізу, інфрачервоної спектроскопії та електронної мікроскопії досліджено можливість одержання SrPbO_3 із застосуванням золь-гель технології. Вивчено вплив різних гелеутворюючих добавок на процес синтезу і фазовий склад одержаних зразків. Показано, що однофазний SrPbO_3 можна одержати, використовуючи в якості гелеутворюючої добавки полівініловий спирт.

SUMMARY. The possibility in the obtainment of SrPbO_3 via sol-gel technique has been studied by means of both X-ray diffraction and thermogravimetric analyses, and electron microscopy. The effect of various gel-forming additives on the sintering and the phase composition of studied samples has been examined. It has been

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского
НАН Украины, Киев
Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

shown that a single-phase SrPbO_3 can be obtained when using polyvinyl alcohol as a gel-forming agent.

1. Максимов Е.Г. // Успехи физ. наук. -2000. -**170**, № 10. -С. 1033—1061.
2. Larsson S. // Brazilian J. Phys. -2003. -**33**, № 4. -P. 744—749.
3. Pickett W.E. // Physica B. -2001. -**296**. -P.112—119.
4. Gladstone G., Jensen M.J. Schrieffer in Superconductivity / Ed. by R.Parks. -New York: Marcel Dekker, 1969. -P. 665.
5. Martens H.C.F., Fu W.T., Reedijk J.A. et al. // Phys. C. -1998. -**297**. -P. 149—152.
6. Fu W.T., Drost R.J. // Ibid. -1998. -**304**. -P. 51—54.
7. Djurek D., Medunic Z., Tonejc A., Paljevic M. // Croatica Chem. Acta. -1998. -**71**, № 1. -P. 81—86.
8. Djurek D., Medunic Z., Tonejc A., Paljevic M. // Phys. C. -2001. -**351**, № 1. -P. 78—81.
9. Fu W.T., Visser D., Ijdo D.J.W. // Solid State Commun. -2005. -**134**. -P. 647—652.
10. Drozd V.A., Gabovich A.M., Marek P., Nedilko S.A. et al. // J. Alloys Comp. -2002. -**346**. -P. 17—23.
11. Yamamoto A., Furumochi T., Tajima S. // Phys. C. -1999. -**328**. -P. 118—124.
12. Yamamoto A., Ono T., Tamura T., Tajima S. // Mater. Res. Bull. -1999. -**34**, № 12/13. -P. 1935—1942.
13. Drozd V.A., Gabovich M.A., Nedilko S.A. et al. // J. Alloys Comp. -2000. -**367**. -P. 246—250.
14. Jorda J.L., Lebbou K., Galez Ph., Abraham R. // Ibid. -1997. -**256**. -P. 34—39.
15. Kodenkandath T. // Mater. Chem. and Phys. -2000. -**62**. -P. 23—28.
16. Chia-Liang Sun, Hong-Wen Wang, Ming-Chu Chang et al. // Ibid. -2002. -**78**. -P. 507—511.
17. Ohsato H., Imaeda M., Takagi Y. et al. // Proceed. of the Eleventh IEEE Int. Symp. on Applications of Ferroelectrics "ISAF XI". -Monterux, Switzerland, 1998. -Vol. 129. -P. 509—512.
18. Kakihana M. // J. Sol-Gel Science Technol. -1996. -**6**. -P. 755.

Поступила 05.01.2006

УДК 546.711:535.3

А.В. Шамшурин, В.Ф. Шульгин, Н.П. Ефрюшина, З.Д. Клименко

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА И СПЕКТРЫ ЭПР ИОНОВ Mn^{4+} В МАТРИЦЕ Mg_2GeO_4 И $\text{Mg}_3\text{F}_2\text{GeO}_4$

Методами термического и рентгенофазового анализов исследованы условия образования люминофоров на основе германата и фторгерманата магния. Изучены их оптические свойства и спектры ЭПР. Показано, что набор сигналов сверхтонкой структуры спектров ЭПР кристаллофосфоров $\text{Mg}_3\text{F}_2\text{GeO}_4$: Mn соответству-

© А.В. Шамшурин, В.Ф. Шульгин, Н.П. Ефрюшина, З.Д. Клименко, 2007

ет ионам Mn^{4+} , которые занимают в кристаллической решетке позиции с тетраэдрической координацией и малыми искажениями локальной симметрии благодаря замещению части ионов кислорода ионами фтора.

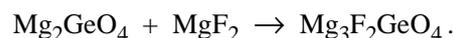
Катион Mn^{4+} , подобно иону Cr^{3+} , имеет d^3 -конфигурацию и является потенциальным активатором лазерных материалов. Однако оптические спектры соединений с примесью ионов Mn^{4+} изучены мало [1, 3]. В отличие от иона Mn^{2+} , имеющего в кристаллофосфорах одну широкую полосу люминесценции с максимумом в зеленой или красной областях спектра (λ не более 650 нм), в спектре иона Mn^{4+} наблюдается серия дискретных линий в более длинноволновой области (650—700 нм). Например, для матрицы MgO линии в области 653.3—659.3 нм относятся к переходу ${}^2E({}^2G) \rightarrow {}^4A_2({}^2G)$ иона Mn^{4+} ; тонкая структура спектра в области 680—699.5 нм связывается с электронно-колебательным взаимодействием.

В спектрах ЭПР ионов Mn^{4+} обычно не проявляется тонкая структура, но видна сверхтонкая структура (СТС) в виде шести линий (ядерный спин ${}^{55}Mn$ равен 5/2 с g -фактором, близким к 2 [4, 5]). Параметры СТС, определяемые взаимодействием магнитных моментов электронов и ядра, зависят от положения активатора в кристаллической решетке и от его химического окружения.

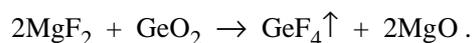
В системе Mg_2GeO_4 — MgF_2 образуется ряд соединений [6], оптические и электронные свойства которых не изучены. С целью исследования связи структура центра свечения — его оптические свойства во фторгерманатах магния для создания на их основе новых люминесцентных и лазерных материалов нами получены в виде однофазных образцов соединения Mg_2GeO_4 и $Mg_3F_2GeO_4$ [7], активированные ионами Mn^{4+} и изоструктурные соответствующим силикатам магния — форстериту и норбергиту [8, 9]. Синтез кристаллофосфоров осуществляли твердофазным методом при смешивании стехиометрических количеств исходных оксидов MgO (ч.д.а.), GeO_2 (ос.ч.) (с 1.5—2 % избытком) и фторида магния MgF_2 (ч.д.а.). Активатор вводили в виде водного раствора $Mn(CH_3COO)_2$, образцы сушили, измельчали и прокаливали в трубчатой печи на воздухе в 2 стадии: при 250—350 °С в течение 0.5—1 ч для удаления остаточной влаги и при 1050—1150 °С в течение 2—4 ч. Для некоторых образцов осуществляли повторное измельчение и прокаливание.

Комплексное исследование продуктов синтеза, включающее термографический, химический и рентгенофазовый анализы, показало, что при температуре 100—200 °С из образцов удаляется адсорбированная вода. При температурах ~1050—

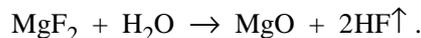
1080 °С плавится GeO_2 (рис. 1, кривые 1,3,4), который, вероятно, обволакивает частицы шихты, и происходят основные химические реакции между GeO_2 , MgO и MgF_2 :



В системе также возможно образование небольших количеств других веществ — $Mg_5F_2(GeO_4)_2$ (при недостатке MgF_2) и GeF_4 , который при температуре выше 500—600 °С в газообразном состоянии покидает систему:



В плохо просушенных образцах возможно прохождение реакции гидролиза:



Для оценки количества газов, теряющихся при прокаливании, наряду с дифференциальным термическим анализом (ДТА) образцов проводились термогравиметрические исследования. Для разных составов люминофоров были получены близкие величины потери массы (не более 2 % мас.). На кривых ДТА образцов наблюдается эндотермический эффект, соответствующий плавлению MgF_2 при температуре ~1260 °С (кривые 2–4). Кроме этого, отчетливо проявлялись пики, принадлежащие фторгерманату $Mg_3F_2GeO_4$, при температуре 1330—1360 °С (кривая 4). Температуры плавления Mg_2GeO_4 (1850 °С) в услови-

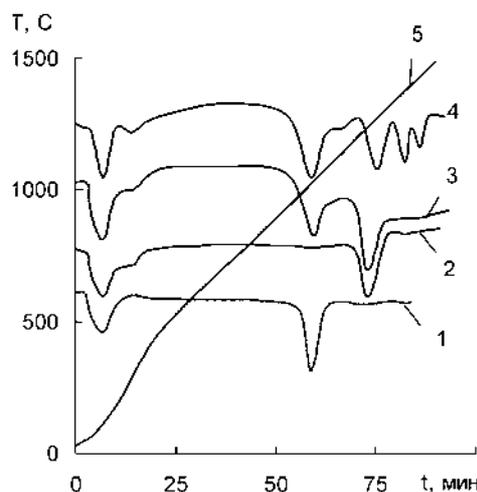


Рис. 1. Кривые ДТА образцов GeO_2 (1), MgF_2 (2), Mg_2GeO_4 (3), $Mg_3F_2GeO_4$ (4); 5 — кривая температуры.

ях записи термограмм не достижимы, однако соединение образуется в присутствии ~3 % мас. MgF_2 (в качестве плавня) при температуре не менее 1150 °С и времени прокаливании около 4 ч (данные РФА). Для образования германата и фторгерманата при температуре выше температуры плавления требуется малое время, однако такие образцы получаются оплавленными и непригодными для изготовления люминофоров.

Спектры люминесценции и возбуждения снимали на спектрометре СДЛ-1 с двумя монохроматорами. Спектры ЭПР записаны на приборе ADANI PS 100.X в X-диапазоне при температурах 293 и 77 К.

Найдены оптимальные концентрации активатора, которые находились в пределах 0.25—0.35 % мас. Mn для Mg_2GeO_4 и 0.15—0.20 % мас. Mn для $Mg_3F_2GeO_4$. При меньших концентрациях интенсивность свечения образцов мала из-за малого количества образующихся центров свечения. Увеличение концентрации активатора выше 0.8—1 % мас. приводило к концентрационному тушению люминесценции. Кристаллофосфоры приобретали желтую окраску за счет появления дополнительного поглощения в виде широкой полосы в синей области спектра, что, возможно, было связано с образованием в матрице ионов Mn^{3+} [2].

Красное свечение в германате и во фторгерманате магния представляет собой набор сравнительно узких линий (рис. 2). Данный спектр похож на спектры иона Mn^{4+} в $Y_3Al_5O_{12}$ и в $\alpha-Al_2O_3$ [2, 10], однако он смещен по сравнению с последним на 10—30 нм в коротковолновую область. В спектре имеются две группы линий (вблизи 630 и 660 нм), имеющих, скорее всего, вибронный характер. При охлаждении образцов до температуры ~77 К возрастала относительная интенсивность пиков 637 и 660 нм, однако более тонкого расщепления линий мы не наблюдали. В частности, для точного определения бесфоновой линии, вероятно, требуются монокристаллы и охлаждение до температуры жидкого гелия, как в случае, приведенном в работе [10]. Наличие двух групп линий в образцах может быть связано с входением ионов Mn^{4+} в неэквивалентные положения в решетке, имеющие различное локальное окружение из ионов кислорода и фтора. Спектры возбуждения кристаллофосфоров для всех составов были близки (рис. 2, кривая 1) и состояли из двух широких полос при 420 и 325 нм. Данные полосы идентифицированы как *U* и *Y* полосы, характерные для конфигурации $3d^3$ (переходы $^4A_2 \rightarrow ^4T_2(^4F)$ и $^4A_2 \rightarrow ^4T_1(^4F)$). Третья *V*-полоса

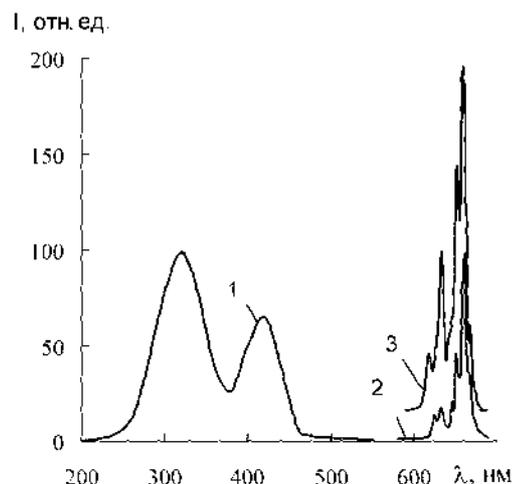


Рис. 2. Спектры возбуждения (1) и люминесценции иона Mn^{4+} в образцах $Mg_3F_2GeO_4$ при 293 (2) и 77 К (3).

(переход $^4A_2 \rightarrow ^4T_1(^4P)$) также, как и во многих соединениях, вероятно, скрыта полосой собственного поглощения фторгерманатов ($E > 6$ эВ). Мы не наблюдали в этих образцах характерных для иона Mn^{2+} широких полос вблизи 530 и 590 нм.

В спектрах ЭПР образцов, снятых при комнатной температуре (рис. 3), как и в описанных ранее соединениях [4, 5], содержащих ионы Mn^{4+} , тонкая структура не наблюдается, но хорошо разрешается СТС. Причем у образца $Mg_3F_2GeO_4$ (кривая 2) спектр ЭПР менее сложный, чем у Mg_2GeO_4 . Как и ожидалось в соответствии с величиной ядерного спина марганца (5/2), в спектре образца наблюдается шесть линий СТС с $g=2.006$ и $A_{Mn}=89.6$ Э. Кроме того, в области малых величин напряженности поля видны еще два слабых сигнала с $g=2.49$ и $g=3.2$ (2715 и 2100 Э), которые могут принадлежать иону Mn^{3+} [11]. Несмотря на то, что количество хромофорных примесей в образцах было менее 10^{-3} % мас., нельзя полностью исключить возможность получения данного сигнала от других парамагнитных ионов, например железа. Для Mg_2GeO_4 (кривая 1) эти слабые сигналы также наблюдаются, но основной спектр более сложный, что может быть вызвано наложением нескольких сигналов с $g \sim 1.7$ —1.9 или эффектами анизотропии. Такую картину могут давать ионы Mn^{4+} с искаженной симметрией локального окружения или микровкрапления фаз, содержащих марганец, которые не определяются значительно менее чувствительным методом РФА. Возможно, центры свечения в этом соединении не до конца сформировались, несмотря на жесткие условия проведения синтеза и по-

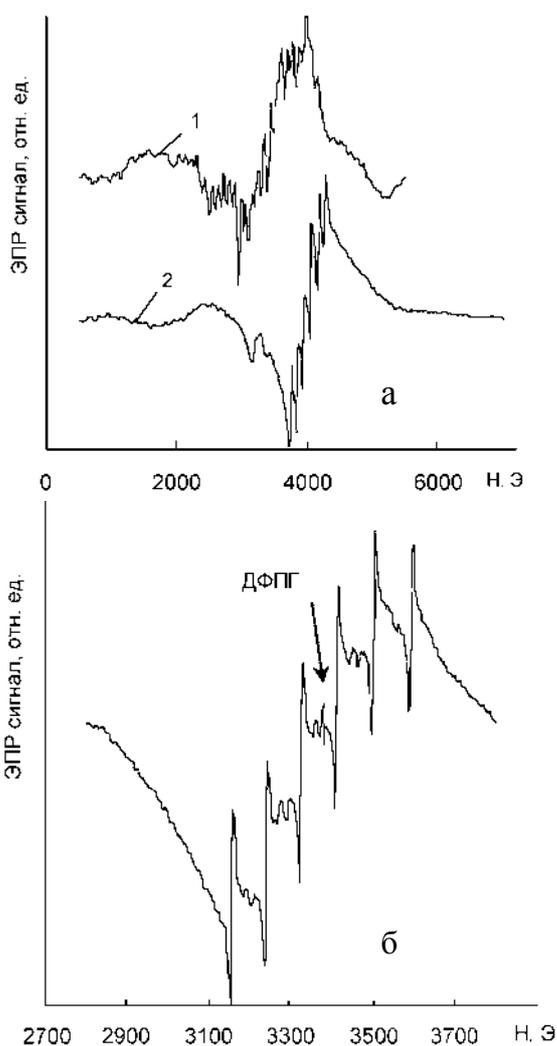


Рис. 3. Спектры ЭПР иона Mn^{4+} в образцах Mg_2GeO_4 (1), $Mg_3F_2GeO_4$ (2) при 293 К (а) и в $Mg_3F_2GeO_4$ при 77 К (б).

лучение основной фазы Mg_2GeO_4 .

При 77 К спектр ЭПР германата магния не становится более информативным. Однако в случае $Mg_3F_2GeO_4$ между основными линиями СТС (рис. 3, б) видны еще два набора слабых сигналов со следующими параметрами: $g=1.98$; $A_{Mn}=87$ Э и $g=1.965$ и $A_{Mn}=89$ Э. Как было отмечено ранее, образец изоструктурен норбергиту (пространственная группа $Pnma$, $Z=4$). Ионы O^{2-} и F^- образуют упаковку, близкую к плотнейшей гексагональной, на один слой оливнинового типа приходится один слой брусита ($Mg(OH)_2$) [9]. Отметим, что наибольшее влияние на спектрально-оптические свойства активатора способны оказать ионы ближайшего окружения. Во фторгерманате со структурой островного силиката (норбергита)

у Ge и Mg координационные полиэдры из ионов O^{2-} и F^- — это тетраэдры и октаэдры соответственно, в решетке имеются также незанятые катионами тетраэдрические пустоты.

Позиция ионов Mn^{4+} в кристаллофосфорах не очевидна. При замещении ионом Mn^{4+} ($R=0.52$ Å) иона Mg^{2+} (координационное число 6) в кристаллической решетке должны возникнуть большие искажения, поэтому, вероятнее всего, ион активатора замещает изовалентный ион Ge^{4+} (к.ч.=4) с радиусом 0.44 Å или занимает одну из тетраэдрических пустот. Отсутствие дополнительных сигналов с $g=1.98$ и $g=1.965$ у германата, возможно, связано с тем, что тетраэдры вокруг ионов активатора образованы только ионами кислорода, а наличие этих сигналов в случае фторгерманата соответствует присутствию в ближайшем окружении иона Mn^{4+} как ионов кислорода, так и ионов фтора. Такая структура центров свечения с малыми искажениями локальной симметрии, благодаря наличию в первой координационной сфере ионов фтора, способствует увеличению интенсивности люминесценции образцов на 30—50 % и позволяет рекомендовать их для применения в качестве покрытий плазменных панелей и лазерных материалов.

РЕЗЮМЕ. Досліджено оптичні властивості і спектри електронного парамагнітного резонансу в ряді неорганічних кристаллофосфорів на основі $Mg_2GeO_4:Mn$ та $Mg_3F_2GeO_4:Mn$. Усі смуги збудження, люмінесценції і надтонка структура ЕПР спектрів, які спостерігали, відповідали йонам Mn^{4+} у декількох позиціях з близькими кристаллографічними параметрами. Люмінофори можуть бути застосовані як потенційно лазерні матеріали.

SUMMARY. The optical properties and electron paramagnetic resonance spectra of some inorganic crystal phosphors based on $Mg_2GeO_4:Mn$ and $Mg_3F_2GeO_4:Mn$ were investigated. All observed excitation, luminescence bands and hyperfine structure of EPR spectra correspond to Mn^{4+} ions in several positions with close crystallographic parameters. Luminophors can be applied as the potential laser materials.

1. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М.: Мир, 1987. -Т. 2.
2. Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. -М.: Наука, 1976.
3. Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Кулик Н.И. и др. // Журн. прикл. спектроскопии. -1979. -30, № 3. -С. 481—484.
4. Andresen H.G. // Chem. Phys. -1961. -35, № 3. -P. 1090—1096.

5. Helmholtz L., Guzzo A.V., Sanders R.N. // Ibid. -1961. -35, № 4. -P. 1349—1352.
6. Lyon S.R., Ehlers E.G. // J. Amer. Ceram. Soc. -1971. -54, № 7. -P. 341—346.
7. Shamshurin A.V., Efrushina N.P., Repin A.V. // Functional Materials. -2002. -9, № 2. -P. 225—228.
8. Бокій Г.Б. Кристаллохимия. -М.: Наука, 1971.
9. Пенкаля Т. Очерки кристаллохимии. -Л.: Химия, 1974.
10. Riseberg L.A., Weber M.J. // Solid state comm. -1971. -9. -P. 791—794.
11. Tomita A., Sato T., Tanaka K. et al. // J. Luminescence. -2004. -109. -P. 19—24.

Физико-химический институт им. А.В. Богатского
НАН Украины, Одесса
Таврический национальный университет
им. В.И. Вернадского, Симферополь

Поступила 22.06.2006

УДК 532.739.2:(546.212+547.53)

И.А. Арьев, Н.И. Лебовка

МОДЕЛЬ РАСТВОРИМОСТИ И ИЗМЕНЕНИЯ РАЗМЕРОВ ГИДРОФОБНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДЕ

Предложена обобщенная модель растворимости гидрофобных ароматических соединений в воде, объединяющая флуктуационный и термодинамический подходы. Во флуктуационном подходе растворимость вычисляют, подсчитывая количество подходящих полостей. В термодинамическом подходе определяют свободную энергию переноса молекулы из растворяемого вещества в растворитель, причем учитывают различие растворения жидкости и твердого тела. Оценены деформации растворенных молекул под влиянием растворителя и дано сопоставление расчетных и экспериментальных растворимостей. Обсуждается влияние молекулы растворенного вещества на растворитель.

При растворении неполярных веществ в воде проявляются гидрофобные эффекты, которые играют важную роль во многих химических и биохимических процессах, протекающих в водных системах [1, 2]. Наибольшей популярностью пользуется модель растворимости Бен-Наима [1]. В данной модели в растворителе в фиксированном положении создается полость, на что затрачивается работа, и в эту полость из фиксированного положения в вакууме переносится молекула растворяемого вещества (далее примесь). Затем происходит "освобождение" примеси из фиксированного положения в растворителе. Сумма свободных энергий первых двух процессов называется псевдохимическим потенциалом μ^* , который не связан с каким-либо стандартным состоянием:

$$\mu^*/kT = -\ln C, \quad (1)$$

где C — растворимость, выраженная в мольных долях.

Модель [1] позволяет получить удовлетворительные оценки растворимости для благородных газов и первых членов ряда цепочечных углеводородов [2, 3]. В работе [1] не учитываются взаимо-

действия между молекулами растворяемого вещества и флуктуации плотности в чистом растворителе [4—6]. Роль обоих явлений в растворении была рассмотрена в работе [7]. В данной работе предложен объединенный подход к растворимости, учитывающий оба явления, а также различие процессов растворения твердых тел и жидкостей и состояние гидратной оболочки. Оценки растворимости проведены для веществ, молекулы которых обладают следующими свойствами: их форма не слишком отличается от сферической, размеры значительно превосходят размеры молекул воды, они не претерпевают конформационных превращений и не обладают большими дипольными моментами.

Флуктуационная модель. В этой модели (см. также [7]) предполагается, что растворимость C (выраженная в мольных долях) равна концентрации флуктуационных вакансий, пригодных для растворения примеси. Для удобства определим соотношение

$$\mu/kT = -\ln C, \quad (2)$$

где μ назовем квазихимическим потенциалом:

© И.А. Арьев, Н.И. Лебовка, 2007