

А. А. МАРГАРЯН, академик АН АрмССР М. Г. МАНВЕЛЯН

ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ Э. П. Р. СТРОЕНИЯ ИЗОТРОПНОЙ И АНИЗОТРОПНОЙ МОДИФИКАЦИИ ДВУОКСИ ГЕРМАНИЯ

Для выяснения строения и характеров связей в стекловидных — изотропных и кристаллических — анизотропных системах, значительный интерес представляют композиции стеклообразователь — активатор, кристалл — активатор. Информация о поведении активатора в упомянутых матрицах получается через сигналы э.п.р.

В качестве активатора применяли двухвалентный марганец. Mn^{2+} является чувствительным индикатором структурных изменений, благодаря незащищенным орбиталям d^5 -электронов. Наблюдаемые парамагнитные спектры от двухвалентного марганца обычно соответствуют переходу по электронному спищу $-1/2 \leftrightarrow +1/2$ и значениям полосы $g=4,27 \pm 0,01$ и $g=2,00 \pm 0,01$ (1). Ранее нами (2-4) исследовались методом э.п.р. SiO_2-Mn^{2+} . Установлено, что элементы симметрии ближнего порядка вокруг двухвалентного марганца сохраняются в стеклообразном и кристаллическом состояниях SiO_2 и спектры э.п.р. описываются одинаковыми параметрами.

Изотропная и анизотропная форма GeO_2 , активированный Mn^{2+} получены методом, описанным в работе (5).

Спектры э.п.р. записывались на универсальном радиоспектрометре ER-9 (ГДР) на рабочей частоте 9370 Мгц при 295° К. Марганец вводили в матрицы через MnO_2 в пределах от 0,05 до 2 вес. % сверх 100.

На рис. 1 представлены сигналы э.п.р. от Mn^{2+} в стеклообразной и кристаллической двуокиси германия.

Существующие работы (5-8), посвященные исследованию стеклообразной и кристаллической GeO_2 , позволяют судить о малой изученности двуокиси германия на уровне теории химических связей и поля лигандов.

В настоящее время известны две противоречивые гипотезы (5, 7), объясняющие строение германатных стекол. В этой связи возникли серьезные затруднения для интерпретации результатов физических и физико-химических данных стекол на основе двуокиси германия.

Важным обстоятельством является выяснение в GeO_2 степени ковалентности марганца с лигандом, силы поля лигандов, координационного положения Mn^{2+} и регулярности строения GeO_2 в стеклообразном и кристаллическом состояниях. Результаты э.п.р. (рис. 1) показывают, что d -орбитали центрального иона (Mn^{2+}) в малых концентрациях неодинаково взаимодействуют с координируемыми лигандами в стекловидной и кристаллической GeO_2 (кривые 1, 2, 6, 7).

Таким образом рассматриваются локальные окружения от GeO_2 в различных структурных композициях вокруг Mn^{2+} . Изменение сольватного облака приводит к различию в спектрах э.п.р. двухвалентного марганца (кривые 1, 2, 3, 4).

Значение сверхтонкого расщепления (A) для Mn^{2+} (концентрация 0,03 вес. %) в стеклообразной GeO_2 определено нами; $A=95,1$ э. При повышении концентрации Mn^{2+} (кривые 1, 2, 3) ширина шести линий увеличивается и они соединяются в одну широкую линию (кривые 2, 4 с $g=4,99$). Как показывают результаты измерения, сверхтонкое расщепление уменьшается при высоких концентрациях марганца, которое обусловлено обменом между электронными спинами соседних ионов марганца. Как

правило, обмен понижает сверхтонкое расщепление. Последнее во многом зависит от типа матрицы, в которой разбавлены или вмещены ионы марганца.

Здесь важную роль играет доля того или иного типа связи, существующие между ионами лиганд — стеклообразователь и лиганд — активатор в строении.

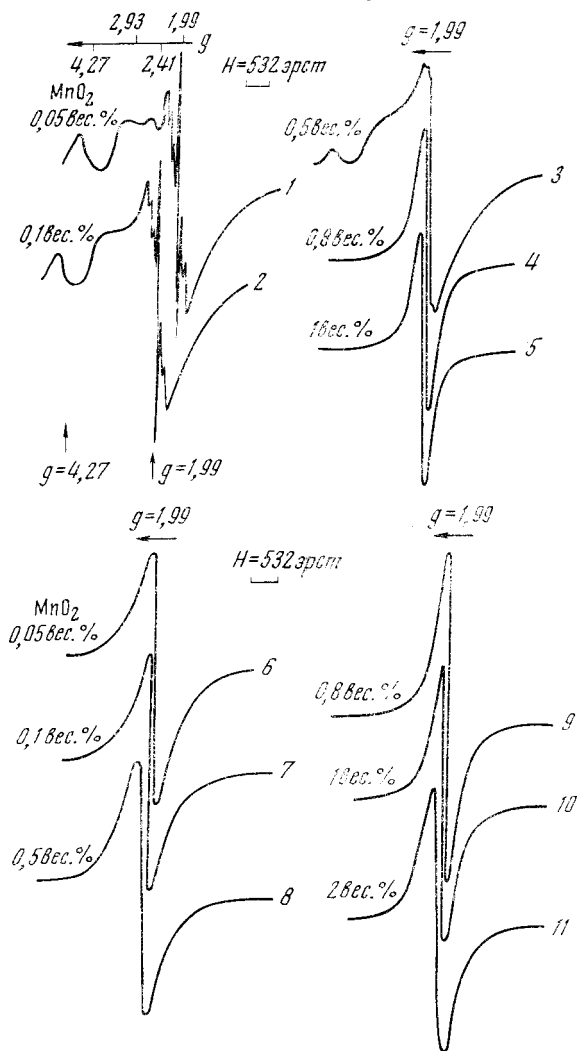


Рис. 1. Спектры э.п.р. двухвалентного марганца в стеклообразной (1—5) и кристаллической (6—11) двуокиси германия

В работе (9) приводится зависимость точки плавления некоторых оксидов от силы поля. Зависимость эта проходит через область оксидов с высокими точками плавления. Они имеют ионную связь. Затем зависимость падает в область стеклообразующих и заканчивается в области оксидов с очень низкой температурой плавления. Эти оксиды имеют ковалентную структуру. Стеклообразователи имеют оба вида связей. Однако GeO_2 ближе к ковалентной части, чем SiO_2 . Следовательно, доля ковалентности в Ge—O больше, чем в Si—O .

Исходя из данных э.п.р. Mn^{2+} , заключаем, что сверхтонкое расщепление в ковалентном взаимодействии лиганд — активатор более низкое, не-

жели в ионной связи. Значение сверхтонкого расщепления для Mn^{2+} прямо пропорционально ионной связи в ряду лиганд — активатор (¹⁰).

Обнаружено (¹¹), что спектры э.п.р. переходных металлов, в частности Mn^{2+} , в органических и неорганических растворителях показывают более разрешенную и расщепленную структуру, когда пробы находятся в стеклообразном состоянии, чем в поликристаллическом.

В стеклообразной форме элементы структуры вещества находятся преимущественно в ковалентном взаимодействии, благодаря sp^n -гибридизации, по сравнению с кристаллической.

При сравнении спектров э.п.р. Mn^{2+} в стеклообразной (кривые 1, 2, 3) и кристаллической (кривые 6, 7, 8) двуокиси германия существует идентичность в данными (¹¹). Интерес представляют полосы на спектрах стеклообразной GeO_2 (кривые 1, 2, 3).

Наряду со сверхтонким расщеплением имеют место новые сольватные образования вокруг Mn^{2+} со значениями тензора $-g=2,41; 2,93; 4,27$. Этот факт подтверждает, что в стеклообразной форме GeO_2 имеется флуктуация кислорода в сфере германия.

Наличие равнозначных композиций германевокислородных мотивов по кислороду вызывает новые окружения в поле парамагнитного центра.

При концентрации 0,8 вес. % MnO_2 и больше приведенные выше полосы исчезают. Остается лишь одна с $g=1,99$.

Кислород, который вносится в стекломатрицу от MnO_2 (R_xO_y), выравнивает неоднородность или неравномерность кислорода в строении стеклообразной двуокиси германия. Процесс выравнивания сопровождается изменением координации германия (высшие переходят в тетраэдрические). Одновременно меняется плотность и свободный объем. При этом проявляется аномалия физических и физико-химических свойств германатных стекол. Связи в $Ge-O$ носят более ковалентный характер, и ионы германия стремятся к тетраэдрическому окружению кислорода с sp^n -гибридизацией.

Авторы полагают, что такое объяснение для германатных стекол справедливо во всех вариантах $GeO_2-R_xO_y$.

Стеклообразная форма GeO_2 (кривые 1, 2, 3) должна иметь в структурном отношении неоднородный характер по сравнению с матрицами (рис. 1, 4, 5). Это получило свое подтверждение при электронномикроскопических исследованиях образцов (рис. 2а, б, в, г соответствуют кривым 1, 2, 3, 5 на рис. 1).

На рис. 2а, б четко выделяются гетерофазные участки с выраженной неоднородностью. При концентрации 0,5 вес. % MnO_2 (рис. 2в) проявляются однотипные капли в общем расслоении. В случае 1 вес. % MnO_2 (рис. 2г) имеем скопление одинакового размера с однородной структурой (рис. 2, см. вкл. к стр. 120).

Институт общей и неорганической химии
Академии наук АрмССР
Ереван

Получено
17 VI 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ T. Castner, G. Newell et al., J. Chem. Phys., v. 32, 668 (1960). ² А. А. Маргарян, М. Г. Манвелян, Арм. хим. журн., 25, 890 (1972). ³ А. А. Маргарян, М. Г. Манвелян, ДАН, т. 213, 1121 (1973). ⁴ А. А. Маргарян, А. Т. Григорян, Матер. конфер. молодых ученых и специалистов ИОНХ АН АрмССР, Ереван, 1973. ⁵ А. О. Иванов, К. С. Евстропьев, ДАН, т. 145, 797 (1962). ⁶ E. F. Riebling, J. Electrochem. Soc., v. 113, 920 (1966). ⁷ В. А. Тюлькин, Ш. Ш. Шалуенко, Неорганические материалы, т. 7, 2203 (1971). ⁸ В. В. Обухов-Денисов, Н. И. Соболев, В. П. Черезисин, Изв. АН СССР, сер. физ., 22, 1083 (1958). ⁹ A. Dietzel, Glastechn. Ber., v. 19, 319 (1944); v. 22, 41 (1948). ¹⁰ J. C. Henning, Phys. Letters, v. A24, 40 (1967). ¹¹ B. T. Allen, J. Chem. Phys., v. 43, 3820 (1965).