

ЭПР СПЕКТРОВ ДВУХВАЛЕНТНОГО МАРГАНЦА В ПЛАВЛЕНОМ СИНТЕТИЧЕСКОМ КРЕМНЕЗЕМЕ

А. А. МАРГАРЯН и М. Г. МАНВЕЛЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 5 I 1972

Обнаружено сходство спектров ЭПР двухвалентного марганца в кварцевом стекле и кристобалите.

Рис. 1, библи. ссылок 17.

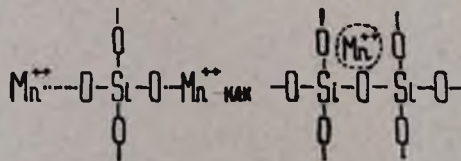
ЭПР спектры переходных элементов в стеклообразных основах дают большую информацию о строении вмещающей матрицы и характере химических связей активатор—лиганд—стеклообразователь—лиганд—модификатор. В последнее время появились работы, посвященные исследованию ЭПР спектров Mn^{2+} в различных стеклообразных основах [1—7], в которых рассматривается поведение Mn^{2+} в многокомпонентных стеклах.

Для выяснения структуры и характера связей в стекловидных системах определенный интерес представляют композиции стеклообразователь—активатор.

Спектроскопия двухвалентного марганца в различных стеклах изучена довольно подробно, так как он является чувствительным индикатором структурных изменений благодаря незащищенным оболочкам внешних d-электронов [8—11].

Наблюдаемые парамагнитные спектры Mn^{2+} в стеклах обычно соответствуют переходу по электронному спину $-1/2 \longleftrightarrow +1/2$ [12]. В спектрах ЭПР стекол с марганцем определены две полосы с $g = 4,27 \pm 0,01$ и $g = 2,00 \pm 0,01$ [13]. Согласно существующим представлениям, полоса с $g = 4,27$ должна наблюдаться при наличии орторомбических искажений центров, а полоса с $g = 2,00$ — при неискаженных октаэдрических и тетраэдрических центрах [13—15].

В данном случае рассматриваются взаимосвязи между ионами активатор—лиганд—стеклообразователь—лиганд, т. е.



Почти во всех случаях значения g-факторов зависят от концентрации парамагнитных ионов в стекле. Однако они довольно сильно меняются при переходе от одного стекла к другому. Это доказывает, что ЭПР спектроскопия является чувствительным методом определения изменения сольватного облака околоцентрального парамагнитного иона.

Очевидно, при замене одного стекла другим меняются локальные электрические поля на парамагнитном ионе. В стеклах в основном осуществляется аксиальная симметрия; чем она выше, тем меньше значения g -фактора, и наоборот.

Для исследования варили кварцевое стекло, активированное Mn^{2+} в стеклоуглеродных тиглях марки СУ-2000 в вакуумной печи СШВЛ 0,6.2/25. MnO_2 вводили в шихту в количестве 0,5 вес. % сверх 100. В качестве SiO_2 использовался синтетический кремнезем ИОНХ АН Армянской ССР [16—17].

Спектры ЭПР записывались на универсальном радиоспектрометре ER-9 фирмы «Карл Цейс» (ГДР), на рабочей частоте 9370 мГц при $295^\circ K$ с записью сигнала в виде первой производной кривой поглощения.

На рисунке представлены спектры ЭПР двухвалентного марганца в кварцевом стекле (кр. 1) и кристобалите (кр. 2).

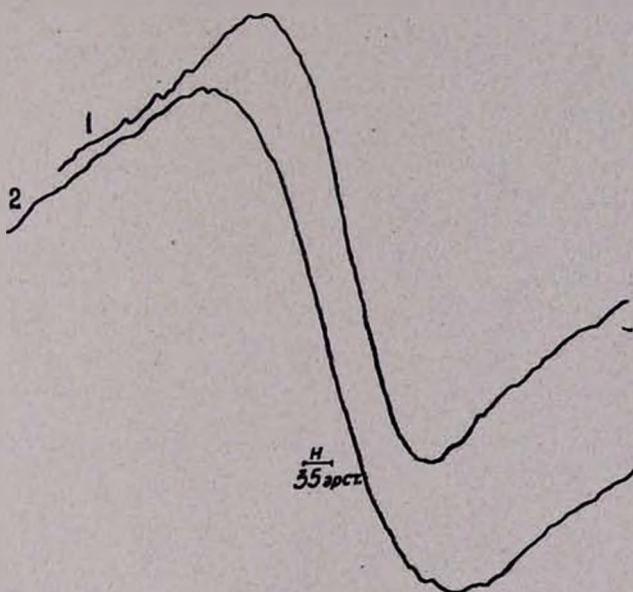


Рис. Спектры ЭПР двухвалентного марганца: 1 — в кварцевом стекле; 2 — в кристобалите.

Активированный кристобалит с Mn^{2+} получили при температурной выдержке ($1300—1350^\circ$) и 6-часовой экспозицией смеси из аморфного кремнезема, MnO_2 и особо чистого графита в силиковой печи в восстановительной атмосфере. В дальнейшем рентгеноструктурным анализом выявили наличие кристаллической фазы в пробах.

Результаты эксперимента показывают, что ЭПР двухвалентного марганца дают одинаковые симметричные спектры поглощения в стеклообразном и кристаллическом окружении SiO_2 с фактором $g \approx 2,00 + 0,01$.

Можно предположить, что элементы симметрии сольватного облика вокруг Mn^{2+} сохраняются в стеклообразном и кристаллическом состоянии. Следовательно, в паре стеклообразователь — активатор.

($\text{SiO}_2\text{—Mn}^{2+}$) и кристалл — активатор (кristобалит — Mn^{2+}) имеется общее сходство элементов упорядоченности и симметрии.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Маргарян, Арм. хим. ж., 23, 790 (1970).
2. А. А. Маргарян, А. Л. Григорян, А. М. Кураджян, Арм. хим. ж., 22, 969 (1969).
3. С. Г. Лингер, А. А. Маргарян, Сб. «Спектроскопия твердого тела», Изд. «Наука», М., Л., 1969 стр. 221.
4. С. Г. Лингер, Г. О. Карапетян, Н. М. Бокан, Д. М. Юдин, ФТТ, 9, 2874 (1967).
5. Э. И. Абдрашигова, Н. Р. Яфеев, ФТТ, 9, 3172 (1967).
6. H. W. Wijn, R. F. Balderen, J. Chem. Phys., 46, 1381 (1967).
7. И. В. Чепелева, В. Н. Лазукин, С. А. Дембовский, Изв. АН СССР, сер. неорганич. мат., 4, 661 (1968).
8. А. А. Маргарян, Тр. второго Всесоюз. симпозиума по химии неорганич. фторидов, М., 1970, стр. 189.
9. S. H. Linwood, W. A. Weyl, J. Opt. Soc. Amer., 32, 443 (1942).
10. Н. А. Горбачева, А. И. Кобакова, ЖПС, 6, 478 (1967).
11. Г. О. Карапетян, С. Г. Лингер, Д. М. Юдин, Изв. АН СССР, сер. физ., 31, 811 (1967).
12. B. T. Allen, J. Chem. Phys., 43, 3820 (1965).
13. T. Gastner, G. Newell, W. Holton, C. Stecher, J. Chem. Phys., 32, 668 (1960).
14. J. C. Henning, Phys. Letters. A24, 40 (1967).
15. R. Lacroix, G. Etch, Helv. Phys. Acta, 35, 592 (1962).
16. М. Г. Манвелян, С. О. Налчаджян, Г. А. Гаспарян, М. А. Сафарян, Авт. свид. № 21285 (1960).
17. М. Г. Манвелян, С. О. Налчаджян, К. С. Абаджян, Авт. свид. № 31484 (1965).