

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.289+546.711+666.112.2

ЭПР ДВУХВАЛЕНТНОГО МАРГАНЦА В ПРОСТЫХ
ЩЕЛОЧНОГЕРМАНАТНЫХ СТЕКЛАХА. А. МАРГАРЯН, В. П. АФАНАСЬЕВ, А. Л. ГРИГОРЯН, С. Н. ГЕВОРКЯН,
Е. В. ГРИГОРЯН и А. М. МЕЛИКЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 24 XI 1971

В работах [1—3] рассматриваются ЭПР спектры Mn^{2+} в простых щелочносиликатных стеклах и влияние щелочных ионов (Li, Na, K) на характер кривых парамагнитного поглощения.

Результаты ИК спектров отражения кристаллических и стеклообразных модификаций GeO_2 и SiO_2 позволяют судить о большом сходстве спектров обоих веществ [4]. Эта аналогия сохраняется также в простых щелочногерманатных и щелочносиликатных стеклах [5,6]. Результаты спектроскопических исследований [1—6] подтверждают предположение о близости структуры стекол на основе GeO_2 и SiO_2 .

Щелочногерманатные стекла обладают экстремальной зависимостью некоторых физических свойств от содержания щелочей [7—11]. Эти свойства проходят через экстремум при содержании щелочи от 10 до 20 мол. %.

В работах [7,8] делается предположение, что с возрастанием содержания щелочного окисла как в твердых стеклах, так и в бинарных щелочных расплавах постоянно изменяется координация германия из тетраэдрической к октаэдрической. Из литературных данных [11] следует также, что при замене одного щелочного компонента другим экстремумы вышеупомянутых характеристик сдвигаются. Так, в стеклах систем Li_2O-GeO_2 экстремум наблюдается при 18—21 мол. % Li_2O , Na_2O-GeO_2 при 15—16 мол. % Na_2O , K_2O-GeO_2 при 10—12 мол. % K_2O .

Справедливость высказанных результатов можно проверить при исследовании ЭПР спектров Mn^{2+} в указанных выше щелочногерманатных стеклах. Двухвалентный марганец является чувствительным индикатором вмещающей структуры благодаря незащищенным оболочкам d-электронов [12—14].

Для исследования варились щелочногерманатные стекла, активированные Mn^{2+} в силитовой печи, при температуре 1350°C в восстанови-

тельной атмосфере. MnO_2 вводилась в шихту в количестве 0,5 вес. % сверх 100. Составы стекол приведены на рисунке.

Парамагнитные спектры Mn^{2+} в стеклах соответствуют переходу по электронному спину $1/2 \leftrightarrow +1/2$ [15] и наблюдаются две полосы с $g = 4,27 \pm 0,01$ и $g = 2,00 \pm 0,01$ [26—18].

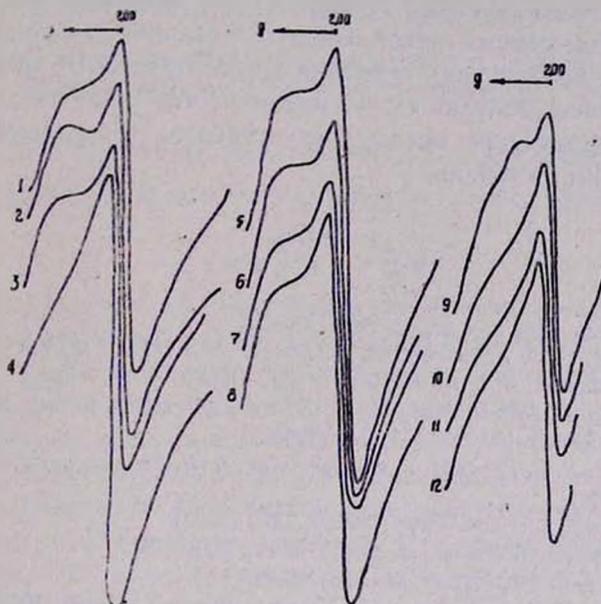


Рис. ЭПР двухвалентного марганца в щелочногерманитных стеклах различного состава. 1— Li_2O —10, GeO_2 —90; 2— Li_2O —20, GeO_2 —80; 3 и 4— Li_2O —25, GeO_2 —75; 5— Na_2O —10, GeO_2 —90; 6— Na_2O —20, GeO_2 —80; 7— Na_2O —25, GeO_2 —75; 8— Na_2O —30, GeO_2 —70; 9— K_2O —10, GeO_2 —90; 10— K_2O —20, GeO_2 —80; 11— K_2O —25, GeO_2 —75; 12— K_2O —30, GeO_2 —70 мол. %.

Спектры ЭПР записывались на универсальном радиоспектрометре ER-9 фирмы «Карл-Цейс» (ГДР), на рабочей частоте 9370 Мгц при 295°К.

На рисунке приведены ЭПР спектры Mn^{2+} в двухкомпонентных литий-, натрий-, калий-германатных стеклах, с меняющимся содержанием щелочей в пределах от 10 до 30 мол. %.

Полученные результаты позволяют утверждать, что в случае ЭПР поглощения Mn^{2+} соблюдается экстремальная зависимость полосы поглощения от концентрации щелочи в щелочногерманатных стеклах в линии $g \approx 4,27$. Эти результаты вполне совпадают с данными измерений различных физических свойств [7—11]. Кр. 3 и 4 на рисунке соответствуют случаям стеклообразного и кристаллического состояний составов, соответственно. Сравнение показывает, что в стеклообразном состоянии (кр.

3) появляются новая полоса поглощения и асимметричный ход кривой. В кристаллическом состоянии (кр. 4) сохраняется строгая симметрия вокруг Mn^{+2} потому и вырисовывается симметричная кривая ЭПР с $g \approx 2,00 \pm 0,01$.

Сравнение приведенных спектров с аналогичными спектрами ЭПР Mn^{+2} в щелочносиликатных стеклах (1—3) подтверждает структурное сходство исследованных стекол. Однако, в отличие от силикатных стекол с изменением координации германия на спектрах ЭПР проявляются некоторые отличия. Результаты показывают, что ЭПР спектроскопия дополняет существующие методы структурного исследования систем в стеклообразном состоянии.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Маргарян, Арм. хим. ж., 23, 790 (1970).
2. С. Г. Луктер, Г. О. Карапетян, Н. М. Бокий, Д. Н. Юдин, ФТТ 9, 2874 (1967).
3. Э. И. Абдраштова, Н. Р. Яфаев, ФТТ, 9 3172 (1967).
4. А. А. Венедиктов, В. Н. Морозов, В. Н. Полухин ЖПС, 10, 969 (1969).
5. N. Norbert, Glastechn. Ber., 41, 243 (1968).
6. Е. И. Галант, Д. Г. Галимов, Г. О. Карапетян, А. Л. Рейшахрит, Д. М. Юдин, ЖПС, 10, 56 (1969).
7. E. F. Riebling, J. Chem. Phys., 39 (7), 1889 (1963).
8. E. F. Riebling, J. Electrochem. Soc., 113 (9), 920, (1966).
9. M. K. Murty, J. Ур, Nature, 201, 285 (1964).
10. R. R. Shaw, D. R. Uhlmann, J. Non-Cryst. Solids, 1 (6) 474 (1969).
11. R. R. Shaw, J. Amer. Ceram. Soc., 54, № 3, 170 (1971).
12. S. H. Linwood, W. Weyl, J. Ort. Soc. Amer., 32, 443 (1942).
13. A. Weyl, E. C. Marboe, The Constitution of Glasses, v. 1, N. Y., 1962, p. 297.
14. F. H. Norton, Glass Industry, 2, 45 (1935).
15. B. T. Allen, J. Chem. Phys., 43, 3820 (1965).
16. T. Castner, G. Newell, W. Holton, C. Stecher, J. Chem. Phys., 32, 668 (1960).
17. J. C. Hénning, Phys. Letters, A 24, 40 (1967).
18. R. Lacroix, G. Emch, Helv. Phys. Acta, 35, 592 (1962).