

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Тюменский государственный университет»

На правах рукописи



Денисенко Юрий Григорьевич

**СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ
И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУЛЬФАТОВ ЕВРОПИЯ $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
($n=0, 8$), $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, EuSO_4 , $\text{AEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A}=\text{Ag}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $n=0, 1, 4$)**

1.4.1. Неорганическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Андреев Олег Валерьевич

Екатеринбург - 2022

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СУЛЬФАТОВ ЕВРОПИЯ.....	15
1.1 Особенности валентных состояний европия.....	15
1.2 Синтез, структура и свойства сульфатов европия (III) Eu₂(SO₄)₃·nH₂O (n = 1÷8).....	17
<i>1.2.1 Методы получения.....</i>	<i>17</i>
<i>1.2.2 Кристаллическая структура и люминесцентно- спектральные свойства.....</i>	<i>19</i>
<i>1.2.4 Термическое разложение.....</i>	<i>25</i>
1.3 Методы получения и кристаллическая структура сульфата европия (II) EuSO₄.....	26
1.4 Синтез, кристаллическая структура и свойства окисульфата европия Eu₂O₂SO₄.....	27
1.5 Синтез, кристаллическая структура двойных сульфатов европия AEu(SO₄)₂·nH₂O (A = Li, K, NH₄; n = 0, 1).....	29
Выводы по литературному обзору.....	37
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА. МЕТОДЫ ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА.....	38
2.1 Характеристики используемых реактивов.....	38
2.2 Синтез исходных веществ.....	38
<i>2.2.1 Октагидрат сульфата европия (III).....</i>	<i>38</i>
<i>2.2.2 Безводный сульфат европия (III).....</i>	<i>39</i>
<i>2.2.3 Сульфид европия (II).....</i>	<i>40</i>
<i>2.2.3.1 Синтез микрокристаллических образцов.....</i>	<i>40</i>
<i>2.2.3.2 Синтез нанокристаллических образцов.....</i>	<i>41</i>
2.3 Методы физико-химического анализа.....	42
<i>2.3.1 Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ.....</i>	<i>42</i>

2.3.2	<i>Синхронный термический анализ. Метод Киссенджера.....</i>	43
2.3.3	<i>Сканирующая электронная микроскопия.....</i>	45
2.3.4	<i>Колебательная спектроскопия.....</i>	46
2.3.5	<i>Ультрафиолетовая спектроскопия.....</i>	46
2.3.6	<i>Люминесцентная спектроскопия.....</i>	47
ГЛАВА 3. СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКАТИОННЫХ СУЛЬФАТОВ ЕВРОПИЯ $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$, EuSO_4, $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$.....		
3.1	Некоторые структурные, оптические и люминесцентно-спектральные свойства октагидрата сульфата европия $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.....	49
3.2	Кристаллическая и электронная структура, термическое расширение и люминесцентно-спектральные свойства безводного сульфата европия (III) $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$.....	54
3.3	Образование оксисульфата европия $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ в реакции высокотемпературного окисления моносulfида европия EuS кислородом воздуха и его люминесцентно-спектральные свойства.....	64
3.3.1	<i>Окисление EuS в динамическом режиме.....</i>	64
3.3.2	<i>Окисление EuS в изотермическом режиме. Диаграмма химических превращений.....</i>	65
3.3.3	<i>Синтез кубических нанокристаллов $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$.....</i>	71
3.3.4	<i>Особенности кристаллической структуры оксисульфата европия $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$.....</i>	73
3.3.5	<i>Люминесцентные свойства оксисульфата европия.....</i>	80
3.4	Синтез, кристаллическая и электронная структура, люминесцентно-спектральные свойства сульфата европия (II) EuSO_4.....	84

3.4.1	<i>Взаимодействие моносulfида европия (II) с водными растворами серной кислоты.....</i>	85
3.4.2	<i>Осаждение sulfата европия (II).....</i>	87
3.4.3	<i>Кристаллическая и электронная структура, оптические и люминесцентно-спектральные свойства $EuSO_4$.....</i>	88
3.5	Термическая химия sulfатов европия.....	94
3.5.1	<i>Температуры и энтальпии разложения sulfатов трехвалентного европия. Влияние вида атмосферы на процессы термической деструкции.....</i>	94
3.5.2	<i>Кинетические параметры процессов разложения sulfатов трехвалентного европия.....</i>	98
3.5.3	<i>Термическое разложение sulfата европия (II).....</i>	100
	Выводы к главе 3.....	103
ГЛАВА 4. СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ТЕРМИЧЕСКИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНО-СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ СУЛЬФАТОВ ЕВРОПИЯ $A Eu(SO_4)_2 \cdot nH_2O$ ($A = Ag, Rb, Cs; n = 0, 1, 4$).....		
4.1	Особенности кристаллизации, структура, термохимические и люминесцентно-спектральные свойства моногидрата двойного sulfата европия-серебра.....	105
4.2	Особенности кристаллизации водных растворов содержащих ионы A^+, Eu^{3+}, SO_4^{2-}. Структура и свойства образующихся соединений.....	112
4.3	Твердофазный синтез, кристаллическая структура, термохимические и люминесцентно-спектральные свойства безводных двойных sulfатов $A Eu(SO_4)_2$ ($A = Ag, Rb, Cs$).....	127
	Выводы к главе 4.....	140
	ВЫВОДЫ.....	142
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	145
	ПРИЛОЖЕНИЕ.....	167

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ИК – инфракрасное излучение;

КР – комбинационное рассеяние;

КЧ – координационное число;

пр. гр. – пространственная группа;

РЗЭ – редкоземельный элемент;

РСА – рентгеноструктурный анализ;

РФА – рентгенофазовый анализ;

РЭМ – растровая электронная микроскопия;

СТА – синхронный термический анализ

ТГ – термогравиметрия;

УФ – ультрафиолетовое излучение;

Ln – лантанид;

WLED – светодиод белого свечения.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Из всех редкоземельных элементов, соединения европия представляют особый интерес, поскольку ионы Eu^{3+} способны создавать эффективную красную люминесценцию, подходящую для создания светодиодов белого свечения (WLED) со спектральными свойствами, подобными солнечному дневному свету [1-9]. В последние годы появилось большое количество работ, посвященных исследованию кристаллофосфоров легированных ионами Eu^{3+} . Однако в таких системах уровень легирования, обычно, является очень низким и, часто, распределение ионов Eu^{3+} в соответствующих кристаллографических позициях не является очевидным. По этой причине в сложных соединениях трудно четко определить связь между спектроскопическими параметрами и координацией ионов Eu^{3+} в матричной решетке. В такой ситуации, соединения со стехиометрическим содержанием ионов европия, все чаще привлекают к себе внимание исследователей [10-16]. Такие самоактивированные люминофоры характеризуются почти полным отсутствием дефектов кристаллической структуры. Качественное описание кристаллической структуры материала, позволяет отследить влияние неструктурных факторов (температурно-временные, размерные и т.д.) на люминесцентно-спектральные свойства.

Стехиометрические соединения европия с тетраэдрическими анионами $\text{Eu}_2(\text{MeO}_4)_3$ где $\text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$, всесторонне исследованы и показана возможность их применения в качестве высокоэффективных полифункциональных материалов [17-31]. В тоже время в литературе отсутствуют сведения о методах получения, кристаллографических, термических и люминесцентно-спектральных свойствах сульфата европия (III).

Вообще информация о сульфатах редкоземельных элементов крайне эпизодична, и важные свойства данной группы соединений остаются неизвестными. Информации о кристаллической структуре безводных сульфатов редкоземельных элементов крайне мало. Так среди сульфатов «легких»

редкоземельных элементов (La-Gd) кристаллическая структура расшифрована только для сульфата неодима кристаллизующегося в моноклинной сингонии, пр. гр. $C2/c$ [32]. В ряду сульфатов «тяжелых» РЗЭ (Y, Er, Yb, Lu) обнаруживается ромбическая сингония, пр. гр. $Pbcn$ [33-35]. Границы, определяющие устойчивость структурных типов в ряду безводных сульфатов редкоземельных элементов с общей формулой $Ln_2(SO_4)_3$ не определены. Тесная взаимосвязь структур повышает вероятность того, что между ними могут возникать фазовые переходы. Однако на сегодняшний день, из всех сульфатов РЗЭ явление полиморфизма установлено только для сульфата иттербия [36].

Восстановление ионов $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$ используется в технологии разделения редкоземельного сырья [37]. Нередко соединения Eu^{2+} обладают очень интересными люминесцентными [38], каталитическими [39] и магнитными свойствами [40]. В литературе описано небольшое количество способов получения сульфата европия (II), например, метод синтеза, основанный на восстановлении сульфата европия (III) при температуре 500°C . Недостатком этого метода является необходимость жесткого контроля температуры в зоне синтеза, так как даже незначительное ее превышение мгновенно приведет к образованию побочного продукта реакции Eu_2O_2S [41].

Сульфат европия (II) образуется в результате восстановления раствора хлорида европия (III) в восстановителе Джонса на амальгаме цинка в серной кислоте в инертных условиях [42]. Недостатком этого метода является участие в процессе двухзарядных ионов цинка, что определяет возможность изовалентного замещения в кристаллической структуре $EuSO_4$.

Также возможно получение $EuSO_4$ в процессе фотохимических превращений под действием ультрафиолетового излучения в растворах, содержащих катионы Eu^{3+} и анионы SO_4^{2-} и HSO_4^- . Реакции проводят либо в водной среде, либо в органических растворителях: изопропилформиате, метановой кислоте [33, 43, 44]. Недостатком фотохимического метода является длительность процесса и достаточно низкие выходы целевого продукта.

Как видно, многие методы синтеза сульфата европия (II) основаны на использовании соединений европия (III). Это обстоятельство в большинстве случаев не позволяет добиться требуемой чистоты продукта или занимает много времени. Разработка методов синтеза сульфата европия (II) с использованием стабильных соединений европия (II) в качестве исходных материалов является актуальным направлением в области неорганической химии. Все вышеизложенное определяет актуальность разработки новых высокоэффективных методов синтеза сульфата европия (II) и изучения его основных структурных и физико-химических свойств.

Оксисульфаты редкоземельных элементов $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ проявляют набор достаточно интересных магнитных свойств [45-48]. Наличие в оксисульфатах серы как окислительно-восстановительного центра определяет их потенциальное применение в качестве катализаторов процесса конверсии водяного газа (water-gas shift) [49, 50], твердооксидных топливных элементов и батарей [51, 52], материалов для хранения газообразного кислорода [53-55].

Особое внимание при синтезе соединений содержащих изолированные сульфатные группы SO_4^{2-} привлекают методы окисления соединений содержащих серу в низшей степени окисления S^{2-} . Согласно данным работы [56] моносulfиды редкоземельных элементов окисляется кислородом воздуха до оксисульфидов $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$, в качестве побочных продуктов окисления выступают различные оксиды Ln_xO_y . По данным работ [57-61] оксисульфиды $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ неустойчивы на воздухе, в области высоких температур и окисляются до стехиометрических оксисульфатов $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$. В то же время соединения MeS ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) окисляются кислородом воздуха до стехиометрических сульфатов MeSO_4 [62, 63]. Противоречивость данных наталкивает на мысль о том, что моносulfид европия EuS может быть окислен кислородом воздуха до стехиометрических сульфатов, а метод может быть использован для контролируемого синтеза люминофоров.

Двойные соли редкоземельных элементов, чрезвычайно важны в технологии разделения редкоземельного сырья [66-71]. Двойные сульфаты

редкоземельных элементов представляют интерес для исследователей из-за проявления каталитических свойств в окислительно-восстановительных процессах [72, 73]. Сведения о двойных сульфатах содержащих трехвалентный европий крайне эпизодичны. В то время как, соответствующие двойные молибдаты и вольфраматы европия с моновалентными катионами хорошо изучены [74-77].

Таким образом настоящая работа направлена на изучение процессов образования некоторых моно- и бикатионных сульфатов европия, исследование их структурных, термохимических и люминесцентно спектральных свойств, изучение свойств продуктов преобразования сульфатов европия в различных процессах.

Цель и задачи исследования

Цель настоящей работы заключалась в разработке методов синтеза сульфатов европия и их производных - оксосульфатов и двойных сульфатов с однозарядными катионами, определении и уточнении их кристаллической структуры, исследовании кристаллохимических, термохимических и люминесцентных свойств.

Для достижения цели, были поставлены и решены следующие задачи:

1. Разработать методы синтеза сульфатов европия и их производных на основе реакций кристаллизации, осаждения, твердофазного и топохимического взаимодействия. Исследовать влияние условий синтеза на состав и морфологию продуктов реакций.
2. Установить и уточнить кристаллическую структуру синтезированных соединений и сопоставить полученные данные с колебательными моделями. Детально проанализировать координационное окружение элементов и установить его влияние на основные структурно зависимые свойства.
3. Установить зависимости трансформации структурных, термохимических и люминесцентных свойств полученных соединений от вариации внешних термодинамических параметров.

Научная новизна

1. Впервые, установлена кристаллическая структура сульфатов европия: $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, EuSO_4 , $\text{AgEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{AgEu}(\text{SO}_4)_2$, $\text{AEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, α -, β - $\text{AEu}(\text{SO}_4)_2$ ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$). Выделены и описаны оригинальные элементы кристаллических структур. Показано влияние окружение иона Eu^{3+} в различных структурах на его люминесцентно-спектральные свойства. Установлено влияние окружения сульфатного тетраэдра в кристаллической структуре, на его колебательные свойства.
2. Исследована термическая стабильность простых и сложных сульфатов европия. Комбинированием методов ДСК, РФА и СЭМ, установлены причины проявления термических эффектов различной природы, при термической деструкции сульфатов и их кристаллогидратов. Рассчитаны термодинамические и кинетические параметры термохимических процессов, энтальпии образования фаз.
3. Систематически исследованы процессы образования окисульфата европия в результате окисления моносulfида европия EuS кислородом воздуха. Установлена последовательность протекания реакций при проведение процесса в динамическом и изотермическом режимах. Рассчитаны термодинамические параметры процесса. Установлено влияние температуры окисления на интенсивность люминесценции $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$.
4. Установлено влияние условий кристаллизации водных растворов содержащих стехиометрические количества ионов A^+ , Eu^{3+} , SO_4^{2-} ($\text{A} = \text{Ag}, \text{Rb}, \text{Cs}$) на состав образующихся соединений. Определены условия получения соединений $\text{AgEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{AEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, β - $\text{AEu}(\text{SO}_4)_2$ ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$) методами простой и гидротермальной кристаллизации. Исследованы термохимические и люминесцентно-спектральные свойства соединений.
5. Исследован процесс твердофазного взаимодействия сульфата европия (III) $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ с сульфатами моновалентных катионов $\text{A}_2(\text{SO}_4)_3$, где $\text{A} = \text{Ag}, \text{Rb}, \text{Cs}$. Определена термическая стабильность безводных двойных сульфатов европия

$A\text{Eu}(\text{SO}_4)_2$, $A = \text{Ag}, \text{Rb}, \text{Cs}$. Исследованы люминесцентно-спектральные свойства.

Практическая значимость

Все полученные в настоящей работе данные, помимо фундаментальной значимости, представляют интерес для исследователей, работающих над созданием материалов на основе серосодержащих соединений европия. В работе накоплен целый комплекс справочных данных о весьма узкой группе соединений.

В работе детально представлена кристаллическая структура одиннадцати соединений. Изучение закономерностей формирования структуры твердых тел и их влияние на свойства путем вариации состава является одной из важнейших задач современной прикладной кристаллохимии, так как понимание этих закономерностей необходимо для создания материалов с требуемыми свойствами. Необходимо, кроме прикладного аспекта, отметить и научную составляющую работ по структурной и координационной химии. Анализ результатов исследования большого количества соединений и твердых растворов на их основе, дает уникальную возможность подтвердить или уточнить известные в кристаллохимии закономерности, принципы, правила и корреляции, установить область и условия их выполнения, а также сформулировать новые положения, как специфические для каждого семейства кристаллических структур, так и вообще.

Фундаментальные термодинамические и кинетические параметры процессов термических преобразований соединений, являются необходимыми в технологическом процессе. Систематическое изучение зависимости состава продуктов реакции от температуры, времени и других технологических переменных, позволяет определить точные параметры необходимые для получения образцов заданных фазовых составов, с определенными свойствами.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Кристаллическая структура одиннадцати сульфатов европия с подробным описанием координационного окружения структурных элементов.

2. Механизмы термической деструкции сульфатов европия.
3. Стандартные энтальпии образования сульфатов европия и изменение стандартных энтальпий образования в процессах термической деструкции.
4. Механизм окисления моносulfида европия кислородом воздуха. Зависимость состава продуктов окисления от температуры и времени. Кинетическая схема изменения химического состава при окислении EuS кислородом воздуха.
5. Методика синтеза кристаллогидратов двойных сульфатов европия из растворов, содержащих стехиометрические количества ионов.
6. Твердофазный метод получения двойных сульфатов европия.

Личный вклад автора

Исследование выполнено автором на кафедре неорганической и физической химии Тюменского государственного университета. Непосредственный вклад автора состоит в полном оформлении препаративной части работы, участии в постановке экспериментов по физико-химической характеристике образцов, выполнении дифрактометрических, термических и люминесцентно-спектральных измерений, обработке, анализе и обобщении полученных данных.

Постановка цели и задач исследования, обсуждение методологических и теоретических аспектов выполнены совместно с научным руководителем.

Отдельные разделы исследования выполнены совместно с соавторами публикаций. Дифракционные исследования совместно со с.н.с. лаборатории кристаллофизики Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН, к.ф.-м.н. Молокеевым М.С. Люминесцентно-спектральные исследования совместно со с.н.с. лаборатории когерентной оптики Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН к.ф.-м.н. Александровским А.С. и с.н.с. лаборатории молекулярной спектроскопии Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН к.ф.-м.н. Крыловым А.С. Исследования колебательных свойств совместно со с.н.с. ЦКП «Химический анализ и идентификация веществ» Тюменского государственного университета к.х.н. Восковой С.С. и с.н.с. лаборатории молекулярной

спектроскопии Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН к.ф.-м.н. Орешонковым А.С. Электронная микроскопия проведена заведующим лаборатории микроскопии Тюменского государственного университета Бобылевым А.Н.

Активное участие в обсуждении результатов исследования принимали профессор кафедры неорганической и физической химии Тюменского государственного университета к.х.н. Хритохин Н.А. и руководитель лаборатории оптических материалов и структур Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН к.ф.-м.н. Атучин В.В.

Отдельная часть работы была выполнена в Институте неорганической и аналитической химии Гиссенского университета им. Юстуса Либиха, за что автор сердечно благодарен профессору Клаусу Мюллер-Бушбауму и всей его команде, в особенности Александру Седых, Йонатану Беккеру, Томасу Шеферу, Доминику Хойлер и Марселю Зойфферту.¹

Апробация работы

Основные результаты исследования представлены на следующих всероссийских и международных конференциях:

1. Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации», 2018 (Суздаль).
2. XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, 2017 (Новосибирск)
3. Международная научно-практическая конференция «Новые технологии – нефтегазовому региону», 2018, 2019 (Тюмень)

¹ Перевод на немецкий язык / Übersetzung auf Deutsch

Ein separater Teil der Arbeiten wurde am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus Liebig Universität Gießen durchgeführt, wofür der Autor Professor Klaus Müller-Buschbaum und seinem gesamten Team, insbesondere Alexander Sedykh, Jonathan Becker, Thomas Schäfer, Dominik Heuler und Marcel Seuffert, aufrichtig dankt.

4. VIII Всероссийская конференция с международным участием «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах - ФАГРАН», 2018 (Воронеж)
5. XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 2019 (Санкт-Петербург)

Публикации

По материалам диссертации опубликована 1 монография, 8 статей в рецензируемых научных журналах и 6 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

Соответствие работы специальности 1.4.1 – неорганическая химия

Диссертационная работа соответствует п. 1. «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», п. 2. «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами», п. 3. «Химическая связь и строение неорганических соединений», п. 4. «Реакционная способность неорганических соединений в различных агрегатных состояниях и экстремальных условиях» и п. 5. «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы» паспорта специальности 1.4.1 – неорганическая химия.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения с выводами, списка цитируемой литературы и приложения. Общий объем диссертации 166 страниц, включая 74 рисунка и 24 таблицы. Приложение, представленное на 40 страницах, дополнительно содержит 46 рисунков и 19 таблиц.

ГЛАВА 1. СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СУЛЬФАТОВ ЕВРОПИЯ

1.1 Особенности валентных состояний европия

Как типичный редкоземельный элемент, европий ($[Xe]4f^7 5d^0 6s^2$) преимущественно образует соединения в трехвалентном состоянии, что объясняется, наличием, помимо, легко отдаваемых, 2-х s -электронов, неспаренных электронов на внешнем f -подуровне. Последний из f -электронов, достаточно слабо связан. Таким образом отдавая два электрона с $6s$ -подуровня и один электрон с $4f$ -подуровня, европий приобретает конфигурацию $[Xe]4f^6 5d^0 6s^0$.

В ионе европия, неспаренные электроны находятся на $4f$ -оболочке, следовательно, главное квантовое число $n = 4$, а орбитальное квантовое число $l = n - 1 = 3$. Шесть f -электронов, размещаясь по возможным $2 \cdot (2l+1)$ уровням, образуют полное спиновое квантовое число $S = 3$, тогда спиновая мультиплетность $2S + 1 = 7$. Для шести электронов, значение полного орбитального момента, равно модулю суммы проекций орбитального момента на ось z : $L = (-1)+(-2)+0+1+2+3 = 3$. Для иона Eu^{3+} $4f$ -подуровень заполнен менее, чем наполовину, поэтому квантовое число полного момента $J = L-S = 0$. В итоге обозначение терма основного состояния иона Eu^{3+} имеет вид 7F_0 . Спектры люминесценции формируются за счет внутрицентровых, запрещенных $f \rightarrow f$ переходов. Спектры возбуждения люминесценции содержат широкую полосу переноса заряда.

Так как, $4f$ -подуровень атома европия наполовину завершен, отрыв только двух электронов с $6s$ -подуровня, также приводит к образованию устойчивой конфигурации $[Xe]4f^7 5d^0 6s^0$. Такая конфигурация соответствует двухвалентному состоянию европия, в котором он, также, способен образовывать устойчивые соединения.

При расчете состояния иона двухвалентного европия, по методике приведенной выше, получаем вид термина ${}^8S_{7/2}$. Спектры люминесценции характеризуются доминирующей, относительно широкой полосой в синей области, что соответствует межконфигурационным $d \rightarrow f$ излучательным переходам. Излучение возникает при переходе с нижнего уровня $4f^65d^1$ конфигурации в основное состояние.

Основные характеристики атомов европия в различных валентных состояниях, приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 Кристаллографические (КГР) и ионные радиусы (ИР) европия в различных валентных состояниях [78]

КЧ	Eu ^{III} [Xe]4f ⁶ 5d ⁰ 6s ⁰		Eu ^{II} [Xe]4f ⁷ 5d ⁰ 6s ⁰	
	КГР, Å	ИР, Å	КГР, Å	ИР, Å
6	1.087	1.947	1.31	1.17
7	1.15	1.01	1.34	1.20
8	1.206	1.066	1.39	1.25
9	1.260	1.120	1.44	1.30
10	-	-	1.49	1.35

В чистом металлическом виде, атомы европия формируют кристаллическую решетку в двухвалентном состоянии, что сильно роднит его с щелочноземельными металлами. В то же время, в состав сплавов, например с гадолинием, европий входит в трехвалентном состоянии [79, 80].

В двухвалентном состоянии, европий в основном образует бинарные соединения, а также соединения со сложными неокисляющими ионами. В структуре кристаллогидратов ион Eu²⁺ легко окисляется собственной кристаллогидратной водой. По этой же причине неустойчивы водные растворы галогенидов. Введение в водные растворы, хелатирующих агентов, способствует устойчивости двухвалентного состояния [81-87].

В трехвалентном состоянии европий образует соединения со всеми ионами и лигандами. Координация и химия для таких соединений типична и мало чем отличается от остальных РЗЭ [33, 41, 63].

Особое внимание привлекают соединения содержащие атомы европия в обоих валентных состояниях (рисунок 1.1). Такие соединения, за счет делокализации зарядов, зачастую обладают интересными магнитными свойствами [89-91].

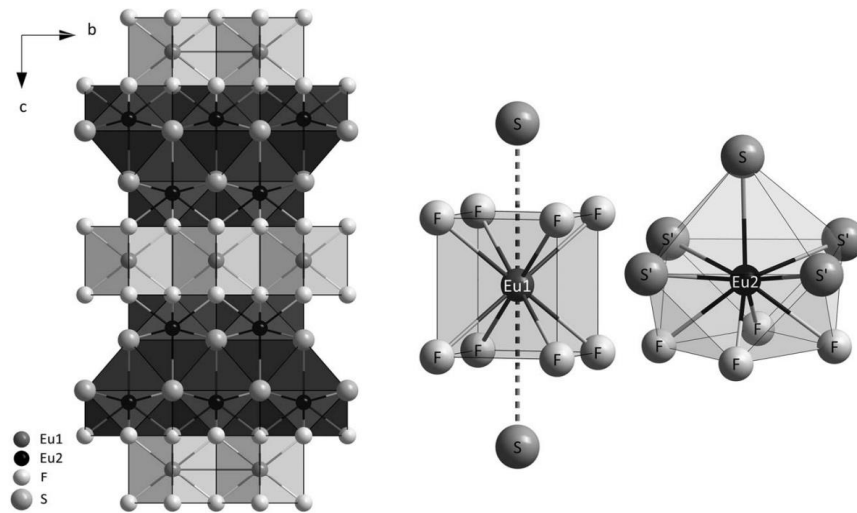


Рисунок 1.1 Кристаллическая структура смешанного фторсульфида европия $\text{Eu}^{\text{II}}(\text{Eu}^{\text{III}})_2\text{S}_2\text{F}_4$ и различия в координации атомов двухвалентного (Eu1) и трехвалентного (Eu2) европия

1.2 Синтез, структура и свойства сульфатов европия

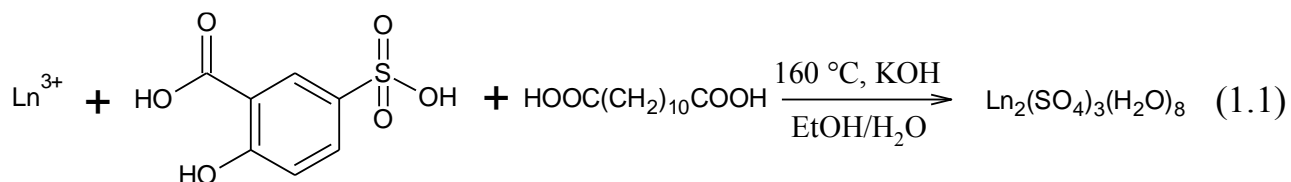


1.2.1 Методы получения

Весьма распространенным методом синтеза кристаллогидратов является кристаллизация из водного раствора. Содержание кристаллогидратной воды в сульфатах задается при помощи варьирования различных параметров: температуры, скорости достижения пересыщения, наличия зародышей определенного кристаллогидрата, давления водяного пара и др. Весьма

эффективно можно произвести осаждение определенных кристаллогидратов путем введения в раствор различных органических лигандообразователей [33]. Однако кристаллизацией из водного раствора удалось выделить только октагидрат сульфата европия $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [33, 92-94].

Бесцветные монокристаллы октагидрата сульфата европия $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ получены гидротермальным методом, при нагревании в автоклаве смеси 0.1219г Eu_2O_3 , 10мл H_2O , 1.0845г тетраметиламмоний гидроксида и 0.3201г 98%-ого раствора серной кислоты, при 180°C в течение 6 дней. Продукт промывали деионизированной водой и высушивали при комнатной температуре в течение одного дня. Выход составил 34.96% по Eu_2O_3 [15]. В основу гидротермального метода синтеза октагидратов сульфатов РЗЭ (Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho) положена реакция:



Смесь хлорида РЗЭ, сульфосалициловой кислоты, додекандикарбоновой кислоты и водного раствора этанола перемешивают в течение нескольких секунд, после чего в реакционную смесь вносят каплю насыщенного раствора КОН. Реакционную смесь нагревают в автоклаве при температуре 160°C в течение двух недель. Окрашенные в цвет РЗЭ-иона монокристаллы выделяются с выходом 61-87%, европий при синтезе по указанной методике образует двойной сульфат $\text{KEu}(\text{SO}_4)_2$ [95]. Возможно, этого удастся избежать при проведении реакции в кислой среде.

Тетрагидрат сульфата европия (III) получен при взаимодействии нитрата европия, серной кислоты и воды в автоклаве при температуре 180°C в течение 7 дней [13]. Гидротермальный синтез $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, с использованием в качестве исходных реагентов оксида европия (III), серной кислоты, воды и лигандообразователей: моногидрата ацетата цинка и диметиламина, приводит к смене структурного типа образующихся кристаллов [96].

1.2.2 Кристаллическая структура и люминесцентно-спектральные свойства

Кристаллическая структура октагидрата сульфата европия $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ описана в ряде работ (таблица 1.2).

Таблица 1.2 Кристаллохимические характеристики $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Соединение	Т, К	Сингония	Пр. гр.	Параметры элементарной ячейки				Ист.
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β	
$\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	273	Монокл.	C2/c	13.490	6.740	18.250	102.15	[93]
	120			13.503	6.760	18.263	102.26	[94]
	273			13.636	6.783	18.394	102.34	[33]
	273			13.555	6.757	18.317	102.27	[92]
	273			13.561	6.768	18.318	102.27	[15]

Октагидрат сульфата европия $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в моноклинной сингонии, *пр. гр.* C2/c. Структура соединения centrosymmetric (рисунок 1.2).

В структуре все ионы Eu^{3+} восьмикоординированы (рисунок 1.3). Связь сульфатных групп и ионов Eu^{3+} может быть изображена согласно формуле $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_{4/1}(\text{SO}_4(1))_{3/3}(\text{SO}_4(2))_{1/2}]_2$, показывающей, что в структуре присутствуют два кристаллографически разных сульфат-иона с различными функциями. К ионам Eu^{3+} координированы все молекулы воды, которые ведут себя как доноры в образовании водородных связей с некоординированными атомами кислорода сульфатных групп [26, 27, 68, 69, 70].

В работе [70] кристаллическое строение октагидрата сульфата европия представлено в виде слоистой структуры $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_8$ (рисунок 1.4.а), построенной из двойных зигзагообразных цепей [Eu-O-S-O] (рисунок 1.4.б) и двумостиговых SO_4^{2-} групп.

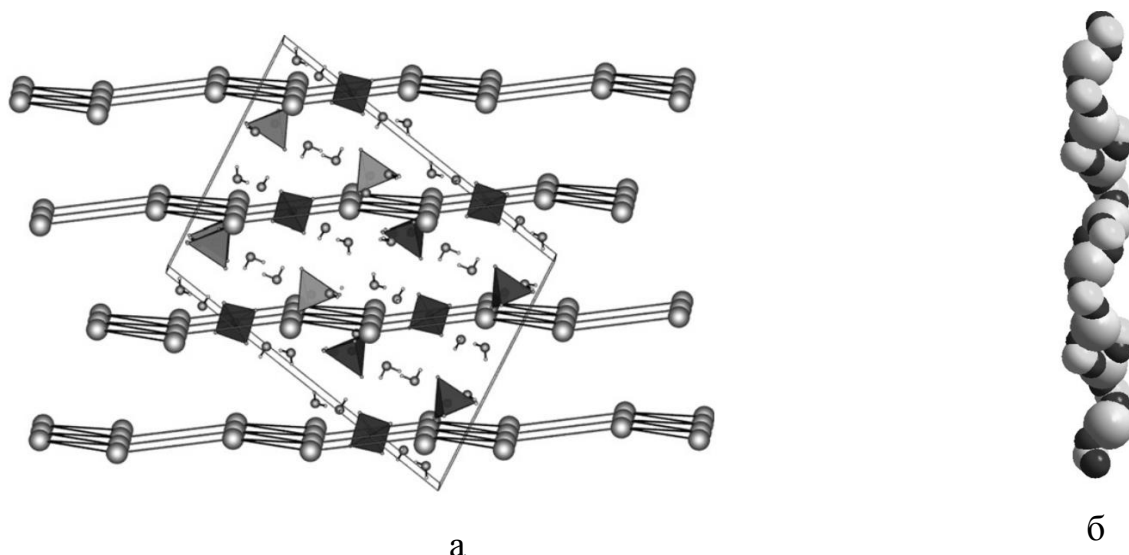


Рисунок 1.4 Представление строения $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в виде слоистой структуры (а) и строение двойных зигзагообразных цепей (б)

Соединение люминесцирует в красной области спектра, за что отвечают характерные переходы иона Eu^{3+} $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0,1,2,3,4$): 580нм $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$; 590нм и 592.5нм $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$; 614нм и 616нм $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$; 652.5нм $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$; 697.5нм $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (рисунок 1.5). Люминесцентные свойства соединения находятся в полной согласованности со структурной моделью [15].

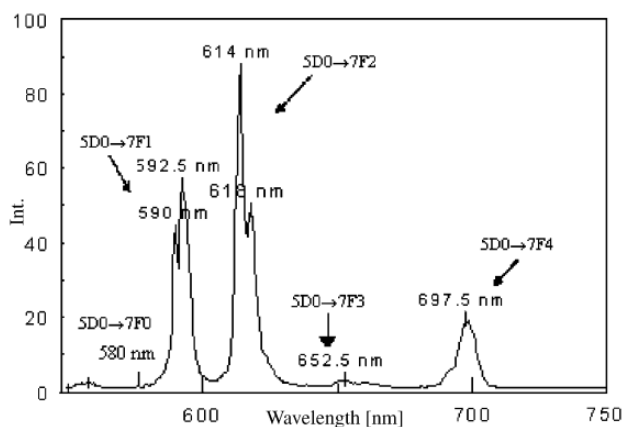


Рисунок 1.5 Эмиссионный спектр $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Комн. темп., $\lambda = 395$ нм) [15]

Тетрагидрат сульфата европия кристаллизуется в двух структурных типах: $\alpha\text{-Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, моноклинная сингония, *пр. гр.* $P2_1/n$ и $\beta\text{-Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, триклинная сингония, *пр. гр.* $P-1$ (таблица 1.3).

Таблица 1.3 Кристаллохимические параметры тетрагидратов сульфата европия (III)

Соединение	Сингония	Пр.гр.	Параметры элементарной ячейки						Ист.
			a	b	c	α	β	γ	
α -Eu ₂ (SO ₄) ₃ ·4H ₂ O	Монокл.	<i>P2₁/n</i>	12.868	7.138	13.174	90	92.091	90	[13]
β -Eu ₂ (SO ₄) ₃ ·4H ₂ O	Трикл.	<i>P-1</i>	6.752	9.108	10.591	94.432	107.117	99.160	[96]

В структуре типа α , асимметричная единица элементарной ячейки состоит из двух кристаллографически разных атомов Eu, трех сульфатных тетраэдров и четырех молекул кристаллогидратной воды (рисунок 1.6).

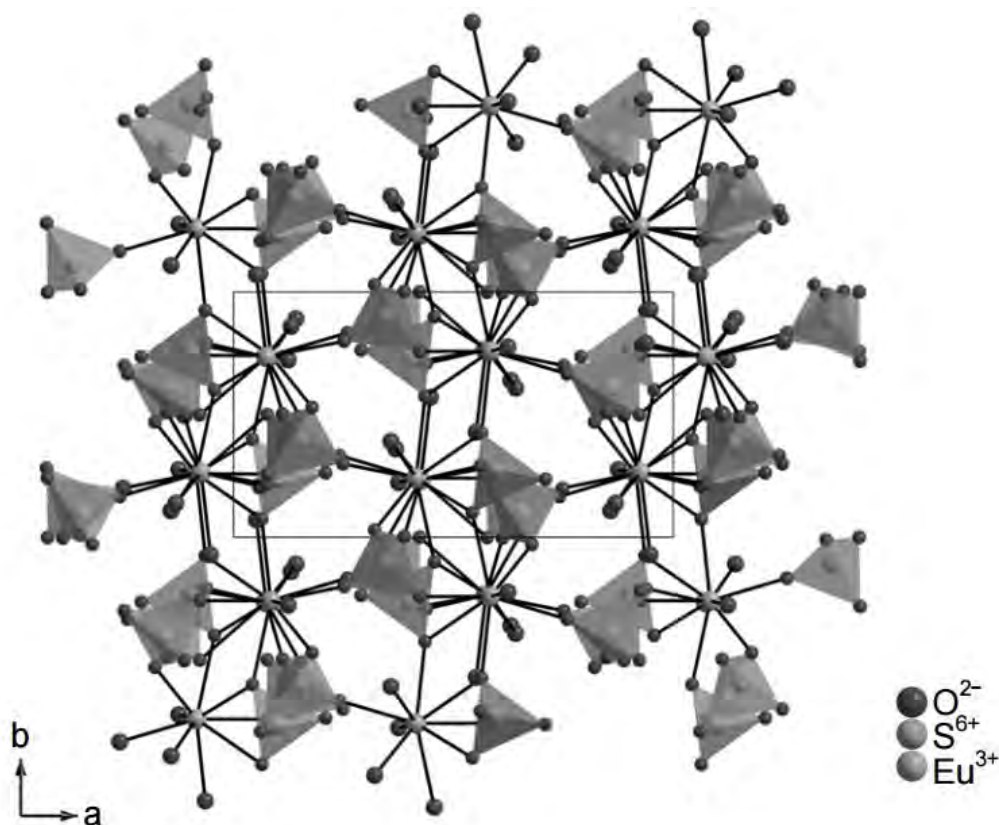


Рисунок 1.6 Кристаллическая структура α -Eu₂(SO₄)₃·4H₂O [13]

Атомы Eu формируют две различные зигзагообразные цепочки, которые образуют волнистые слои, связываясь с сульфатными тетраэдрами и молекулами кристаллогидратной воды в пустотах конечной структуры. Координационная сфера Eu(1) состоит из двух атомов кислорода молекул кристаллогидратной воды и семи атомов кислорода монодентатно связанных

сульфат-ионов. Координированные атомы кислорода формируют неправильный многогранник [Eu(1)O₉]. Квадратные антипризмы [Eu(2)O₈] сформированы двумя атомами кислорода кристаллогидратной воды и шестью атомами кислорода монодентатных сульфатных групп. Атомы водорода молекул воды формируют сети водородных связей средней силы с атомами кислорода сульфат-ионов и соседних молекул воды [13].

В инфракрасном спектре α -Eu₂(SO₄)₃·4H₂O в области 1050-1160 см⁻¹ наблюдаются колебания связей S-O. Широкие пики в областях 3340-3430 и 1610-1620 см⁻¹ относятся к валентным и деформационным колебаниям молекул кристаллогидратной воды, на которые действуют водородные связи. Полосы поглощения в области 598-669 см⁻¹, авторами работы [13], отнесены к колебаниям связи Eu-O. Последнее утверждение является, достаточно спорным. Как будет показано, в настоящей работе, полосы поглощений в данной области относятся, скорее всего к деформационным колебаниям сульфатного тетраэдра.

Тетрагидрат сульфата типа β -Eu₂(SO₄)₃·4H₂O кристаллизуются в тригональной сингонии (рисунок 1.7).

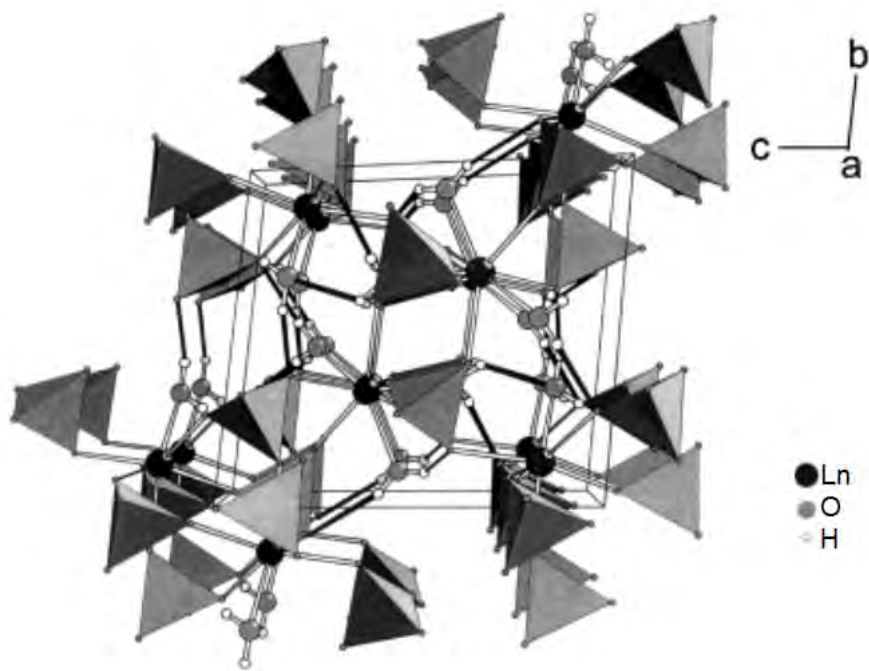


Рисунок 1.7 Кристаллическая структура тетрагидрата сульфата β -Eu₂(SO₄)₃·4H₂O [96]

В структуре имеется два кристаллографически разных иона Eu^{3+} . $\text{Eu}(1)$ координирует 8 атомов кислорода, приводящих к виду антипризматического многогранника $[\text{EuO}_8]$. Атомы кислорода принадлежат пяти монодентатно связанным сульфат-ионам и трем молекулам воды. $\text{Eu}(2)$ имеет семь кислородных лигандов, предоставленных шестью монодентатными сульфатными группами и одной молекулой воды. Координационный полиэдр представляет собой одношапочную тригональную призму. Два из трех кристаллографически разных SO_4^{2-} - ионов соединяют четыре иона Eu^{3+} , а третий присоединяется к трем ионам Eu^{3+} . В структуре развита система водородных связей [96].

В инфракрасном спектре соединения присутствуют сильные полосы поглощения в диапазоне 3200-3500 cm^{-1} , которые отнесены к колебаниям групп О-Н входящих в состав молекул воды. Сильные полосы в области 1074-1142 cm^{-1} отнесены к колебаниям связей S-O в сульфатном тетраэдре. Полосы поглощения в области 581-651 cm^{-1} , авторами работы [96], также отнесены к колебаниям связи Eu-O.

Люминесцентный спектр $\beta\text{-Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (рисунок 1.8) демонстрирует наличие полос излучения, характерных для запрещенных переходов иона Eu^{3+} : ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 1-4$).

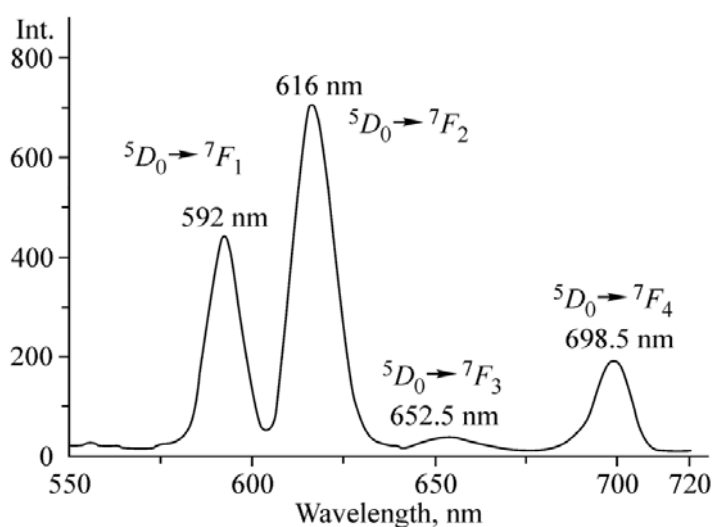


Рисунок 1.8 Люминесцентный спектр $\beta\text{-Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [96]

Самая сильная полоса получена на длине волны 616 нм, менее интенсивная полоса на 592 нм и две слабые полосы при 652.5 и 698.5 нм. При равных условиях эксперимента, интенсивность люминесценции β - $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 5 раз выше, чем у октагидрата сульфата европия $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [15] и в 8 раз выше, чем у органического аминосульфата европия $[\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10}]_{1.5}[\text{Eu}(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [97].

Повышенная эффективность люминесценции объясняется наличием в структуре мостиковых сульфатных групп, которые существенно увеличивают жесткость связывания и снижают потери энергии, происходящие за счет тепловых колебаний.

1.2.3 Термическое разложение

Исследование термической устойчивости кристаллогидратов сульфата европия проведено в ряде работ (таблица 1.4).

Таблица 1.4 Данные по термической устойчивости кристаллогидратов сульфата европия

Соединение	Условия	Уравнения термического разложения	Ист.
$\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Атмосфера N_2 , нагревание $10^\circ\text{C}/\text{мин}$	$\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ ($50\text{-}320^\circ\text{C}$) (1.2) $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4 + 2\text{SO}_3$ ($650\text{-}860^\circ\text{C}$) (1.3) $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{SO}_3$ ($960\text{-}1080^\circ\text{C}$) (1.4)	[98]
	Воздушная атмосфера, нагревание $10^\circ\text{C}/\text{мин}$	$\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 6\text{H}_2\text{O}$ (1.5) $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ (1.6) $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Eu}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2 + \text{SO}_3$ (1.7) $\text{Eu}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2 \rightarrow \text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$ (1.8)	[15]
$\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Атмосфера N_2 , нагревание $10^\circ\text{C}/\text{мин}$	$\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ (1.9) $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4 + 2\text{SO}_3$ (1.10) $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{SO}_3$ (1.11)	[96]

Данные приведенные в указанных работах не согласуются между собой. В работе [15], образование промежуточного интермедиата, подтверждается только спектральными методами и на ДТА зависимости никак не проявляется. Температурные интервалы протекания реакций приведены только в работе [98]. В работах не рассчитаны термодинамические и кинетические характеристики процессов.

1.3 Методы получения и кристаллическая структура сульфата европия (II)

Сульфат европия (II) образуется в результате восстановления раствора хлорида европия (III) а редуторе Джонса на цинковой амальгаме в 8Н серной кислоте в инертной атмосфере (рисунок 1.9.а) [99-104].

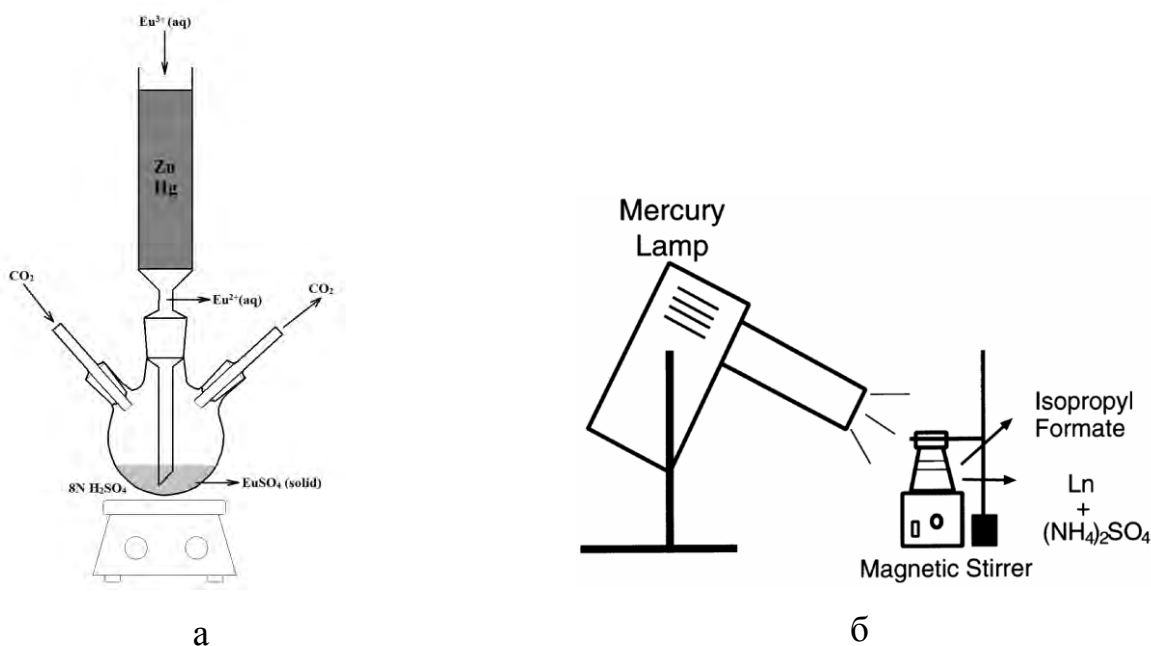
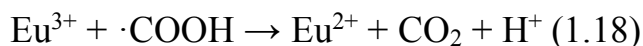
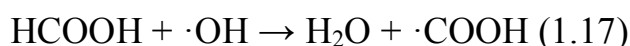
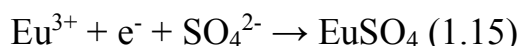
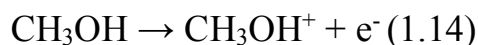


Рисунок 1.9 Лабораторные аппараты для получения сульфата европия (II): восстановлением в редуторе Джонса (а) и фотохимическим восстановлением (б)

Так же, возможно получение EuSO_4 в процессе фотохимических превращений, под действием ультрафиолетового излучения, в растворах содержащих катионы Eu^{3+} и анионы SO_4^{2-} , HSO_4^- (рисунок 1.9.б). Реакции

проводят либо в водной среде, либо в среде органических растворителей: изопропилформиата, метановой кислоты. При этом могут иметь место следующие химические процессы [105-109]:



Сульфат европия (II) изоструктурен SrSO_4 , кристаллизуется в ромбической сингонии, пространственной группе $Pnma$, $a=8.389\text{Å}$, $b=5.342\text{Å}$, $c=6.882\text{Å}$ [99]. Изоструктурность сульфатов EuSO_4 и SrSO_4 подтверждается образованием непрерывного ряда твердых растворов $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{SO}_4$ [110].

1.4 Методы получения и кристаллическая структура оксисульфата европия $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$

Оксосульфаты образуются при разложении соединений РЗЭ содержащих в своем составе хотя бы одну сульфатную группу: $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ [60, 98, 111-116], $\text{Ln}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4$ [117, 118], $\text{Ln}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3\text{SO}_4$ [119]. Также оксосульфаты можно получить разложением органических сульфонов различного строения [55, 61, 120-123]. Прямой метод синтеза заключается в температурной обработке оксидов в атмосфере оксида серы (IV) и кислорода [124].

Оксосульфат европия кристаллизуется в ромбической сингонии, *пр. гр.* $Pnmm$, СТ $\text{Y}_2\text{O}_2\text{SO}_4$. Кристаллическая структура $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ описывается как

чередование укладки анионов SO_4^{2-} и слоев $[\text{Eu}_2\text{O}_2]^{2+}$ вдоль оси a (рисунок 1.10). Слои $[\text{Eu}_2\text{O}_2]^{2+}$ состоят из тетраэдров EuO_4 связанных между собой общими ребрами. Каждый сульфат-ион координируется двумя ионами Eu^{3+} [125].

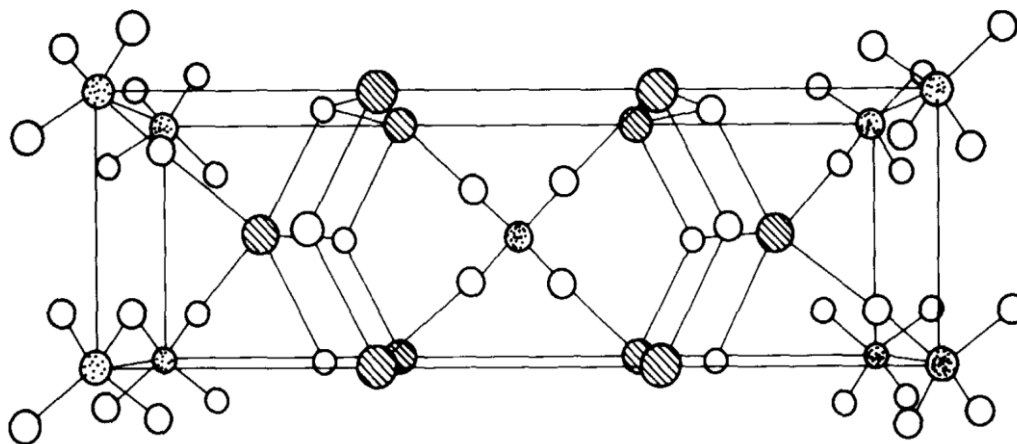


Рисунок 1.10 Кристаллическая структура оксосульфатов $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ [125]

Слои $[\text{Ln}_2\text{O}_2]^{2+}$ являются настолько прочным элементом, что сохраняются даже в процессе трансформации структуры при восстановлении соединений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ в $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ (рисунок 1.11) [54].

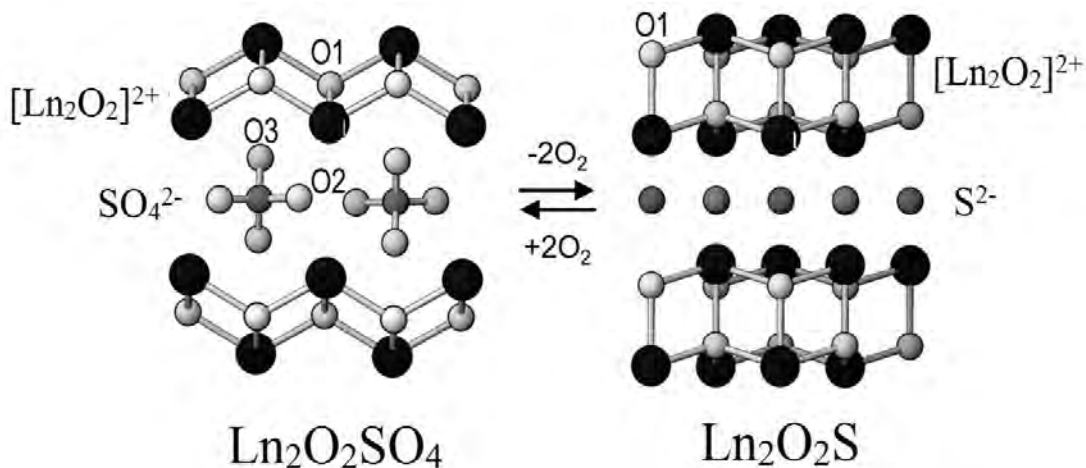


Рисунок 1.11. Трансформация структур при реализации окислительно-восстановительных процессов в паре $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4/\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ [54]

1.5 Синтез и кристаллическая структура двойных сульфатов европия



Моноклинный моногидрат сложного сульфата европия (III) - калия $\text{KEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ получен путем медленного удаления растворителя из раствора, содержащего сульфат европия $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ и роданид калия в молярном соотношении 1:2 [126].

Также в работе [127] представлен гидротермальный метод синтеза $\text{KEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. 1 ммоль моногидрата ацетата европия (III) и 2 ммоль сульфата калия растворяли в 10 мл воды, после чего к полученному раствору добавляли 0.5 ммоль диэтилендиамина. Полученную смесь, выдерживали в тefлоновом автоклаве при температуре 153°C, в течение 5 дней. После чего выпавшие монокристаллы отфильтровывали и промывали водой. Проведение синтеза по данной методике приводит к смене структурного типа получаемых кристаллов.

Моногидрат $\text{TlEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ получен кристаллизацией водного раствора содержащего исходные сульфаты в эквимольном соотношении при температуре 60°C [128]. В тоже время кристаллизация такого раствора при комнатной температуре приводит к получению тетрагидрата $\text{TlEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [129].

Безводный двойной сульфат европия (III) - калия получен по гидротермальной реакции. Смесь хлорида европия, сульфосалициловой кислоты, додекандикарбоновой кислоты и водного раствора этанола перемешивают в течение нескольких секунд, после чего в реакционную смесь вносят каплю насыщенного раствора КОН. Реакционную смесь нагревают в автоклаве при температуре 160°C в течение двух недель. Окрашенные в цвет РЗЭ-иона монокристаллы выделяются с выходом 61-87% [95].

Безводный двойной сульфат европия (III) - аммония получен по гидротермальной методике. Смесь состоящую из нитрата европия, пропиламина и диметилсульфоксида выдерживали в автоклаве при температуре

170°C в течение 14 дней. Полученные бесцветные кристаллы, тщательно промывали деионизированной водой и этанолом [130].

Информация о кристаллической структуре кристаллогидратов и соответствующих безводных двойных сульфатов суммирована в таблице 1.5.

Таблица 1.5 Кристаллохимические параметры двойных сульфатов
 $A\text{Eu}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($A = \text{Li}, \text{K}, \text{NH}_4, \text{Tl}; n = 0, 1, 4$)

Соединение	Синг.	Пр. гр.	Параметры элементарной ячейки						Ист.
			a, Å	b, Å	c, Å	α , °	β , °	γ , °	
$\alpha\text{-KEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Монокл.	$P2_1/c$	10.076	8.424	10.352		119.19		[126]
$\beta\text{-KEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Триг.	$P3_121$	6.907	6.907	12.780				[127]
$\text{TlEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Монокл.	$P2_1/c$	10.356	8.461	10.499		120.04		[128]
$\text{TlEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Монокл.	$P2_1/c$	6.560	18.907	8.716		95.83		[129]
$\text{LiEu}(\text{SO}_4)_2$	Ромб.	$Pnn2$	7.632	7.632	5.66				[131]
$\text{KEu}(\text{SO}_4)_2$	Триклин.	PI	5.359	6.883	8.953	97.42	92.34	91.03	[95]
$\text{NH}_4\text{Eu}(\text{SO}_4)_2$	Монокл.	$P2_1/c$	8.861	7.118	10.669		91.32		[130]

Полиморфизм сложных сульфатов $\text{KEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ задает структурный мотив в кристаллизации соединений $A\text{Eu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

В кристаллической структуре $\alpha\text{-KEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ атомы Eu и K образуют гексагональные волнистые слои, параллельные плоскости bc (рисунок. 1.12.a). Таким образом, каждый из атомов европия окружен пятью атомами K, образующими искаженную тригональную бипирамиду и наоборот. В структуре могут быть идентифицированы два типа пустот, центрированных в положении Вайкоффа $2d$. Гексагональные призматические пустоты заняты двумя анионами $\text{S}(1)\text{O}_4$ и двумя кристаллогидратными молекулами воды. Меньшие по размеру тригональные призматические пустоты размещают только один анион $\text{S}(2)\text{O}_4$.

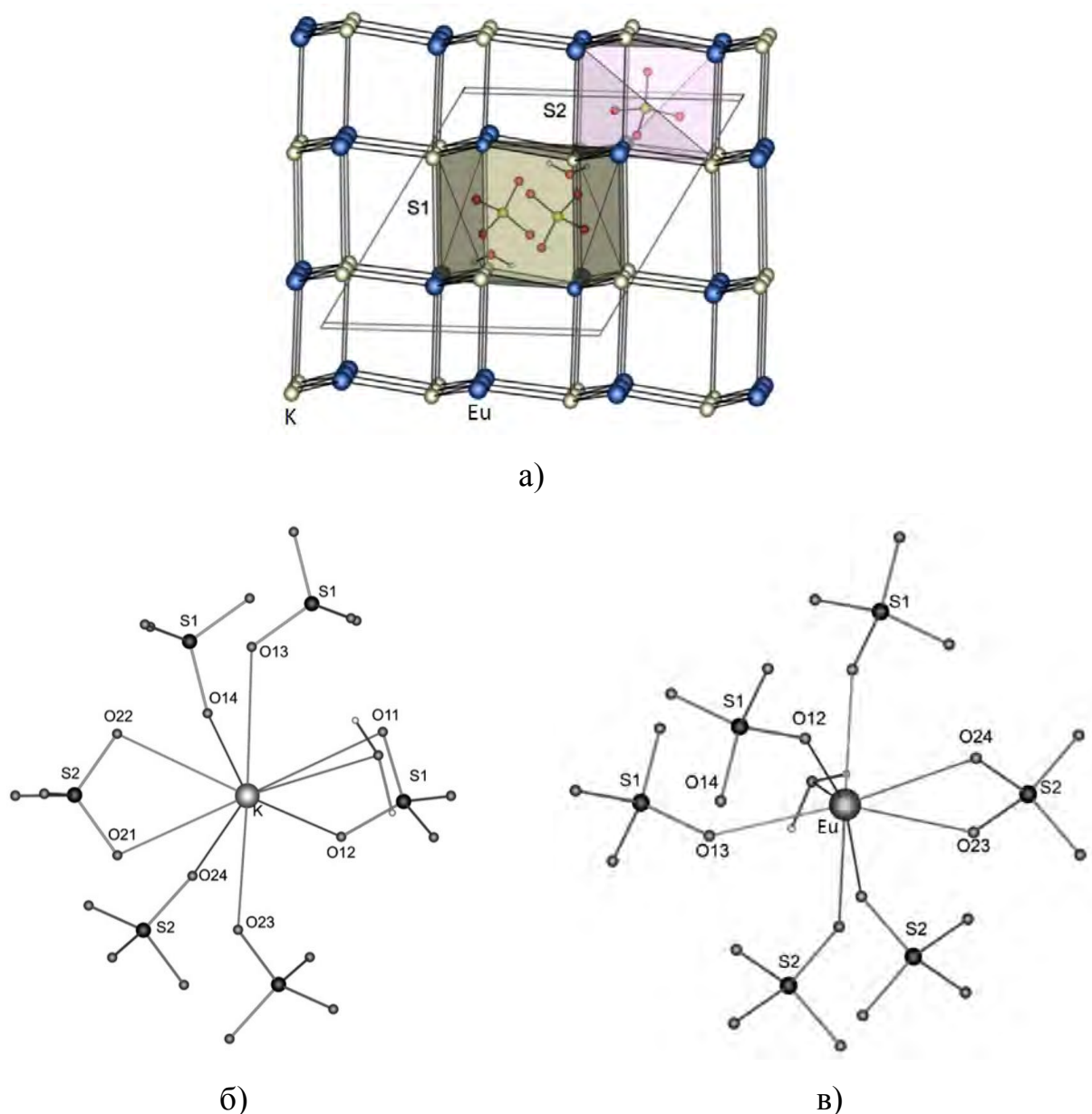


Рисунок 1.12 Кристаллическая структура α - $\text{KEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (а) и координация катионов K^+ (б) и Eu^{3+} (в)

Ион K^+ координируется шестью сульфатными группами и одной молекулой воды (рисунок 1.12.б). Две сульфатных группы связывают ион калия хелатно, а остальные монодентатно, в результате чего координационное число калия в структуре равно 9. Длины связей К-О варьируются от 2.673 до 3.288 Å, что хорошо согласуется с суммой ионных радиусов K^+ и O^{2-} (2.9 Å).

Ион европия Eu^{3+} в структуре восьмикоординирован атомами кислорода (рисунок 1.12.в). В координации участвуют шесть сульфатных групп и одна

молекула воды. Одна сульфатная группа связывает ион Eu^{3+} хелатно, остальные монодентатно. Длины связей Eu-O лежат в диапазоне 2.303 – 2.560Å, что хорошо согласуется с суммой ионных радиусов ионов Eu^{3+} и O^{2-} (2.42Å) [126].

В структуре $\beta\text{-KEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рисунок 1.13) ион Eu^{3+} девятикоординирован. Четыре позиции в координационном окружении занимают атомы кислорода двух хелатирующих сульфатных групп. Оставшиеся позиции заняты четырьмя атомами кислорода монодентатно связанных сульфатных групп и одним атомом кислорода молекулы воды.

В координации иона K^+ участвуют только сульфатные группы. Две из них координируют катион калия хелатно, а четыре монодентатно. Вследствие чего, координационное число калия в структуре равно 8 [127].

Близость кристаллических структур полиморфных модификаций, определяет вероятность полиморфного перехода между ними под действием давления.

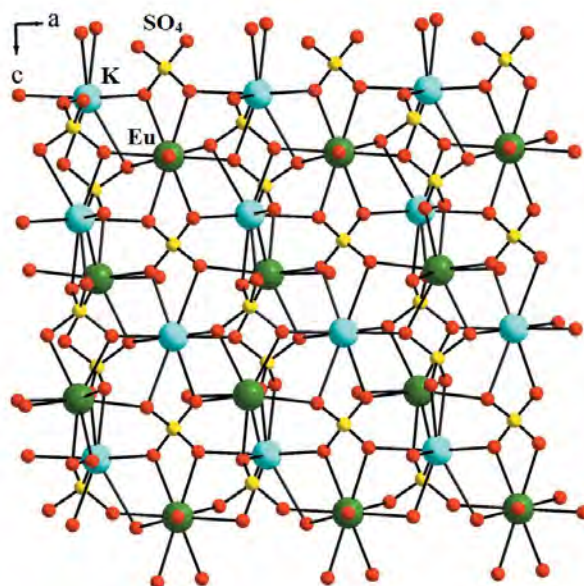


Рисунок 1.13 Проекция кристаллической структуры $\beta\text{-KEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Двойной сульфат $\text{TlEu}(\text{SO}_4)_2$ образует два типа кристаллогидратов. Кристаллическая структура моногидрата $\text{TlEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ такая же, как у $\alpha\text{-KEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [128].

Подробных данных о кристаллической структуре $\text{TlEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в литературе не представлено. Анализ характеристик элементарной ячейки представленных в работе [129], позволяет предположить, что соединение может быть изоструктурно описанным, в настоящей работе тетрагидратам $\text{AEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$).

Безводный двойной сульфат $\text{LiEu}(\text{SO}_4)_2$ кристаллизуется в ромбической сингонии с псевдотетрагональной ячейкой, пр. гр. $Pnn2$ (рисунок 1.14). Сульфатные тетраэдры в структуре, координированы ионами лития и европия. Координационный полиэдр лития – вытянутый тетраэдр, образованный двумя ребрами тетраэдров SO_4 . Европий в структуре восьмикоординирован и образует двухшапочную тригональную призму. В координации иона Eu^{3+} участвуют шесть сульфатных тетраэдров, два из которых координируют европий хелатно, а четыре монодентатно. Каждая сульфатная группа хелатно координирует один атом европия, а оставшимися вершинами связывается с еще двумя атомами европия. Одновременно, вершины сульфатного тетраэдра, участвующие в монодентатном связывании ионов европия, хелатно координируют ион лития. В результате всех связываний образуется трехмерный каркас кристаллической структуры [131].

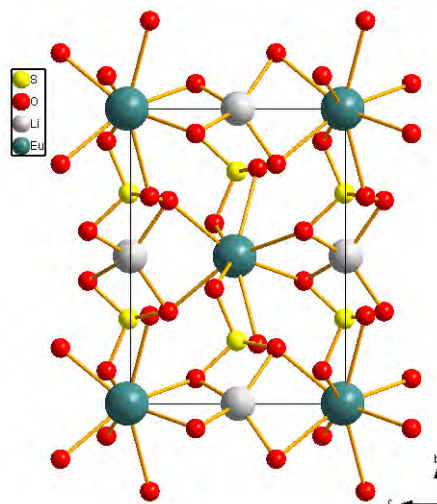


Рисунок 1.14 Проекция кристаллической структуры $\text{LiEu}(\text{SO}_4)_2$

Двойной сульфат $\text{KEu}(\text{SO}_4)_2$ кристаллизуется в триклинной сингонии, пр. гр. $P1$. В структуре атом европия координируется семью сульфатными

группами, одна из которых связана хелатно, а остальные монодентатно, таким образом, КЧ европия в структуре равно 8 (рисунок 1.15). В структуре имеется два типа сульфатных тетраэдров. Каждый из $S(1)O_4$ тетраэдров связывает по 4 соседних атома европия, в то время как тетраэды $S(2)O_4$ могут связывать только по три атома европия. В структуре формируется трехмерная сеть из восьмивершинников $[EuO_8]$ связывающихся через сульфатные тетраэды, в которой атомы калия занимают образующиеся пустоты.

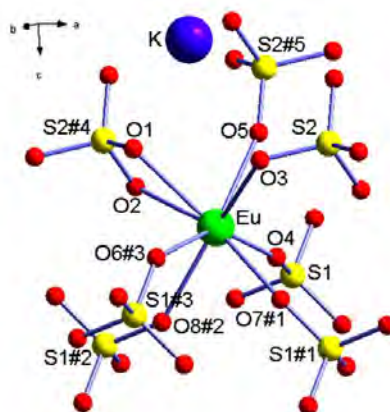


Рисунок 1.15 Строение асимметричной единицы в структуре $KEu(SO_4)_2$

Люминесцентные свойства двойного сульфата $KEu(SO_4)_2$ были измерены при длине волны возбуждения 370 нм (рисунок 1.16). Характерные $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 1 \rightarrow 4$) переходы ионов $Eu(III)$ при 595, 619, 653 и 689 нм хорошо показывают эффективный перенос энергии в структуре.

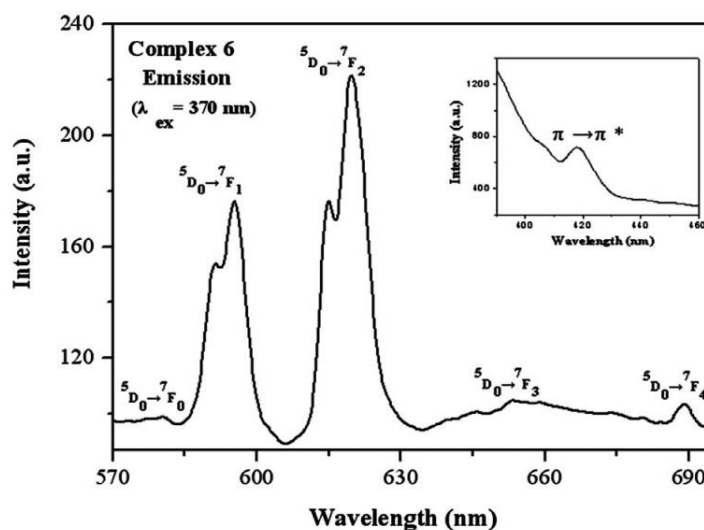


Рисунок 1.16 Спектр люминесценции $KEu(SO_4)_2$

Довольно слабый пик эмиссии ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ при 580 нм объясняется запрещенной симметрией эмиссии ионов Eu^{3+} в данном координационном полимере. Полосы излучения ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ относятся к заметным магнитным дипольным переходам, которые почти не подвержены влиянию координационной среды. С другой стороны, интенсивные полосы излучения ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, имеющие сильный электрический дипольный характер, являются сверхчувствительными к координационной среде [95].

Двойной сульфат $\text{NH}_4\text{Eu}(\text{SO}_4)_2$ кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр. гр. $P21/c$ (рисунок 1.17). Ион европия в структуре, окружен девятью атомами кислорода сульфатных групп. Две сульфатных группы координируют катион Eu^{3+} хелатно, а пять монодентатно. Моногранники $[\text{EuO}_9]$ связываются двумя общими ребрами в направлении b и одним общим ребром в направлении c . Связывание по направлению a , происходит через сульфатные тетраэдры. Таким образом, формируется трехмерный каркас, в котором ионы NH_4^+ занимают образующиеся пустоты.

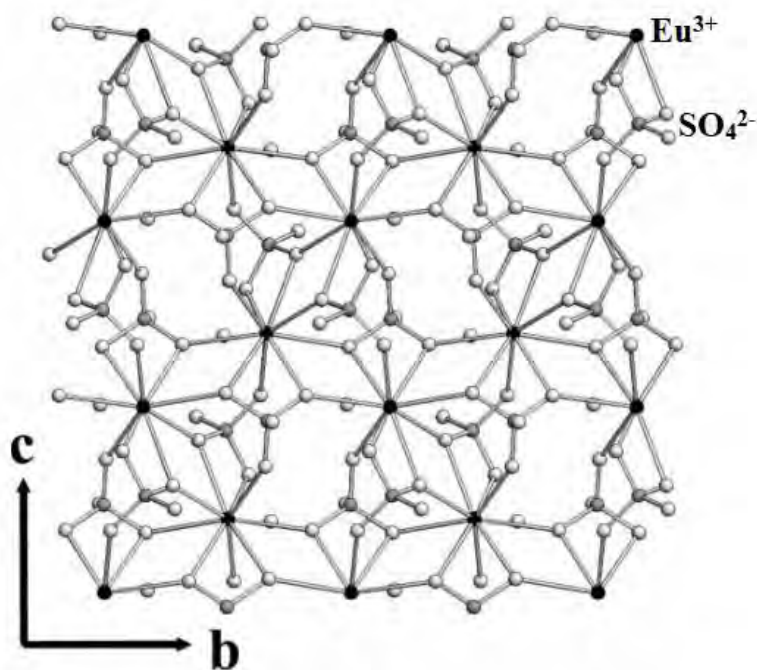


Рисунок 1.17 Проекция кристаллической структуры $\text{NH}_4\text{Eu}(\text{SO}_4)_2$

ИК-спектр соединения $\text{NH}_4\text{Eu}(\text{SO}_4)_2$ имеет два сильных пика в области 1405-1460 cm^{-1} соответствующих валентным колебаниям иона NH_4^+ .

Характерные полосы сульфатных групп проявляются в стандартных областях: 470, 580-660, 970-990 и 1025-1250 см^{-1} . Расщепление полос в спектре никак не объяснено [130].

Выводы по литературному обзору

1. Соединения европия с тетраэдрическими анионами, являются потенциальными мультифункциональными материалами, проявляя люминесцентные, оптические, электромагнитные и каталитические свойства. Химию европия, за счет повышенной устойчивости наполовину заполненного f-подуровня и, как следствие, стремления к двухвалентному состоянию, следует рассматривать отдельно от остальных редкоземельных элементов.
2. Кристаллическая структура большинства простых и сложных сульфатов европия не описана в литературе. Методами термического анализа с применением современного оборудования не изучалась термическая устойчивость сульфатов европия. Не исследованы термодинамические и кинетические характеристики процессов термической деструкции. Не определены стандартные энтальпии образования сульфатов европия.
3. Сведения о люминесцентно-спектральных свойствах сульфатов европия весьма эпизодичны. Структура и механизм образования спектров никак не объяснены.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА. МЕТОДЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

2.1 Характеристики используемых реактивов

Содержание примесей в продуктах синтеза определяется степенью чистоты используемых реактивов. В работе использованы только сертифицированные реактивы (Приложение, таблица 1).

Для приготовления растворов использовали бидистиллированную деионизированную воду. Для этого воду, полученную в электрическом дистилляторе, еще раз перегоняли в стеклянном перегонном аппарате, после чего пропускали воду через адсорбционные колонки, последовательно заполненные катионитом и анионитом. Полученная таким образом вода всегда имела показатель удельной электропроводности менее 1 мкСм/см.

2.2 Синтез исходных веществ²

2.2.1 Октагидрат сульфата европия

Октагидрат сульфата европия $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ получен кристаллизацией из водного насыщенного раствора при комнатной температуре в вакуум-эксикаторе при пониженном давлении. Насыщенный раствор готовили путем растворения безводного сульфата европия $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ массой 2.50г в 100 мл деионизированной воды при температуре 20°C. Образовавшийся, в процессе кристаллизации, поликристаллический препарат отделяли от маточного раствора, отжимали между листами фильтровальной бумаги и выдерживали при комнатной температуре на часовом стекле в эксикаторе с прокаленным силикагелем до постоянной массы. Таким образом, получены белые блестящие кристаллы октагидрата сульфата европия (III).

² Все синтезы выполнены автором лично

2.2.2 Безводный сульфат европия (III)

Сульфат европия (III) получали осаждением из раствора нитрата европия концентрированной серной кислотой. Оксид европия перед взвешиванием прокаливали в муфельной печи при температуре 1000°C в течение 10 часов, для удаления сорбированных газов и продуктов их взаимодействия с Eu_2O_3 ($\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3$, $\text{Eu}(\text{OH})_3$). Необходимые объемы растворов кислот отмеряли с помощью стеклянных мерных цилиндров.

В стеклянную круглодонную колбу объемом 100 мл помещали навеску оксида европия весом 5,00 г, затем небольшими порциями добавляли 6,1 мл концентрированного раствора азотной кислоты ($C(\text{HNO}_3)=14,6$ моль/л). Реакционную смесь нагревали на мешалке до полного растворения оксида. В результате был получен раствор нитрата европия (III):



После охлаждения раствора к нему в небольшом количестве добавляют 2.6 мл (избыток 10%) концентрированного раствора серной кислоты ($C(\text{H}_2\text{SO}_4)=17,9$ моль/л), не допуская сильного разогрева реакционной смеси. В результате образуется осадок сульфата европия:



После осаждения смесь перегоняли до сухого остатка. Порошок сульфата европия дополнительно прокаливали в трубчатой печи при температуре 500°C для удаления сорбированной кислоты, а затем отжигали в муфельной печи при той же температуре в течение 7 дней для образования приемлемой структуры кристаллитов.

Данный метод синтеза имеет ряд существенных преимуществ:

- При проведении синтеза, никакие катионы, кроме Eu^{3+} , не вводятся в реакционную смесь, что исключает возможность их замещения в кристаллической структуре.
- Сульфат европия осаждается из гомогенного раствора нитрата, что обеспечивает высокую стехиометрию образца.

- Реакция проводится в среде концентрированной серной кислоты, что позволяет на самых ранних стадиях формировать структуру безводного сульфата, а не его кристаллогидратов.

2.2.3 Сульфид европия (II)

2.2.3.1 Синтез микрокристаллических образцов

Моносульфид европия EuS синтезировали по высокотемпературной реакции взаимодействия оксида европия Eu_2O_3 с парами сероуглерода. Подробная схема установки синтеза представлена на рисунке 1 Приложения.

Газообразный аргон со скоростью 6 л/ч пропускали через стеклянную круглодонную колбу с сероуглеродом, нагретую до 40°C в колбонагревателе. Сначала, поток аргона с парами CS_2 пропусклся через вертикальный кварцевый реактор с загруженным в него оксидом европия ($m = 10\text{г}$), при комнатной температуре в течение 30 мин. Затем, с помощью программируемого регулятора, температура в вертикальной печи увеличивалась до 1100°C со скоростью $50^\circ\text{C}/\text{мин}$. После этого, процесс проводили, при заданных параметрах, в течение 5ч. Очень важным условием является поддержание заданного значения температуры. Уменьшение скорости синтеза приведет к появлению в образцах смешанного сульфида европия Eu_3S_4 , а повышение температуры может привести к диссоциации моносульфида европия с образованием нестехиометрических фаз типа EuS_{1-x} . Выходящие из реактора газы, для поглощения токсичных компонентов, поочередно пропускали через насыщенные водные растворы сульфата меди и гидроксида натрия. После стадии синтеза реактор охлаждали в режиме выключенной печи до комнатной температуры. Затем отключали нагрев сероуглерода, но поток аргона пропускали через всю систему еще в течение 1 ч. Процесс можно описать уравнением:



Получаемый таким образом поликристаллический продукт имеет стехиометрический состав EuS и не содержит примесей. Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, порошок образован частицами с размерами в диапазоне 1-5 мкм, а в форме частиц можно наблюдать кубический мотив. По-видимому, потеря огранки происходит из-за природы реакции обмена, определяемой непрерывным диффузионным массопереносом в твердой фазе.

2.2.3.2 Синтез нанокристаллических образцов

Для синтеза кубических нанокристаллов EuS , использовали методику, подробно описанную в работах [132, 133]. Прекурсором для получения нанокристаллов EuS является тетрафенилфосфония тетраakis-(диэтилдитиокарбамат) европия (III), $(\text{PPh}_4)[\text{Eu}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4]$.

Раствор тригидрата диэтилтиокарбамата натрия $(\text{Na}(\text{S}_2\text{CNEt}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}; 14 \text{ г})$ в 30 мл метанола добавляли к гексагидрату хлорида европия $(\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}; 5,6 \text{ г})$, растворенному в 30 мл метанола, при перемешивании и прореагировав в течение 3 часов. После того как реакцию смесь фильтровали, к фильтрованному раствору добавляли раствор BrPPh_4 (6,4 г) в 30 мл метанола и перемешивали в течение 9 часов. Полученный осадок отделяют фильтрованием и промывают два раза этанолом.

Полученный $(\text{PPh}_4)[\text{Eu}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4]$ (0,54 г), растворяли в олеиламине (4,86 г) в атмосфере азота, и смесь нагревали при 140°C и перемешивали в течение 10 минут. После этого реакцию смесь нагревали до 300°C и перемешивали в течение 6 часов, полученную пурпурную жидкость центрифугировали при 5000 об/мин в течение 10 минут. Подготовленные нанокристаллы EuS добавляли к 8 мл толуола и центрифугировали при 13000 об/мин в течение 15 минут, и путем декантации отделяли осадок от жидкой фазы.

2.3 Методы физико-химического анализа

2.3.1 Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ

Фазовый состав поликристаллических образцов определяли по данным рентгеновской дифрактометрии. Идентификация данных проводилась с помощью базы данных PDF-2. Для проведения фазового анализа использовали дифрактометры ДРОН-7 и BRUKER D2 PHASER³ с линейным детектором LYNXEYE (CuK_α-излучение, Ni-фильтр).

Для уточнения кристаллической структуры поликристаллических образцов, набор дифракционных данных получали на дифрактометре BRUKER D8 ADVANCE⁴ с линейным детектором VANTEC.

Полнопрофильное уточнение кристаллических структур было выполнено методом Ритвельда [134] с применением программы TOPAS 4.2 [135]. В основе определения структуры методом Ритвельда лежит сопоставление расчетных и экспериментальных значений интенсивности дифракционных отражений, которые изреряются в определенных точках дифрактограммы, получаемой при шаговом сканировании образца. Все этапы уточнения структуры преследуют цель добиться лучшего соответствия между расчетной и экспериментальной дифракционными картинками. Критериями адекватности структурной модели служили факторы сходимости: R_{wp} , R_p , χ^2 , R_B ; которые должны быть минимальными на завершающем этапе уточнения [136]. Для всех кристаллических структур проведена проверка в программе PLATON [137]. Для высоко- и низкотемпературных исследований применяли приставку Anton Paar ТТК 450.

Исследование монокристалльных образцов проводили с использованием монокристалльного дифрактометра BRUKER D8 VENTURE⁵, оснащенного

³ Тюменский индустриальный университет

⁴ Лаборатория кристаллофизики Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН

⁵ Институт неорганической и аналитической химии Гиссенского университета имени Юстуса Либиха (Германия)

CCD-детектором PHOTON 100 и источником микрофокусировки I μ S-Mo (Mo K α) с коллимирующим многослойным зеркалом Quazar. Поправки на поглощение вводились с помощью программы SADABS. Структуры были расшифрованы прямыми методами с использованием пакета SHELXS [138] и уточнены в анизотропном подходе для неводородных атомов с помощью программы SHELXL. Все атомы водорода молекул H₂O были найдены с помощью разностных карт Фурье и уточнены с ограничениями длины связи. Тест структур на наличие недостающих элементов симметрии и возможных пустот производился с помощью программы PLATON [137].

Для визуализации кристаллических структур использовали пакет программ Diamond 3.0 [139].

2.3.2 Синхронный термический анализ. Метод Киссинджера

Термический анализ в потоке аргона и синтетического воздуха проводили на приборе синхронного термического анализа STA 499 F5 Jupiter NETZSCH.

Исследование образцов проводили в алундовых тиглях. Скорость нагревания 3°C/мин. Для определения энтальпии процессов, прибор откалиброван по следующим реперным веществам: In, Sn, Bi, Zn, Al, Ag, Au, Ni. Площадь пиков тепловых эффектов определена в программе «Proteus 6 2012», температуры проявления пиков и их площадь в параллельных опытах воспроизводятся с погрешностью, которая не превышает 0.3%.

Значения энтальпий образования соединений рассчитаны по следствию из закона Гесса:

$$\Delta H^0 = \sum \Delta Hf_{\text{продуктов}}^0 - \sum \Delta Hf_{\text{реагенты}}^0 \quad (2.1)$$

В основу определения кинетических характеристик процессов положено уравнение Киссинджера [140] в линеаризованной форме:

$$\frac{-1}{T_m} = \frac{1}{E} \cdot R \ln \left[\frac{\beta}{T_m^2} \right] - \frac{R}{E} \ln \left[\frac{AR}{E} \right] \quad (2.2)$$

где T – температура, при которой скорость реакции максимальна, β – скорость нагрева град/с, E – энергия активации, A – предэкспоненциальный множитель. Метод Киссинджера является одним из самых популярных подходов для определения кинетических параметров методом термического анализа и основан на регистрации пика дифференциальной кривой, при изменении скорости нагрева образца. Для достоверного результата достаточно получить данные по 3-5 скоростям. Порядок реакции всегда принимается равным 1 [141-148].

Основной закон химической кинетики, впервые сформулированный Гульдбергом и Вааге [149] применительно к твердофазным и топохимическим реакциям записывается в форме:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (2.3)$$

Очевидно, что скорость реакции ($d\alpha/dt$) пропорциональна некоторой функции от количества реагента ($f(\alpha)$).

Зависимость скорости реакции от температуры может быть описана несколькими уравнениями [150], но наиболее часто используют уравнение, предложенное еще Сванте Аррениусом [151]:

$$k(T) = A \exp\left[\frac{-E}{RT}\right] \quad (2.4)$$

Объединение уравнений 2.3 и 2.4 дает нам:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Af(\alpha) \exp\left[\frac{-E}{RT}\right] \quad (2.5)$$

Продифференцировав части уравнения 2.5 можно получить:

$$\frac{d\left[\frac{d\alpha}{dt}\right]}{dt} = A \exp\left[\frac{-E}{RT}\right] \frac{d[f(\alpha)]}{dt} + Af(\alpha) \frac{d\left[\exp\left[\frac{-E}{RT}\right]\right]}{dt} \quad (2.6)$$

Если скорость нагревания dT/dt определить как β то $d[\exp[-E/RT]]/dt = E\beta/RT^2 \exp[-E/RT]$. При определении T как температуры максимума пика $T=T_m$, $d[d\alpha/dt]/dt=0$, уравнение 2.6 примет вид:

$$0 = \frac{d[f(\alpha)]}{dt} + f(\alpha) \frac{E\beta}{RT_m^2} \quad (2.7)$$

Если $f'(\alpha) = d[f(\alpha)]/d\alpha$, тогда $d[f(\alpha)]/dt = f'd\alpha/dt$ и уравнение 2.7 принимает вид:

$$0 = A \exp \left[\frac{-E}{RT_m} \right] f'(\alpha) + \frac{E\beta}{RT_m^2} \quad (2.8)$$

Выразив β/T_m^2 и применив натуральный логарифм, получаем:

$$\ln \left[\frac{\beta}{T_m^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{E} \right] + \ln[-f'(\alpha)] - \frac{E}{RT_m} \quad (2.9)$$

Если предполагается что реакция первого порядка то $f'(\alpha)=(1-\alpha)$, $f''=-1$, $\ln[-f'(\alpha)]=0$ и уравнение 2.9 упрощается до:

$$\ln \left[\frac{\beta}{T_m^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{E} \right] - \frac{E}{RT_m} \quad (2.10)$$

Линеаризовав уравнение 2.10, получаем 2.2.

Одно из допущений, на которых базируется метод Киссинджера, заключается в том, что один и тот же механизм и как следствие кинетические параметры сохраняются на протяжении всей реакции, что маловероятно. Энергия активации, определяемая по пиковой температуре реакции в одной точке, может отличаться от той, которая наблюдается во время ранних или поздних этапов реакции. Тем не менее, метод Киссинджера обеспечивает получение достаточно точных усредненных кинетических параметров процессов, что является весьма приемлемым для формирования большинства заключений [152, 153].

Другое практическое ограничение заключается в том, что метод Киссинджера нельзя использовать для экспериментов с охлаждением. Данное ограничение является как математическим, так и экспериментальным. Уравнение Киссинджера выводится только для экспериментов по нагреванию, а ошибочное определение значения температуры максимума тепловыделения связано с переохлаждением образцов [154].

2.3.3 Электронная микроскопия

Исследование морфологии образцов проводили на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6510LV. Исследуемые образцы наносили на токопроводящую подложку (углеродный скотч) и покрывали нанометровым

слоем золотой пленки для предотвращения электростатической зарядки образца. Под влиянием пучка электронов также образуется характеристическое рентгеновское излучение, которое может быть использовано для получения информации о качественном и количественном элементном составе образца [155]. Для регистрации рентгеновского излучения, при построении спектра элементов в выбранных участках поверхности образца, используется рентгеновский энергодисперсионный анализатор Oxford Instruments X-Max. Погрешность в определении содержания элементов составляет $\pm 0.2\%$.

Исследование наночастиц производили с помощью туннельного микроскопа Philips CM30/STEM.

2.3.4 Колебательная спектроскопия

Исследование порошкообразных материалов проводили на ИК Фурье-спектрометре ФСМ 1201. Образец для исследования готовили в виде таблетки с прокаленным бромидом калия. Таблетку помещали на пути луча и записывали спектр.

Неполяризованные рамановские спектры были получены в геометрии обратного рассеяния с использованием рамановского спектрометра с тройным монохроматором Horiba Jobin Yvon T64000, работающего в режиме двойного вычитания. Спектральное разрешение записанных стоксовых рамановских спектров было установлено на уровне $\sim 2.5 \text{ см}^{-1}$. Микроскопе Olympus BX41, с объективом Olympus 50 Olymр, обеспечивает диаметр фокусного пятна на образце около 3 мкм. В качестве источника возбуждающего света использовалась одномодовая линия аргона 457,9 нм от Ar^+ -лазера Spectra-Physics Stabilite 2017 мощностью 1 мВт на образце. Интенсивность лазерного излучения регулировали, чтобы избежать нагрева образца.

2.4.5 Ультрафиолетовая спектроскопия

Измерение спектров диффузного отражения проводилось на спектрофотометре UV-2600 фирмы Shimadzu (Япония), оснащенном приставкой ISR-2600Plus с интегрирующей сферой. Прибор обладает двулучевой оптической схемой, оснащен галогеновым (видимая и ближняя ИК-области) и дейтериевым (ультрафиолетовая область) источниками света. Для регистрации применяются два вида детекторов: фотоэлектрический умножитель ФЭУ типа R-928 (УФ и видимая область) и детектор InGaAs (ближняя ИК область). Диапазон измеряемых длин волн составляет от 220 нм до 1400 нм. Съёмку проводили стандартным методом, в качестве эталона использовали сульфат бария (99,8%).

По данным спектроскопии диффузного отражения производили расчет величины оптической щели. Для расчета применяли теорию, разработанную Р. Kubelka и F.Z. Munk-Aussing, согласно которой диффузное отражение образца зависит только от отношения коэффициента поглощения K и коэффициента рассеяния S :

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S},$$

где $F(R_{\infty})$ -функция Кубелки-Мунка;

R_{∞} -диффузное отражение от бесконечно тонкого образца, равное $R_{\text{образца}}/R_{\text{BaSO}_4}$;

K -коэффициент поглощения образца;

S -коэффициент рассеяния образца.

2.4.6 Люминесцентная спектроскопия⁶

Спектры люминесценции регистрировали с помощью спектрофотометра Horiba Jobin Yvon Spex Fluorolog 3, оснащенного коротко-дуговой лампой

⁶ Институт неорганической и аналитической химии Гиссенского университета имени Юстуса Либиха (Германия)

мощностью 450 Вт ХЕ (USHIO), двойными решеточными возбуждающими и испускающими монохроматорами и фотоумножителем (R928P) с использованием программного обеспечения FluoroEssence. Спектры, как возбуждения, так и излучения были скорректированы на спектральный отклик монохроматоров и детектора с использованием коррекций спектров, предоставленных производителем. Кроме того, спектры возбуждения были скорректированы по спектральному распределению интенсивности лампы с помощью фотодиодного эталонного детектора.

ГЛАВА 3. СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКАТИОННЫХ СУЛЬФАТОВ ЕВРОПИЯ $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, EuSO_4

3.1 Некоторые структурные, оптические и люминесцентно-спектральные свойства октагидрата сульфата европия $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Кристаллизация из водного раствора, содержащего ионы Eu^{3+} и SO_4^{2-} в мольном отношении 2:3, в стандартных условиях (298К, 101325 Па), в течение 48 часов приводит к получению ограненных монокристаллов (0.2 - 0.7 мм) октагидрата сульфата европия $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (рисунок 3.1.а), кристаллизующегося в моноклинной сингонии, *np. gr.* $C2/c$ ($a = 13.5771(16)\text{Å}$, $b = 6.76753(79)\text{Å}$, $c = 18.3478(22)\text{Å}$, $\beta = 102.2523(28)^\circ$, $V = 1647.46(34)\text{Å}^3$) (рисунок 3.1.б). Кристаллическая структура соединения подробно обсуждается в разделе 1.2.2.

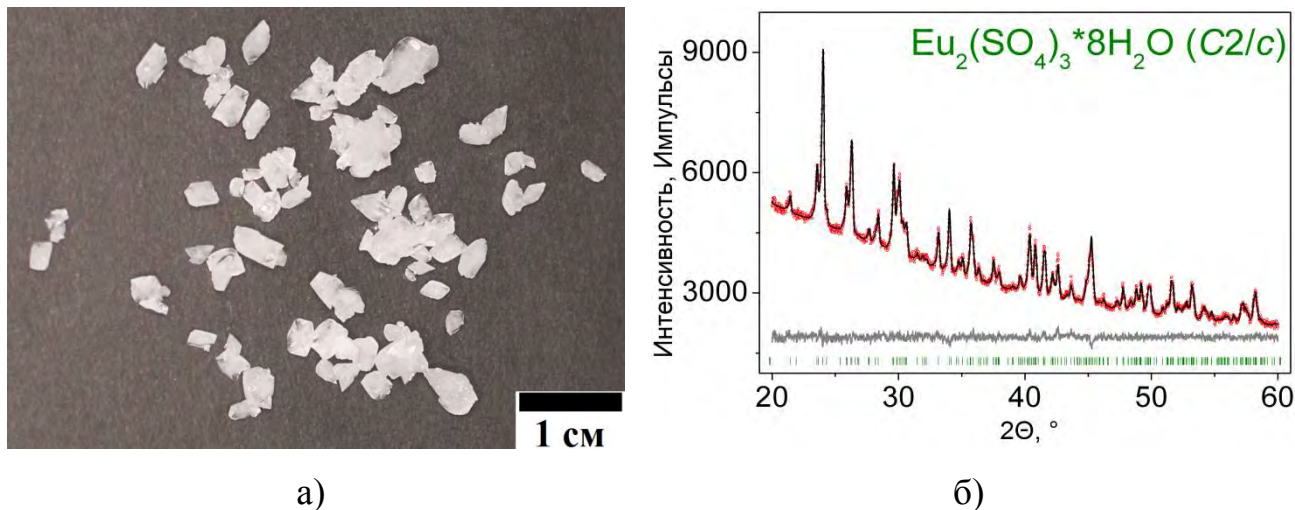


Рисунок 3.1 Фотография монокристаллов (а) и дифрактограмма октагидрата сульфата европия (III) $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (б)

Соединение показывает положительные анизотропные значения коэффициентов термического расширения по всем кристаллографическим направлениям (рисунок 3.2). Коэффициент расширения по направлению b имеет минимальное значение, что, предположительно, связано с возрастанием

сил водородных связей вдоль данного направления при растягивании цепей $[\text{Eu-O-S-O}]_n$.

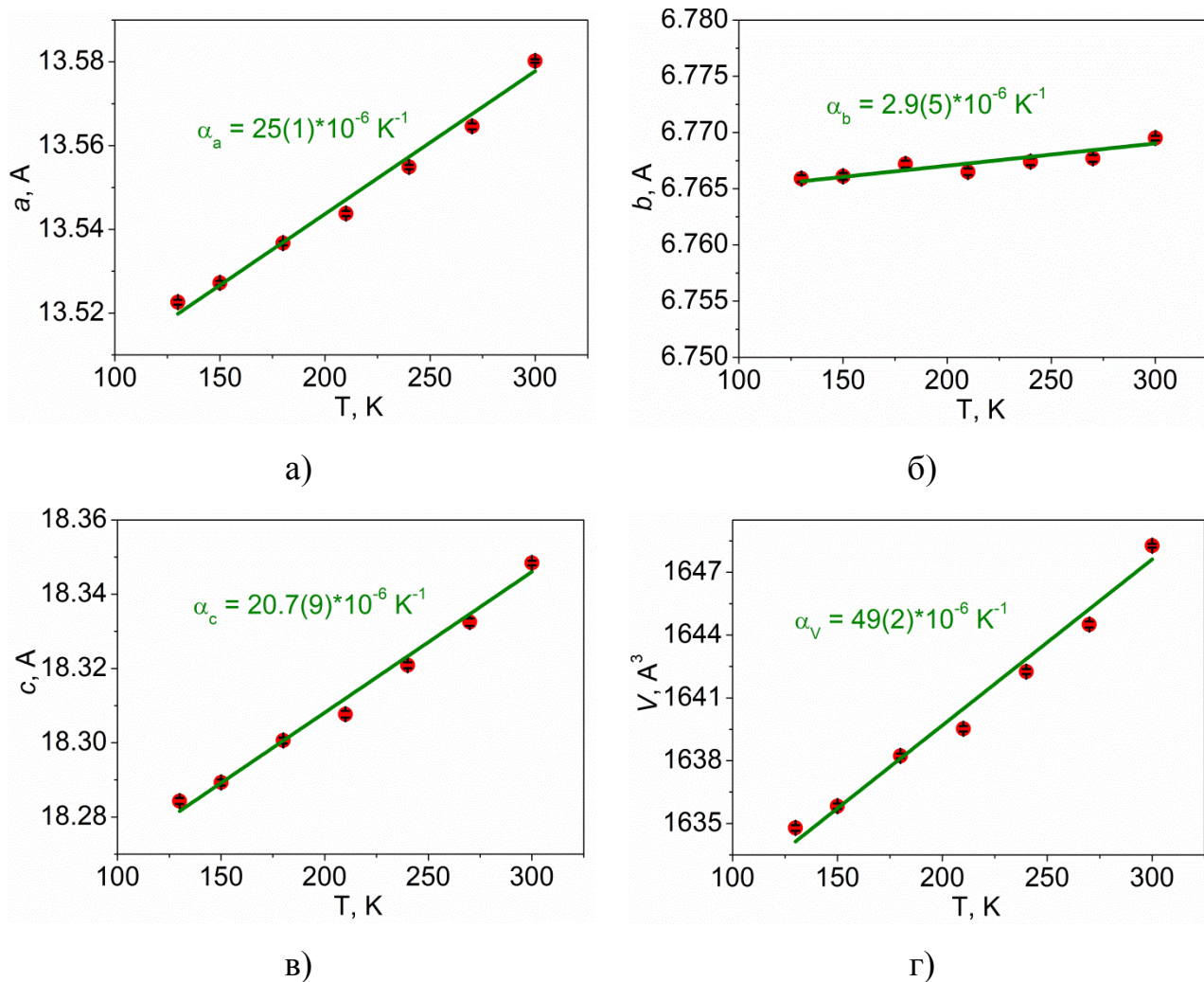


Рисунок 3.2 Температурные зависимости параметров элементарной ячейки $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$: а) a , б) b , в) c , г) V

Структурный состав был подтвержден методами ИК-спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния (рисунок 3.3). Колебательное представление для моноклинного $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ можно записать как $\Gamma = 61A_g + 60A_u + 62B_g + 60B_u$, где активные комбинационные колебания равны $\Gamma_{\text{КР}} = 61A_g + 62B_g$, а активные инфракрасные колебания – $\Gamma_{\text{ИК}} = 60A_u + 60B_u$. Деформационное колебание НОН находится в районе 1636 см^{-1} в инфракрасном спектре, в то время как симметричные и антисимметричные валентные колебания находятся в диапазоне $3150\text{-}3500 \text{ см}^{-1}$. Исчерпывающий

теоретический анализ колебательных мод тетраэдров SO_4 в положениях C_1 и C_2 внутри кристаллической структуры с симметрией C_{2h} представлен в разделе 3.2. Симметричное валентное колебание SO_4 проявляется в диапазоне $950\text{-}1020\text{ см}^{-1}$ в инфракрасном спектре и в диапазоне $990\text{-}1010\text{ см}^{-1}$ в спектре комбинационного рассеяния. Слабые спектральные полосы в диапазоне $1035\text{-}1200\text{ см}^{-1}$ в спектре комбинационного рассеяния соответствуют асимметричным валентным колебаниям SO_4 , тогда как в инфракрасном спектре эти колебательные моды проявляются в виде сильных широких полос в диапазоне $1020\text{-}1200\text{ см}^{-1}$. Спектральные пики в диапазоне $400\text{-}700\text{ см}^{-1}$ представляют собой деформационные колебания сульфат-ионов. Колебательные моды ниже 400 см^{-1} – это вращательные колебания сульфат-ионов, поступательные и смешанные колебания структурных единиц $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

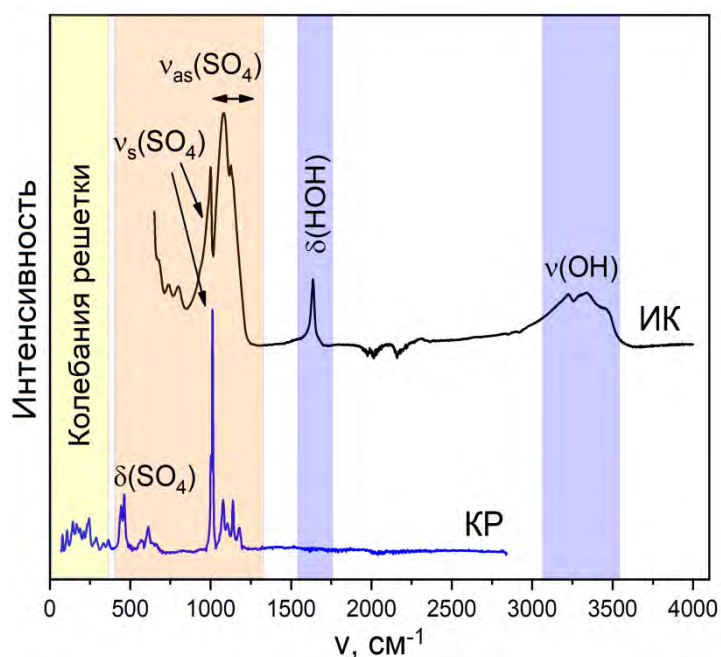


Рисунок 3.3 Инфракрасный (черная линия) и Рамановский (синяя линия) спектры $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Путь по высокосимметричным точкам зоны Бриллюэна для $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ был выбран как $\Gamma - C | C_2 - Y_2 - \Gamma - M_2 - D | D_2 - A - \Gamma | L_2 - \Gamma - V_2$ (Приложение, рисунок 2.а). Координаты этих точек: $\Gamma (0, 0, 0)$, $C (-0.315,$

0.315, 0), C₂ (-0.685, -0.315, 0), Y₂ (-0.5, -0.5, 0), M₂ (-0.5, -0.5, 0.5), D (-0.695, -0.305, 0.5), D₂ (-0.305, 0.305, 0.5), A (0, 0, 0.5), L₂ (-0.5, 0, 0.5), V₂ (-0.5, 0, 0).

Для Eu₂(SO₄)₃·H₂O эксперимент показывает значение оптической ширины запрещенной зоны при 4,57 эВ (край поглощения, выраженный в нм, составляет 270,13 нм) (Приложение, рисунок 2.б). Расчетное значение ширины запрещенной зоны Eu₂(SO₄)₃·8H₂O определяется как разница между верхом валентной зоны и низом зоны проводимости. Поскольку европий относится к лантанидам, зонная структура представлена компонентами со спином вверх и со спином вниз. Как видно из рисунка 2 (в,г) Приложения, Eu₂(SO₄)₃·8H₂O является непрямым запрещенным материалом со значением ширины запрещенной зоны, равным E_{ig} = 4,142. Верх валентной зоны находится в точке Г, в то время как низ валентной зоны локализован в окрестности точки Y. Следует отметить, что величина прямой запрещенной зоны очень близка к непрямой запрещенной зоне, поскольку электронная ветвь в районе 4,15 эВ практически плоская. Прямой электронный переход расположен в центре зоны Бриллюэна.

Парциальная плотность состояний Eu₂(SO₄)₃·8H₂O, учитывающая вклад каждого типа атомов, показана на рисунке 3 Приложения. Можно утверждать, что верх валентной зоны состоит из p-электронов кислорода, а низ зоны проводимости образован f-электронами ионов Eu³⁺ (плоская ветвь при 4,15 эВ). Вклад ионов серы и водорода значительно меньше по сравнению с Eu и O.

Спектр возбуждения и спектр люминесценции высокого разрешения при различных температурах представлены на рисунке 3.4. В спектре возбуждения при комнатной температуре наблюдаются переходы из основных состояний ⁷F₀ и термически заселенных ⁷F₁ в возбужденные состояния от ⁵D₀ до ⁵I₆, причем наиболее интенсивным из них является ⁵L₆ ← ⁷F₀ (393 нм). При охлаждении до 77 К спектр возбуждения изменяется, и возбуждение от ⁷F₁ больше не наблюдается, так как при этой температуре тепловая населенность этого основного состояния намного ниже, чем при комнатной температуре.

Общее затухание излучения контролировалось для перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (Приложение, рисунок 4). При комнатной температуре время жизни Eu^{3+} в $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ составляет 0.2080(3) мс, что значительно ниже, чем для чистых неорганических соединений Eu^{3+} . Причиной того является безызлучательная диссипация энергии колебаниями ОН в молекулах воды, координированных с трехвалентным европием. Время эмиссии $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ при 77К несколько увеличивается – 0,2155(2) мс.

3.2 Кристаллическая и электронная структура, термическое расширение и люминесцентно-спектральные свойства безводного сульфата европия (III)

$\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$

Подробное описание синтеза безводного сульфата европия (III) представлено в разделе 2.2.2. По данным растровой электронной микроскопии, полученный препарат сульфата европия преимущественно сформирован ограниченными частицами с размером от 10 до 50 мкм (Приложение, рисунок 5). Распределение элементов в образце, по данным рентгенофлуоресцентного анализа, соответствует теоретическому (Приложение, рисунки 6, 7, таблица 2).

Дифрактограмма соединения представлена на рисунке 3.5, основные кристаллографические параметры приведены в таблице 3.1 и таблицах 3-5 Приложения. Соединение $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр.гр. $C2/c$. Структура представлена чередованием идентичных катионных слоев, состоящих из атомов европия, с различными по строению анионными слоями сульфатных тетраэдров. Все слои параллельны направлению c (рисунок 3.6.а).

Ион европия в структуре окружен семью сульфатными группами, две из которых являются хелатообразующими, вследствие чего общее координационное число европия в структуре равно девяти (рисунок 3.6.б). Координационный многогранник представляет из себя искаженную трехшапочную тригональную призму. Координационные многогранники,

соединяясь попарно плоскостями, состоящими из трех атомов кислорода, образуют цепи, параллельные оси c (рисунок 3.6.в). Связывание цепей с параллельными слоями кристаллографически разных сульфатных групп приводит к образованию трехмерного каркаса кристаллической структуры. В координационном многограннике длины восьми связей Eu-O лежат в интервале от 2.30-2.58Å. Одна связь имеет длину 2.80Å, что позволяет представить координационное число европия в структуре как 8+1.

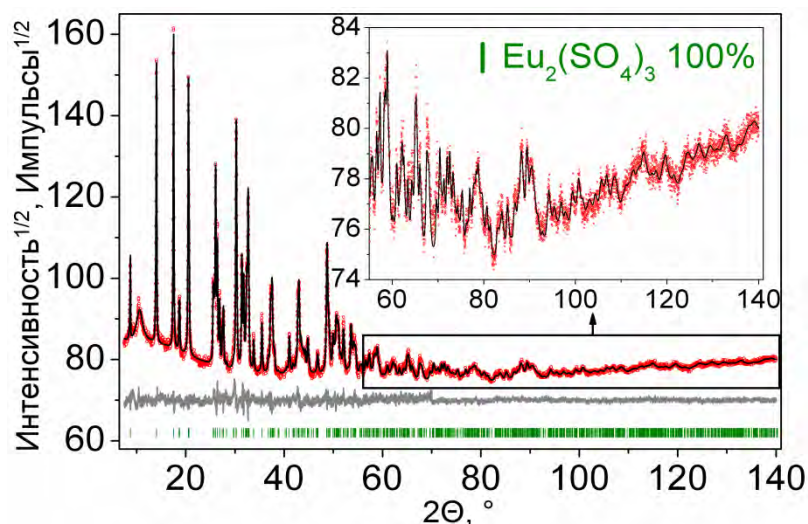


Рисунок 3.5 Наблюдаемая (красные точки), расчетная (черная сплошная линия) и разностная (серая сплошная линия) дифрактограммы сульфата европия (III) $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$

Таблица 3.1 Основные кристаллографические параметры сульфата европия (III) $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$

Пр. гр.	$C2/c$
$a, \text{Å}$	21.2787(8)
$b, \text{Å}$	6.6322(3)
$c, \text{Å}$	6.8334(3)
$\beta, ^\circ$	108.002(2)
$V, \text{Å}^3$	917.16(6)
Z	4
$R_{wp}, \%$	1.31

$R_p, \%$	1.18
$R_{exp}, \%$	0.84
χ^2	1.56
$R_B, \%$	0.59

В структуре присутствуют два типа сульфатных тетраэдров. В первом типе тетраэдров два атома кислорода монодентатно связывают два атома европия. Оставшиеся два атома связывают три атома европия: один – хеллатно и два монодентатно (рисунок 3.6.г). В тетраэдрах второго типа по два атома кислорода попарно координируются двумя атомами европия. При этом один атом европия связывается хелатно, а один – монодентатно (рисунок 3.8д). В обоих тетераэдрах углы O-S-O отличаются от идеального тетраэдрического и лежат в диапазоне 102-121°, что приводит к существенному искажению тетраэдров. Сульфатные тетраэдры в сульфате европия (III) испытывают куда более существенное искажение, по сравнению с тетраэдрами в структурах кристаллогидратов сульфата европия, по видимому из-за большей жесткости структуры безводного сульфата.

По данным температурной рентгеновской дифракции (рисунок 3.7), соединение характеризуется положительными анизотропными значениями коэффициентов термического расширения. Однако по направлению b , в интервале температур 300-550К наблюдается почти нулевой коэффициент расширения. Предположительно это связано с растяжением цепей $[EuO_9]_n$ в направлении c , происходящем без значительных изменений толщины слоя в направлении b (режимы жестких единиц). Наглядно данный процесс представлен в Приложении на рисунке 8. Если рассмотреть систему из атомов европия как связанную цепь вдоль направления c , то одновременное увеличение межатомных расстояний d и межатомных углов α может происходить без значительного увеличения толщины слоя в направлении b .

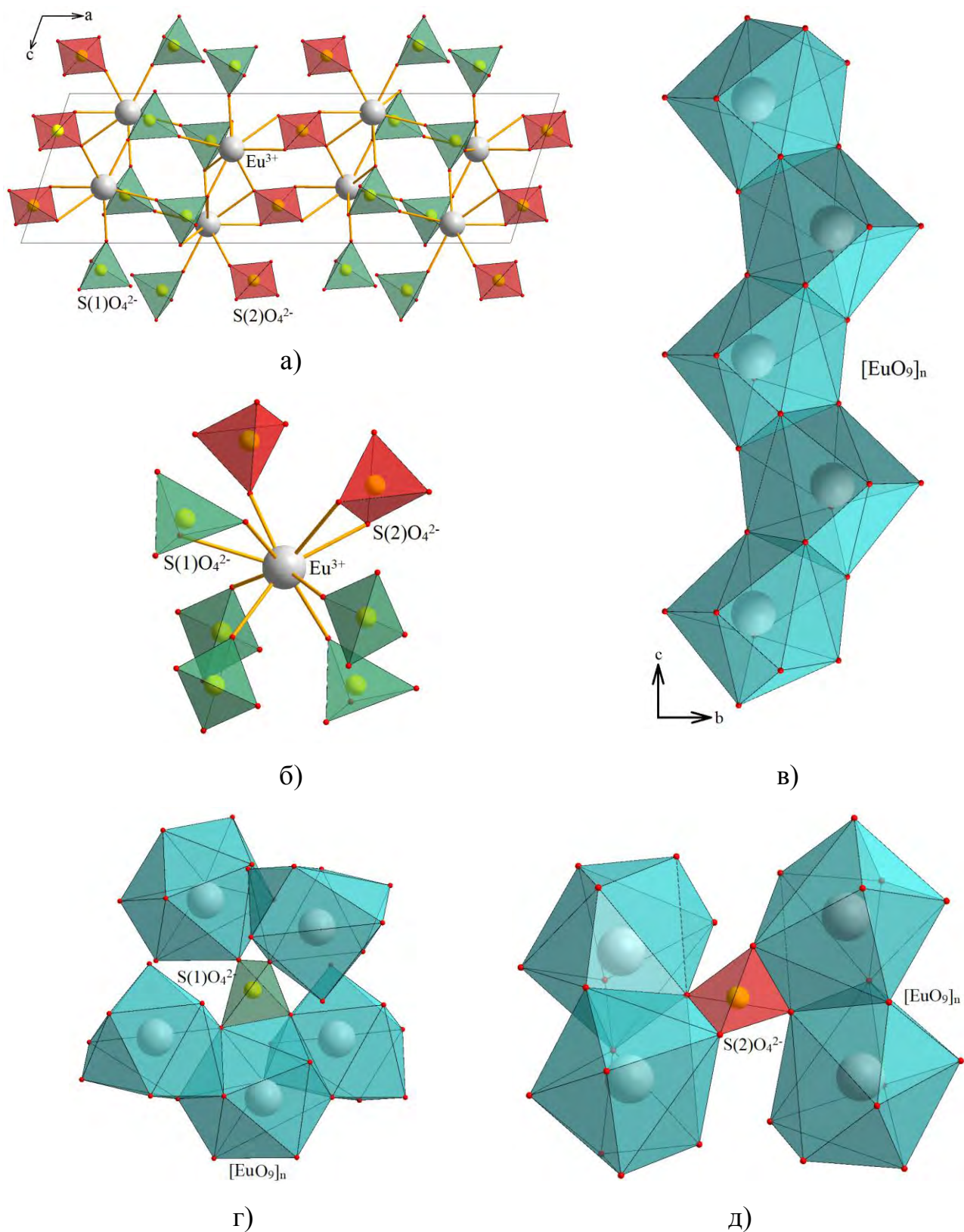


Рисунок 3.6 Проекция кристаллической структуры $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ (а). Координация ионов Eu^{3+} (б), сочленение координационных многогранников $[\text{EuO}_9]$ (в), координационное связывание сульфатных тетраэдров (г, д) в структуре

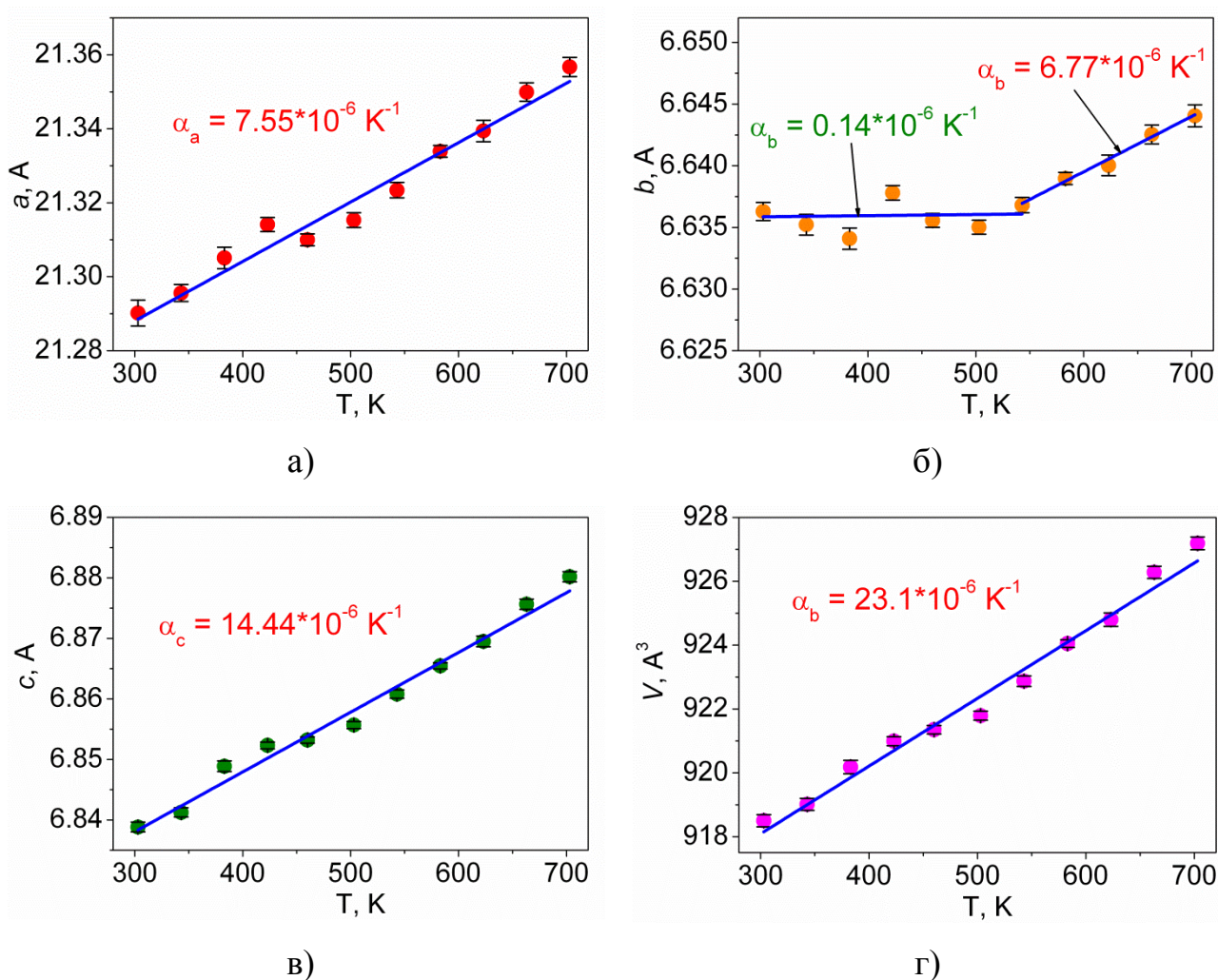


Рисунок 3.7 Температурные зависимости параметров элементарной ячейки $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$: а) a , б) b , в) c , г) V

Спектр комбинационного рассеяния света и инфракрасный спектр, полученные для $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$, представлены на рисунке 3.8. Колебательное представление для моноклинной фазы $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ в центре зоны Бриллюэна: $\Gamma_{\text{vibr}} = 25A_g + 26B_g + 25A_u + 26B_u$. Акустическими модами являются $\Gamma_{\text{acoustic}} = A_u + 2B_u$, а остальные моды – оптические. Колебательные моды с неприводимыми представлениями A_g и B_g активны в спектрах комбинационного рассеяния света, а моды A_u и B_u – в инфракрасном спектре. По данным рентгеноструктурного анализа, кристаллическая структура $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ содержит два кристаллографически независимых тетраэдра SO_4 : S(1) и S(2). Каждая

идеальная тетраэдрическая группа SO_4 имеет четыре КР-активных ($\nu_1 - \nu_4$) и два ИК-активных (ν_3, ν_4) нормальных колебания.

Частоты внутренних колебаний SO_4 подчиняются следующим выражениям: $\nu_3 > \nu_1$ и $\nu_4 > \nu_2$ [156]. В случае изолированных групп SO_4 антисимметричное колебание ν_3 наблюдается около 1100 см^{-1} , симметричное валентное колебание ν_1 – в районе 980 см^{-1} , а деформационные моды ν_4 и ν_2 находятся в области 600 и 450 см^{-1} [156, 157]. Из теоретико-группового анализа можно получить количество колебательных мод в различных спектральных областях. Корреляционные соотношения между свободными тетраэдрами SO_4 с симметрией T_d , симметрией позиций в кристаллической решетке и симметрией кристаллической структуры приведены в таблицах 3.2 и 3.3. Можно сделать вывод о том, что в спектрах комбинационного рассеяния, в области валентных колебаний, может наблюдаться 12 спектральных полос. Три из них представляют собой полносимметричные колебания SO_4 , и девять мод являются антисимметричными колебаниями. Две наиболее интенсивные линии в КР - спектре, наблюдаемые при 1026 и 1066 см^{-1} (Приложение, рисунок 9), относятся к полносимметричным колебаниям SO_4 -групп. Остальные линии в этой области соответствуют антисимметричным колебаниям SO_4 . ИК-полосы в диапазоне $900\text{--}1040 \text{ см}^{-1}$ представляют собой полносимметричные колебания, а в диапазоне $1040\text{--}1400 \text{ см}^{-1}$ – антисимметричные.

Область $550\text{--}700 \text{ см}^{-1}$ спектров комбинационного рассеяния света и ИК-поглощения связана с деформационными колебаниями ν_4 . В этом диапазоне волновых чисел, по крайней мере, семь спектральных полос могут быть идентифицированы разложением рамановского контура на составляющие (Приложение, рисунок 10), и пять полос могут наблюдаться в этой области для ИК-спектров. В области $375\text{--}550 \text{ см}^{-1}$ должно наблюдаться шесть пиков в спектре комбинационного рассеяния, относящиеся к ν_2 -модам SO_4 ; пять из этих пиков наблюдаются в зарегистрированном спектре, показанном в Приложении на рисунке 11. ИК-полосы, относящиеся к деформационным колебаниям ν_2 , находятся в диапазоне $400\text{--}550 \text{ см}^{-1}$. Линии КР в области $100\text{--}275 \text{ см}^{-1}$

относятся к трансляционным и вращательным модам тетраэдров SO_4 , а решеточные моды наблюдаются ниже 100 см^{-1} . Полученные КР и ИК спектры указывают на отсутствие молекул воды в образце.

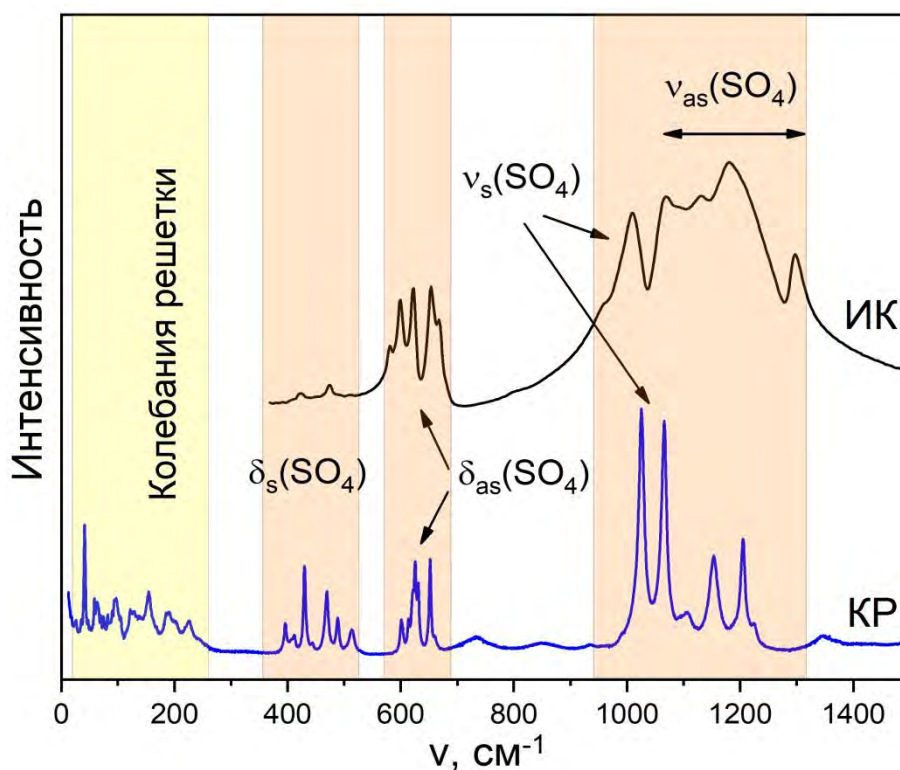


Рисунок 3.8 Инфракрасный (черная линия) и Рамановский (синяя линия) спектры $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$

Таблица 3.2. Диаграмма корреляции между точечной симметрией T_d , узловой симметрией C_1 и симметрией фактор-группы C_{2h} для $\text{S}(1)\text{O}_4$ в $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$

$\nu, \text{ см}^{-1}$ [156]	Точечная группа T_d	Узловая симметрия C_2	Фактор-группа C_{2h}
983	$A_1 (\nu_1)$	A	$A_g + A_u$
450	$E (\nu_2)$	$2A$	$2A_g + 2A_u$
1105	$F_2 (\nu_3)$	$A + 2B$	$A_g + A_u + 2B_g + 2B_u$
611	$F_2 (\nu_4)$	$A + 2B$	$A_g + A_u + 2B_g + 2B_u$

Таблица 3.3 Диаграмма корреляции между точечной симметрией T_d , узловой симметрией C_I и симметрией фактор-группы C_{2h} для $S(2)O_4$ в $Eu_2(SO_4)_3$

ν, cm^{-1} [156]	Точечная группа T_d	Узловая симметрия C_2	Фактор-группа C_{2h}
983	$A_1(\nu_1)$	A	$A_g+A_u+B_g+B_u$
450	$E(\nu_2)$	$2A$	$2A_g+2A_u+2B_g+2B_u$
1105	$F_2(\nu_3)$	$3A$	$3A_g+3A_u+3B_g+3B_u$
611	$F_2(\nu_4)$	$3A$	$3A_g+3A_u+3B_g+3B_u$

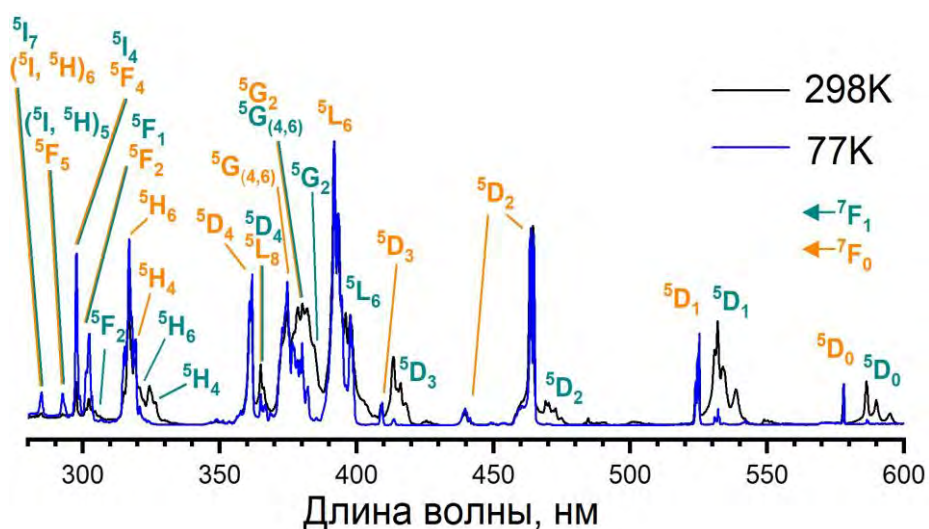
Путь вдоль высокосимметричных точек зоны Бриллюэна для $Eu_2(SO_4)_3$ был выбран как $\Gamma - C | C_2 - Y_2 - \Gamma - M_2 - D | D_2 - A - \Gamma | L_2 - \Gamma - V_2$, (Приложение, рисунок 12.а). Координаты этих точек: Γ (0, 0, 0), C (-0.276, 0.276, 0), C_2 (-0.723, -0.276, 0), Y_2 (-0.5, -0.5, 0), M_2 (-0.5, -0.5, 0.5), D (-0.748, -0.251, 0.5), D_2 (-0.251, 0.251, 0.5), A (0, 0, 0.5), L_2 (-0.5, 0, 0.5), V_2 (-0.5, 0, 0). Для $Eu_2(SO_4)_3$ эксперимент показывает значение оптической ширины запрещенной зоны 4,17 эВ (Приложение, рисунок 12.б).

Как видно из рисунков 12 в,г, Приложения, $Eu_2(SO_4)_3$ представляет собой материал с непрямой запрещенной зоной со значением ширины запрещенной зоны, равным $E_{ig} = 4,54$ эВ. Верх валентной зоны находится в точке C_2 , в то время как низ зоны проводимости локализован в окрестности точки M_2 . Следует отметить, что величина прямой запрещенной зоны ($E_{dg} = 4.61$ эВ) близка к неямой запрещенной зоне. Прямой электронный переход расположен в окрестности точки M_2 зоны Бриллюэна.

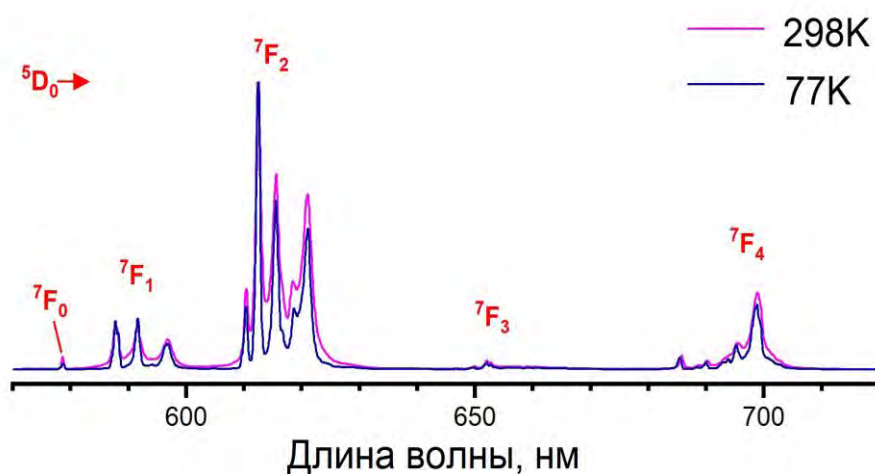
Парциальная плотность состояний $Eu_2(SO_4)_3$ показана на рисунке 13 Приложения и учитывает вклад каждого типа атомов. Можно утверждать, что верх валентной зоны состоит из p -электронов кислорода, а низ зоны проводимости образован d -электронами ионов Eu . Вклад ионов серы значительно меньше по сравнению с Eu^{3+} и O^{2-} . Согласно анализу плотности парциальных состояний, можно утверждать, что плоская электронная ветвь,

наблюдаемая между 1,4 и 1,5 эВ в электронной структуре $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ (Приложение, рисунок 13 в, г), связана с f -электронами ионов Eu^{3+} .

Спектры возбуждения $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ как при комнатной температуре, так и при 77К состоят из множества $f-f$ переходов, из которых ${}^5\text{L}_6 \leftarrow {}^7\text{F}_0$ является наиболее интенсивным (рисунок 3.9.а). При комнатной температуре регистрируемое возбуждение происходит от основного состояния ${}^7\text{F}_0$ и от термически заселенного ${}^7\text{F}_1$ до уровней энергии от ${}^5\text{D}_0$ до ${}^5\text{I}_6$. При 77К можно наблюдать только возбуждение от основного уровня ${}^7\text{F}_0$, так как населенность уровня ${}^7\text{F}_1$ уменьшается пропорционально снижению температуры.



а)



б)

Рисунок 3.9 Спектр возбуждения (а) и спектр люминесценции (б) при температурах 77 и 298К для $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$

В спектрах излучения $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ (рисунок 3.9.б) проявляет типичное для Eu^{3+} излучение, состоящее из $f-f$ переходов ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0-4$), причем в спектрах преобладает сверхчувствительный переход ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. Наличие перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ и расщепление других переходов указывает на низкую локальную симметрию окружения иона Eu^{3+} , что подтверждается структурной моделью. Эмиссия с уровня ${}^5\text{D}_1$ крайне мала для $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ – самый интенсивный из этих переходов ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, в 100 раз меньше по амплитуде, чем переход ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$. Для сравнения: в излучении $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ переходы ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0-3$) имеют такую же интенсивность, что и переход ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$.

Общее время затухания эмиссии $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ определялось путем мониторинга перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (Приложение, рисунок 14). При комнатной температуре время жизни излучения составляет 1.714(7) мс. При охлаждении до 77К она увеличивается до 1.832(2) мс, так как процессы термической релаксации становятся затрудненными. Время эмиссии $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ находится в области значений времени жизни координационных соединений Eu^{3+} и неорганических материалов (0.45 – 2.60 мс) [158-168].

Интересным оказалось сравнение спектров люминесценции $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ и изоструктурного $\alpha\text{-Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ [169]. Для этих измерений были взяты поликристаллические образцы обоих соединений в равных количествах и заданы одинаковые параметры измерений. Прежде всего, заметны серьезные различия в распределении интенсивностей между многообразиями ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$, а также изменение формы отдельных люминесцентных полос в $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ по отношению к $\alpha\text{-Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$. Эти вариации, по-видимому, связаны с модификацией локального окружения ионов Eu^{3+} в новой кристаллической структуре $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$, что привело к изменению симметрии и напряженности кристаллического поля, действующего на ион Eu^{3+} . Сравнивая интенсивности магнитных дипольных переходов ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, на которые не влияет нарушение четности, вызванное локальным окружением, можно сделать вывод, что безызлучательная релаксация состояния ${}^5\text{D}_0$ в $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ оценивается в пять раз сильнее, чем в $\alpha\text{-Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$. Максимальная люминесцентная полоса, а именно

сверхчувствительная ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, в $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ в 40 раз слабее по амплитуде и в 20 раз по интегральной интенсивности, чем в $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, а это, кроме того, приводит к влиянию безызлучательных потерь, меньшему нарушению четности кристаллического поля в $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$. Напротив, сверхузкая линия ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ в $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ имеет такую же амплитуду, что и в эталонной кристаллической структуре $\alpha\text{-Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$. Следовательно, нарушение зеркальной симметрии локального окружения иона Eu^{3+} в кристаллической структуре сульфата значительно сильнее, чем в кристаллической структуре молибдата. Эти наблюдения чем-то похожи на те, которые были получены при исследовании другой новой кристаллической структуры с ионом Eu^{3+} , а именно $\text{Rb}_3\text{EuB}_6\text{O}_{12}$ [170]. Можно также отметить голубой сдвиг пика сверхузкого перехода до 579 нм в $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$, связанный с замещением молибдена серой в кристаллической структуре.

3.3. Образование оксисульфата европия $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ в реакции высокотемпературного окисления моносульфида европия EuS кислородом воздуха и его люминесцентно-спектральные свойства

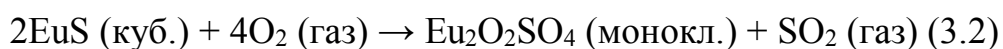
3.3.1 Окисление EuS в динамическом режиме

Дифференциально-термический анализ моносульфида европия в атмосфере синтетического воздуха показывает, что окисление EuS происходит в широком диапазоне температур, как показано на рисунке 3.10. До 500°C кривые ТГ и ДСК не изменяются. Начиная с 500°C фиксируется увеличение массы образца и небольшое тепловыделение. На кривой ДТА появляется плато в диапазоне температур $700\text{-}800^\circ\text{C}$, что свидетельствует о равномерном течении процесса в этом диапазоне температур. Начиная с 830°C на кривой ДСК фиксируется мощное тепловыделение. Максимум теплового эффекта составляет 875°C . Процесс окисления завершается при 970°C : кривая ТГ выходит на плато, кривая ДСК выходит на стационарное состояние. Прирост

массы по окончании процесса соответствует образованию оксисульфата европия $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ по реакции:



Однако характер кривой ДСК не позволяет описать процесс как одностадийный. Очевидно, что процессы, протекающие в интервале температур 500-800°C и 800-1000°C, соответствуют разным химическим реакциям. Имея данные об энтальпиях образования всех соединений, участие и образование которых можно предположить в процессе окисления [171-173], энтальпию процесса рассчитывали по уравнению:



Расчетная энтальпия реакции $\Delta H^0_{\text{расч}} = 1731.1$ кДж / моль хорошо согласуется с экспериментально определенным значением $\Delta H^0_{\text{эксп}} = 1718.5$ кДж / моль.

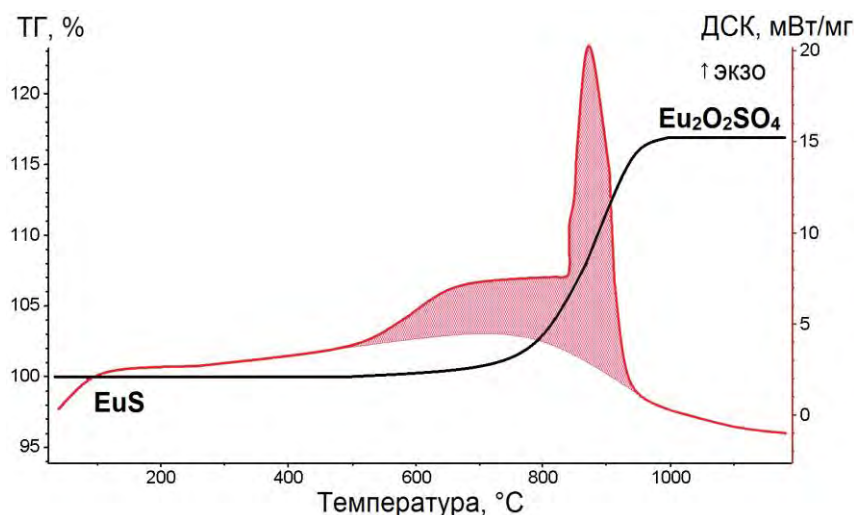


Рисунок 3.10 ДСК/ТГ – зависимости окисления моносульфида европия в атмосфере синтетического кислорода

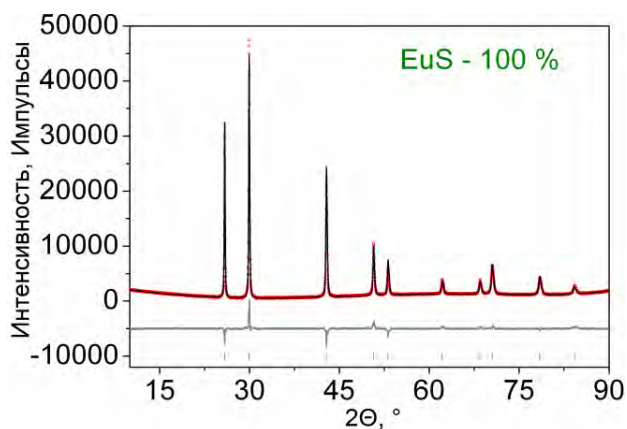
3.3.2 Окисление EuS в изотермическом режиме. Диаграмма химических превращений

Для оценки окисления моносульфида европия кислородом воздуха в изотермическом режиме бала разработана специальная методика. Каждую пробу EuS массой 0.5 г, равномерно распределяли тонким слоем в плоской керамической лодочке с размером 3×5 см. Чтобы не допускать образования

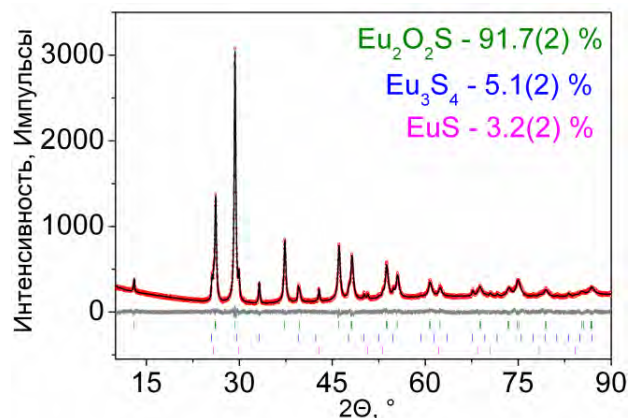
препятствующего слоя в процессе окисления, все образцы моносulfида европия тонко измельчали в агатовой ступке в течение 20 мин. Затем все лодочки помещали в муфельную печь, разогретую до определенной температуры и проводили обработку образцов на воздухе. По истечении определенного количества времени лодочки вынимали из печи и охлаждали до комнатной температуры в эксикаторе с силикагелем. Исследование фазового состава полученных окисленных образцов проводили методом рентгенофазового анализа. Эксперименты проводились при 400, 500, 600, 700, 800, 900 и 1000°C. Общее время окисления при каждой температуре не превышало 10 ч. Пробы для рентгеноструктурного анализа отбирали из печи по одной с интервалом времени 1 ч. При высоких температурах (800-1000°C) на начальных стадиях окисления образцы отбирали через 5, 10, 15 и 30 мин. Был получен и проанализирован набор из 56 образцов. Характеристические дифрактограммы образцов с этапов окисления представлены на рисунке 3.10, параметры уточнения приведены таблице 6 Приложения.

При 400°C качественный фазовый состав образцов не меняется в течение 10 ч, и все образцы содержат чистый EuS (рисунок 3.11.а). При 500°C образцы принципиально изменяют свой фазовый состав. После 1 ч взаимодействия с воздухом при этой температуре образец содержит смесь EuS, Eu₃S₄ и Eu₂O₂S. В течение 10 ч процесса окисления качественный фазовый состав образцов не меняется, но изменяется относительная интенсивность рефлексов каждой фазы, что свидетельствует об изменении процентного содержания фаз в образцах, сформированных при данной температуре (рисунок 3.11.б). С увеличением продолжительности процесса содержание EuS постепенно снижается, а содержание смешанного sulfида Eu₃S₄ и окисульфиды Eu₂O₂S увеличивается. Достичь полного окисления EuS до кислородсодержащих продуктов реакции не удалось даже за 10 ч. Процессы, протекающие при температуре 500°C, исходя из анализа продуктов реакции, описываются уравнением реакции:

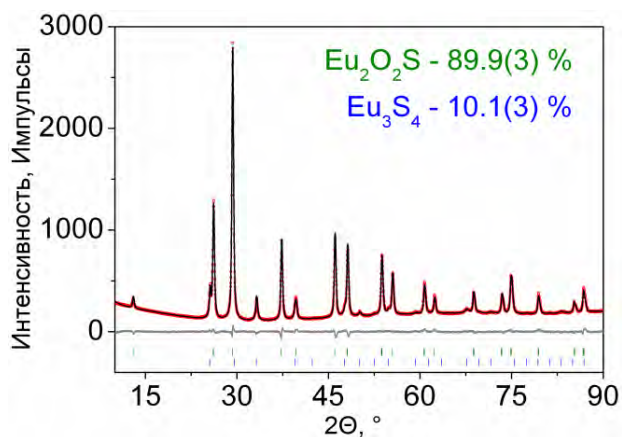




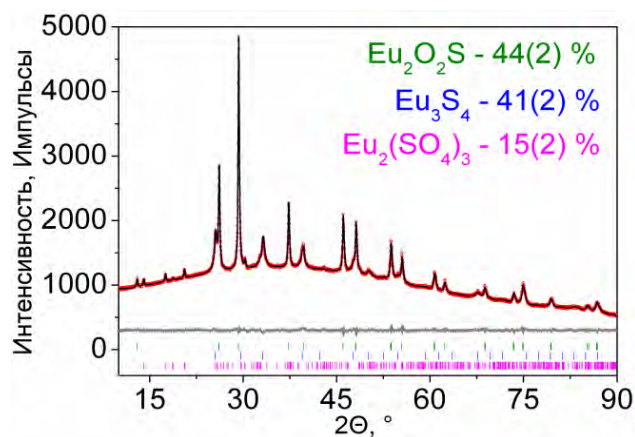
а)



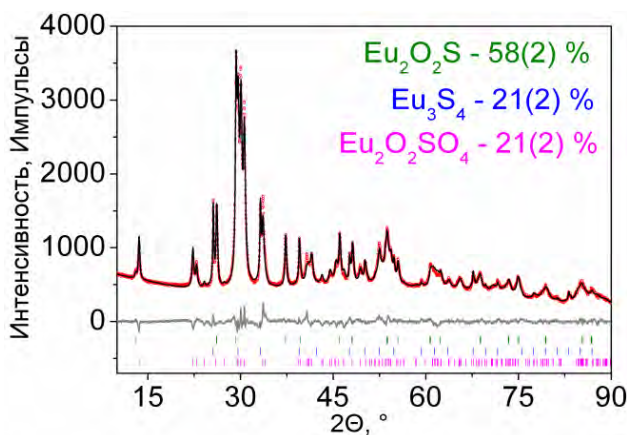
б)



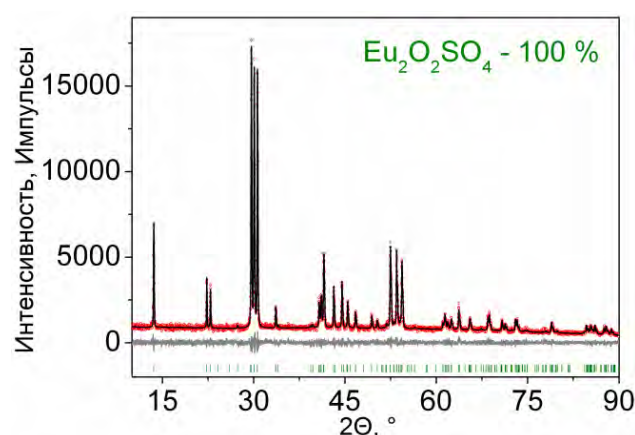
в)



г)



е)



ж)

Рисунок 3.11 Наблюдаемые (красные точки), расчетные (черные сплошные линии) и разностные (серые сплошные линии) дифрактограммы образцов полученных с различных этапов окисления EuS в атмосфере воздуха

Проведение процесса при 600°C, позволяет полностью окислить образец EuS до продуктов реакции Eu_3S_4 и $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ за 5 ч (рисунок 3.11.в). Обработка образцов EuS при этой температуре до 7 ч не приводит к изменению фазового состава. Однако после обработки в течение 8 ч обнаруживаются примеси сульфата европия (III) $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ (рисунок 3.11.д). Увеличение времени взаимодействия до 10 ч приводит к увеличению содержания сульфата и окисульфида европия в образцах и снижению содержания смешанного сульфида Eu_3S_4 , что позволяет описать этот кинетически затрудненный процесс уравнением:

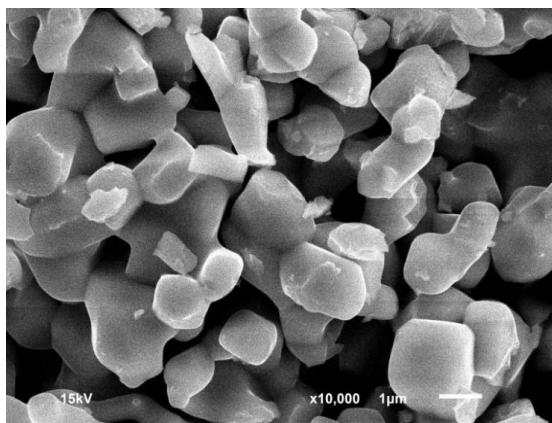


Проведение процесса при 700°C позволяет окислить образец до смеси смешанного сульфида и окисульфида европия $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ за 1 ч взаимодействия с воздухом. Начиная со второго часа окисления в образцах начинает появляться окисульфат европия $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$. Скорость образования окисульфата настолько велика, что к пятому часу и далее образцы представляют собой однофазные порошки $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$.

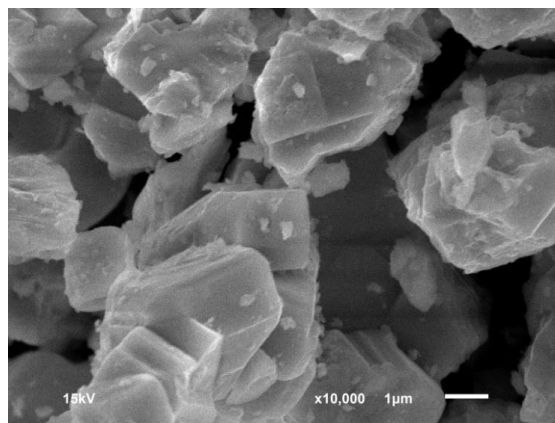
При 800°C после пятиминутной обработки в образце наблюдаются три фазы: Eu_3S_4 , $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ (рисунок 3.11.е). Увеличение продолжительности процесса до 1 ч приводит к увеличению содержания окисульфата европия с одновременным уменьшением содержания сульфидных фаз. Образец, полученный после 2 ч окисления при 800°C, и последующие образцы представляют собой однофазные порошки окисульфата европия $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$. После 5 мин окисления при 900°C образец содержит смесь трех фаз: Eu_3S_4 , $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ с явным преобладанием содержания окисульфата европия. Через 15 мин все последующие образцы представляют собой однофазные порошки окисульфата европия. Образцы, полученные окислением EuS при 1000°C в интервале времени 5 мин – 10 ч, представляют собой однофазные порошки окисульфата европия $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, что определяет термодинамическую и кинетическую устойчивость окисульфата европия при данной температуре (рисунок 3.11.ж).

По данным электронной микроскопии наблюдается тенденция к разрыхлению частиц в процессе окисления. Сульфид европия (II) образован зернами размером ~ 1 мкм (рисунок 3.12.а). Кубический мотив можно найти только в форме некоторых частиц. В процессе окисления рост нанокристаллов продуктов реакции начинается на поверхности частиц (рисунок 3.12.б). Повышение температуры вызывает полное разрушение частиц и образование образцов, состоящих преимущественно из рентгеноаморфной фазы (рисунок 3.12.в). Однако при высоких температурах ($> 900^\circ\text{C}$) проявляется тенденция к агрегации частиц и образованию микрочастиц с моноклинным мотивом (рисунок 3.12.г).

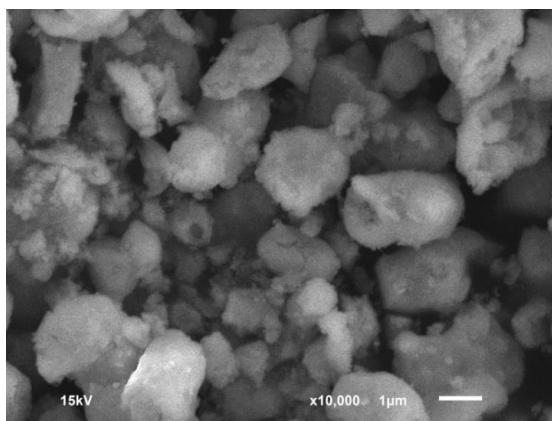
В процессе окисления EuS в изотермических условиях были получены образцы шести различных фазовых составов. Зависимость фазового состава от температурно-временных условий представлена на диаграмме химических превращений (рисунок 3.13). Процессы, протекающие в интервале температур $500\text{-}600^\circ\text{C}$, кинетически затруднены. При 500°C полностью окислить EuS за 10 ч не удалось и в образцах всегда обнаруживался остаточный EuS . При 600°C образец EuS полностью окислился за 5 ч до смеси $\text{Eu}_3\text{S}_4 + \text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$. Через три часа после достижения равновесного состояния при той же температуре запускается другой, явно кинетически заторможенный, процесс: окисление смешанного сульфида европия Eu_3S_4 с образованием сульфата европия (III) $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$. В системе при заданной температуре (600°C) европий полностью переходит в трехвалентное состояние. Начиная с 700°C этот кинетически затрудненный процесс, заменяется процессом комбинированного окисления смешанного сульфида и окисульфида до окисульфата. Этот процесс длится 5 часов. При дальнейшем повышении температуры окисление идет только по этой схеме, но стадии сменяют друг друга гораздо быстрее.



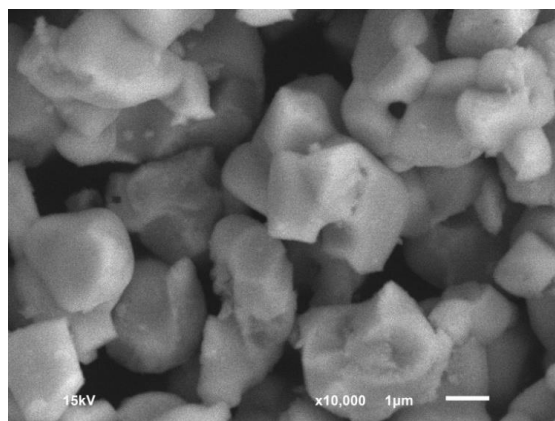
а)



б)



в)



г)

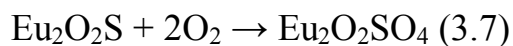
Рисунок 3.12 Трансформация частиц при окислении моносulfида европия в зависимости от температуры процесса: а) 25°C (EuS); б) 500°C (EuS-Eu₃S₄-Eu₂O₂S); в) 700°C (EuS-Eu₃S₄-Eu₂O₂S-Eu₂O₂SO₄); г) 800°C (Eu₂O₂SO₄).

Таким образом, окисление моносulfида европия – двухстадийный процесс: $\text{EuS} \rightarrow \text{Eu}_3\text{S}_4 + \text{Eu}_2\text{O}_2\text{S} \rightarrow \text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$:

I стадия



II стадия



Согласно ДТА, на второй стадии окисление двух промежуточных соединений протекает параллельно. Однако можно предположить, что Eu₃S₄,

содержащий европий в двухвалентном состоянии, первым вступает в этот процесс.

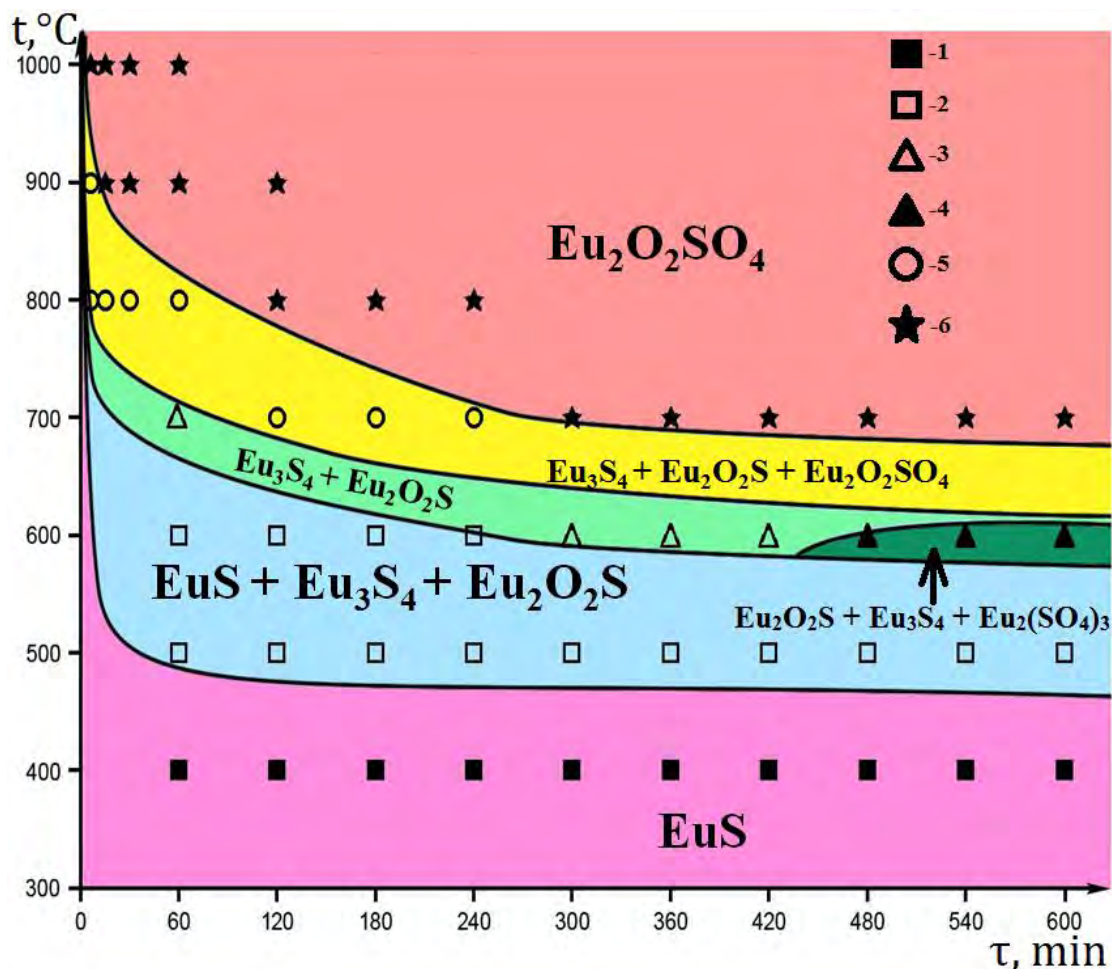


Рисунок 3.13 Диаграмма химических превращений в процессе окисления моносulfида европия

3.3.3. Синтез кубических нанокристаллов $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$

Разработка методов получения оксисульфата европия в наносостоянии является актуальной задачей, так как различные функциональные свойства оксисульфатов, определяющие их применение в качестве каталитических материалов, зачастую проявляются именно в наноразмерном состоянии.

Поликристаллический образец EuS , сформированный преимущественно наноразмерными кубическими частицами размером $\sim 20 \times 20$ нм (рисунок 3.14.а), был получен по методике, подробно описанной в разделе 2.2.3.2.

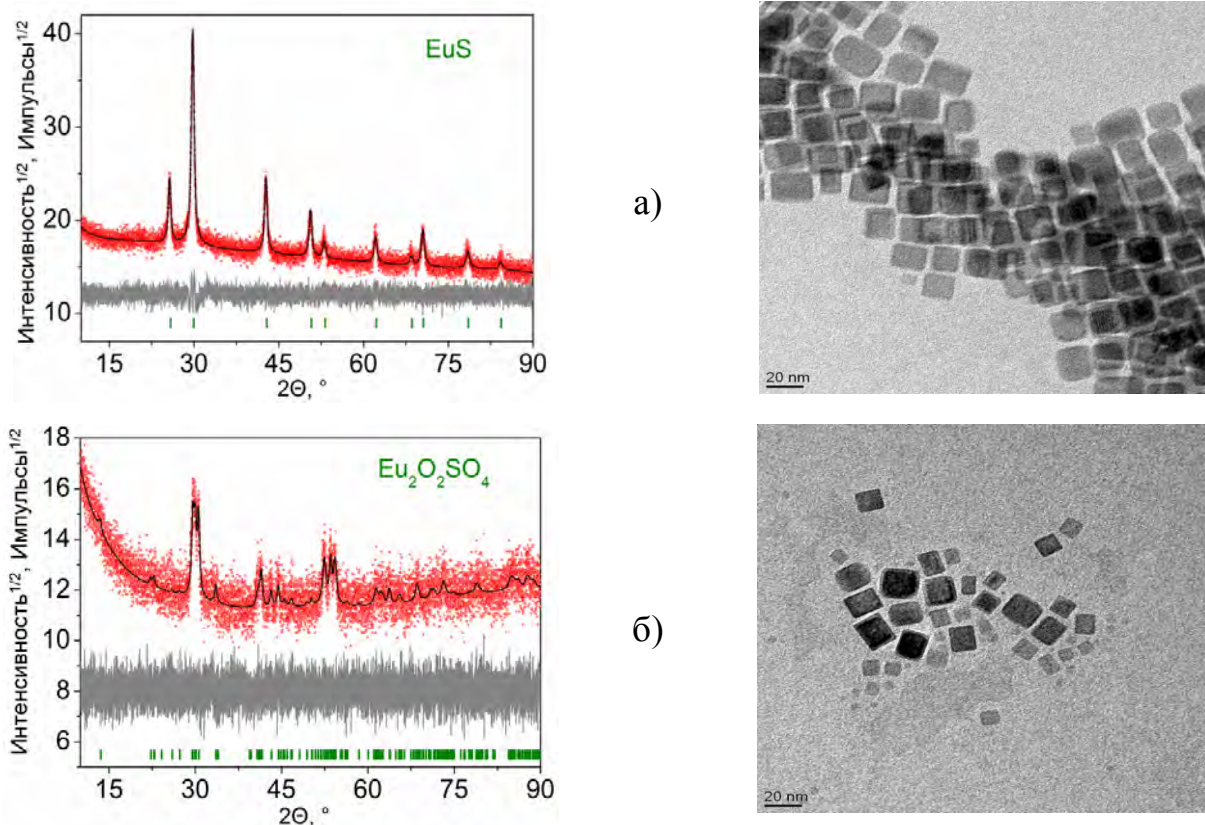


Рисунок 3.14 Наблюдаемые (красные точки), расчетные (черные сплошные линии) и разностные (серые сплошные линии) дифрактограммы и туннельно-микроскопические снимки нанокристаллов EuS (а) и $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ (б)

Окисление наночастиц EuS кислородом воздуха проводили при температуре 800°C . Данная температура была выбрана в качестве оптимальной на основе анализа диаграммы химических превращений и спектров люминесценции образцов, полученных при различных температурах окисления. В результате были получены кубические нанокристаллы $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ (рисунок 3.14.б). Несмотря на сохранение строения большей части частиц, диффузионный характер процесса определяет распад некоторых частиц на более мелкие фрагменты. Расчет размеров частиц, по данным рентгеновской дифракции, показывает хорошую сходимость с данными туннельной микроскопии (Приложение, таблица 7). Таким образом, метод окисления моносульфида европия применим для получения нанокристаллических материалов на основе оксисульфата европия, что определяет возможность его использования для создания оптических и каталитических материалов.

3.3.4 Особенности кристаллической структуры оксисульфата европия

$\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$

Уточнение структуры $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ выполнено методом Ритвельда. Практически все пики могут быть проиндексированы моноклинной ячейкой (пр. гр. $C2/c$) или ромбической ячейкой более высокой симметрии (пр. гр. $I222$) с параметрами, близкими к $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ [174]. Таким образом, эти две структурные модели были протестированы на предмет уточнений методом Ритвельда. В ромбической модели ион Nd^{3+} был заменен на Eu^{3+} . Уточнения были стабильными и дали низкие R-факторы (рисунок 3.15, таблица 3.4, Приложение, таблицы 8,9).

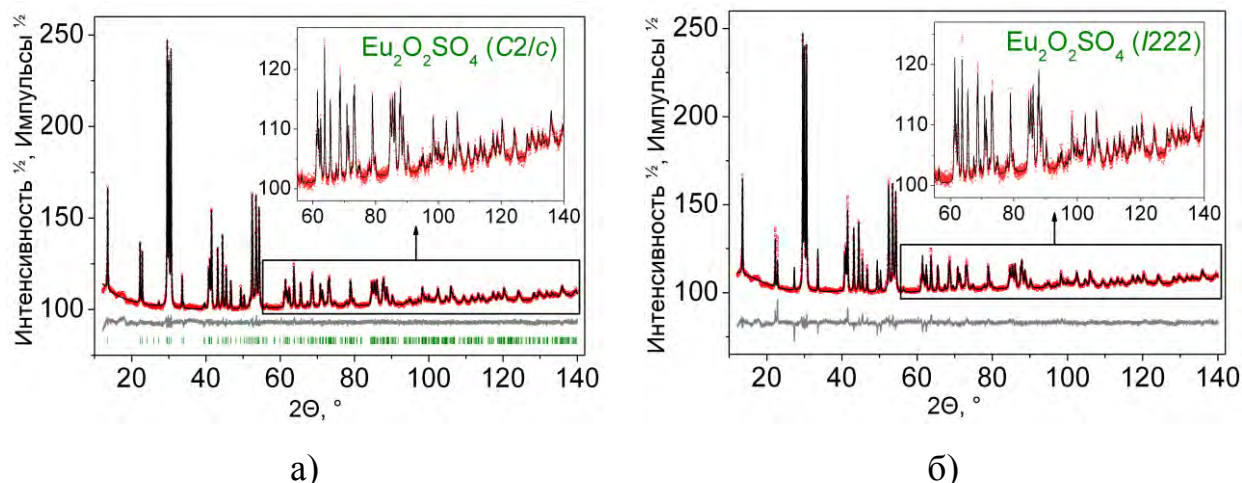


Рисунок 3.15 Наблюдаемые (красные точки), расчетные (черные сплошные линии) и разностные (серые сплошные линии) дифрактограммы оксисульфата европия, проиндексированные в моноклинной (а) и ромбической (б) сингонии

Координаты атомов и длины основных связей приведены в таблицах 8 и 9 приложения соответственно. Обе модели были протестированы с помощью инструмента checkCIF (<https://checkcif.iucr.org/>), и в структурах не было обнаружено серьезных проблем. Кроме того, разностные дифрактограммы подходят для обоих случаев, несмотря на гораздо лучшее качество разностной линии, наблюдаемое в модели $C2/c$. Модель $I222$ имеет более высокую

симметрию, чем модель $C2/c$. Кроме того, модель $I222$ имеет вдвое меньший объем ячейки и вдвое меньшее количество уточняемых параметров, чем модель $C2/c$ (Приложение, рисунок 15). Однако наилучшее соответствие с явно меньшим R -фактором было получено в рамках модели $C2/c$. В этой ситуации выбор правильной модели становится проблемой. По этой причине было решено провести расчеты инфракрасных спектров структур, полученных в обеих моделях.

Таблица 3.4 Основные параметры уточнения структуры $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ методом Ритвельда

Соединение	$\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$	
	$C2/c$	$I222$
Пр. гр.	$C2/c$	$I222$
$a, \text{Å}$	13.6583 (3)	4.0716 (1)
$b, \text{Å}$	4.18874 (7)	4.1883 (1)
$c, \text{Å}$	8.1440 (1)	13.0412 (3)
$\beta, ^\circ$	107.292 (2)	–
$V, \text{Å}^3$	444.89 (2)	222.393 (9)
Z	4	2
2θ -интервал, $^\circ$	12-140	12-140
Количество уточняемых структурных параметров	16	8
$R_{wp}, \%$	1.37	1.77
$R_p, \%$	1.04	1.25
$R_{exp}, \%$	0.93	0.93
χ^2	1.47	1.90
$R_B, \%$	0.26	1.21

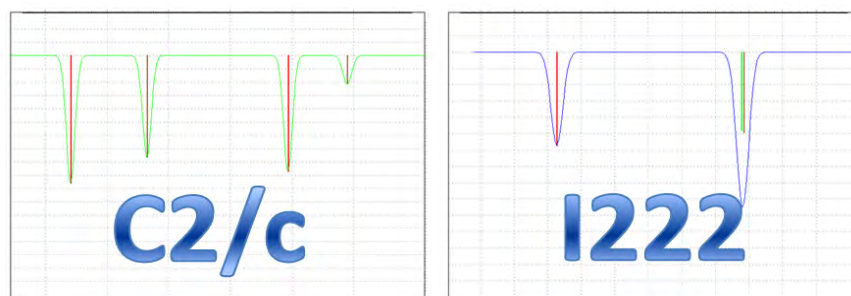
Свободный тетраэдрический ион SO_4^{2-} с симметрией T_d демонстрирует четыре внутренних колебания. Все четыре колебания являются комбинационно-активными, тогда как только ν_3 и ν_4 являются инфракрасными. В твердом состоянии ν_3 и ν_4 могут расщепляться на две или три полосы из-за сайт-эффекта [156]. В таблице 3.5 приведена корреляция между колебаниями свободных ионов SO_4^{2-} в симметрии T_d и внутренними колебаниями SO_4 в случае моноклинной ($C2/c$) и ромбической ($I222$) ячеек в $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$.

Таблица 3.5 Диаграммы корреляции внутренних колебаний тетраэдров SO_4 в структурных моделях $C2/c$ и $I222$ для $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$

Моноклинная модель $C2/c$			
Волновое число, cm^{-1} [156]	Точечная группа T_d	Узловая симметрия C_2	Фактор-группа C_{2h}
983	$A_1 (\nu_1)$	A	$A_g + A_u$
450	$E(\nu_2)$	$2A$	$2A_g + 2A_u$
1105	$E(\nu_3)$	$A + 2B$	$A_g + A_u + 2B_g + 2B_u$
611	$E(\nu_4)$	$A + 2B$	$A_g + A_u + 2B_g + 2B_u$
Ромбическая модель $I222$			
Волновое число, cm^{-1} [156]	Точечная группа T_d	Узловая симметрия D_2	Фактор-группа D_2
983	$A_1 (\nu_1)$	A	A
450	$E(\nu_2)$	$2A$	$2A$
1105	$E(\nu_3)$	$B_1+B_2+B_3$	$B_1+B_2+B_3$
611	$E(\nu_4)$	$B_1+B_2+B_3$	$B_1+B_2+B_3$

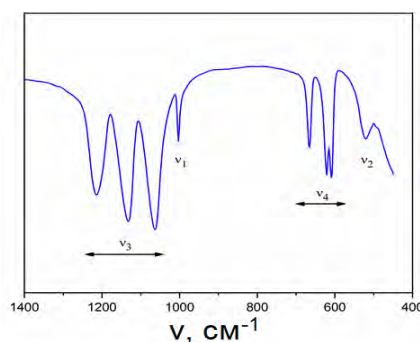
Колебательные неприводимые представления для моноклинной структуры в центре зоны Бриллюэна: $\Gamma_{\text{vibr}} = 13A_g + 13A_u + 14B_g + 14B_u$, где $A_u + 2B_u$ - акустические моды, $13A_g + 14B_g$ - комбинационно-активные, а моды $12A_u$

+ $12B_u$ активны в ИК-спектрах. В случае орторомбической структуры колебательные неприводимые представления в центре зоны Бриллюэна имеют вид $\Gamma_{\text{vibr}} = 5A + 6B_1 + 8B_2 + 8B_3$, где $B_1 + B_2 + B_3$ - акустические моды, $5A + 5B_1 + 7B_2 + 7B_3$ - Рамановские моды, а в ИК-спектрах активны моды $5B_1 + 7B_2 + 7B_3$. Из корреляционных диаграмм и колебательных неприводимых представлений можно сделать вывод, что в области валентных колебаний тетраэдров SO_4 в спектрах комбинационного рассеяния света должны наблюдаться четыре спектральные полосы, как в случае моноклинных, так и в случае орторомбических структур. Инфракрасные спектры структуры $C2/c$ должны содержать четыре полосы в этой области (рисунок 3.16.а), в то время как симметричная валентная мода A запрещена в случае орторомбической структуры, и должны наблюдаться только три спектральные полосы (рисунок 3.16.б). Таким образом, зарегистрированный ИК-спектр $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, показанный на рисунке 3.15.в, соответствует моноклинной структуре $C2/c$.



а)

б)

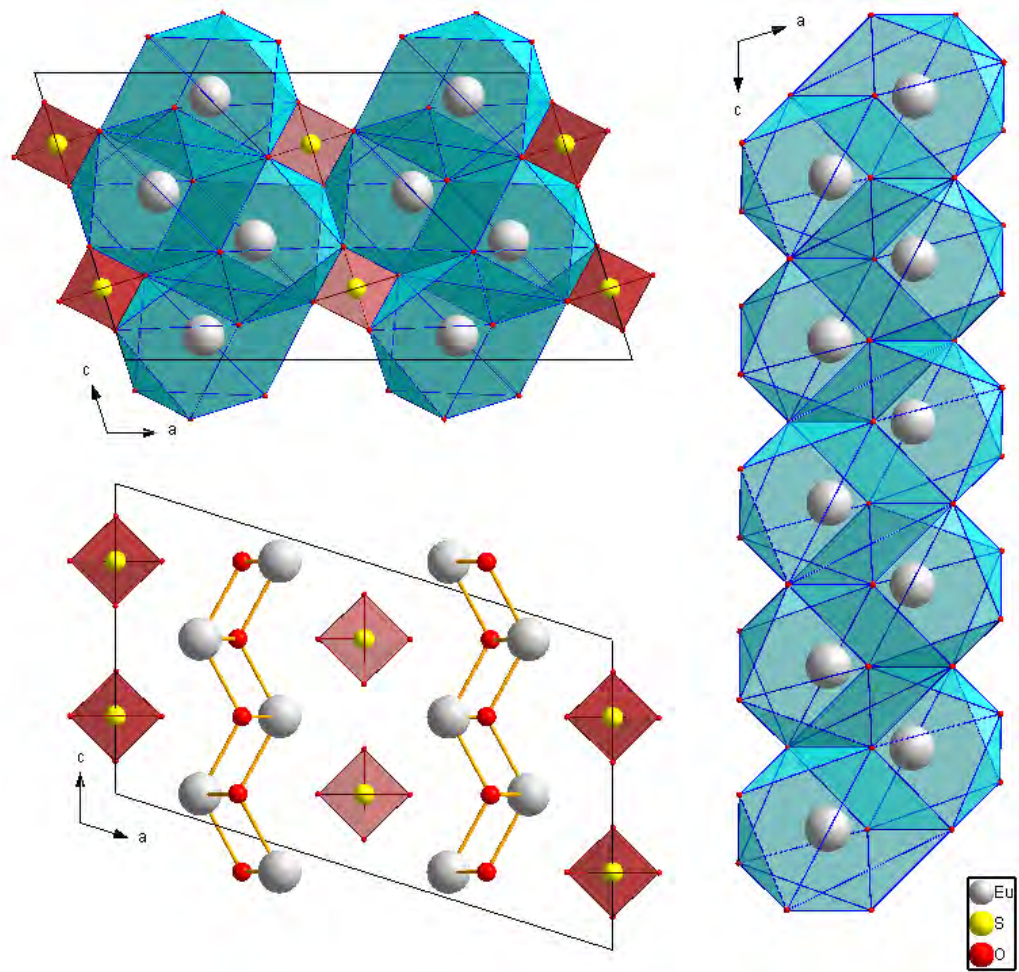


в)

Рисунок 3.16 Расчетные ИК спектры $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ в области валентных колебаний для структур с пространственными группами $C2/c$ (а) и $I222$ (б) и экспериментальный ИК-спектр (в)

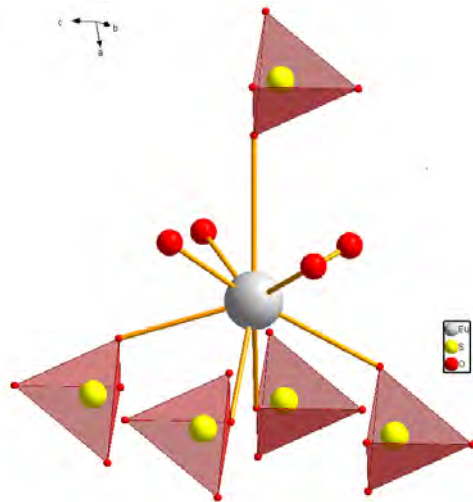
Для полного анализа и представления структуры выбрана моноклинная модель (пр.гр. $C2/c$). Структура $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ представлена чередованием катионных слоев $[\text{Eu}_2\text{O}_2^{2+}]_n$ с анионными слоями, состоящими из изолированных тетраэдров $[\text{SO}_4]^{2-}$. Оба слоя параллельны (100) (рисунок 3.17.а). Все атомы европия занимают идентичные кристаллографические позиции и координированы девятью атомами кислорода: пять атомов кислорода принадлежат монодентатно связанным сульфатным группам, остальные атомы кислорода мостиковые (рисунок 3.17.б). Таким образом, атом европия в структуре формирует координационное окружение в виде трехшапочной тригональной призмы. Две шапки, соединяясь через ребро, формируют плоскость, состоящую из четырех атомов кислорода (скрученно удлиненная четырехугольная пирамида). Тригональная призма и шапки в координационном многограннике деформированы за счет различия в длинах связей Ln-O. Одна из связей Ln-O существенно длиннее других, в результате чего координационное число европия принято как 8+1. Соединяясь, координационные многогранники образуют неограниченные винтовые цепи вдоль направления c (рисунок 3.17.в).

В координации атомов кислорода групп SO_4 принимают участие атом серы и атомы европия. Сульфатный тетраэдр окружен восемью атомами европия, в результате чего образуется координационная сфера в форме почти идеального куба (рисунок 3.17.г). На расстоянии 3.115\AA от двух атомов кислорода располагаются дополнительные атомы европия, также участвующие в координации сульфатного тетраэдра, хотя и значительно слабее («двухшапочный куб»). Таким образом, координационное число сульфатных групп принято как 8+2. Каждый мостиковый атом кислорода, находясь в состоянии sp^3 -гибридизации, координирован четырьмя атомами европия, в результате чего образуются тетраэдры $[\text{OEu}_4]$. Данные тетраэдры, последовательно попарно связываясь друг с другом, образуют неограниченные зигзагообразные цепи. Цепи, соединяясь между собой, образуют неорганические сети (Приложение, рисунок 16).

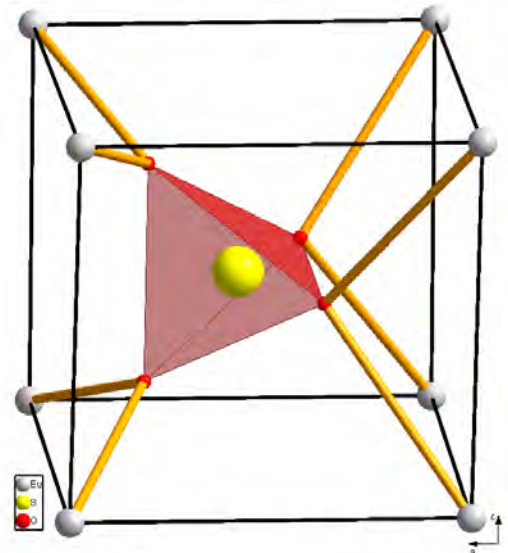


а)

в)



б)



г)

Рисунок 3.17 Проекция кристаллической структуры $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ (а), строение винтовых цепей $[\text{EuO}_9]_n$ (б), координация атомов европия (в) и сульфат-ионов в структуре (г)

Соединение показывает положительные, почти изотропные значения коэффициентов термического расширения по всем кристаллографическим направлениям (Приложение, рисунок 17).

Валентное симметричное колебание сульфатного тетраэдра проявляется при 1002 см^{-1} в инфракрасном спектре и при 1003 см^{-1} в спектре комбинационного рассеяния. Слабые спектральные полосы в диапазоне $1090\text{--}1175 \text{ см}^{-1}$ в спектре комбинационного рассеяния представляют собой асимметричные валентные колебания ионов SO_4^{2-} , в ИК спектре асимметричные колебания SO_4^{2-} , представлены в виде сильных полос при $1064, 1132$ и 1214 см^{-1} . Асимметричные деформационные колебания сульфат-ионов в $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ проявляются в спектрах комбинационного рассеяния и инфракрасного излучения в диапазоне $585\text{--}685 \text{ см}^{-1}$. Симметричные деформационные моды сульфатных тетраэдров, расположены в той же области, что и колебания Eu-O . Колебания ниже 200 см^{-1} являются модами решетки (рисунок 3.18).

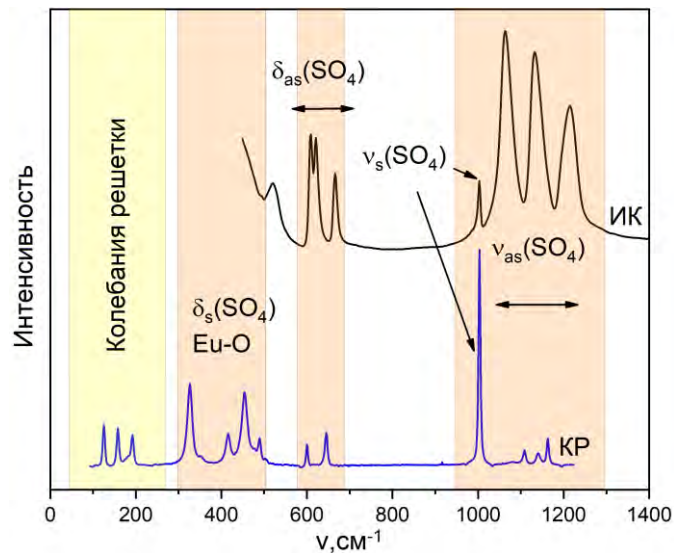


Рисунок 3.18 Инфракрасный (черная линия) и Рамановский (синяя линия) спектры $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$

Путь по высокосимметричным точкам зоны Бриллюэна для $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ был выбран как $\Gamma\text{--C|C}_2\text{--Y}_2\text{--}\Gamma\text{--M}_2\text{--D|D}_2\text{--A--}\Gamma\text{|L}_2\text{--}\Gamma\text{--V}_2$ (Приложение, рисунок 18.a). Координаты этих точек $\Gamma(0,0,0)$, $\text{C}(-0.276, 0.276, 0)$, $\text{C}_2(-0.724, -0.276, 0)$, $\text{Y}_2(-0.5,$

0.5,0), $M_2(-0.5,-0.5,0.5)$, $D(-0.737,-0.263,0.5)$, $D_2(-0.263,0.263, 0)$, $A(0,0,0.5)$, $L_2(-0.5,0,0.5)$, $V_2(-0.5,0,0)$. Для $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ эксперимент показывает значения оптической ширины запрещенной зоны 4,02 эВ (Приложение, рисунок 18.б).

При расчете электронной структуры (Приложение, рисунок 18.в,г) непрямая запрещенная зона наблюдалась между верхом валентной зоны, между точками M_2 и D и вблизи точки Γ дна зоны проводимости. Величина непрямой запрещенной зоны $E_{ig} = 4,6$ эВ, а величина прямой запрещенной зоны немного больше и равна 4,64 эВ (электронный переход Γ - Γ).

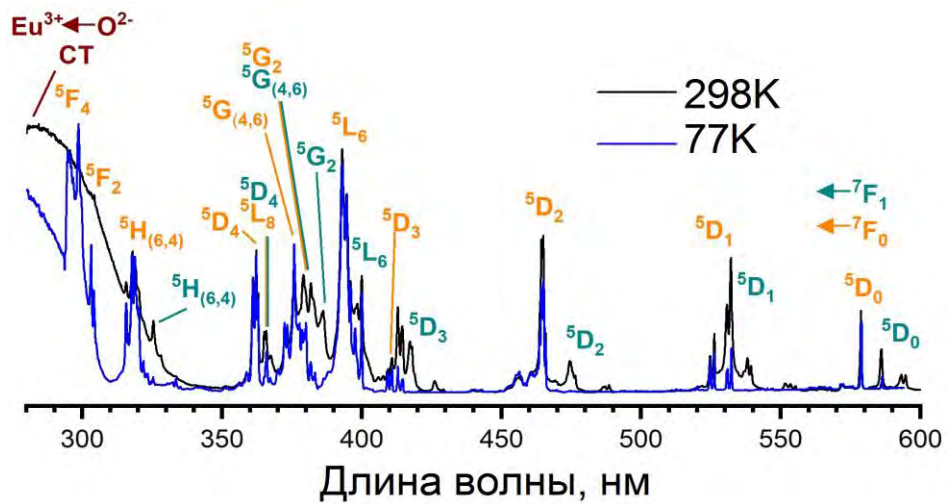
Парциальная плотность состояний $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, показана на рисунке 19 Приложения и учитывает вклад каждого типа атомов. Также как и в случаях с сульфатами $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$, верх валентной зоны состоит из p -электронов кислорода, а низ зоны проводимости образован d -электронами ионов Eu^{3+} . Вклад ионов серы и водорода значительно меньше по сравнению с Eu^{3+} и O^{2-} .

3.3.5 Люминесцентные свойства оксисульфата европия

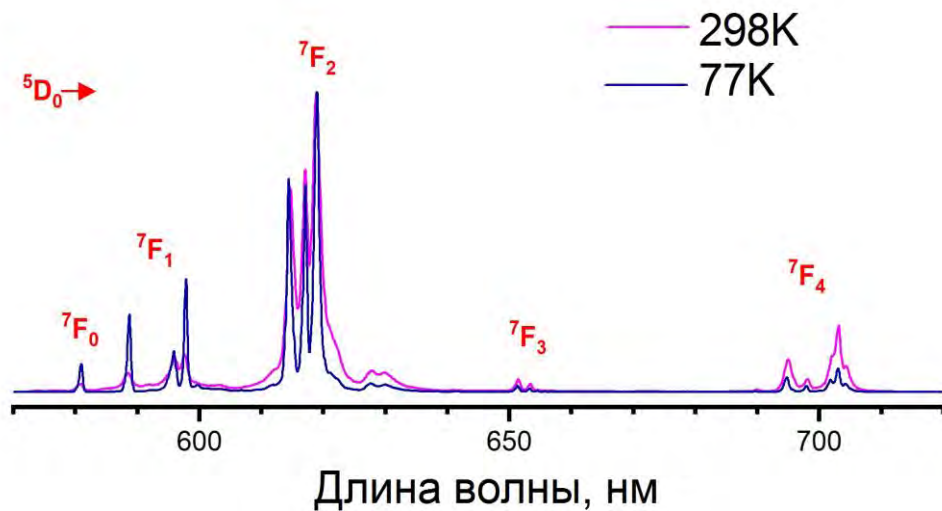
Спектр возбуждения $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ при комнатной температуре состоит из $f-f$ -переходов иона Eu^{3+} с энергетических уровней 7F_0 и 7F_1 и широкой полосы на длинах волн ниже 330 нм (рисунок 3.19.а). Образование данной полосы можно приписать переносу заряда от аниона кислорода к трехвалентному катиону европия. Эта полоса имеет более высокую интенсивность, чем наиболее интенсивный переход прямого возбуждения $\text{Eu}^{3+} \quad {}^5L_6 \leftarrow {}^7F_0$. Охлаждение до 77К приводит к смещению полосы в сторону более высоких энергий, и прямого возбуждения с основного уровня 7F_1 больше не видно, поскольку он больше не является термически заселенным.

В спектрах излучения при обеих температурах наблюдаются все стандартные $f-f$ -переходы $\text{Eu}^{3+} \quad {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0-4$), лучше разрешенные при 77К (рисунок 3.19.б). Довольно высокая интенсивность перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ и расщепление переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ подтверждает низкую

симметрию локального окружения иона Eu^{3+} в структуре. Следует отметить, что излучение с энергетического уровня $^5\text{D}_1$ вообще не наблюдается при комнатной температуре. Это излучение слабо наблюдается и при 77К, его амплитуда в 750 раз меньше, чем у перехода $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$.



а)



б)

Рисунок 3.19 Спектр возбуждения (а) и спектр люминесценции (б) при температурах 77 и 298К для $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$

Время затухания эмиссии $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ можно описать биэкспоненциальной функцией при обеих исследованных температурах (Приложение, рисунок 20). Время жизни излучения было исследовано с помощью прямого f - f -возбуждения и возбуждения перехода $\text{Eu}^{3+} \leftarrow \mu\text{-O}^{2-}$, и полученные результаты были схожими.

При комнатной температуре два процесса имеют время жизни 68.2(8) мкс (60%) и 165,3(9) мкс (40%), среднее время жизни составляет 128.5(9) мкс. После охлаждения до 77К время жизни излучения увеличивается до 164(5) мкс (42%) и 302(1) мкс (58%) при среднем значении времени жизни 263(4) мкс. Столь низкие для Eu^{3+} времена жизни излучения указывают на сильную безызлучательную релаксацию возбужденного трехвалентного европия в $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$.

Спектры люминесценции образцов $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, полученных при различных температурах окисления моносульфида европия (700, 800, 900 и 1000°C), регистрировали при длине волны возбуждения 514.5 нм при спектральном разрешении 2.7 см^{-1} (Приложение, рисунок 21). Образцы отбирались в равных количествах, чтобы можно было качественно сравнить интенсивности люминесценции между ними. Из четырех записанных спектров три, записанные от образцов, окисленных при более высоких температурах (от 800 до 1000°C), демонстрируют практически идентичные формы внутризонного расщепления кристаллического поля, а интенсивность люминесценции растет с увеличением температуры окисления. Наибольший рост интенсивности наблюдается для образца, окисленного при 900°C, по сравнению с образцом, окисленным при 800°C (увеличение интенсивности пиков в 2.8 раза). Такое поведение интенсивности типично для отжига различных кристаллических люминофоров и обычно трактуется как эффект увеличения степени кристалличности, достигаемой при более высоких температурах.

Спектр люминесценции образца, окисленного при 700°C, показывает определенные различия в форме полос относительно образцов, полученных при более высоких температурах. Прежде всего, область сверхузкого перехода $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ содержит два пика, как это видно на рисунке 22 Приложения. Показаны сверхузкие линии в образцах, отожженных при 700 и 800 °C, а также такая же линия в $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$. Последний спектр характеризуется положением сверхузкой линии, совпадающей с одним из пиков в спектре образца, отожженного при 700°C, в то время как образец, отожженный при 800°C, содержит единственную

сверхузкую линию, совпадающую с более интенсивной компонентой в спектре образца, отожженного при 700°C. Следовательно, сверхузкая линия при 579,6 нм должна быть отнесена к $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ в обоих исследуемых образцах, а сверхузкая составляющая при 579,0 нм в образце, отожженном при 700°C, должна быть отнесена к примеси $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$.

Любопытно, что сверхузкая линия в примеси $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ практически полностью симметрична и свидетельствует о хорошей кристалличности по сравнению с асимметричной линией в чистом $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$. Присутствие примеси $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ в образце, окисленном при 700°C, также влияет на остальные его люминесцентные полосы, как показано на рисунке 23 Приложения, где сравнивается спектр этого образца со спектром образца, отожженного при 800°C. Вычитание спектра образца, окисленного при 800°C, умноженного на регулируемый коэффициент, равный 0.78 в нашем случае, из спектра образца, полученного при 700°C, дает спектр, хорошо совпадающий со спектром $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ (Приложение, рисунок 24). Следовательно, образец, отожженный при 700°C, вероятно, будет содержать 78% $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ и 22% $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$. Очевидно, что обнаружить примесь сульфата европия методом рентгенофазового анализа в образцах полученных при температуре 700°C, не удалось из-за низкой кристалличности образцов.

В спектрах возбуждения и люминесценции нанокристаллического оксисульфата европия (Приложение, рисунок 25) присутствуют некоторые отличия от спектров для микрокристаллического $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, которые можно объяснить влиянием размера частиц. Во-первых, ширина линии для наноразмерного оксисульфата шире. Во-вторых, относительная интенсивность полосы перехода $\text{Eu}^{3+} \leftarrow \mu\text{-O}^{2-}$ ниже для нанокристаллического оксисульфата европия, она ниже по амплитудной интенсивности, чем переход ${}^5\text{L}_6 \leftarrow {}^7\text{F}_0$, чего не было для нормально микрокристаллического $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$. Как обычно, при комнатной температуре возбуждение наблюдается от термически заселенного уровня ${}^5\text{D}_1$, которое исчезает при охлаждении до 77К. Также необходимо отметить, что в спектрах люминесценции для наночастиц, состоящих из

переходов Eu^{3+} (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$, $J = 0-4$), появляется несколько линий при 590, 591 и 684 нм, которые не наблюдались для микрокристаллического $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$. Поскольку дополнительных линий для сверхчувствительного перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ не наблюдается, присутствие второго люминесцентного центра Eu^{3+} (примеси) можно исключить.

Общее время затухания эмиссии нанокристаллического $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ в несколько раз меньше, чем у микрокристаллического оксисульфата европия (Приложение, рисунок 26). Затухание эмиссии можно описать двумя экспоненциальными функциями затухания, как и в случае микрокристаллического $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$. Среднее время жизни, при прямом f - f -возбуждении при комнатной температуре составляет 37.1(8) мкс, которое увеличивается до 94.9(7) мкс при охлаждении до 77К. Такое резкое уменьшение времени жизни излучения объясняется скачкообразным уменьшением размера частиц, что приводит к более высокому соотношению поверхности к объему, следовательно, большему количеству структурных дефектов и безызлучательных путей релаксации. [175, 176].

3.4 Синтез, кристаллическая и электронная структура, люминесцентно-спектральные свойства сульфата европия (II) EuSO_4

Наиболее распространенные методы синтеза сульфата европия (II) описаны в разделе 1.3. Однако все эти методы не позволяют влиять на морфологию поликристаллического продукта и являются весьма труднозатратными. 100%-ый выход продукта наблюдается только в случае водородного восстановления, в результате чего была поставлена цель разработать весьма эффективные методы получения сульфата европия (II) и исследовать морфологию полученных поликристаллических продуктов.

3.4.1 Взаимодействие моносulfида европия (II) с водными растворами серной кислоты

В качестве исходного реагента для проведения реакций выбран моносulfид европия, полученный методом температурной обработки оксида европия в атмосфере сульфидирующих газов.

Установлено, что взаимодействие моносulfида европия с 10%-ым раствором H_2SO_4 протекает по уравнению:



Реакция при комнатной температуре протекает очень медленно. Для полного взаимодействия навески EuS массой 0.50г требуется ~ 30 минут. После завершения реакции жидкость декантируют с осадка и несколько раз промывают дистиллированной водой, после чего отфильтровывают на пористом фильтре и сушат в эксикаторе над силикагелем до постоянной массы.

По данным РФА, поликристаллический продукт реакции, окрашенный в белый цвет, представляет собой сульфат европия (II) EuSO_4 . Рефлексы на дифрактограмме значительно уширены и имеют маленькую интенсивность (рисунок 3.20.а).

На скорость взаимодействия сульфидов с серной кислотой преимущественно влияют два фактора:

- образование в процессе реакции затрудняющего слоя нерастворимого соединения на поверхности частиц,
- структурное затруднение, связанное с гораздо большей симметричностью и плотностью шаровой упаковки в структуре моносulfида европия, по сравнению, например, с полуторными сульфидами редкоземельных элементов, которые с легкостью взаимодействуют с водными растворами кислот, в том числе и серной, в широком диапазоне концентрации кислот и несмотря на образование нерастворимых продуктов реакции (например, взаимодействие полуторных сульфидов с водными растворами фтороводородной кислоты [177, 178]).

Снижение влияния данных факторов может быть достигнуто при проведении реакции взаимодействия порошка сульфида европия с 10%-ым раствором H_2SO_4 при воздействии ультразвуковых колебаний. Для этого навеску моносulfида европия массой 0.50 г помещали в химический стаканчик и приливали небольшое количество воды, так, чтобы она смочила весь моносulfид. Затем стаканчик помещали в заполненную водой ультразвуковую ванну, после чего осторожно прибавляли раствор кислоты.

Установлено, что в среде ультразвуковых колебаний взаимодействие протекает гораздо быстрее. Для полного взаимодействия навески потребовалось примерно 2 минуты.

По данным рентгенофазового анализа поликристаллический препарат, полученный в результате взаимодействия, как и в предыдущем случае, является соединением EuSO_4 ; однако, судя по виду дифрактограммы, порошок состоит из еще более мелких частиц: рефлексy на дифрактограмме просматриваются еще слабее (рисунок 3.20.б). Полнопрофильное описание дифрактограмм в обоих случаях дает один и тот же размер кристаллитов – 19 нм.

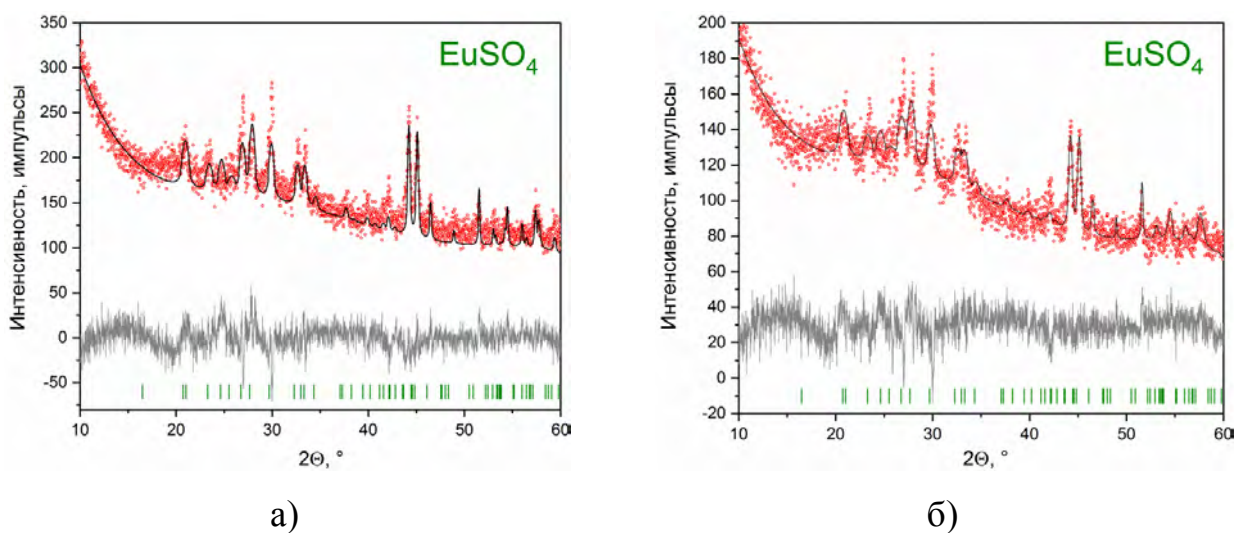


Рисунок 3.20 Наблюдаемые (красные точки), расчетные (черные сплошные линии) и разностные (серые сплошные линии) дифрактограммы образцов сульфата европия (II), полученных без воздействия (а) и с воздействием ультразвуковых колебаний (б) в процессе синтеза

По данным растровой микроскопии, оба образца являются мелкодисперсными и состоят из частиц с размером преимущественно до 1 мкм (рисунок 3.21). Однако, в случае образца, полученного без воздействия ультразвуковых колебаний, размеры частиц в среднем в пять раз больше.

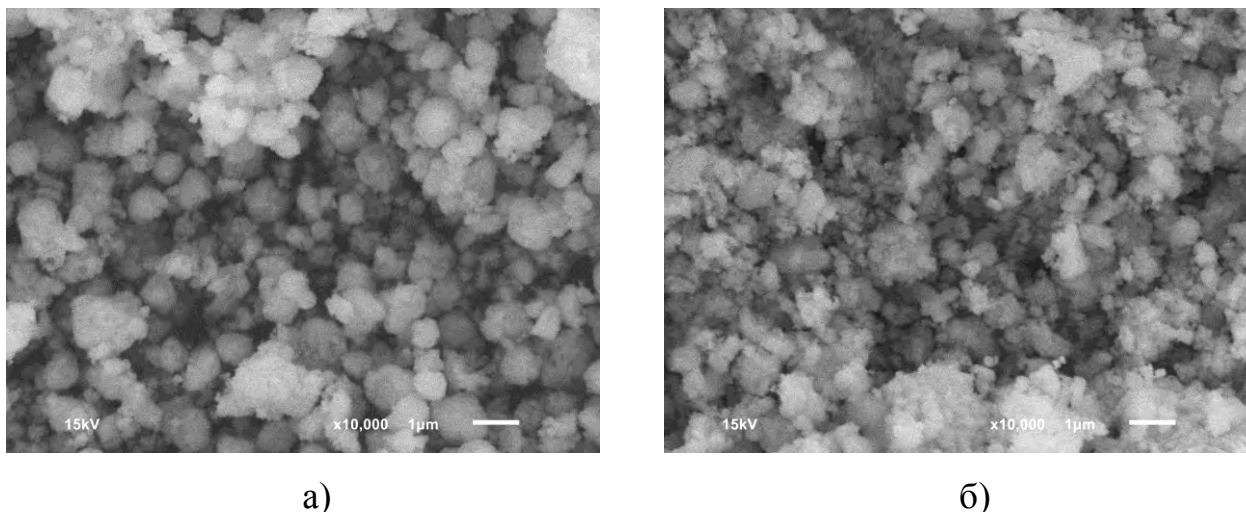


Рисунок 3.21 СЭМ изображения образцов сульфата европия (II), полученных без воздействия (а) и с воздействием ультразвуковых колебаний (б) в процессе синтеза

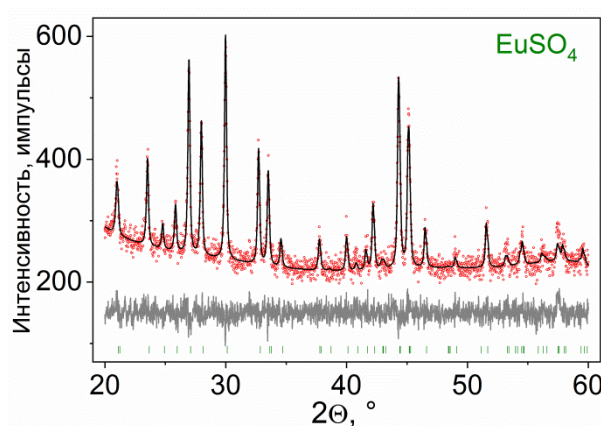
3.4.2 Осаждение сульфата европия (II)

Получение сульфата европия (II) методом осаждения проводится в две стадии. На первой стадии навеску сульфида европия диспергируют в дистиллированной воде, после чего, при постоянном перемешивании, добавляют к полученной суспензии по каплям концентрированную соляную кислоту до полного растворения моносulfида. Затем к полученному раствору прибавляют по каплям 2н серную кислоту в объеме, превышающем 10% от эквивалентного. В результате осаждается белый порошок сульфата европия (II) (рисунок 3.22.а).

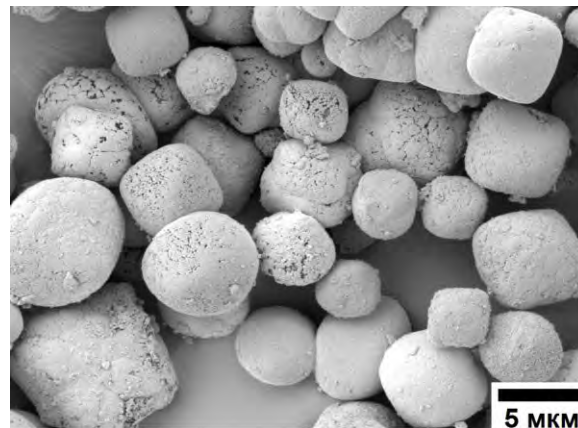
Последовательность химических превращений отражается следующими уравнениями реакций:



По данным электронной микроскопии, полученный порошок преимущественно сформирован шарообразными частицами с октаэдрическим мотивом средний размер которых 3-7 мкм (рисунок 3.22.б).



а)



б)

Рисунок 3.22 Наблюдаемые (красные точки), расчетные (черные сплошные линии) и разностные (серые сплошные линии) дифрактограмма EuSO_4 , полученного методом осаждения (а) и морфология частиц (б)

3.4.3 Кристаллическая и электронная структура, оптические и люминесцентно-спектральные свойства EuSO_4

Неполные сведения о кристаллической структуре сульфата европия (II) представлены в разделе 1.3. В общем совокупность данных сводится к определению структурного типа и параметров элементарной ячейки. При этом полностью отсутствует подробное описание кристаллической структуры, координаты атомов, длины связей, анализ координационных полиэдров и их связывания в структуре.

По данным порошковой Рентгеновской дифракции, все рефлексии проиндексированы ромбической ячейкой ($Pnma$) с параметрами, близкими к SrSO_4 [179]. Поэтому эта структура была взята в качестве стартовой модели для уточнения методом Ритвельда. Положение иона Sr^{2+} было занято ионом Eu^{2+} . Тепловые параметры ионов Eu^{2+} и S^{6+} уточнялись анизотропно, а тепловые

параметры всех ионов O^{2-} уточнялись изотропно. Уточнение было стабильным и дало низкие R -факторы (рисунок 3.23, таблица 3.6). Координаты атомов и длины основных связей приведены в таблицах 10 и 11 Приложения соответственно.

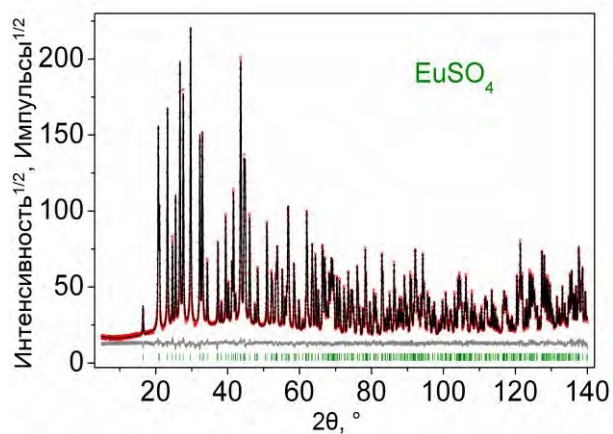


Рисунок 3.23 Наблюдаемая (красные точки), расчетная (черная сплошная линии) и разностная (серая сплошная линия) дифрактограмма $EuSO_4$

Таблица 3.6 Основные кристаллографические параметры сульфата европия (II)
 $EuSO_4$

Соединение	$EuSO_4$
Пр. Гр.	$Pnma$
a , Å	8.44264 (2)
b , Å	5.428433 (15)
c , Å	6.97537 (2)
V , Å ³	319.6834 (15)
Z	4
2θ интервал, °	5-140
R_{wp} , %	4.12
R_p , %	3.16
R_{exp} , %	2.39
χ^2	1.73
R_B , %	1.72

В структуре (рисунок 3.24.а) все атомы европия восьмикоординированы и занимают идентичные кристаллографические позиции. Шесть сульфатных групп связывают ион европия монодентатно, а одна хелатно, в результате чего формируется координационный многогранник в форме двухшапочной тригональной призмы (рисунок 3.24.б). Хелатные связи, существенно длиннее монодентатных, в результате чего координационное число европия следует принимать как 6+2.

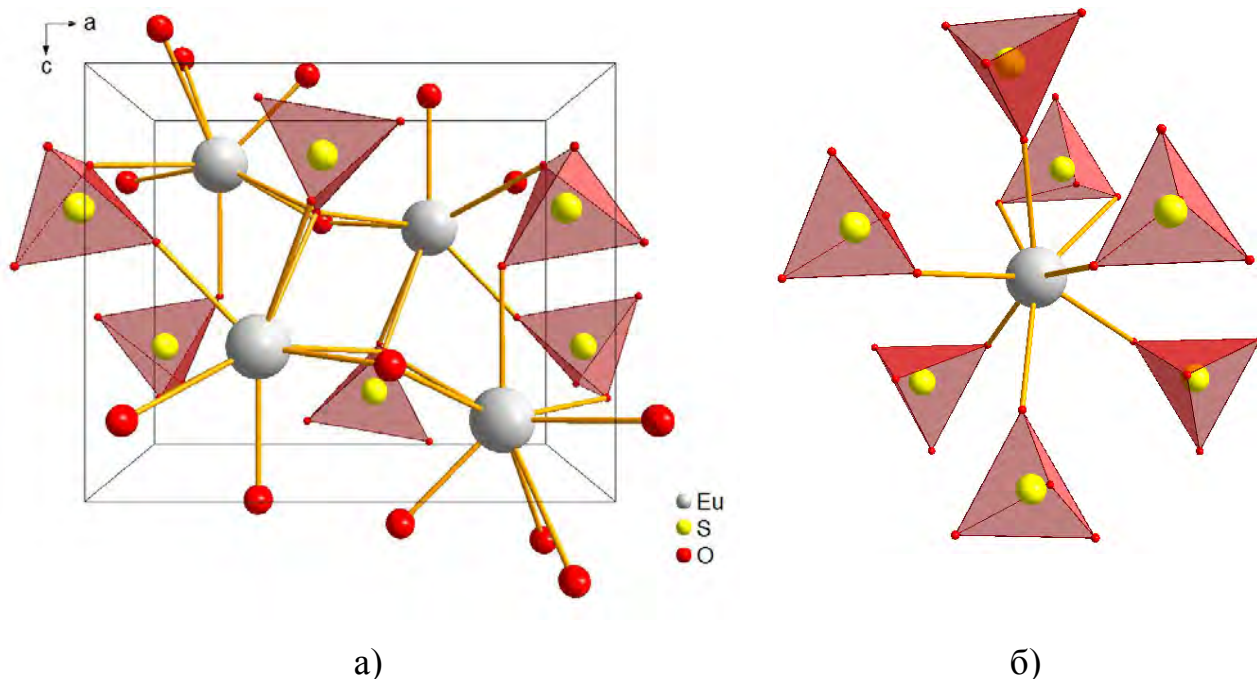


Рисунок 3.24 Проекция кристаллической структуры EuSO_4 (а) и координация ионов европия (б)

Двухшапочные тригональные призмы $[\text{EuO}_8]$, попарно соединяясь ребрами, формируют зигзагообразные цепи в направлении a (рисунок 3.25.а). В направлении b восьмивершинники $[\text{EuO}_8]$ связываются друг с другом через вершины двух сульфатных тетраэдров, формируя прямую цепь $\{[\text{EuO}_8](\text{SO}_4)_2[\text{EuO}_8]\}_n$ (рисунок 3.25.б). Подобный механизм связывания координационных многогранников, приводит к формированию трехмерной каркасной структуры.

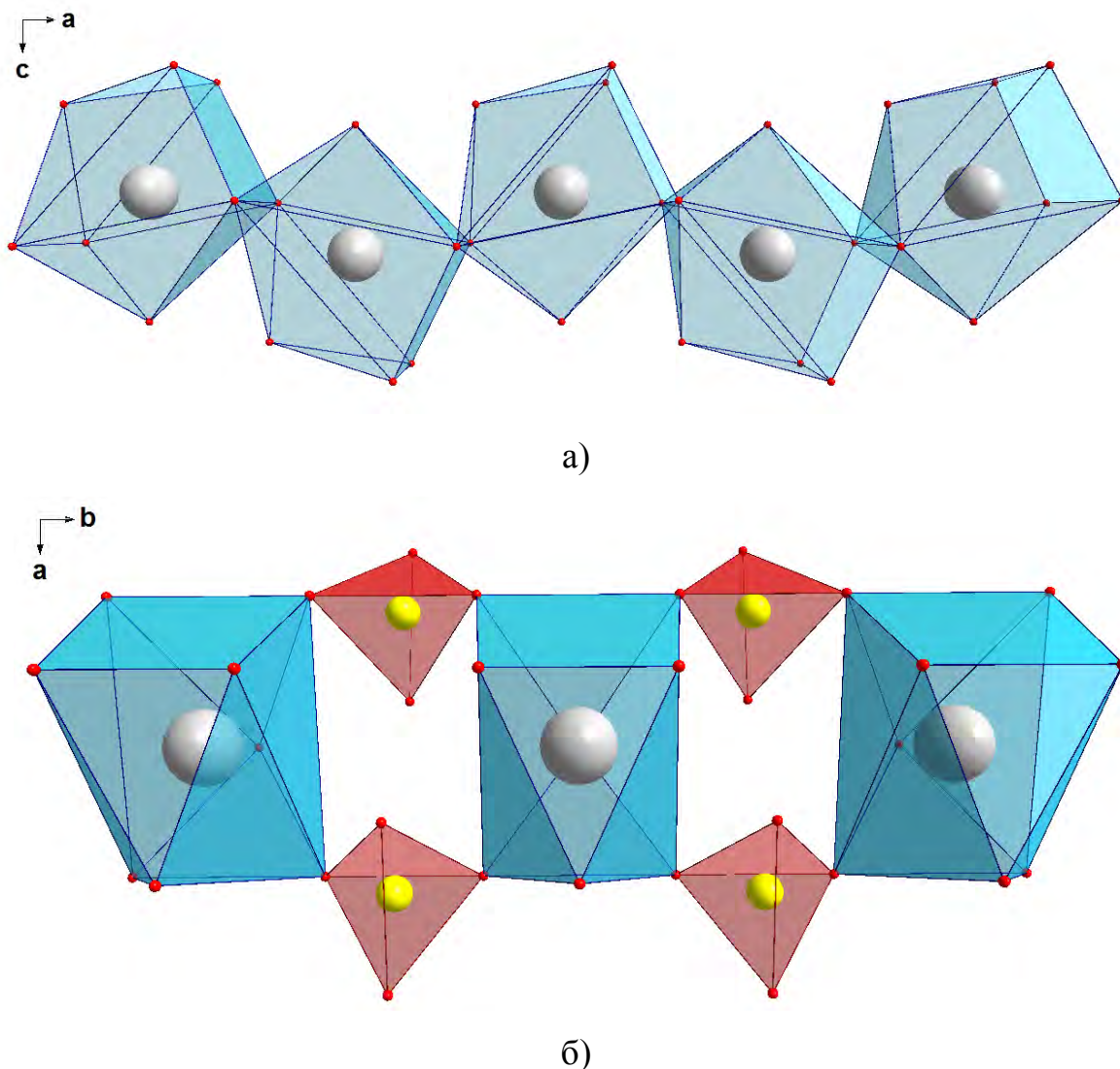


Рисунок 3.25 Строение одномерных цепей $[\text{EuO}_8]_n$ (а) и $\{[\text{EuO}_8](\text{SO}_4)_2[\text{EuO}_8]\}_n$ (б) в структуре EuSO_4

Положительные коэффициенты термического расширения, по всем кристаллографическим направлениям, указывают на почти изотропное расширение соединения при нагревании (Приложение, рисунок 27).

Инфракрасный и Рамановский спектры EuSO_4 представлены на рисунке 3.26. Широкие полосы, относящиеся к асимметричным валентным колебаниям ионов SO_4^{2-} , наблюдаются в области $1025\text{--}1250\text{ см}^{-1}$. Острый пик при 990 см^{-1} в инфракрасном спектре и очень сильная полоса в спектре комбинационного рассеяния при 994 см^{-1} являются симметричным растяжением тетраэдров SO_4 . Полосы, связанные с асимметричными изгибными модами, наблюдаются в

области $550\text{--}680\text{ см}^{-1}$ в инфракрасном спектре и в диапазоне $590\text{--}660\text{ см}^{-1}$ в спектре комбинационного рассеяния. Рамановские полосы от 420 до 480 см^{-1} представляют собой симметричные деформационные колебания сульфат-ионов.

При переходе от трехвалентного к двухвалентному состоянию в сульфате европия уменьшается прочность связи Eu-O , что сказывается на сдвиге частот колебаний SO_4 -групп в длинноволновую область в ИК-спектре EuSO_4 по сравнению с $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ (рисунок 3.8).

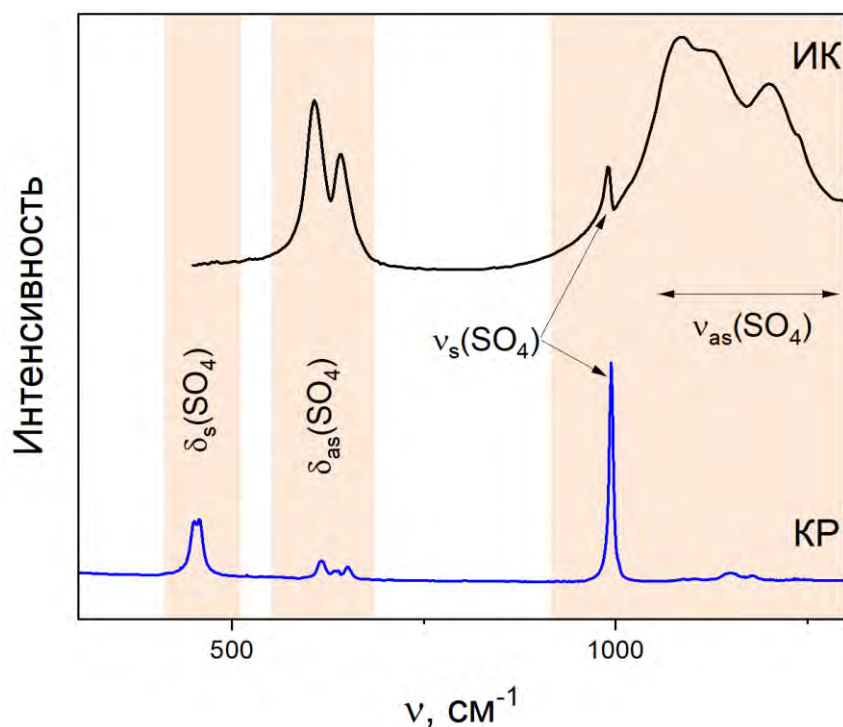


Рисунок 3.26 Инфракрасный (черная линия) и Рамановский (синяя линия) спектры EuSO_4

Путь по точкам высокой симметрии Зоны Бриллюэна (Приложение, рисунок 28.а) был выбран как: $\Gamma - X - S - Y - \Gamma - Z - U - R - T - Z | X - U | Y - T | S - P$. Координаты этих точек: $\Gamma (0, 0, 0)$, $X (0.5, 0, 0)$, $S (0.5, 0.5, 0)$, $Y (0, 0.5, 0)$, $Z (0, 0, 0.5)$, $U (0.5, 0, 0.5)$, $R (0.5, 0.5, 0.5)$, $T (0, 0.5, 0.5)$. Экспериментальное значение ширины запрещенной зоны было определено как 4.32 эВ (Приложение, рисунок 28.б). EuSO_4 является материалом с непрямым запрещенным переходом. Между тем, разница между непрямым и прямым переходом очень мала (Приложение, рисунок 28.в) Расчетная полная плотность

электронных состояний и парциальная плотность состояний EuSO_4 показаны на рисунке 29 Приложения. Результаты показывают, что $4f$ -состояния европия имеют значительный вклад вблизи уровня Ферми. Низ зоны проводимости образован d -электронами европия.

Для Eu^{2+} , d - f -люминесценция зависит от координационного окружения, в отличие от f - f -люминесценции Eu^{3+} . В спектре возбуждения EuSO_4 наблюдается широкая полоса возбуждения от 265 до 380 нм (рисунок 3.27). При 77К переходы $4f^7 \rightarrow 4f^65d$ становятся немного отчетливыми при 360 и 320 нм. Однако для тщательного анализа этих переходов обычно следует исследовать образцы Eu^{2+} при температурах ниже 4 К.

В спектрах излучения, как при комнатной температуре, так и при 77К можно наблюдать одну широкополосную эмиссию в синей области. Максимум излучения составляет 379 нм при комнатной температуре и 382 нм при 77К. При низкой температуре полоса излучения немного уже из-за уменьшения интенсивности тепловых колебаний в структуре. Полное затухание излучения измерялось при обеих температурах с использованием импульсного диода с максимальной длиной волны 290 нм (Приложение, рисунок 30). Процесс распада можно было описать только двумя экспоненциальными функциями затухания. Поскольку оба компонента и соотношение между ними остаются одинаковыми по всему профилю излучения, это исключает наличие двух центров излучения. При комнатной температуре среднее время жизни составляет 0.750(8) мкс, а при охлаждении оно сокращается до 0.371(5) мкс. Такое необычное поведение, когда время жизни излучения укорачивается при охлаждении, наблюдалось и хорошо объяснялось ранее для материалов, легированных Eu^{2+} [180-186]. Насколько нам известно, об этом явлении ранее не сообщалось для стехиометрических соединений двухвалентного европия.

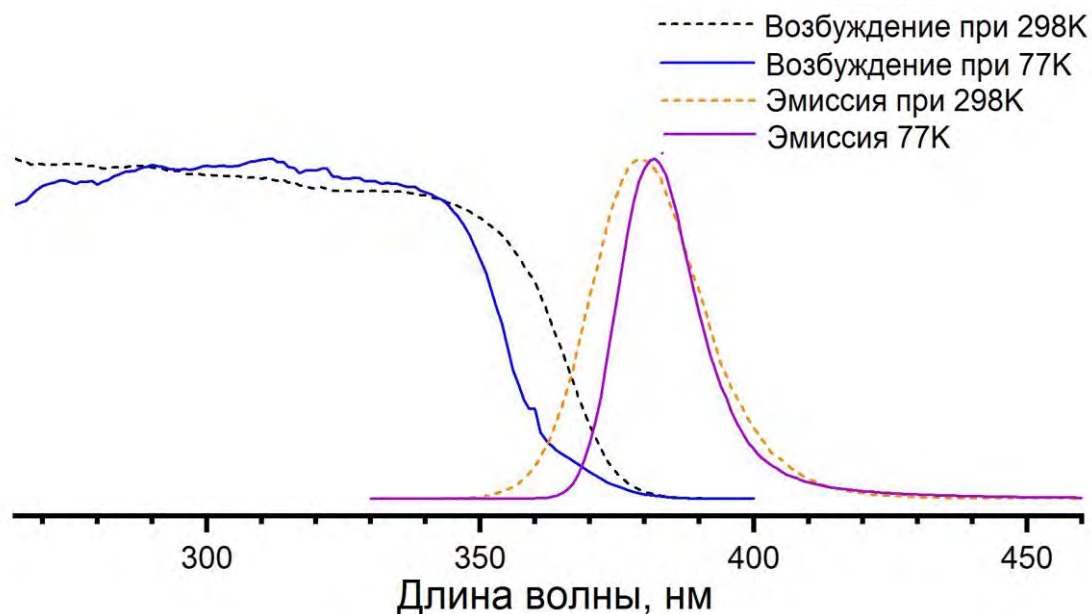
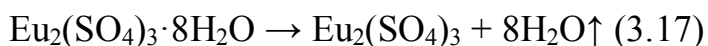


Рисунок 3.27 Спектры возбуждения и люминесценции при температурах 77 и 298К для EuSO_4

3.5 Термическая химия сульфатов европия

3.5.1 Температуры и энтальпии разложения сульфатов трехвалентного европия. Влияние вида атмосферы на процессы термической деструкции

Термическая дегидратация $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в потоке аргона (рисунок 3.28.а) протекает в одну стадию, несмотря на кристаллохимическую неравноценность молекул кристаллогидратной воды. Потеря массы соответствует потере всех 8 молекул кристаллогидратной воды:



Температура начала дегидратации составляет 97.0°C . Полная дегидратация происходит в интервале $97.0\text{-}153.2^\circ\text{C}$. Рассчитанная по площади пика величина энтальпии дегидратации составляет -139.4 КДж/моль.

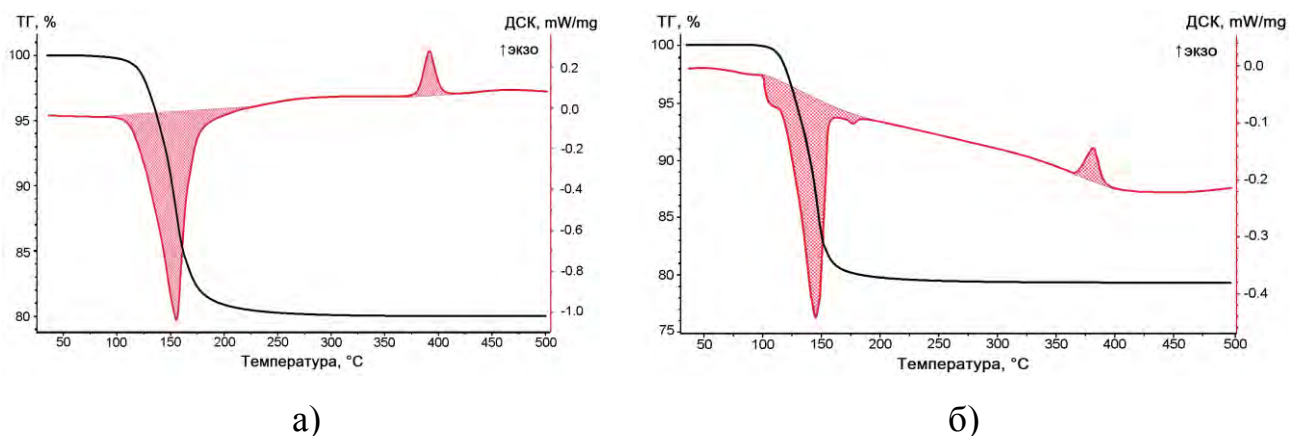
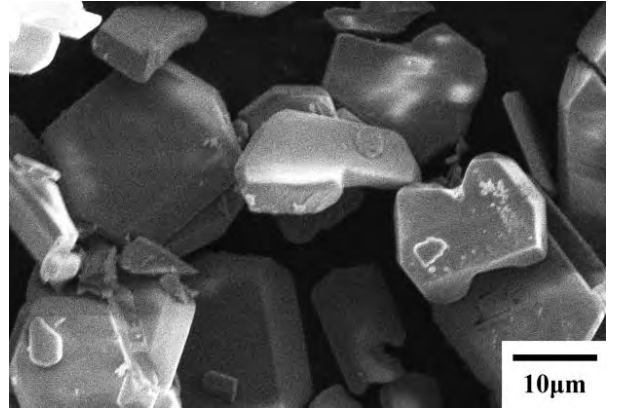
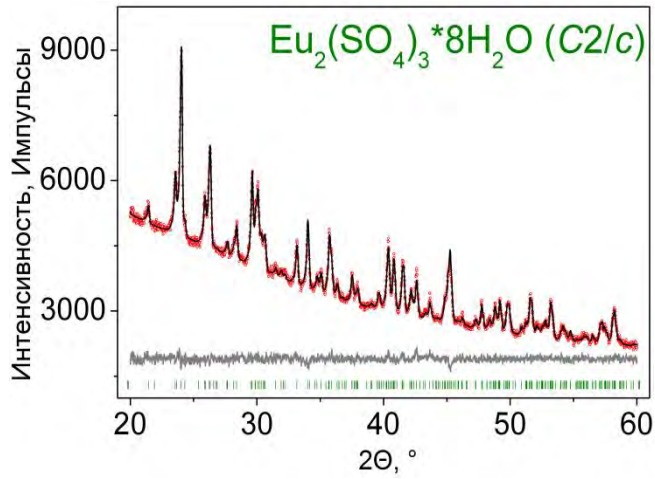


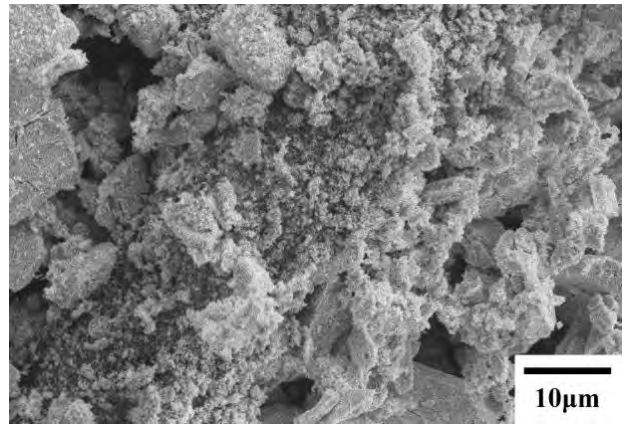
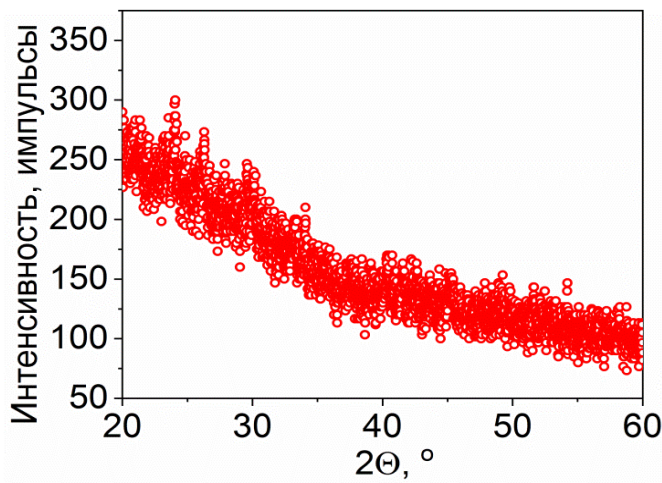
Рисунок 3.28 ДСК/ТГ-зависимости процессов дегидратации октагидрата сульфата европия а) в потоке аргона, б) в атмосфере кислорода.

Термическая дегидратация $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в статической атмосфере воздуха (рисунок 3.28.б) протекает также в одну стадию, однако характер зависимости ДСК указывает на неравноценность молекул кристаллогидратной воды. Дегидратация протекает в интервале температур $98.4 - 179.6^\circ\text{C}$. Энтальпия дегидратации составляет -142.7 КДж/моль.

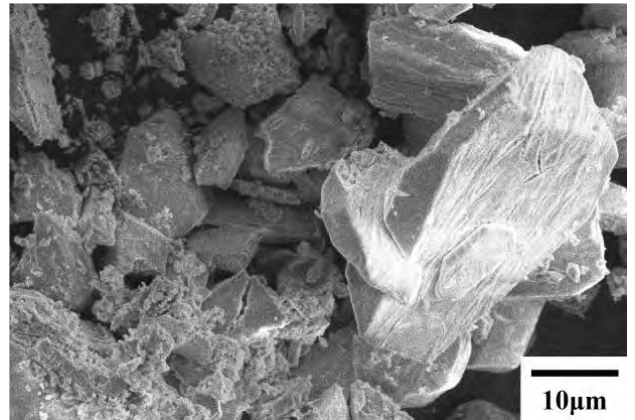
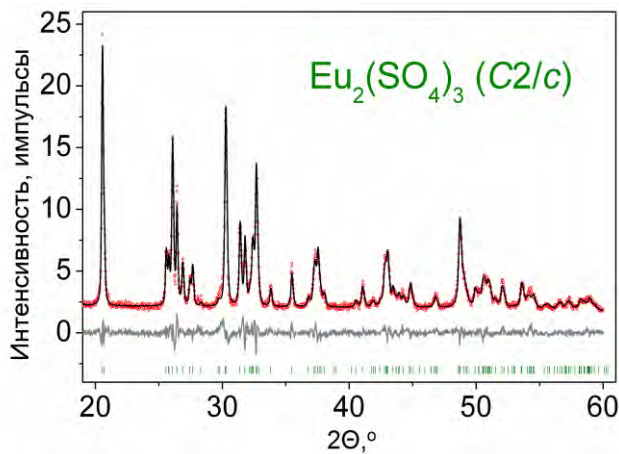
В обоих случаях анализа фиксируются малоинтенсивные пики тепловыделения, при которых не наблюдается изменения массы образца. Для выявления причин проявления данных эффектов были проведены изотермические выдержки октагидрата сульфата европия при температурах 200°C и 500°C . В обоих случаях потеря массы образцами соответствует полной дегидратации $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. По данным рентгенофазового анализа и электронной микроскопии (рисунок 3.29), образец, нагретый до 200°C , представляет собой рентгеноаморфный порошок. Образец, нагретый до 500°C , представляет собой поликристаллический порошок безводного сульфата европия (III). Следовательно, присутствие пиков тепловыделения на термограммах вызвано кристаллизацией рентгеноаморфной фазы безводного сульфата европия, образующейся в результате полной дегидратации октагидрата. Энтальпия кристаллизации в обоих случаях имеет сопоставимые значения (Приложение, таблица 12).



а)



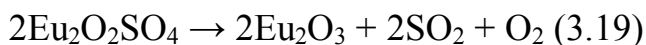
б)



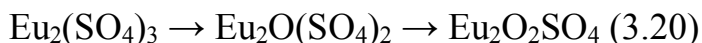
в)

Рисунок 3.29 Дифрактограммы и трансформация микроструктуры поликристаллических образцов октагидрата сульфата европия (III) до нагревания (а), после нагревания до 200°C (б) и до 500°C (в)

Термическое разложение безводного сульфата европия (III) в атмосфере аргона (рисунок 3.30.а) протекает в две стадии:



Логично предположить, что процесс разложения безводного сульфата европия (III) должен проходить по схеме:

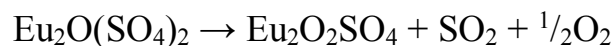
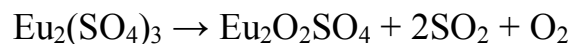


Однако, двухстадийность процесса наблюдается только на ДСК-зависимости полученной при исследовании в атмосфере воздуха (рисунок 3.30.б). Можно сделать заключение, что присутствие в воздухе кислорода приводит к замедлению процесса разложения с выделением дополнительного количества кислорода и позволяет дифференцировать процесс разложения. Отсюда можно заключить, что процесс разложения сульфата европия (III) протекает с образованием интермедиата - оксидисульфата европия $\text{Eu}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$. Конечным продуктом разложения является диоксисульфат европия $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$. ДСК – зависимость указывает на следующий механизм процесса разложения сульфата европия:

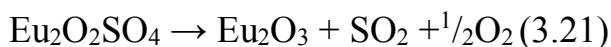
Накопление интермедиата



Совместное разложение исходного вещества и интермедиата до устойчивой формы



Второй пик на ДСК-зависимостях соответствует разложению оксосульфата протекающему по уравнению:



Разложение протекает в одну стадию. В атмосфере воздуха оксисульфат европия проявляет наибольшую устойчивость, о чем свидетельствует значительное повышение температуры термического разложения. Данная

устойчивость, судя по всему, также связана с наличием в атмосфере кислорода – одного из продуктов реакции, дополнительное образование которого смещает равновесие в сторону исходного вещества также способствуя устойчивости сульфата европия в воздушной атмосфере. Определенные энтальпии реакций сопоставимы по значениям (таблица 3.7).

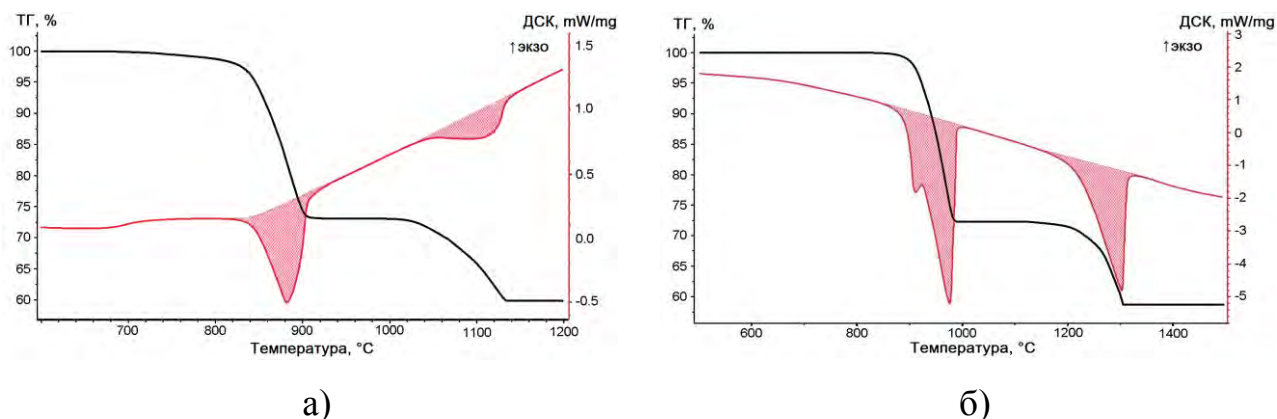


Рисунок 3.30 ДСК/ТГ-зависимости процессов разложения сульфата европия (III): а) в потоке аргона, б) в атмосфере воздуха.

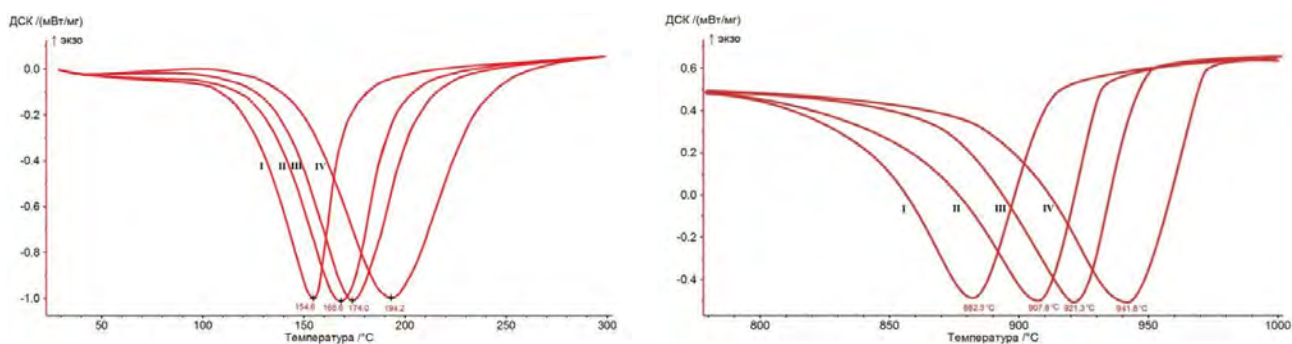
Таблица 3.7 Термохимические характеристики процессов разложения сульфата европия

Аргон				Воздух			
Образование оксосульфата		Образование оксида		Образование оксосульфата		Образование оксида	
Темп. интерв., °С	ΔH , кДж/моль	Темп. интерв., °С	ΔH , кДж/моль	Темп. интерв., °С	ΔH , кДж/моль	Темп. интерв., °С	ΔH , кДж/моль
813.2-923.2	465.5	1026.0-1133.9	380.1	810.4-998.7	460.7	1121.1-1326.7	376.7

3.5.2 Кинетические параметры процессов разложения сульфатов трехвалентного европия

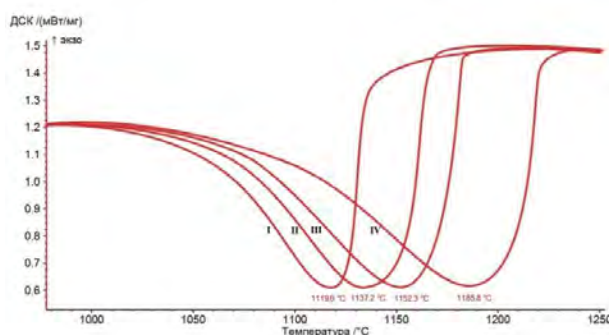
Для исследования кинетики процессов термического разложения октагидрата сульфата европия термический анализ образцов проведен при различных скоростях нагрева: 3°C/мин, 5°C/мин, 10°C/мин и 15°C/мин. На основе данных ДТА при различных скоростях нагрева были рассчитаны кинетические параметры процессов разложения октагидрата сульфата европия

(III) (таблица 3.8). Зависимости проявления максимумов пиков теплопоглощения от скорости нагрева линейны (рисунок 3.31).



а)

б)



в)

Рисунок 3.31 Проявление тепловых эффектов в зависимости от скорости нагревания для процессов: $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ (а); $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4 + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$ (б); $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ (в) (Скорости нагрева: I - 3°C/мин, II - 5°C/мин, III - 10°C/мин, IV - 15°C/мин)

Таблица 3.8 Кинетические характеристики процессов при разложении октагидрата сульфата европия

Уравнение реакции	A	E_a , кДж/моль
$\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$	$1 \cdot 10^6$	71
$\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4 + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$	$7 \cdot 10^7$	303
$\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	$1 \cdot 10^{12}$	400

Энергетический активационный барьер сильно возрастает при переходе от процесса дегидратации кристаллогидрата ($E_a = 71$ кДж/моль) к процессам

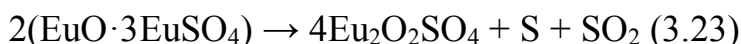
разложения сульфатов $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ ($E_a = 303$ кДж/моль) и $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ ($E_a = 400$ кДж/моль), хотя и несколько компенсируется возрастанием предэкспоненциального множителя, фактически отражающего увеличение благоприятности стерического фактора энтропии активации. Это указывает на кинетическую усложнённость высокотемпературных процессов деструкции сульфатов, по сравнению с дегидратацией, и проявляется на ДСК-кривых значительным расширением пиков.

3.5.3 Термическое разложение EuSO_4

Термическое разложение EuSO_4 в аргоне (рисунок 3.32.а) протекает в две стадии. Первая стадия соответствует разложению до оксисульфата $\text{EuO} \cdot 3\text{EuSO}_4$. Образование подобных оксисульфатов характерно при разложении соединений типа купоросов (FeSO_4 , CuSO_4 , CoSO_4 и т.д.) [187-190]. Инертная атмосфера способствует стабилизации двухвалентного состояния:



Вторая стадия описывается уравнением реакции:



Энтальпии разложения по двум стадиям соответственно равны 48.9 кДж/моль и 75.4 кДж/моль. Третий пик на ДСК зависимости соответствует разложению оксосульфата европия.

В атмосфере воздуха (рисунок 3.32.б) сульфат европия (II) более устойчив и разлагается в одну стадию по уравнению:



Энтальпия разложения сульфата европия (II) на воздухе приблизительно равна сумме энтальпий двух стадий разложения в инертной атмосфере $\Delta H = 123.8$ кДж/моль.

Второй пик на ДСК-зависимости соответствует разложению оксосульфата европия. Температурные и термодинамические характеристики разложения оксисульфата европия такие же, как и в случае разложения

оксисульфата, образовавшегося в результате термического разложения сульфата европия (III).

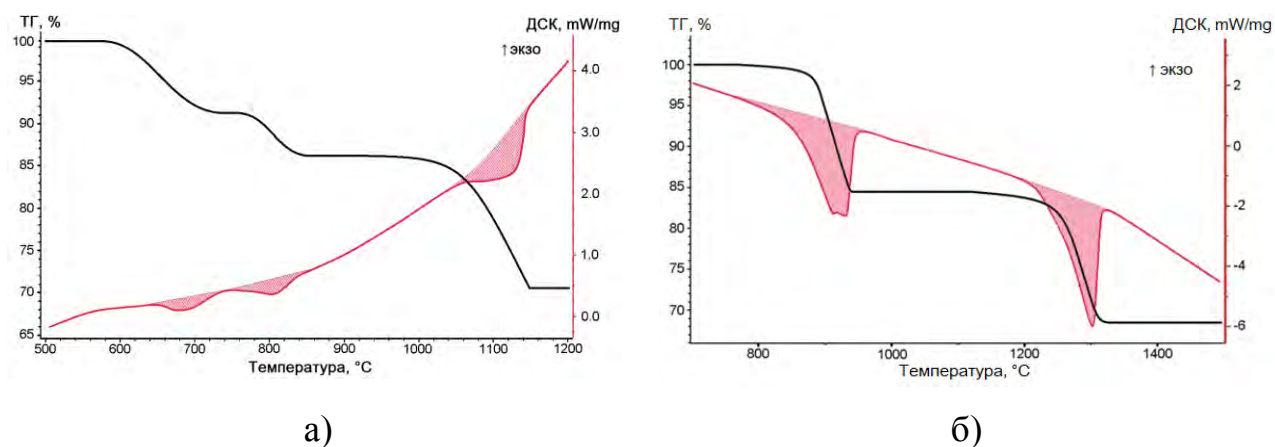
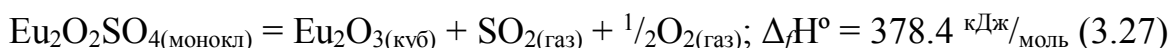
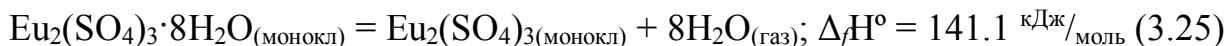


Рисунок 3.32 Зависимости ДСК процессов разложения сульфата европия (II): а) в потоке аргона, б) в потоке воздуха.

3.5.3 Энтальпии образования сульфатов европия

Таким образом, имея усредненные значения энтальпий реакций, возможно составить термохимические уравнения процессов:



Используя справочные значения энтальпий образования бинарных соединений [191-193] (Приложение, таблица 13) и энтальпий процессов полученные в настоящей работе, были последовательно ($\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ (по реакции 3.27), $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ (по реакции 3.26), $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (по реакции 3.25), EuSO_4 (по реакции 3.28)) рассчитаны энтальпии образования сульфатов европия (таблица 3.9).

Таблица 3.9 Стандартные энтальпии образования сульфатов европия

Соединение	$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль
$\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	-5461.0

$\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$	-3395.0
$\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$	-2338.0
EuSO_4	-1379.5

Выводы по главе 3

1. Октагидрат сульфата европия (III) получен методом кристаллизации из водного раствора содержащего стехиометрические количества ионов $2\text{Eu}^{3+} \cdot 3\text{SO}_4^{2-}$. Аномальное значение термического расширения связано с возрастанием сил водородных связей вдоль направления b . Люминесцентные свойства соединения связаны с электронными переходами ионов европия. Интенсивность и время жизни люминесценции имеют довольно низкие значения за счет безызлучательной релаксации молекулами воды.
2. Сульфат европия $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ синтезирован методом химического осаждения. Соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственной группе $C2/c$ с параметрами элементарной ячейки $a = 21.2787(8)$, $b = 6.6322(3)$, $c = 6.8334(3)$ Å, $\beta = 108.002(2)^\circ$, $V = 917.16(6)$ Å³, $Z = 4$. Структура представляет собой 3-узловую сеть $(4-c)(5-c)_2(9-c)_2$ с новым точечным символом $(3^2 \cdot 4^2 \cdot 5^2)(3^2, 4^7, 5)2(3^6, 4^{14}, 5^8, 6^8)_2$. Колебательные свойства соединения полностью согласуются со структурной моделью. Предположено, что одномерное нулевое термическое расширение реализуется по механизму «режимы жестких единиц». Люминесцентные свойства соединения формируются за счет $f-f$ -переходов иона европия. Время жизни люминесценции увеличивается при охлаждении.
3. Образование $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ в процессе окисления моносulfида европия кислородом воздуха систематически исследовано в статическом и динамическом режимах, что позволило разработать метод синтеза кубических нанокристаллов оксисульфата европия. Опираясь на данные инфракрасной спектроскопии, структура оксисульфата европия представлена в моноклинной сингонии пр.гр. $C2/c$, взамен ромбической модели, предполагаемой на основе рентгеноструктурных данных. Установлено влияние температуры окисления на люминесцентные свойства оксисульфата европия.
4. Разработаны эффективные методы синтеза сульфата европия (II) в различных размерных состояниях, основанные на реакциях обмена. Установлено что взаимодействие моносulfида европия с водными растворами серной кислоты эффективно протекает в среде ультразвуковых колебаний. Метод осаждения

позволяет формировать порошки с высокой кристалличностью. Уточнена кристаллическая структура EuSO_4 . Соединение кристаллизуется в ромбической сингонии, пр.гр. $Pnma$ и изоструктурно SrSO_4 . Люминесцентные свойства определяются $d-f$ -переходами иона Eu^{2+} . Увеличение времени жизни люминесценции с ростом температуры определяется термическим заселением высокоэнергетических состояний, для которых переход в основное состояние запрещен по спину.

5. Методом синхронного термического анализа изучены реакции полного разложения сульфатов европия $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и EuSO_4 . Выявлено, что одностадийная дегидратация кристаллогидрата $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ сопровождается образованием безводного сульфата европия $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ в аморфном состоянии с последующей кристаллизацией. Установлены механизмы ступенчатых процессов термического разложения сульфата европия (III) $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ и сульфата европия (II) EuSO_4 . По модели Киссинджера рассчитаны кинетические параметры реакций, протекающих при полном термическом разложении октагидрата сульфата европия (III). С использованием данных по тепловым эффектам процессов и энтальпиям образования бинарных соединений рассчитаны стандартные энтальпии образования соединений:
 $\Delta H^\circ f(\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \text{ (монокл)}) = -5461.0 \text{ кДж/моль}$; $\Delta H^\circ f(\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \text{ (монокл)}) = -3395.0 \text{ кДж/моль}$; $\Delta H^\circ f(\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4 \text{ (монокл)}) = -2338,0 \text{ кДж/моль}$; $\Delta H^\circ f(\text{EuSO}_4 \text{ (ромб)}) = -1379.5 \text{ кДж/моль}$.

ГЛАВА 4. СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ТЕРМИЧЕСКИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНО-СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ СУЛЬФАТОВ ЕВРОПИЯ $A\text{Eu}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($A = \text{Ag, Rb, Cs}; n = 0, 1, 4$)

4.1 Особенности кристаллизации, структура, термохимические и люминесцентно-спектральные свойства моногидрата двойного сульфата европия-серебра

Установлено, что условия кристаллизации растворов, содержащих стехиометрические количества ионов Ag^+ , Eu^{3+} , SO_4^{2-} (1:1:2), существенно влияют на состав продуктов кристаллизации. Так, проведение кристаллизации при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении приводит к получению смеси монокристаллов Ag_2SO_4 и $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (рисунок 4.1.а).

В то же время, проведение гидротермальной кристаллизации при температуре 180°C и повышенном давлении, создаваемом в закрытой системе (автоклав), позволяет получить монокристаллы моногидрата двойного сульфата европия-серебра $\text{AgEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рисунок 4.1.б).

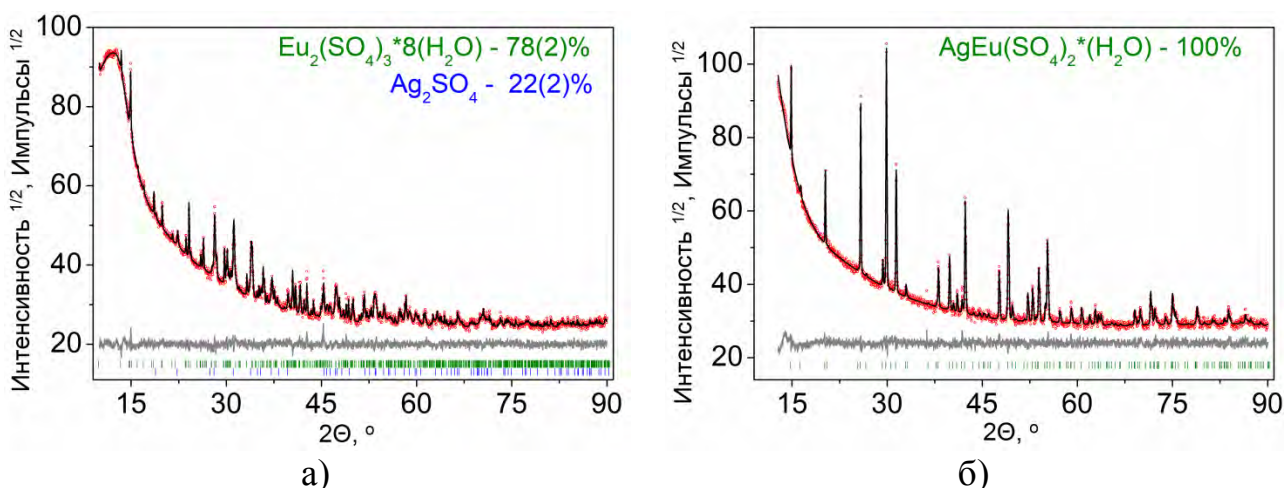


Рисунок 4.1 Наблюдаемые (красные точки), расчетные (черные сплошные линии) и разностные (серые сплошные линии) дифрактограммы образцов полученных при кристаллизации растворов, содержащих стехиометрические количества ионов Ag^+ , Eu^{3+} , SO_4^{2-} (1:1:2), в нормальных (а) и гидротермальных (б) условиях

По данным монокристаллической дифрактометрии, соединение $\text{AgEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в тригональной сингонии, пр. гр $P3_221$ (рисунок 4.2.а). Основные кристаллографические параметры приведены в таблице 4.1. Координаты атомов и длины связей показаны в таблицах 14 и 15 приложения соответственно.

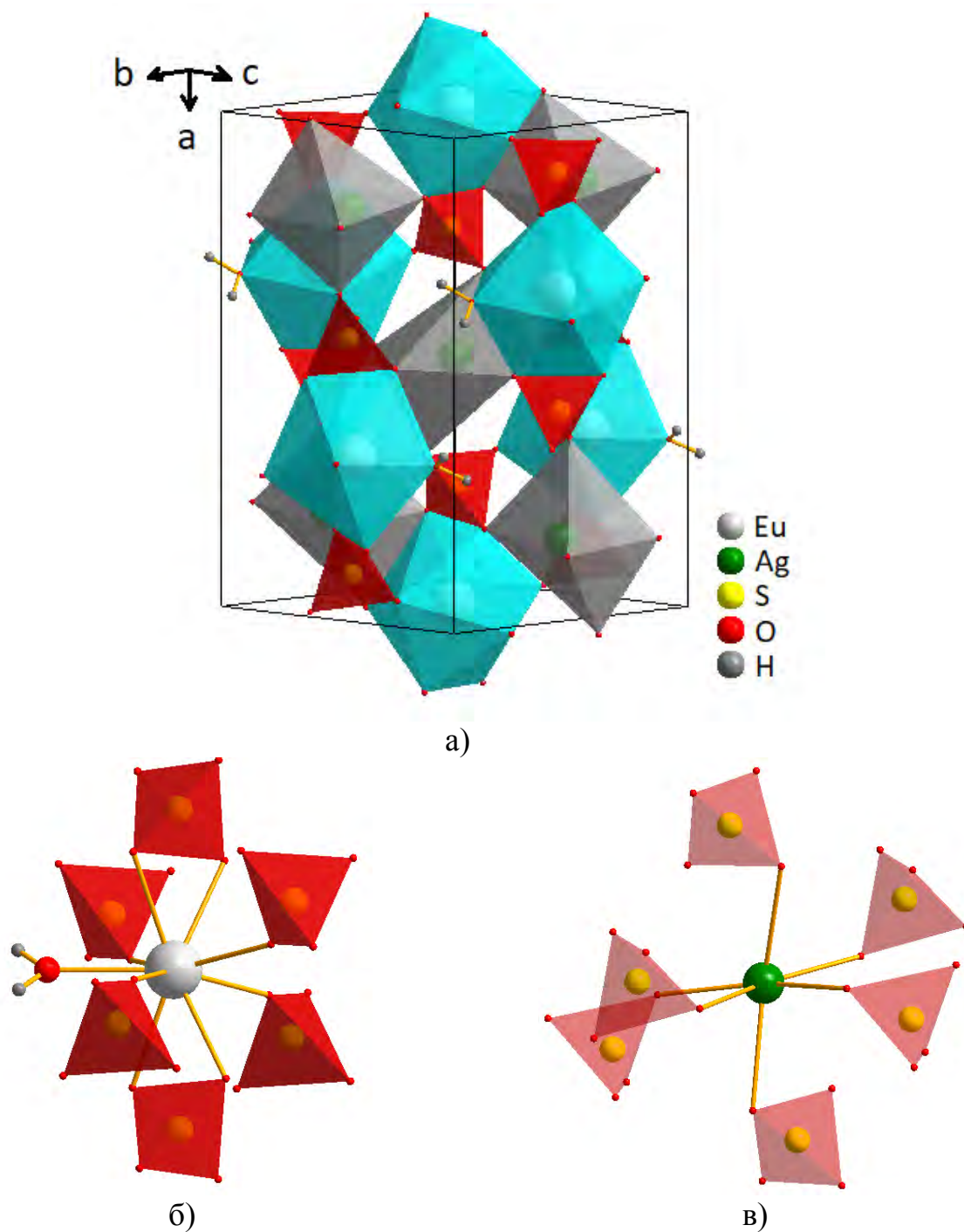


Рисунок 4.2 Проекция кристаллической структуры $\text{AgEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (а). Координация ионов Eu^{3+} (б) и Ag^+ (в)

Таблица 4.1 Кристаллографические данные и основные параметры обработки и уточнения структуры монокристалла $\text{AgEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Монокристалл	$\text{AgEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Молекулярная масса	469.97
Температура (К)	296
Пр.гр., Z	$P3_221$, 3
a (Å)	6.917 (1)
c (Å)	12.996 (2)
V (Å ³)	538.53 (17)
$\rho_{\text{расч}}$ (g/cm ³)	4.347
μ (mm ⁻¹)	11.987
Измеренные отражения	11573
Независимые отражения	1998
Отражения с $F > 4\sigma(F)$	1962
$2\theta_{\text{max}}$ (°)	78.06
R_{int}	0.0383
$R_1 [F_o > 4\sigma(F_o)]$	0.0248
wR_2	0.0552
<i>Goof</i>	1.128
$\Delta\rho_{\text{max}}$ (e/Å ³)	2.21
$\Delta\rho_{\text{min}}$ (e/Å ³)	-4.44
$(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$	0.000

Асимметричная часть элементарной ячейки содержит один ион Eu^{3+} , один ион Ag^+ , один ион SO_4^{2-} и одну молекулу воды. Ион европия координирован шестью сульфат-ионами и одной молекулой воды. Два сульфат-иона связывают Eu^{3+} хелатно (рисунок 4.2.б), в результате чего формируется трехшапочная тригональная призма (КЧ = 9). Монодентатная координация иона Ag^+ шестью сульфат-ионами определяет формирование многогранника в виде сильно

искаженного октаэдра (Рис. 4.2.в). Все многогранники соединяются между собой узлами и гранями, образуя трехмерную сеть. Молекулы воды также образуют трехмерную сеть водородных связей с сульфат-ионами, что дополнительно стабилизирует структуру. Низкотемпературная рентгеновская дифракция в интервале температур 133-303К показывает положительные значения термического расширения по всем направлениям (Приложение, рисунок 31). Значения коэффициентов расширения свидетельствует о почти изотропном расширении.

Инфракрасный и Рамановский спектры $\text{AgEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ представлены на рисунке 4.3. Согласно анализу симметрии пространственной группы $P3_221$, колебательное представление в центре зоны Бриллюэна должно быть записано как $\Gamma_{\text{vibr}} = 21A_1 + 24A_2 + 45E$. Режимы симметрии A_2 (23 режима) являются ИК-активными, а режимами, активными в рамановском режиме, являются A_1 (21 мода). Режимы E (44 режима) активны как в инфракрасном, так и в рамановском спектрах. Один режим A_2 и один режим E являются акустическими.

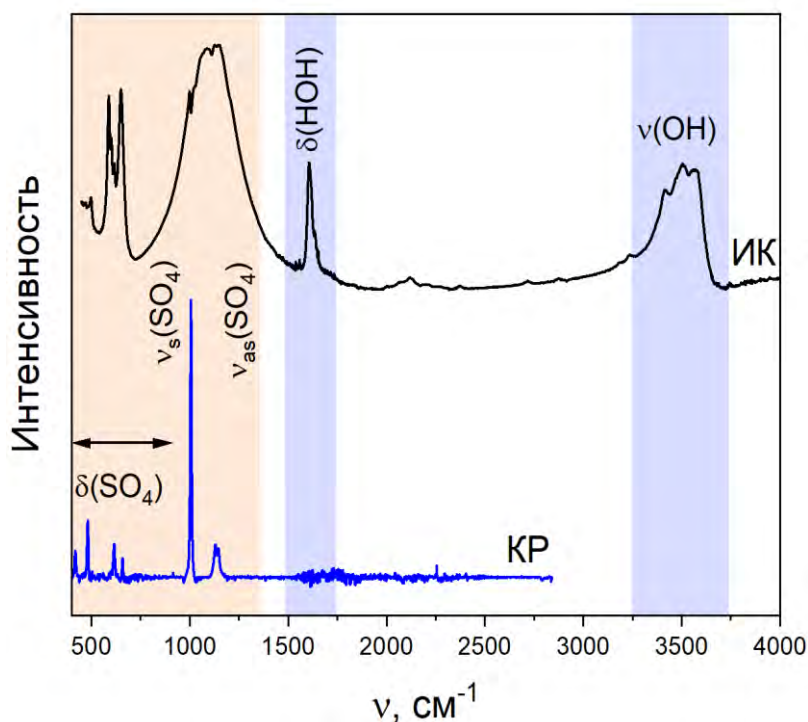


Рисунок 4.3 Инфракрасный (черная линия) и Рамановский (синяя линия) спектры $\text{AgEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

В представленных спектрах полосы колебаний сульфатных групп расположены в диапазоне 500-1300 см^{-1} . Внутренние симметричные и антисимметричные валентные колебания ионов SO_4^{2-} находятся между 990 и 1300 см^{-1} . Спектральные полосы ниже 700 см^{-1} представляют изгибные моды сульфатных тетраэдров. Сильные полосы в области спектров с высокими волновыми числами являются колебательными модами молекул H_2O . Симметричные и антисимметричные валентные колебания находятся в диапазоне 3300-3650 см^{-1} , а область 1570-1670 см^{-1} относится к деформационным режимам.

Кривые ТГ/ДТА, полученные для $\text{AgEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в интервале температур 50–1300 $^{\circ}\text{C}$, представлены на рисунке 4.4. Описание процессов, протекающих при термическом разложении, систематизировано в таблице 4.2.

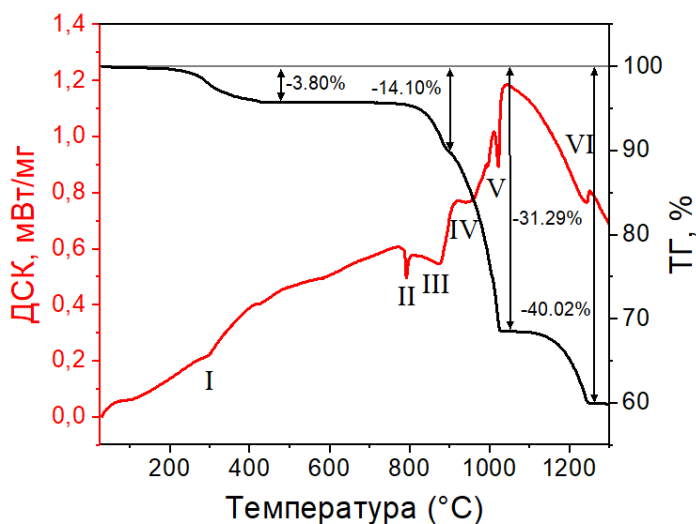


Рисунок 4.4 ДТА/ТГ зависимости для процессов термической деструкции $\text{AgEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Как видно, в интервале температур 100–300 $^{\circ}\text{C}$ наблюдается потеря массы, соответствующая полному обезвоживанию моногидрата (пик I). Несмотря на то, что, по данным ТГ, дегидратация происходит в одну стадию, излом на кривой ДТА свидетельствует о ступенчатом характере процесса. В результате образуется безводный двойной сульфат состава $\text{AgEu}(\text{SO}_4)_2$, который плавится при температуре 755 $^{\circ}\text{C}$ (пик II) с последующим разложением на металлическое серебро и сульфат европия (пик III). Дальнейшее поведение образца

объясняется разложением сульфата европия $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ (пиков IV) с образованием смеси, состоящей из металлического серебра и оксисульфата европия. Пик (V) соответствует плавлению металлического серебра. Сильный пик (VI) соответствует разложению оксисульфата европия до стабильной формы Eu_2O_3 .

Таблица 4.2 Термические эффекты и реакции при разложении $\text{AgEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Эффект	Реакция	Потеря массы, %	
		Эксп.	Теор.
I	$\text{AgEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AgEu}(\text{SO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$	3.80	3.84
II	$\text{AgEu}(\text{SO}_4)_2 (\text{тв}) \rightarrow \text{AgEu}(\text{SO}_4)_2 (\text{ж})$	0	0
III	$2\text{AgEu}(\text{SO}_4)_2 \rightarrow 2\text{Ag} + \text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{SO}_2 + \text{O}_2$	14.10	14.05
IV	$\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4 + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$	31.29	31.09
V	$\text{Ag} (\text{тв}) \rightarrow \text{Ag} (\text{ж})$	0	0
VI	$\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	40.02	39.61

Спектры возбуждения и спектры люминесценции $\text{AgEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре и 77 К, возбужденные на длине волны 393 нм, приведены на рисунке 4.5. Спектры люминесценции содержат полосы излучения, связанные с переходами из состояния $^5\text{D}_0$ в спин-орбитальные компоненты мультиплета $^7\text{F}_J$ ($J = 0-6$). По результатам рентгеноструктурного анализа ионы Eu^{3+} в тригональной решетке $\text{AgEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ занимают одну неэквивалентную позицию и координируются девятью ионами кислорода. Однако нарушение инверсионной симметрии выражено слабее, чем, у $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ (раздел 3.2). В результате в $\text{AgEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ интенсивности полосы магнитных диполей $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ и полосы сверхчувствительности $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ примерно одинаковы, тогда как в $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ явно преобладает полоса сверхчувствительности. Однако амплитуда пика перехода $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ в $\text{AgEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ намного меньше по сравнению с полосой магнитодипольного

перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, чем в $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$. Это означает, что нарушение зеркальной симметрии в позиции Eu^{3+} в $\text{AgEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ значительно слабее, чем в $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$. Положение сверхузкого пика в $\text{AgEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ составляет 580.5 нм, в безводном триклинном $\text{AgEu}(\text{SO}_4)_2$ (раздел 4.3) он смещен в синий цвет до 578.5 нм, а в $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ он обнаруживается при 580 нм. Поэтому необходимо отметить, что включение молекул воды в кристаллическую структуру привело к довольно неожиданному красному смещению положения сверхузкого перехода.

Интересной особенностью люминесценции $\text{AgEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ является высокая интенсивность полосы ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, которая особенно ярко выражена при 77К. Эта особенность наблюдалась ранее [194] и объяснялась взаимодействием незначительных искажений локальной D_{4d} симметрии иона Eu^{3+} в сильно поляризуемом окружении. Весьма вероятно, что $\text{AgEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ является примером кристаллической структуры с проявлением того же эффекта для более низкой локальной симметрии. Такая кристаллическая структура определяет более высокое значение параметра интенсивности Ω_4 по сравнению с $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ и, кроме того, изменение межионных расстояний при охлаждении показывает высокую чувствительность этого эффекта к последующим незначительным изменениям амплитуд компонент кристаллического поля. Это объяснение подтверждается тем фактом, что внутренняя субструктура ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ испытывает максимальную реструктуризацию при охлаждении по сравнению с перестройкой других полос.

Время жизни эмиссии иона Eu^{3+} в $\text{AgEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Приложение, рисунок 32) несколько меньше типичных для неорганических и координационных соединений (0,8–4 мс) [158-168] и составляет 0,4603(3) мс. Это связано с тем, что молекула воды вошла в кристаллическую структуру в непосредственной близости от Eu^{3+} и обеспечила безызлучательную релаксацию возбужденного состояния за счет колебаний связи О-Н. При охлаждении до 77 К время жизни эмиссии Eu^{3+} в $\text{AgEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ увеличивается до 0.7040(5) мс по мере

уменьшения тушения люминесценции колебаниями связей О-Н координированной молекулы воды.

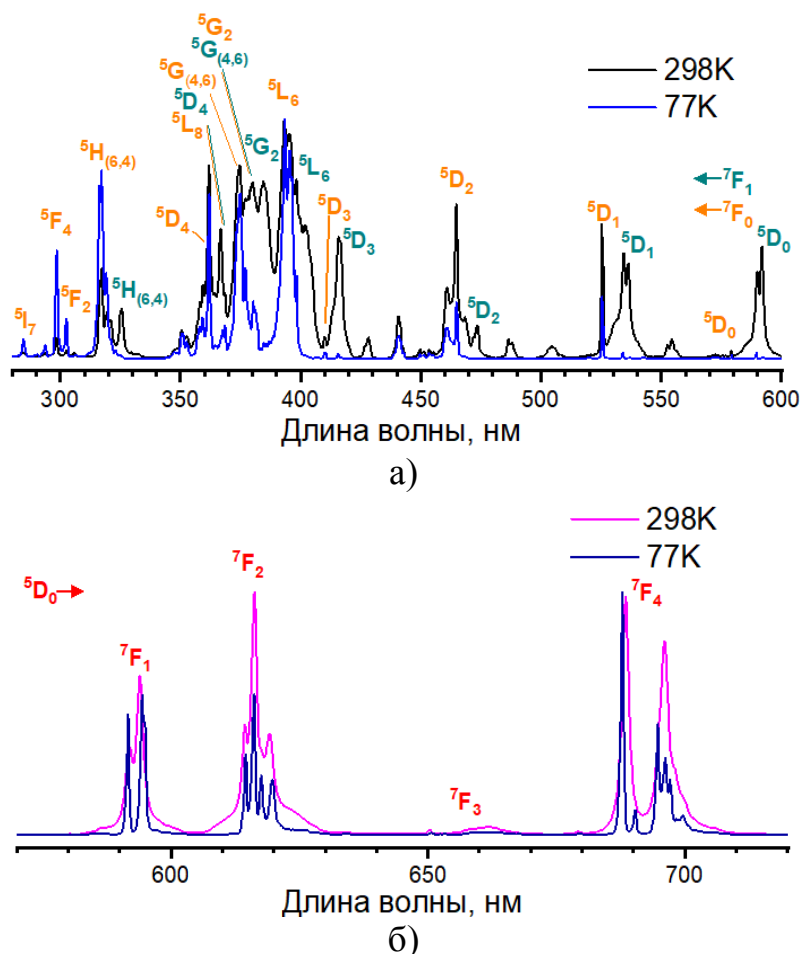


Рисунок 4.5 Спектр возбуждения (а) и спектр люминесценции (б) при температурах 77 и 298К для $\text{AgEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

4.2 Особенности кристаллизации водных растворов, содержащих ионы A^+ , Eu^{3+} , SO_4^{2-} ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$). Структура и свойства образующихся соединений

Установлено, что внешние условия существенно влияют на состав продуктов кристаллизации растворов содержащих стехиометрические количества ионов A^+ , Eu^{3+} , SO_4^{2-} ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$) в соотношении 1:1:2.

Так проведение кристаллизации в стандартных условиях позволяет получить монокристаллы тетрагидратов соответствующих двойных сульфатов $\text{AEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$). Согласно данным монокристаллической дифрактометрии соединения кристаллизуются в моноклинной сингонии с параметрами, представленными в таблице 4.3 и таблицах 16, 17 Приложения.

Таблица 4.3 Кристаллографические данные и основные параметры обработки и уточнения структуры монокристаллов $\text{AEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$)

Монокристалл	$\text{RbEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{CsEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
M_r	501.61	549.07
Пр. гр., Z	$P2_1/c$, 4	$P2_1/c$, 4
T , К	102(2)	102(2)
a , (Å)	6.5438(2)	6.5277(2)
b , (Å)	18.7287(7)	19.0170(6)
c , (Å)	8.7123(4)	8.7842(3)
β , (°)	96.5932(16)	93.750(1)
V , (Å ³)	1060.69(8)	1088.11(6)
D_x , Mg/m ³	3.141	3.352
μ , mm ⁻¹	10.921	9.499
Измеренные отражения	76078	45124
Независимые отражения	6691	6883
Отражения с $I > 2\sigma(I)$	5254	6064
R_{int}	0.0653	0.0764
$2\theta_{max}$ (°)	80.69	80.75
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.0484	0.0318
$wR(F^2)$	0.1089	0.0723
S	1.032	1.044
$(\Delta/\sigma)_{max}$	0.001	<0.001
$\Delta\rho_{max}$, e/Å ³	9.340	2.457
$\Delta\rho_{min}$, e/Å ³	-7.458	-3.000

Асимметричная часть элементарной ячейки содержит один ион A^+ ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$), один ион Eu^{3+} , два иона SO_4^{2-} и четыре молекулы H_2O (рисунок 4.6.а). Каждый ион A^+ в координирован 13 ионами O^{2-} , образующими сложный многогранник. Каждый ион Eu^{3+} координировался шестью ионами O^{2-} и тремя молекулами H_2O , образуя трехшапочную тригональную призму $[\text{EuO}_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ (рисунок 4.6.б). Многогранники $[\text{EuO}_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ соединяются через узлы и ребра тетраэдров SO_4^{2-} , образуя зигзагообразные цепи в направлении c (рисунок 4.6.в). Аналогичное связывание параллельных цепей в направлении a приводит к формированию плоских двумерных слоев, параллельных плоскости ac (Приложение, рисунок 33). Соответственно, наблюдается тридентатная мостик-хелатная μ_2 -координация анионов по отношению к атомам европия. Слои удерживаются параллельно друг другу за счет разветвленной сети водородных связей. Одна молекула H_2O не координирована ни с одним из металлов и, соответственно, должна рассматриваться как изолированная.

Изменение параметров ячейки при нагревании этих соединений показано на рисунке 4.7. Все параметры ячейки соединения $\text{CsEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ показывают большие положительные коэффициенты теплового расширения в диапазоне 16-30 MK^{-1} , что приводит к значительному объемному термическому расширению $\alpha_V = 70(2) \text{MK}^{-1}$. Однако, соединение $\text{RbEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ имеет два параметра с близкими к нулю коэффициентами теплового расширения, а именно $\alpha_a = 0(2) \text{MK}^{-1}$ и $\alpha_c = 1(4) \text{MK}^{-1}$, что относительно редко наблюдается в соединениях. Предположительно, подобное поведение связано с реализацией механизма «режимы жестких единиц», так же, как это представлено для $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ (раздел 3.2). Между тем, параметр ячейки b имеет очень большой положительный коэффициент теплового расширения $41(1) \text{MK}^{-1}$, что приводит к значительному объемному тепловому расширению $\alpha_V = 46(2) \text{MK}^{-1}$.

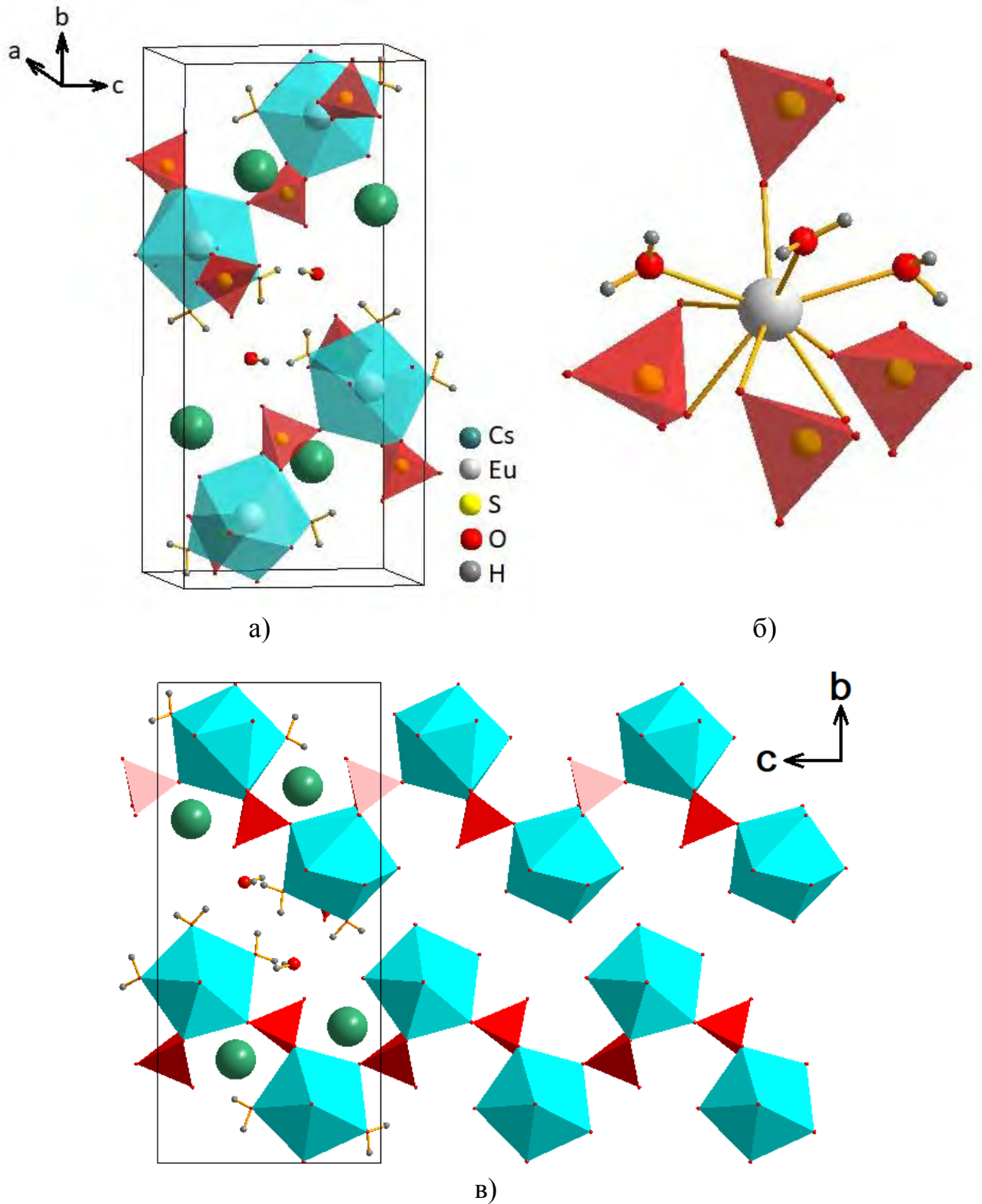


Рисунок 4.6 Проекция кристаллической структуры $AEu(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ($A = Rb, Cs$) (а), координация иона европия (б) и строение зигзагообразных цепей (в)

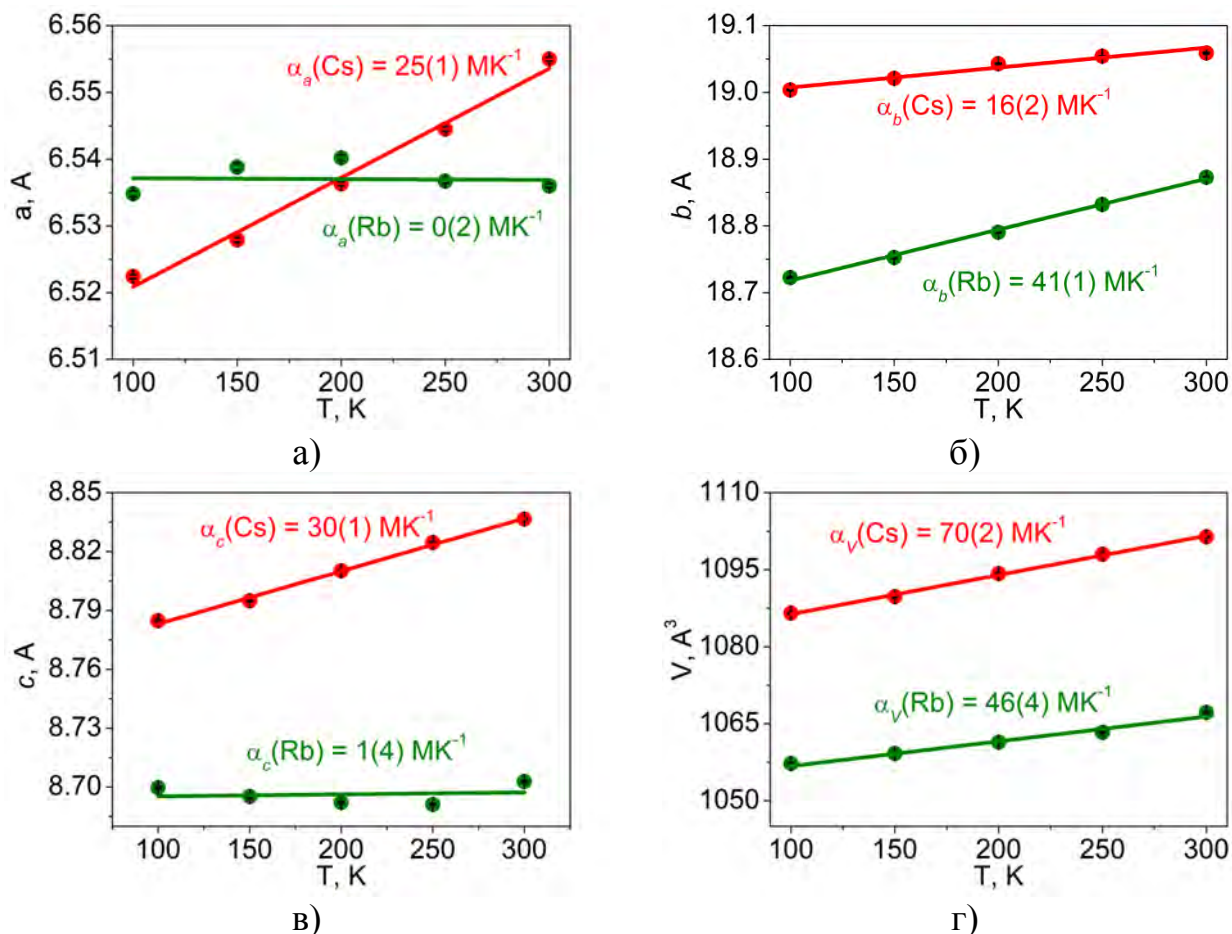


Рисунок 4.7 Температурные зависимости параметров элементарной ячейки $\text{AEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$): а) a б) b в) c г) V

Колебательные спектры $\text{RbEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CsEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ показаны на рисунке 4.8. (а) и (б) соответственно. Деформационные симметричные колебания сульфат-иона определяют появление полос в области $380\text{-}550 \text{ cm}^{-1}$, а область от 560 до 680 cm^{-1} относится к деформационным ассиметричным колебаниям. Узкие полосы в области 1000 cm^{-1} вызваны валентным симметричным колебанием сульфат-иона, в то время, как, за появление широкой многокомпонентной полосы в области $1010\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$, отвечают валентные ассиметричные колебания сульфат-иона. Широкие полосы в ИК-спектрах в областях $1500\text{-}1800 \text{ cm}^{-1}$ и $2900\text{-}3700 \text{ cm}^{-1}$ относятся к деформационным и валентным колебаниям молекул воды. Мультиплетность данных полос вызвана наличием кристаллографически неэквивалентных молекул воды в структуре. Согласно результатам уточнения структуры,

соединения $A\text{Eu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ имеют в своей структуре две независимые единицы SO_4 . Таким образом, количество полос в спектрах комбинационного рассеяния и инфракрасного излучения в области колебаний SO_4 должно быть удвоено. Эта связь хорошо видна на рисунке 34 Приложения, где две полосы были обнаружены в случае валентного симметричного колебания в структуре $\text{CsEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

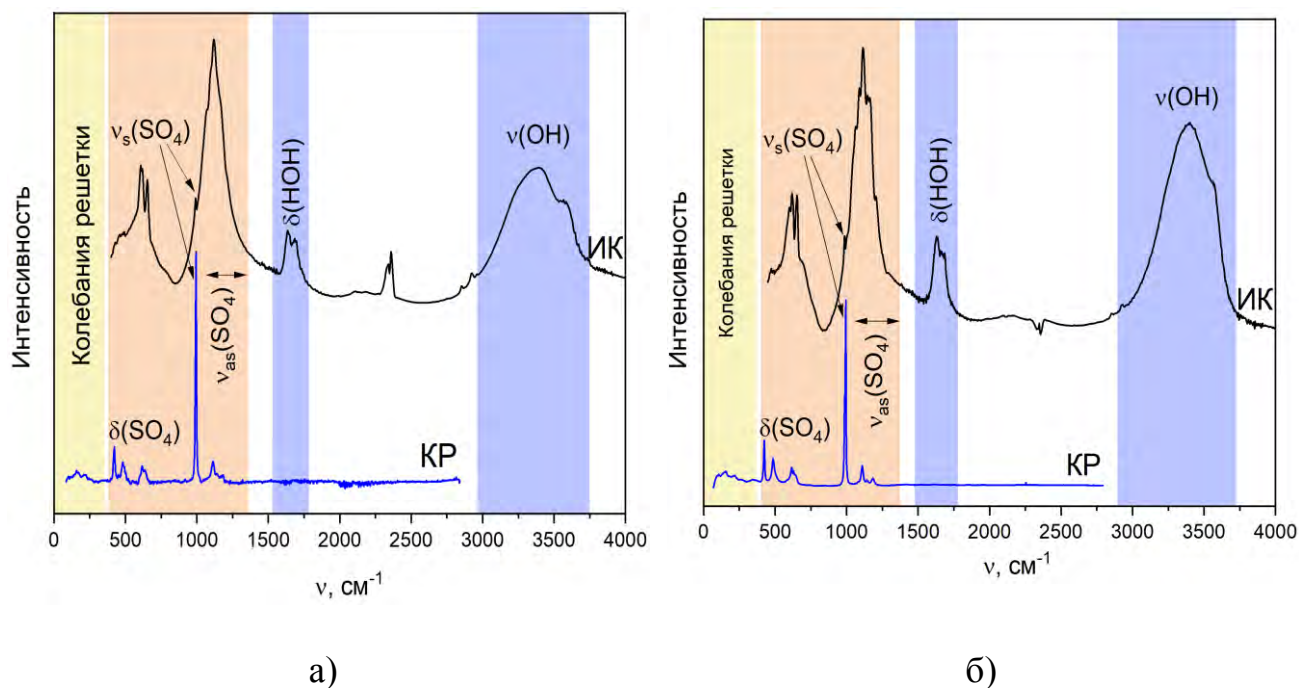


Рисунок 4.8 Инфракрасные (черные линии) и Рамановские (синие линии) спектры соединений $A\text{Eu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($A = \text{Rb}$ (а), Cs (б))

Кривые ДСК/ТГ представлены на рисунке 4.9. Оба соединения обладают похожими термодинамическими свойствами, однако, имеются и существенные различия. Дегидратация обоих соединений протекает ступенчато в интервале 100-300°C. Однако ее характер кажется необычным в виду того, что на первой ступени отщепляются три молекулы воды (пик I) и одна молекула на второй. В то время, как три молекулы воды в структуре координированы, а одна находится в пустоте, по общим соображениям, процесс должен происходить наоборот. Однако, если детально рассмотреть координацию воды в структуре (Приложение, рисунок 35), очевидно, что отрыв некоординированной молекулы воды вызовет дестабилизацию молекул, содержащих атомы

кислорода O10 и O15, и это определяет отщепление этих трех молекул за одну стадию. В то же время молекула воды, содержащая атом O9, очень плотно координирована полиэдром европия и двумя сульфатными тетраэдрами, что и определяет ее повышенную стабильность. В структуре $\text{CsEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ эта координация настолько сильна, что процесс отрыва, этой одной молекулы, разделяется на две ступени.

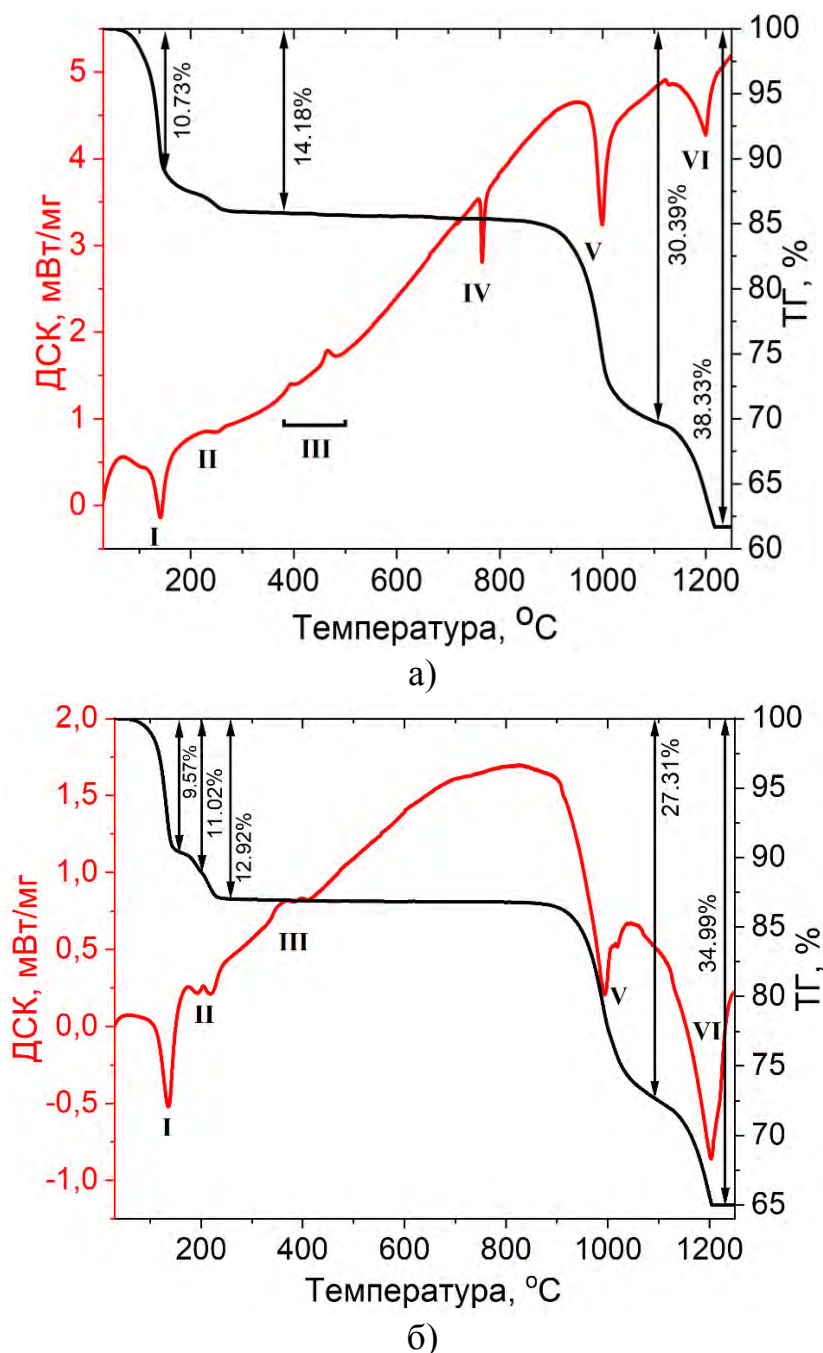


Рисунок 4.9 ДСК/ТГ зависимости процессов термической деструкции соединений $\text{AEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (A = Rb (a), Cs (б))

Таблица 4.4 Термические эффекты и реакции при разложении $A\text{Eu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
($A = \text{Rb}, \text{Cs}$)

Эффект	Уравнение реакции	Потеря массы, %			
		A = Rb		A = Cs	
		эксп.	теор.	эксп.	теор.
I	$A(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow A\text{Eu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$	-10.78	-10.73	-9.85	-9.57
II	$A\text{Eu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \beta\text{-}A\text{Eu}(\text{SO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$	-14.36	-14.18	-13.13	-12.92
III	$\beta\text{-}A\text{Eu}(\text{SO}_4)_2$ (аморф) \rightarrow $\beta\text{-}A\text{Eu}(\text{SO}_4)_2$ (крист)	0	0	0	0
IV	$\beta\text{-}A\text{Eu}(\text{SO}_4)_2$ (тв) \rightarrow $\beta\text{-}A\text{Eu}(\text{SO}_4)_2$ (ж)	0	0	-	-
V	$\beta\text{-}A\text{Eu}(\text{SO}_4)_2 \rightarrow A_2\text{SO}_4 + \text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4 + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$	-30.32	-30.39	-27.71	-27.31
VI	$\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2$	-38.30	-38.33	-35.00	-34.99

Малоинтенсивные пики тепловыделения (III) в интервале 300-500°C связаны с рекристаллизацией безводной фазы, образующейся преимущественно в рентгеноаморфном состоянии в результате дегидратации, как это уже наблюдалось для сульфата европия (III) $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ (раздел 3.6). При дальнейшем нагревании соединение $\text{RbEu}(\text{SO}_4)_2$ начинает плавиться при температуре 761°C и полностью переходит в расплав, в то время, как $\text{CsEu}(\text{SO}_4)_2$ не плавится. В интервале 900-1100 происходит разложение соединения на соответствующие устойчивые сульфаты щелочных металлов и оксисульфат европия, с выделением сернистого ангидрида и кислорода. Пик VI связан с разложением оксисульфата европия.

Спектры возбуждения соединений $A\text{Eu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$) представлены на рисунке 36 Приложения и состоят из множества $f-f$ переходов. В обоих случаях наиболее интенсивным оказался переход ${}^5\text{L}_6 \leftarrow {}^7\text{F}_0$. При комнатной температуре наблюдается возбуждение от уровней ${}^7\text{F}_0$ и ${}^7\text{F}_1$, в то время, как при охлаждении до 77 К населенность уровня ${}^7\text{F}_1$ снижается и наблюдается только возбуждение от основного состояния ${}^7\text{F}_0$.

Спектры люминесценции соединений $A\text{Eu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$) представлены на рисунке 4.10. Соединения проявляют типичное для Eu^{3+}

излучение, состоящее из $f-f$ – переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0-4$). Наличие перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, а также расщепление полос остальных переходов свидетельствует об относительно низкой локальной симметрии ионов Eu^{3+} в структурах. Доминирование перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, скорее всего, указывает на существенное отклонение от инверсионной симметрии. В то время, как существенное превышение амплитуды магнитно-дипольного перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ в сравнении с переходом ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ определяет малое отклонение от зеркальной симметрии в координационном многограннике иона европия.

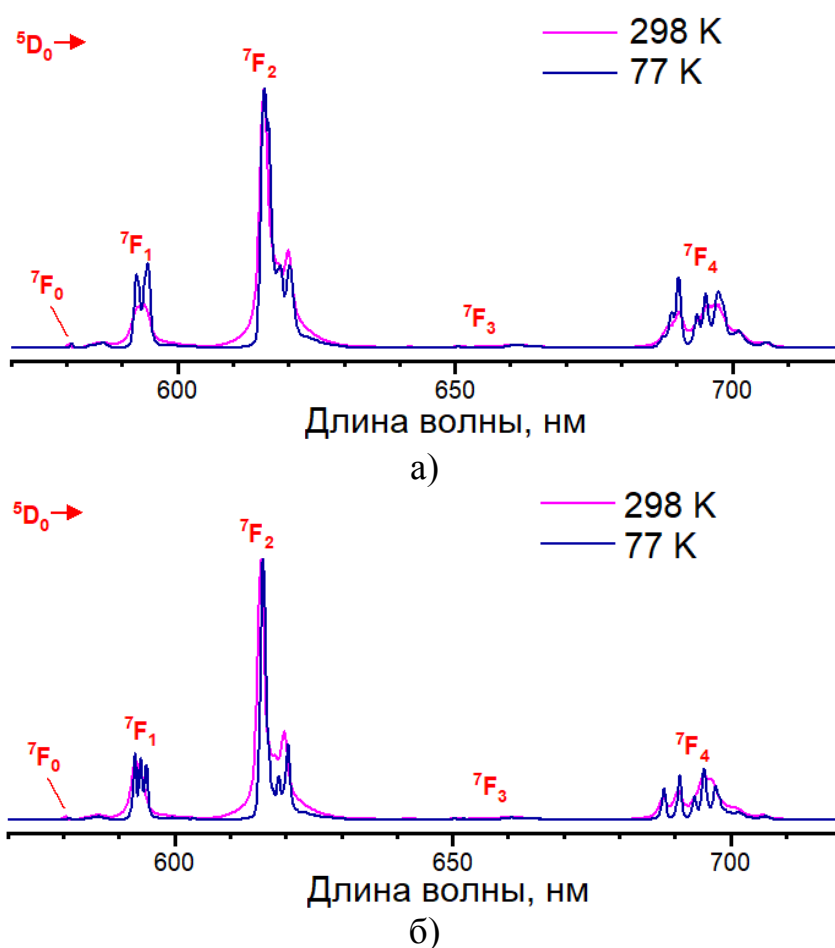


Рисунок 4.10. Спектры люминесценции соединений $\text{A Eu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{Rb}$ (а), Cs (б)) при температурах 77 и 298К

Проведение кристаллизации растворов, содержащих стехиометрические количества ионов A^+ , Eu^{3+} , SO_4^{2-} ($\text{A} = \text{Rb}$, Cs) в соотношении 1:1:2, в гидротермальных условиях позволило получить безводные двойные сульфаты

α -AЕu(SO₄)₂. Согласно данным монокристалльной дифрактометрии, соединения кристаллизуются в ромбической сингонии, с параметрами представленными в таблице 4.5.

Таблица 4.5 Кристаллографические данные и основные параметры обработки и уточнения структуры монокристаллов α -AЕu(SO₄)₂ (A = Rb, Cs)

Монокристалл	α -RbEu(SO ₄) ₂	α -CsEu(SO ₄) ₂
M_r	429.56	477.00
Пр. гр., Z	$Pnna$	
T, K	100 (2)	
a , (Å)	9.4667 (4)	9.5278 (5)
b , (Å)	13.0786 (5)	13.8385 (7)
c , (Å)	5.3760 (2)	5.3783 (3)
V , (Å ³)	665.61 (5)	709.13 (7)
D_x , Mg/m ³	4.827	4.468
μ , mm ⁻¹	17.322	14.499
Измеренные отражения	24683	13701
Независимые отражения	2102	1367
Отражения c $I > 2\sigma(I)$	1752	954
R_{int}	0.0709	0.1080
$2\theta_{max}$ (°)	80.56	66.24
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.0238	0.0357
$wR(F^2)$	0.0573	0.0943
S	1.045	0.799
$(\Delta/\sigma)_{max}$	<0.001	<0.001
$\Delta\rho_{max}$, e/Å ³	3.082	5.055
$\Delta\rho_{min}$, e/Å ³	-2.480	-2.617

Асимметричная часть элементарной ячейки содержит один ион Rb^+/Cs^+ , один ион Eu^{3+} и один ион SO_4^{2-} . Каждый ион Eu^{3+} координирован восемью атомами кислорода от шести сульфатных групп. Две сульфатные группы связывают ион европия хелатно, остальные монодентатно. Таким образом, каждый ион европия образует квадратную антипризму $[\text{EuO}_8]$. Многогранник $[\text{EuO}_8]$ соединен с тетраэдрами SO_4^{2-} узлами и ребрами, образуя двумерные слои $\text{Eu}(\text{SO}_4)_2$. Ионы Rb^+/Cs^+ расположены между этими слоями.

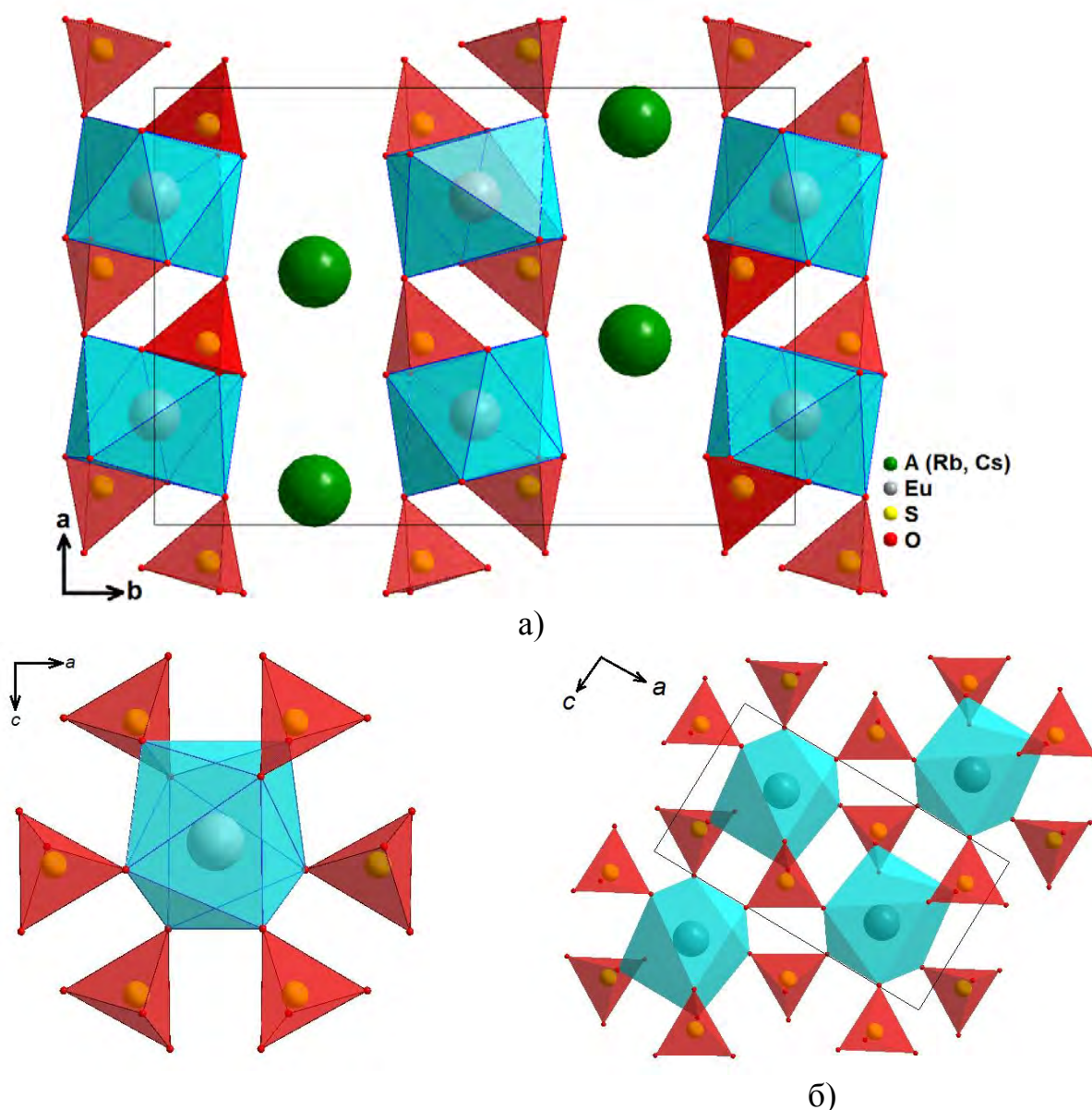


Рисунок 4.11 Проекция кристаллической структуры $\alpha\text{-AEu}(\text{SO}_4)_2$ ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$) (а), строение тетраэдро-антипризматического сочленения $\{[\text{EuO}_8](\text{SO}_4)_6\}$ типа «Флогель» (б) и формируемые ими двумерные слои (в)

Каждая из антипризм $[\text{EuO}_8]$, связываясь с атомами кислорода сульфатных групп, образует интересное тетраэдро-антипризматическое сочленение. Ранее подобные сочленения типа «Флюгель», уже наблюдались в структурах сульфатов $\beta\text{-Yb}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$ [36].

Изменение параметров ячейки при нагревании соединений $\alpha\text{-AEu}(\text{SO}_4)_2$ ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$) показано на рисунке 4.12. Тенденции изменения параметров ячейки для обоих соединений аналогичны. Оба они демонстрируют нелинейное отрицательное тепловое расширение. Параметр ячейки b в диапазоне 300-600 К показывает почти одинаковый коэффициент теплового расширения $60(2) \text{MK}^{-1}$ и $64(2) \text{MK}^{-1}$ для соединений с Cs и Rb соответственно. с цезием наступает раньше чем для аналогичного соединения с рубидием.

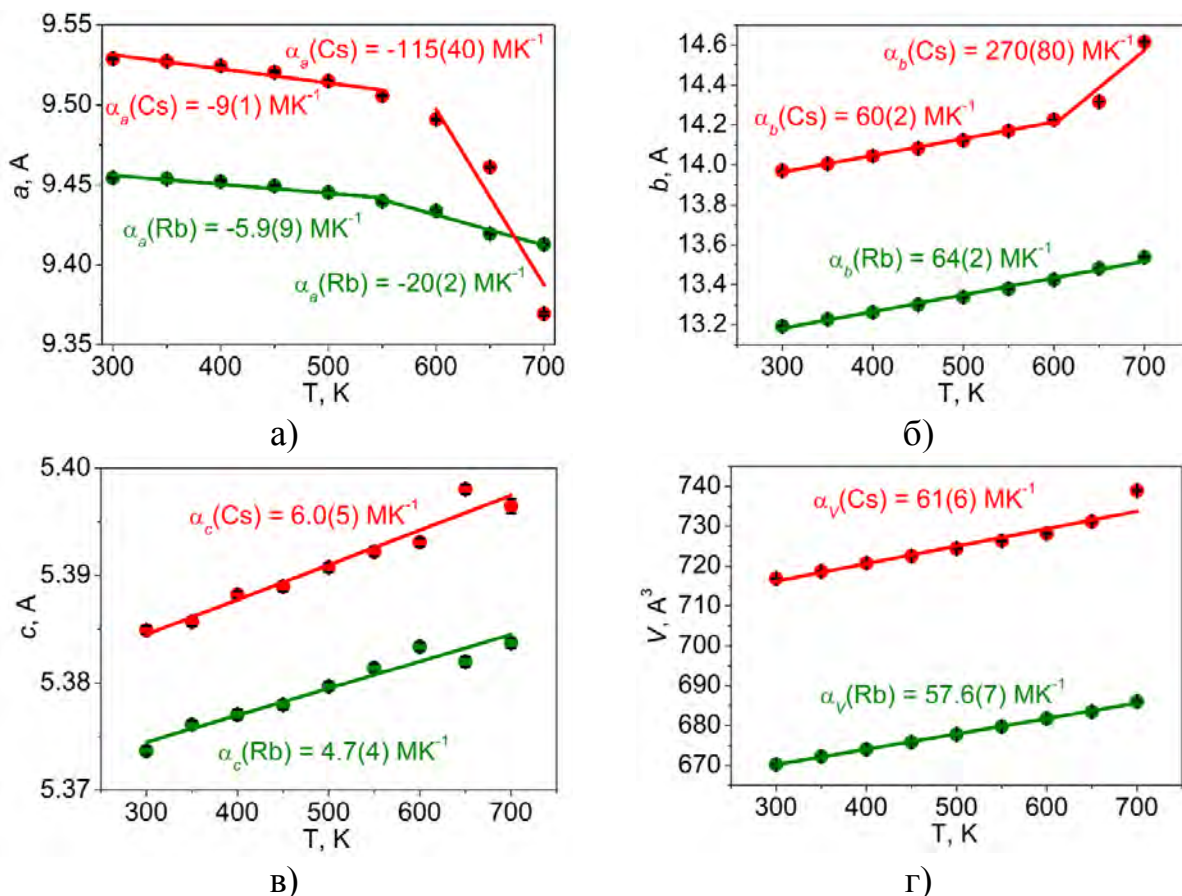


Рисунок 4.12 Температурные зависимости параметров элементарной ячейки $\alpha\text{-AEu}(\text{SO}_4)_2$ ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$): а) a б) b в) c г) V

Параметры c и объемы ячеек также показывают аналогичные коэффициенты расширения. Изменение параметра a указывает на наличие

отрицательного термического расширения в обоих соединениях по данному направлению. Параметр ячейки a и параметр ячейки b в соединении с Cs показывают примерно в пять раз больший модуль теплового параметра в диапазоне 600-700К, что, предположительно, связано с началом перестройки структуры связанным с полиморфным переходом.

Колебательные спектры соединений (рисунок 4.13) полностью согласуются со структурной моделью. Узкие полосы в диапазоне от 400 до 500 см^{-1} относятся к деформационным симметричным колебаниям, а следующие за ними полосы в диапазоне от 550 до 700 см^{-1} вызваны деформационными асимметричными колебаниями. Полосы в диапазоне от 900 до 1300 см^{-1} образованы за счет валентных колебаний. При этом узкая полоса, наблюдаемая в районе 1000 см^{-1} в Рамановском спектре, вызванная полностью симметричным валентным колебанием в сульфатном тетраэдре, практически не наблюдается в инфракрасном спектре.

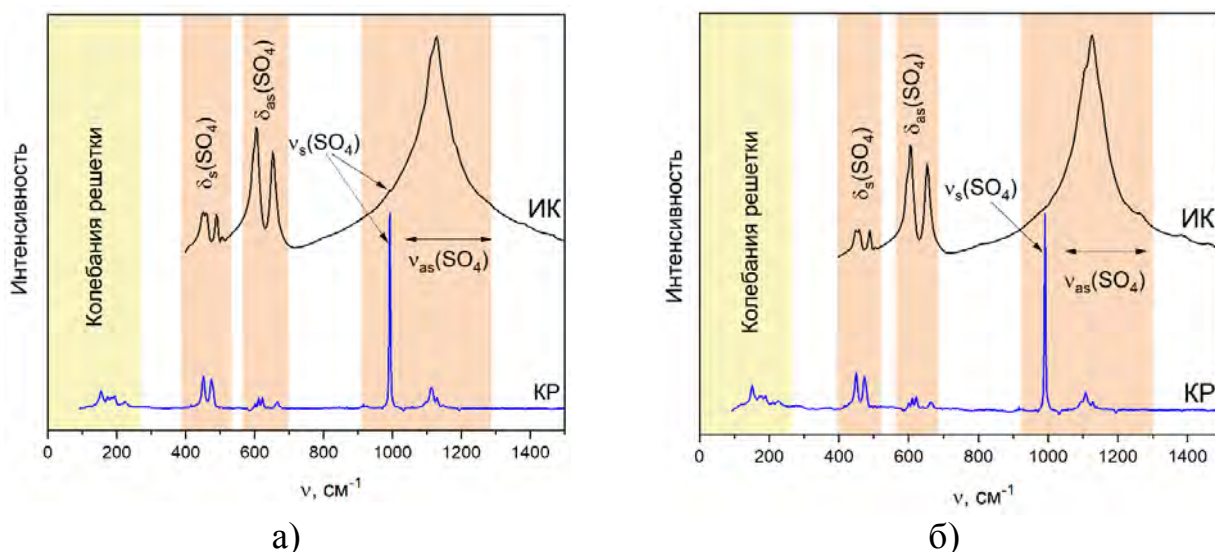


Рисунок 4.13 Инфракрасные (черные линии) и Рамановские (синие линии) спектры соединений $\alpha\text{-AEu}(\text{SO}_4)_2$ ($A = \text{Rb}$ (а), Cs (б))

При нагревании соединения испытывают полиморфное превращение $\alpha\text{-AEu}(\text{SO}_4)_2 \rightarrow \beta\text{-AEu}(\text{SO}_4)_2$ (рисунок 4.14). Термодинамические параметры и кинетические параметры, рассчитанные по уравнению Киссинджера, представлены в таблице 4.6.

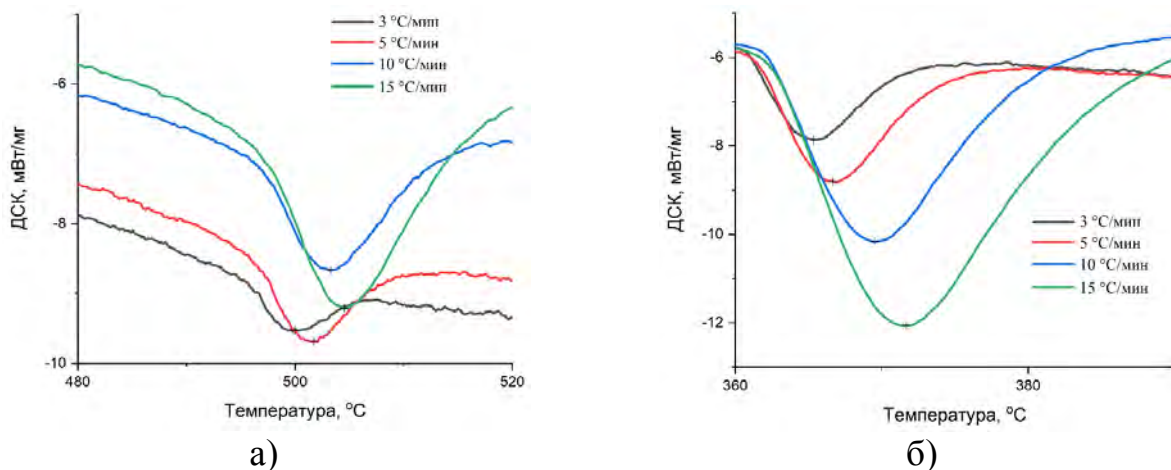


Рисунок 4.14 Проявление тепловых эффектов в зависимости от скорости нагревания для процессов $\alpha\text{-AEu}(\text{SO}_4)_2 \rightarrow \beta\text{-AEu}(\text{SO}_4)_2$ ($A = \text{Rb}$ (а), Cs (б))

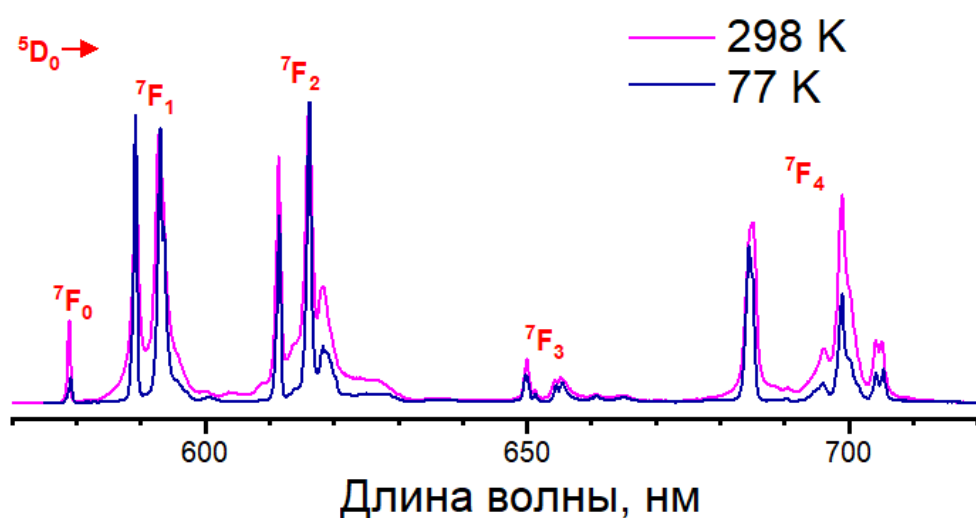
Таблица 4.6 Параметры полиморфных превращений $\text{AEu}(\text{SO}_4)_2$ ($\alpha \rightarrow \beta$)

A	Rb	Cs
ΔH , кДж/моль	0,68	2,22
E_a , кДж/моль	1887	769
A	$6 \cdot 10^{125}$	$1,5 \cdot 10^{61}$

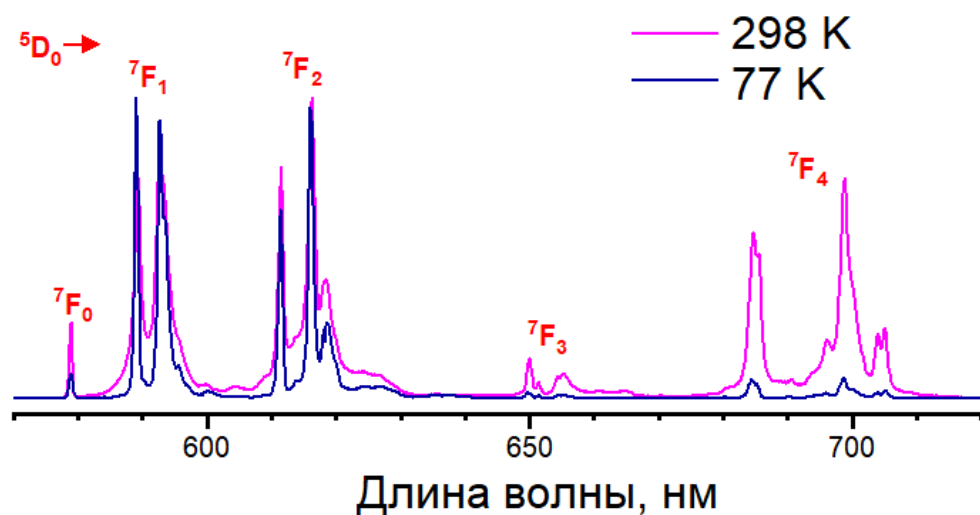
Кинетическая инертность процессов значительная, хотя и не столь высокая, как при образовании двойных сульфатов из простых (раздел 4.3). Более выраженная инертность и меньшая энергетика характерны для полиморфного превращения в случае $\alpha\text{-RbEu}(\text{SO}_4)_2$, что вполне согласуется с несколько меньшим ионным различием Rb и Eu, по сравнению с парой Cs-Eu, большей компактностью и термодинамической стабильностью структуры $\beta\text{-RbEu}(\text{SO}_4)_2$, а также меньшим коэффициентом термического расширения. Можно отметить и более высокую изотропность полиморфного превращения структуры $\alpha\text{-RbEu}(\text{SO}_4)_2$ по сравнению с $\alpha\text{-CsEu}(\text{SO}_4)_2$, на что указывает значительное преобладание предэкспоненциального множителя для полиморфного перехода $\alpha\text{-RbEu}(\text{SO}_4)_2$ по сравнению с $\alpha\text{-CsEu}(\text{SO}_4)_2$, более, чем на 60 порядков. Также имеет место компенсационный эффект: энергия

активации процесса превращения $\alpha\text{-RbEu}(\text{SO}_4)_2$ почти в 2,5 раза выше, чем для $\alpha\text{-CsEu}(\text{SO}_4)_2$.

Спектры люминесценции соединений $\alpha\text{-AEu}(\text{SO}_4)_2$ представлены на рисунке 4.15. Наиболее интересной особенностью, наблюдаемой в спектрах исследуемых соединений, является сильная зависимость интенсивности полосы ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ от температуры в кристаллической структуре $\alpha\text{-CsEu}(\text{SO}_4)_2$, в то время, как изменение температуры остальных полос слабо выражено. В то же время температурная зависимость данной полосы в случае $\alpha\text{-RbEu}(\text{SO}_4)_2$, значительно слабее.



а)

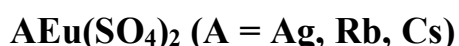


б)

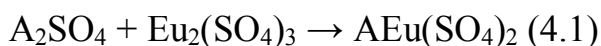
Рисунок 4.15 Спектры люминесценции соединений $\alpha\text{-AEu}(\text{SO}_4)_2$ (A = Rb (а), Cs (б)) при температурах 77 и 298К

Очевидно, данная особенность связана с различной поляризуемостью в структурах, определяемой электроотрицательностью щелочных металлов. В более структурированном α -RbEu(SO₄)₂, из-за менее значительного искажения полиэдров, условия для проявления этого эффекта становятся менее благоприятными.

4.3 Твердофазный синтез, кристаллическая структура, термохимические и люминесцентно-спектральные свойства безводных двойных сульфатов



Установлено, что образование двойных сульфатов европия происходит в результате взаимодействия простых сульфатов при нагревании. При этом соответствующий процесс описывается общим уравнением:



В случае с безводным сульфатом европия-серебра наличие полиморфизма не установлено. При $A = \text{Rb, Cs}$, в результате твердофазной реакции, установлено образование только безводных сульфатов β -AЕu(SO₄)₂.

Репрезентативные термограммы, полученные при нагревании смесей сульфатов представлены на рисунке 4.15. Смещение максимума пика на кривых ДТА при образовании соединений по уравнению 4.1 представлено на рисунке 4.16, термодинамические и кинетические характеристики реакций в таблице 4.7.

Вследствие высокой диффузионно-кинетической усложненности, процессы в таких твердофазных системах характеризуются большой инертностью. Наибольшее различие в характере химических связей имеет место у сульфатов цезия и европия, что отражается более высокой энергией активации процесса, наименьшим энергетическим средством простых сульфатов (экзотермичность процесса здесь наименьшая из всех), меньшей компактностью образующейся структуры, более высоким коэффициентом

термического расширения продукта реакции. Налицо корреляция низкой движущей силы (термодинамика) и высокой инертности (кинетика).

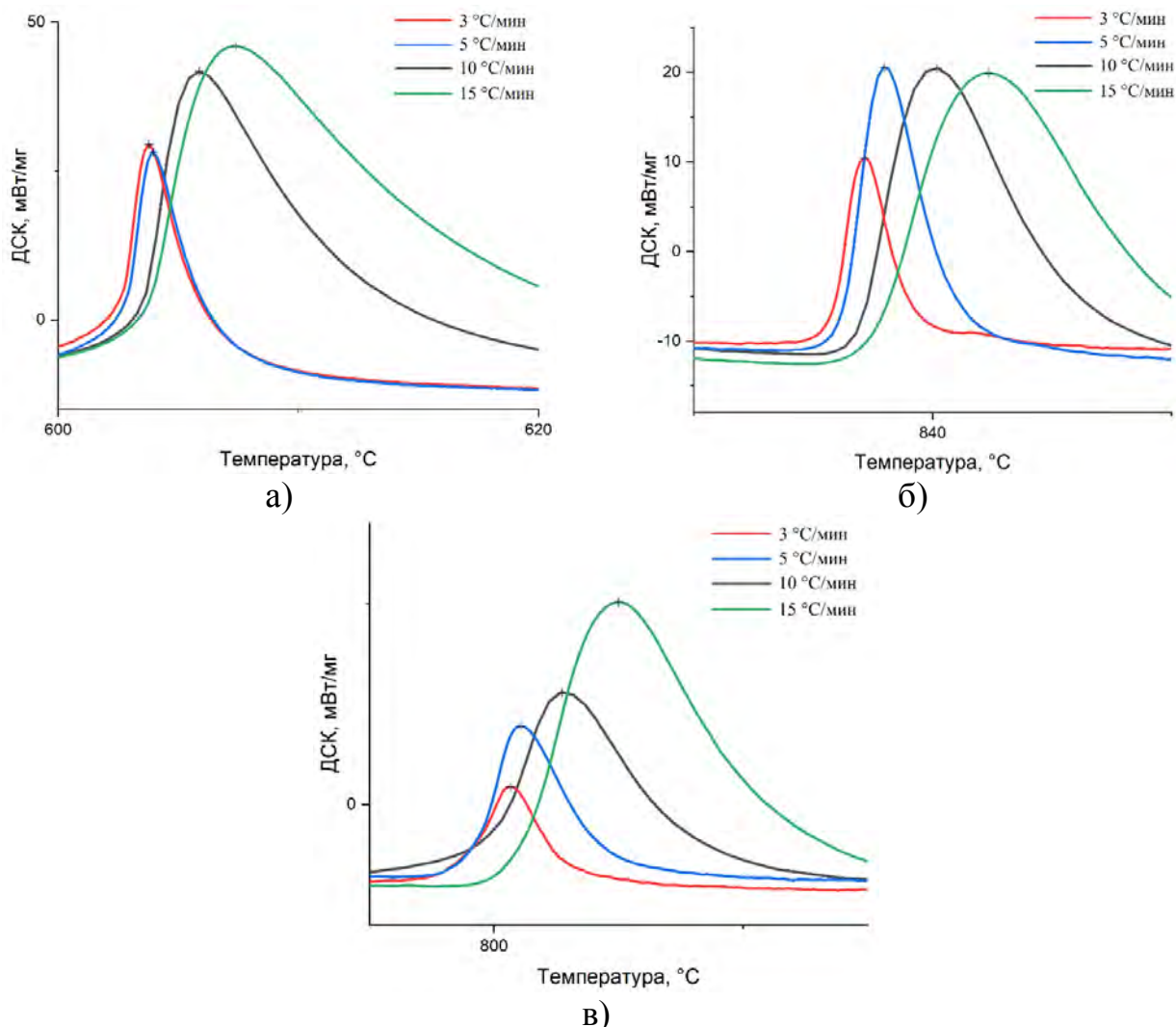
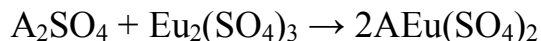


Рисунок 4.16 Проявление тепловых эффектов в зависимости от скорости нагревания для процессов $A_2SO_4 + Eu_2(SO_4)_3 \rightarrow AEu(SO_4)_2$ ($A = Ag$ (а), Rb (б), Cs (в))

При одинаковой энергии активации процесса, в случае сульфатов с участием рубидия и серебра, в последнем предэкспоненциальный множитель более, чем на 30 порядков выше, что, возможно, свидетельствует о более близком характере связи у сульфатов серебра (менее ионный) и европия, нежели у сульфатов рубидия (более ионный) и европия. Наиболее близкое сродство сульфатов серебра и европия отражается и в наиболее благоприятной энергетике процесса их объединения в двойной сульфат.

Таблица 4.7 Термодинамические и кинетические параметры для процессов



A	Ag	Rb	Cs
ΔH , кДж/моль	-6.57	-2.16	-1.81
E_a , МДж/моль	2,7	2,7	4,2
A	$3 \cdot 10^{159}$	$2 \cdot 10^{125}$	$8 \cdot 10^{200}$

Сравнение кинетических параметров процессов для сульфатов с участием цезия и рубидия, где β -RbEu(SO₄)₂ имеет более компактную структуру, нежели β -CsEu(SO₄)₂; и образование β -AEu(SO₄)₂ менее изотропно в случае A=Rb, нежели A=Cс, демонстрирует обычный в таких случаях, компенсационный эффект: снижение энергии активации (в полтора раза) компенсируется снижением предэкспоненциального множителя (на 75 порядков).

По данным порошковой рентгеновской дифракции, двойной сульфат европия-серебра AgEu(SO₄)₂ кристаллизуется в триклинной сингонии, с параметрами, представленными в таблице 4.8.

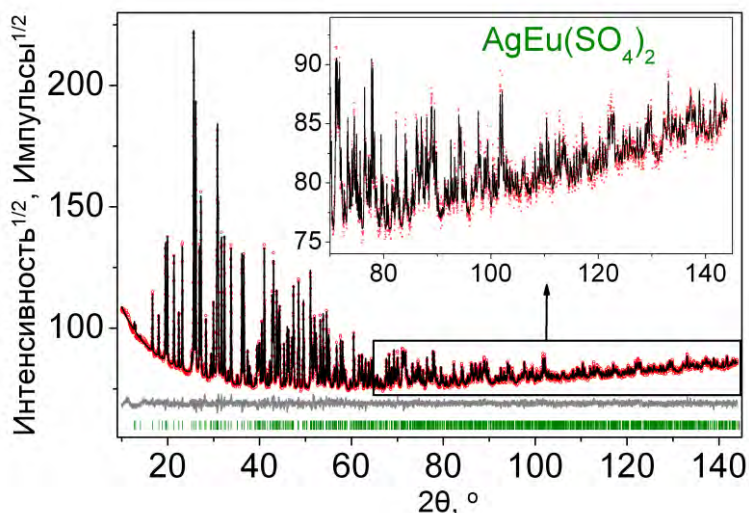


Рисунок 4.17 Наблюдаемая (красные точки), расчетная (черная сплошная линия) и разностная (серая сплошная линия) дифрактограммы двойного сульфата европия-серебра AgEu(SO₄)₂

В структуре элементарная ячейка содержит по два иона Ag^+ и Eu^{3+} , а также четыре иона SO_4^{2-} . Ион серебра в структуре координируется шестью сульфатными тетраэдрами, два из которых связывают его хелатно, в результате чего, координационное число серебра в структуре равно 8. Каждый из ионов европия координируется семью сульфатными группами, две из которых также связаны с ним хелатно. Таким образом, образуется координационный многогранник $[\text{EuO}_9]$. Полиэдры $[\text{AgO}_8]$ и $[\text{EuO}_9]$ соединяются между собой ребрами в одномерные цепи. Каждый $[\text{EuO}_9]$ координируется двумя хелатно связанными полиэдрами $[\text{AgO}_8]$ и тремя монодентатно связанными полиэдрами $[\text{AgO}_8]$, в результате чего образуется 3D-сеть.

Таблица 4.8 Основные кристаллографические параметры двойного сульфата $\text{AgEu}(\text{SO}_4)_2$

Пр. гр.	<i>P</i> -1
<i>a</i> , Å	6.32929 (4)
<i>b</i> , Å	6.90705 (4)
<i>c</i> , Å	7.05467 (4)
α , °	98.9614 (4)
β , °	84.5501 (4)
γ , °	88.8201 (4)
<i>V</i> , Å ³	303.069 (3)
<i>Z</i>	2
<i>R</i> _{wp} , %	1.73
<i>R</i> _p , %	1.34
<i>R</i> _{exp} , %	1.18
χ^2	1.47
<i>R</i> _B , %	0.85

Зависимости параметров элементарной ячейки от температуры показаны на рисунке 44 Приложения. Как видно, нагрев образца от 143 до 703К приводит к непрерывному увеличению всех параметров ячейки. Линейные тепловые коэффициенты параметров ячейки a , b и c имеют сходимые значения, поэтому можно утверждать, что соединение расширяется почти изотропно. Кроме этого, нет никаких указаний на фазовый переход в измеренном диапазоне температур.

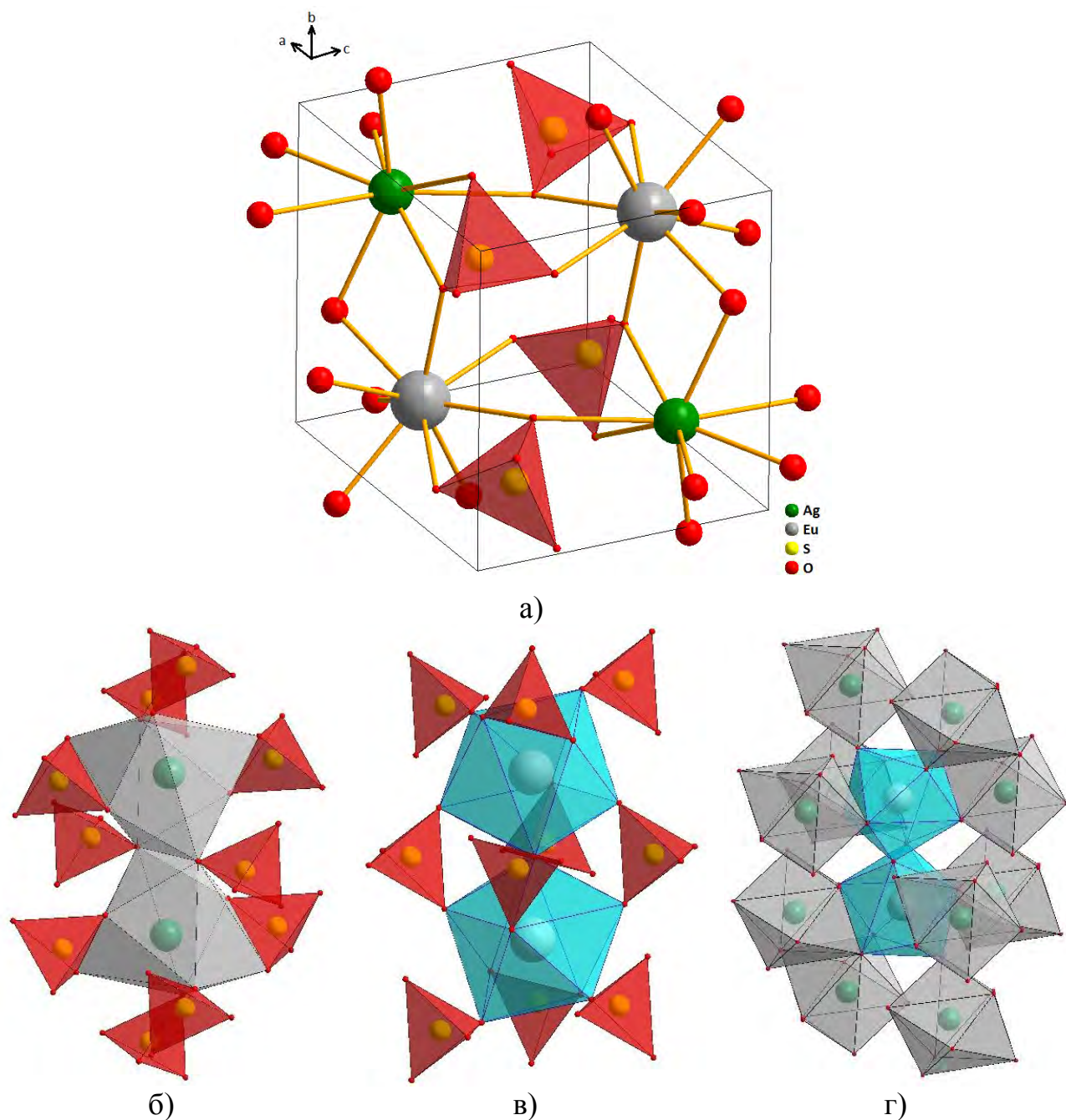


Рисунок 4.18 Проекция кристаллической структуры $\text{AgEu}(\text{SO}_4)_2$ (а) и строение одномерных цепей $\{[\text{AgO}_8](\text{SO}_4)_6\}_n$ (б), $\{[\text{EuO}_9](\text{SO}_4)_7\}_n$ (в), $\{[\text{EuO}_9](\text{AgO}_8)_5\}_n$ (г)

Рамановский и инфракрасный спектры $\text{AgEu}(\text{SO}_4)_2$ показаны на рисунке 4.19. Вибрационное представление для триклинной фазы в центре зоны Бриллюэна: $\Gamma_{\text{vibr}} = 36A_g + 36A_u$, где акустические моды $\Gamma_{\text{акуст.}} = 3A_u$, а остальные моды являются оптическими. В таблице 4.9 приведена корреляция между свободной группой SO_4 с симметрией T_d , узловой симметрией и симметрией фактор-группы элементарной ячейки. Принимая во внимание, что $\text{AgEu}(\text{SO}_4)_2$ имеет два кристаллографически независимых тетраэдра SO_4 , можно заключить, что в диапазоне вибраций растяжения могут появиться восемь колебательных мод, два из которых являются симметричным растяжением, а шесть - асимметричными режимами растяжения. Режимы изгиба состоят из шести асимметричных и четырех симметричных режимов изгиба.

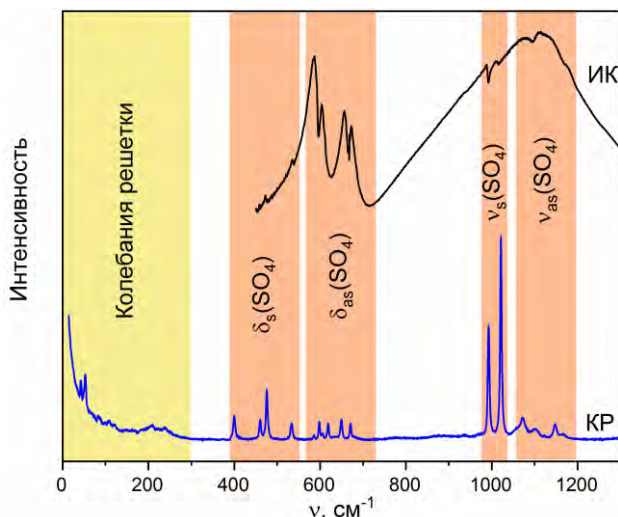


Рисунок 4.19 Инфракрасный (черная линия) и Рамановский (синяя линия) спектры $\text{AgEu}(\text{SO}_4)_2$

Таким образом, узкие полосы в диапазоне от 400 до 700 cm^{-1} относятся к деформационным колебаниям сульфатных групп. При этом, полосы в диапазоне 400-550 cm^{-1} вызваны симметричными колебаниями, а остальные - асимметричными. Две узкие полосы в Рамановском спектре и изломы в ИК-спектре в области 970-1030 cm^{-1} образованы полностью симметричными валентными колебаниями. Остальные полосы вызваны асимметричными валентными колебаниями. Моды в области 0-300 cm^{-1} проявляются за счет колебаний решетки.

Таблица 4.9 Диаграмма корреляции между точечной симметрией T_d , симметрией узлов C_1 и симметрией группы факторов C_i для тетраэдров SO_4

Волновое число, cm^{-1} [156]	Точечная группа T_d	Узловая симметрия C_1	Фактор-группа C_i
983	$A_1(v_1)$	A	A_g+A_u
450	$E(v_2)$	$2A$	$2A_g+2A_u$
1105	$F_2(v_3)$	$3A$	$3A_g+3A_u$
611	$F_2(v_4)$	$3A$	$3A_g+3A_u$

Спектры возбуждения и спектры люминесценции $AgEu(SO_4)_2$ при комнатной температуре и 77 К, возбужденные на длине волны 393 нм, приведены на рисунке 4.20. Спектры люминесценции содержат полосы излучения, связанные с переходами из состояния 5D_0 в спин-орбитальные компоненты мультиплета 7F_J ($J = 0-4$).

По результатам рентгеноструктурного анализа, ионы Eu^{3+} в тригональной решетке $AgEu(SO_4)_2$ занимают одну неэквивалентную позицию и координируются девятью ионами кислорода. Однако, нарушение инверсионной симметрии выражено слабо. В результате чего в $AgEu(SO_4)_2$ интенсивности полосы магнитных диполей $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ и полосы сверхчувствительности $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ примерно одинаковы. Однако, амплитуда пика перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ в $AgEu(SO_4)_2 \cdot H_2O$ намного меньше по сравнению с полосой магнитодипольного перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, что означает слабое нарушение зеркальной симметрии позиции Eu^{3+} . Эти наблюдения можно рассматривать, как свидетельство хорошего кристаллического качества $AgEu(SO_4)_2$ и однородности ионного окружения Eu^{3+} . В то же время, о влиянии ионов Ag^+ на распределение электронной плотности в позициях ионов Eu^{3+} , можно судить по синему сдвигу положения ультраузкой линии до 578,5 нм.

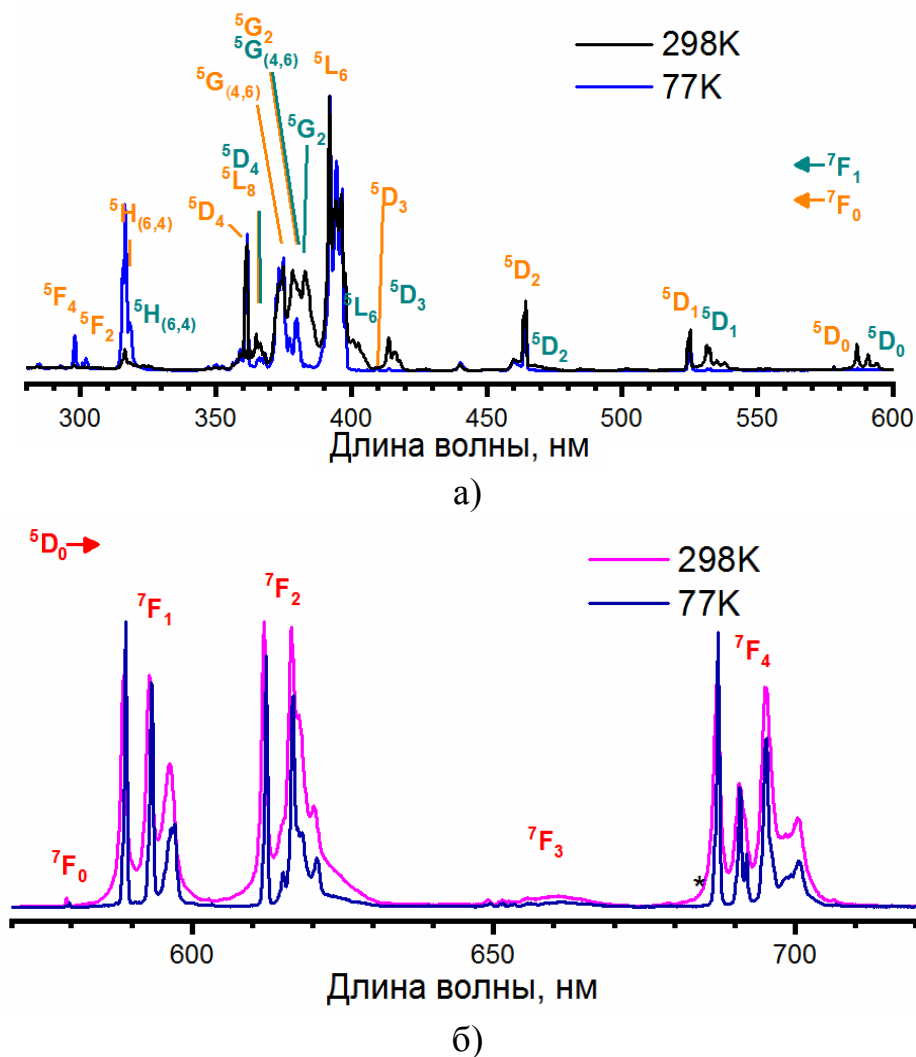


Рисунок 4.20 Спектр возбуждения (а) и спектр люминесценции (б) при температурах 77 и 298К для $\text{AgEu}(\text{SO}_4)_2$

По данным порошковой дифрактометрии (рисунок 4.21), соединения $\beta\text{-AgEu}(\text{SO}_4)_2$ кристаллизуются в моноклинной сингонии с параметрами, представленными в таблице 4.10. Координаты атомов и длины связей представлены в таблицах 17 и 18 Приложения соответственно. Асимметричная часть элементарной ячейки (рисунок 4.22.а) содержит один ион Rb^+/Cs^+ , один ион Eu^{3+} , один ион SO_4^{2-} , как и в α -фазе. Как и в α -фазе, каждый ион Eu^{3+} координируется восемью ионами O^{2-} , образуя квадратную антипризму $[\text{EuO}_8]$ (рисунок 4.22.б). Полиэдр $[\text{EuO}_8]$ соединяется с тетраэдрами SO_4^{2-} узлами и ребрами, образуя 2D-слои (рисунок 4.22.в). Между этими двумерными слоями

располагаются ионы Rb^+/Cs^+ . Таким образом, β -модификация представляет собой несколько искаженную версию α -модификации.

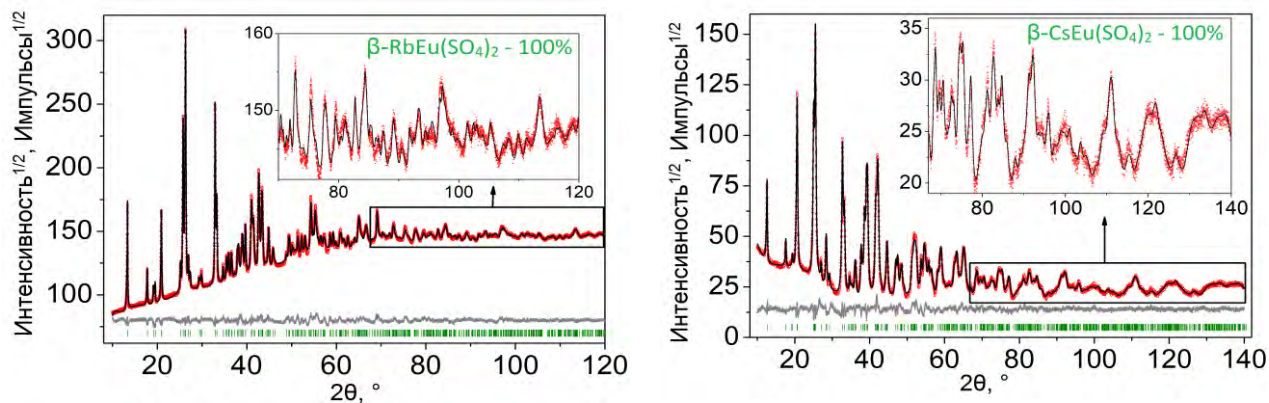


Рисунок 4.21 Наблюдаемые (красные точки), расчетные (черные сплошные линии) и разностные (серые сплошные линии) дифрактограммы соединений β - $\text{AEu}(\text{SO}_4)_2$ ($\text{A} = \text{Rb}$ (а), Cs (б))

Таблица 4.10 Основные кристаллографические параметры для соединений β - $\text{AEu}(\text{SO}_4)_2$ ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$)

Соединение	β - $\text{RbEu}(\text{SO}_4)_2$	β - $\text{CsEu}(\text{SO}_4)_2$
Пр.гр.	$C2/c$	$C2/c$
$a, \text{Å}$	13.5113 (1)	14.327 (1)
$b, \text{Å}$	5.37297 (12)	5.3838 (4)
$c, \text{Å}$	9.4407 (2)	9.5104 (6)
$\beta, ^\circ$	102.3498 (12)	101.979 (3)
$V, \text{Å}^3$	669.50 (3)	717.58 (9)
Z	2	2
$R_{wp}, \%$	1.89	6.58
$R_p, \%$	1.40	5.04
$R_{exp}, \%$	0.72	3.00
χ^2	2.61	2.19
$R_B, \%$	1.10	2.46

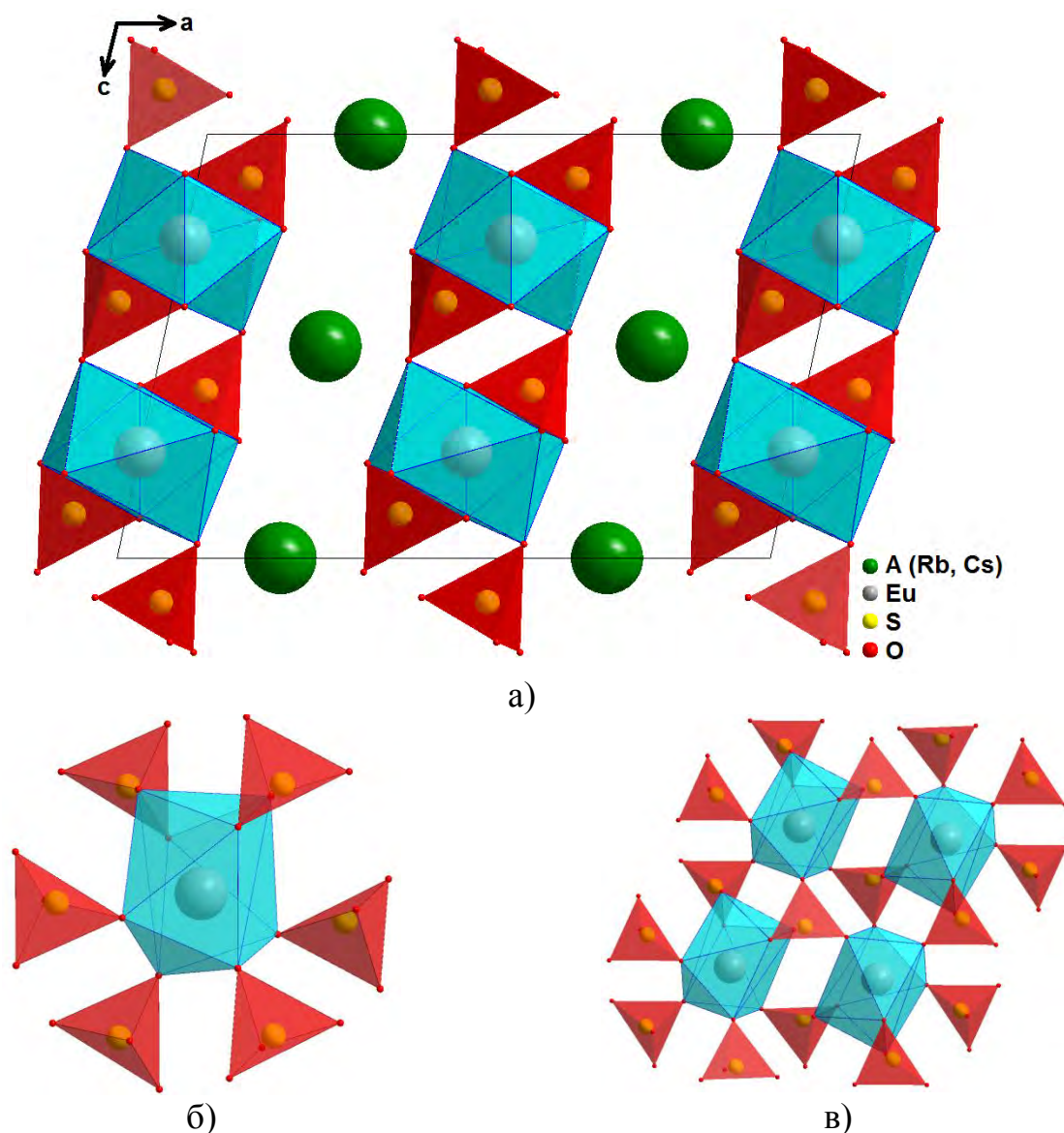


Рисунок 4.22 Проекция кристаллической структуры β -AEu(SO₄)₂ (A = Rb, Cs) (а), строение тетраэдро-антипризматического сочленения $\{[EuO_8](SO_4)_6\}$ типа «Флюгель» (б) и формируемые ими двумерные слои (в)

Изменение параметров ячейки при нагревании этих соединений показано на рисунке 4.23. Тенденции изменения параметров ячейки для обоих соединений аналогичны. Параметр ячейки a и объем ячейки V имеют наиболее близкие значения коэффициентов теплового расширения для обоих соединений. Коэффициент теплового расширения параметра ячейки b для соединения Cs в два раза больше, чем для соединения Rb. Параметры ячейки c в обоих соединениях показывают нелинейный и отрицательный коэффициент теплового расширения для обоих соединений, и эти значения в диапазоне 300-

600 К близки, но в диапазоне 600-700 К соединение Cs имеет в 2.5 раза больший модуль отрицательного теплового расширения.

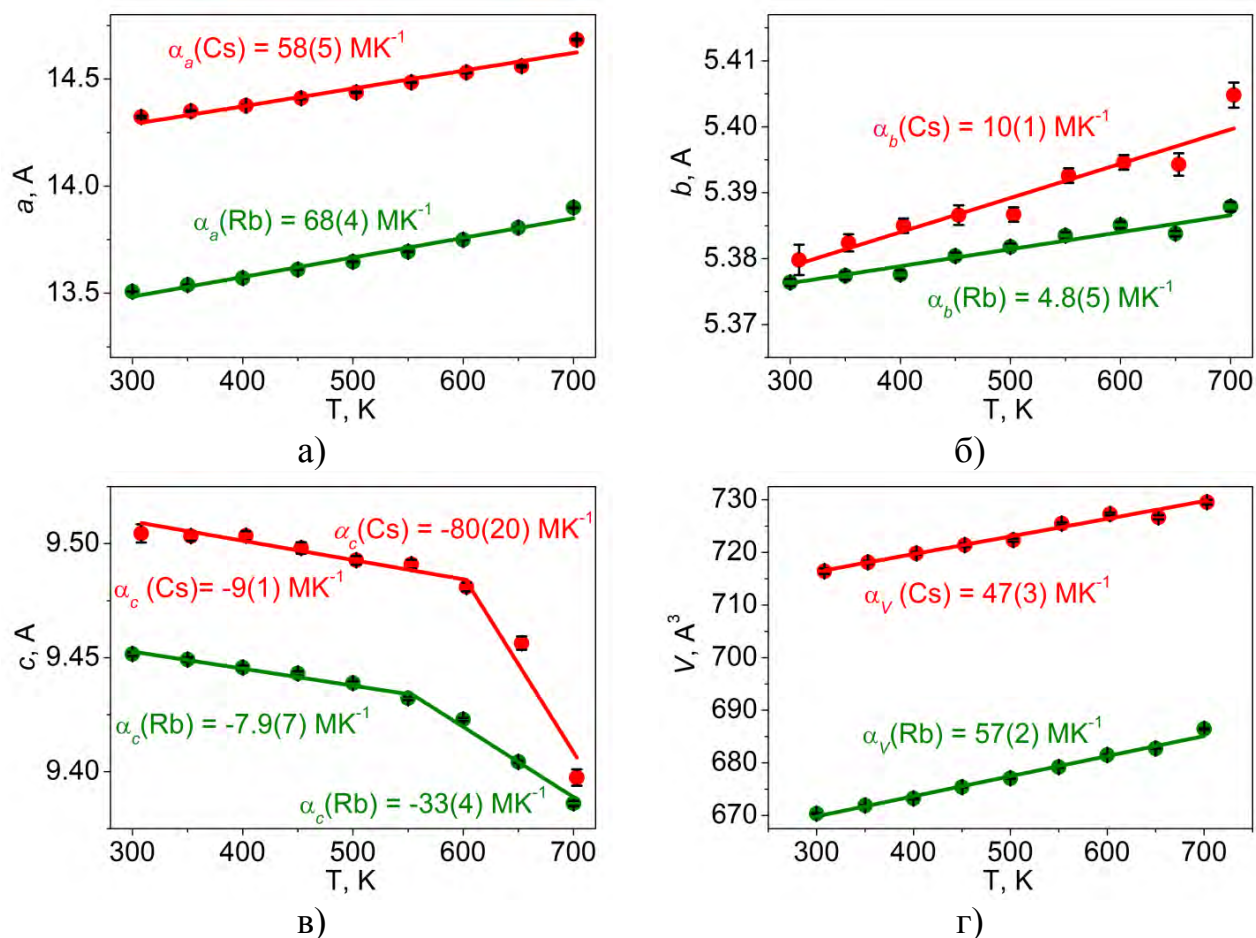


Рисунок 4.23 Температурные зависимости параметров элементарной ячейки $\beta\text{-AEu}(\text{SO}_4)_2$ (A = Rb, Cs): а) a б) b в) c г) V

Колебательные спектры соединений (рисунок 4.24) полностью согласуются со структурной моделью. Узкие полосы в диапазоне от 400 до 500 см^{-1} относятся к деформационным симметричным колебаниям, а следующие за ними полосы в диапазоне от 550 до 700 см^{-1} вызваны деформационными асимметричными колебаниями. Полосы в диапазоне от 900 до 1300 см^{-1} образованы за счет валентных колебаний. При этом узкая полоса, наблюдаемая в районе 1000 см^{-1} в Рамановском спектре, вызванная полностью симметричным валентным колебанием в сульфатном тетраэдре, практически не наблюдается в инфракрасном спектре. Незначительное расхождение в симметрии сульфатных

тетраэдров в случае α - и β -модификаций определяет схожесть колебательных спектров для обоих структурных типов.

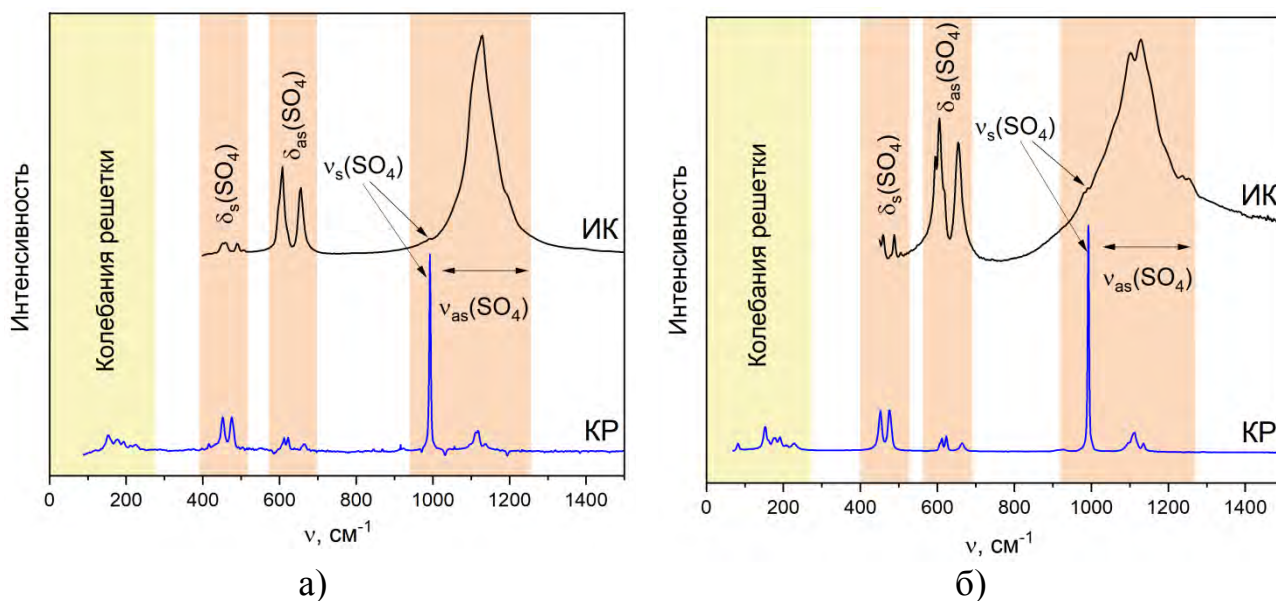
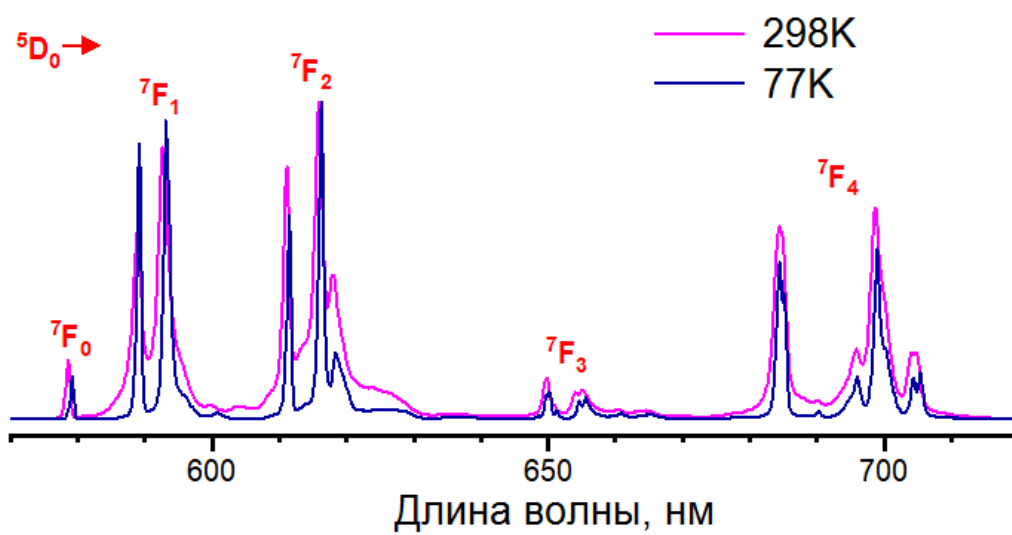
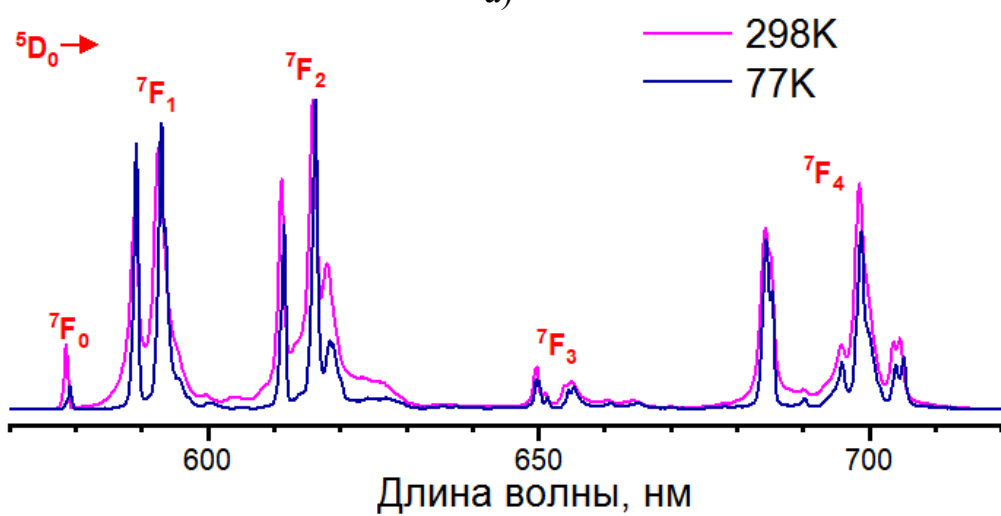


Рисунок 4.24 Инфракрасные (черные линии) и Рамановские (синие линии) спектры соединений β -AEu(SO₄)₂ (A = Rb (а), Cs (б))

Спектры люминесценции соединений β -AEu(SO₄)₂ представлены на рисунке 4.25. Так же, как и в случае α -модификаций, ионы Eu³⁺ в β -модификациях координируются восемью ионами кислорода, локальная симметрия C_2 . Наименьшее отклонение от центральной инверсионной симметрии кристаллического поля имеет место в случае ромбических полиморфных модификаций как для соединений с участием Cs, так и для соединений с участием Rb. Однако, моноклинные полиморфы демонстрируют лишь незначительные признаки увеличения центральной инверсионной симметрии по сравнению с ромбическими полиморфами. В связи с чем, в спектрах люминесценции обоих β -модификаций отсутствует сильная температурная зависимость для переходов $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, как это наблюдалось для α -модификаций.



а)



б)

Рисунок 4.25 Спектры люминесценции соединений β -A Eu(SO₄)₂ (A = Rb (а), Cs (б)) при температурах 77 и 298К

Выводы по главе 4

1. Условия кристаллизации растворов, содержащих стехиометрические количества ионов $1A^+:1Eu^{3+}:2SO_4^{2-}$ ($A = Ag, Rb, Cs$), существенно влияют на состав продуктов кристаллизации. Так в случае $A = Ag$, проведение кристаллизации в нормальных условиях приводит к получению смеси монокристаллов Ag_2SO_4 и $Eu_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, а проведение гидротермальной кристаллизации этой же системы приводит к получению $AgEu(SO_4) \cdot H_2O$. В случае с $A = Rb, Cs$, в нормальных условиях кристаллизуются гидраты $AEu(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, а гидротермальная кристаллизация приводит к получению безводных сульфатов $\alpha-AEu(SO_4)_2$.
2. Исследованы термохимические свойства соединений, образующихся в процессе кристаллизации. Установлено, что существенное влияние на термохимические свойства соединений оказывает относительно расположение элементов структуры в элементарной ячейке и их относительная координация. Показано, что соединения $\alpha-AEu(SO_4)_2$ испытывают полиморфные превращения при нагревании, для которых установлены термодинамические и кинетические параметры.
3. Установлено, что образование двойных сульфатов происходит при нагревании стехиометрических смесей простых сульфатов. Проанализированы термодинамические и кинетические параметры процессов образования. В случае с безводным сульфатом европия-серебра, наличие полиморфизма не установлено, состав и структура фазы такие же, как и в случае с безводным сульфатом, образующимся в процессе дегидратации соответствующего моногидрата. В случае с $A = Rb, Cs$, в результате твердофазной реакции установлено образование высокотемпературных модификаций $\beta-AEu(SO_4)_2$.
4. Установлена и подробно описана кристаллическая структура всех двойных сульфатов и соответствующих им гидратов. Все структурные модели подтверждены с привлечением данных вибрационной спектроскопии, на основе анализа симметрии сульфатных тетраэдров и соотнесения расчетных полос с обнаруженными экспериментально. Люминесцентные свойства соединений

определяются характеристическими переходами иона Eu^{3+} . Отличие в люминесцентных свойствах, зачастую, определяется локальной симметрией и взаимодействием ее искажений.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что для получения сульфатов европия и их производных возможно применение большого количества методов синтеза, основанных на реакциях нормальной и гидротермальной кристаллизации из водных растворов, осаждения, твердофазного и топохимического взаимодействия. Применение каждого из методов синтеза определяет формирование набора свойств ценных с практической точки зрения, что связано с влиянием внешних условий не только на морфологические, но и на структурные характеристики. Кристаллизационные методы позволяют формировать монокристаллы различных составов путем вариации температуры и давления. Твердофазные и топохимические методы за счет кинетической усложненности, связанной с диффузионным характером процесса, могут быть использованы, в основном, для синтеза поликристаллических образцов, с достаточно равномерным распределением частиц по форме и размеру.

2. Все сульфаты европия кристаллизуются в низкосимметричных сингониях. Ионы европия в структуре стремятся к проявлению высоких значений координационных чисел (8, 9) вне зависимости от валентного состояния, что определяется хелатирующим эффектом сульфат-иона. Являясь высоковалентным, сульфат-ион обеспечивает прочные полиэдрические связывания в структурах, что определяет высокую устойчивость сульфатов европия в термохимических процессах. Аномалии динамики решеток сульфатов европия при увеличении температуры являются следствием повышения симметрии соединений.

3. Впервые установлено, что в термохимических процессах с участием сульфатов европия, энергетический активационный барьер сильно возрастает при переходе от процесса дегидратации кристаллогидрата к процессам разложения сульфатов, хотя и несколько компенсируется возрастанием предэкспоненциального множителя, фактически отражающего увеличение благоприятности стерического фактора энтропии активации. Установлено, что

упрощение химического состава соединений приводит к уменьшению значения энтальпии образования.

4. Образование $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ в процессе окисления моносulfида европия кислородом воздуха впервые исследовано в статическом и динамическом режимах, что позволило разработать метод синтеза кубических нанокристаллов оксисульфата европия. Установлено, что интенсивность люминесценции оксисульфата европия возрастает при увеличении температуры синтеза в процессе окисления моносulfида европия, что связано с эффектами увеличения кристалличности.

5. Разработаны эффективные методы синтеза сульфата европия (II) в различных размерных состояниях, основанные на реакциях обмена при использовании в качестве исходного соединения EuS , содержащего европий в двухвалентном состоянии. Отсутствие стадии восстановления иона европия Eu^{3+} , характерного для синтеза соединений Eu^{2+} , приводит к почти 100%-ому выходу целевого продукта. Установлено, что взаимодействие моносulfида европия с водными растворами серной кислоты в среде ультразвуковых колебаний приводит к существенному сокращению времени проведения процесса. Метод осаждения позволяет формировать порошки с высокой кристалличностью.

6. Установлено влияние внешних условий кристаллизации растворов, содержащих стехиометрические количества ионов A^+ , Eu^{3+} , SO_4^{2-} ($\text{A} = \text{Ag}, \text{Rb}, \text{Cs}$), на состав образующихся соединений. Определены условия получения соединений $\text{AgEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{AEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-AEu}(\text{SO}_4)_2$ ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$) методами простой и гидротермальной кристаллизации. Люминесцентные свойства соединений определяются локальным окружением ионов Eu^{3+} в структуре, а также поляризующим действием однозарядных ионов A^+ ($\text{A} = \text{Ag}, \text{Rb}, \text{Cs}$).

7. В результате экзотермического твердофазного взаимодействия между сульфатами $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{A}_2(\text{SO}_4)_3$ ($\text{A} = \text{Ag}, \text{Rb}, \text{Cs}$) образуются двойные сульфаты $\text{AgEu}(\text{SO}_4)_2$, $\beta\text{-AEu}(\text{SO}_4)_2$ ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$). Вследствие высокой

диффузионно-кинетической усложненности, процессы в таких твердофазных системах характеризуется большой инертностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Achieving high quantum efficiency narrow-band β -Sialon:Eu²⁺ phosphors for high-brightness LCD backlights by reducing the Eu³⁺ luminescence killer / Li S., Wang L., Tang D. [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2017. – V. 30. – №. 2. – P. 494-505.
2. Selective crystallization of four tungstates (La₂W₃O₁₂, La₂W₂O₉, La₁₄W₈O₄₅, and La₆W₂O₁₅) via hydrothermal reaction and comparative study of Eu³⁺ luminescence / Shi X., Wang Zh., Takei T. [et al.] // *Inorganic Chemistry*. – 2018. – V. 57. – №. 11. – P. 6632-6640.
3. Delamination-indicating of atmosphere-plasma-sprayed thermal barrier coating system using Eu³⁺ luminescence mapping / Li Ch., Fan X., Jiang P., Jin X. // *Materials Letters*. – 2018. – V. 222. – P. 41-44.
4. Baur, F. Uranyl sensitized Eu³⁺ luminescence in Ln(UO₂)₃(PO₄)₂O(OH)·6H₂O phosphors (Ln= Y, Eu, La) for warm-white light emitting diodes / F. Baur, T. Jüstel // *Journal of Luminescence*. – 2018. – V. 196. – P. 431-436.
5. Influence of charge transfer state on Eu³⁺ luminescence in LaAlO₃, by high pressure spectroscopy / Behrendt M., Mahlik S., Grinberg M. [et al.] // *Optical Materials*. – 2017. – V. 63. – P. 158-166.
6. Puchalska, M. High enhancement of Eu³⁺ luminescence in SrAl₄O₇ phosphor by means of charge compensation with Na⁺ ions / M. Puchalska // *Optical Materials*. – 2017. – V. 72. – P. 452-458.
7. Increasing the effective absorption of Eu³⁺-doped luminescent materials towards practical light emitting diodes for illumination applications / van de Haar M.A., Werner J. Kratz N. [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2018. – V. 112. – №. 13. – P. 132101.
8. Laishram, R. Bile salt-derived Eu³⁺ organogel and hydrogel: water-enhanced luminescence of Eu³⁺ in a Gel Matrix / R. Laishram, U. Maitra // *ChemistrySelect*. – 2018. – V. 3. – №. 2. – P. 519-523.

9. Crystal chemistry and luminescence properties of red-emitting $\text{CsGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ solid-solution phosphors / Shi P., Xia Zh., Molokeev M.S., Atuchin V.V. // Dalton Transactions. – 2014. – V. 43. – №. 25. – P. 9669-9676.
10. Comparative investigations of the crystal structure and photoluminescence property of eulytite-type $\text{Ba}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Sr}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_3$ / Ji H., Huang Zh., Xia Zh. [et al.] // Dalton Transactions. – 2015. – V. 44. – №. 16. – P. 7679-7686.
11. Controlled hydrothermal crystallization of anhydrous $\text{Ln}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4$ as a new family of layered rare-earth hydroxide (Ln= Eu-Lu and Y) / Wang X., Molokeev M.S., Zhu Q., Li J.-G. // Chemistry A European Journal. – 2017. – V. 23. – C. 16034-16043.
12. Structural and spectroscopic properties of new noncentrosymmetric self-activated borate $\text{Rb}_3\text{EuB}_6\text{O}_{12}$ with B_5O_{10} units / Atuchin V.V., Subanakov A.K., Aleksandrovsky A.S. [et al.] // Materials & Design. – 2018. – V. 140. – P. 488-494.
13. Hydrothermal syntheses, structures, and characterizations of two lanthanide sulfate hydrates materials, $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ / Choi M.-H., Kim M.-K., Jo V. [et al.] // Bulletin of the Korean Chemical Society. – 2010. – V. 31. – №. 4. – P. 1077.
14. Thermal and spectroscopic investigation of europium and samarium sulphates hydrates by TG-FTIR and ICP-MS techniques / Paama L., Pitkänen I., Valkonen J. [et al.] // Talanta. – 2005. – V. 67. – №. 5. – P. 897-902.
15. Xu, Y. Hydrothermal synthesis, crystal structure and properties of 2-D and 3-D lanthanide sulfates / Y. Xu, Sh. Ding, X. Zheg // Journal of Solid State Chemistry. – 2007. – V. 180. – №. 7. – P. 2020-2025.
16. Exploration of structural, vibrational and spectroscopic properties of self-activated orthorhombic double molybdate $\text{RbEu}(\text{MoO}_4)_2$ with isolated MoO_4 units / Atuchin V.V., Aleksandrovsky A.S., Bazarov B.G. [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – V. 785. – P. 692-697.

17. Exploration of the electronic structure of monoclinic α - $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$: DFT-based study and X-ray photoelectron spectroscopy / Reshak A.H., Alahmed Z.A., Bila J. [et al.] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2016. – V. 120. – №. 19. – P. 10559-10568.
18. Synthesis and spectroscopic properties of monoclinic α - $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ / Atuchin V.V., Aleksandrovsky A.S., Chimitova O.D. [et al.] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – V. 118. – №. 28. – P. 15404-15411.
19. In situ pressure-induced solid-state amorphization in $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ and $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ crystals: chemical decomposition scenario / Dmitriev V., Sinitsyn V., Dilanian R. [et al.] // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2003. – V. 64. – №. 2. – P. 307-312.
20. Features of the pressure-induced phase transitions in $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ single crystals / Shmyt'ko I.M., Kudrenko E.A., Sinitsyn V.V. [et al.] // Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters. – 2005. – V. 82. – №. 7. – P. 409-412.
21. $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ single crystal at high pressure: Structural phase transitions and amorphization probed by fluorescence spectroscopy / Machon D., Dmitriev V.P., Sinitsyn V.V., Lucazeau G. // Physical Review B. – 2004. – V. 70. – №. 9. – P. 094117.
22. Validating the model of a (3+1)-dimensional incommensurately modulated structure as generator of a family of compounds for the $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ scheelite structure / Martinez-Garcia J., Arakcheeva A., Pattison P. [et al.] // Philosophical Magazine Letters. – 2009. – V. 89. – №. 4. – P. 257-266.
23. Magnetism of β' - $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ and photoluminescence of β' - $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ crystallized in rare-earth molybdenum borate glasses / Wang Y., Honma T., Doi Y. [et al.] // Journal of the Ceramic Society of Japan. – 2013. – V. 121. – №. 1410. – P. 230-235.

24. Luminescence and energy transfer of the europium (III) tungstate obtained via the Pechini method / Kodaira C.A., Brito H.F., Malta O.L., Serra O.A. // *Journal of Luminescence*. – 2003. – V. 101. – №. 1-2. – P. 11-21.
25. Lal, H.B. Magnetic susceptibility of $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ single crystals / H.B. Lal, N. Dar // *Physica B+C*. – 1976. – V. 84. – №. 2. – P. 254-258.
26. Optical properties of $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ and $\text{Tb}_2(\text{WO}_4)_3$ and of CaWO_4 doped with Eu^{3+} or Tb^{3+} -revisited / Park K.-Ch., Ahn H.-Ch., Nguyen H.-D. [et al.] // *Journal of Korean Physical Society*. – 2008. – V. 53. – P. 2220-2223.
27. Synthesis procedure optimization and characterization of europium (III) tungstate nanoparticles / Rahimi-Nasrabadi M., Pourmortazavi S.D., Ganjali M.R. [et al.] // *Journal of Molecular Structure*. – 2014. – V. 1074. – P. 85-91.
28. Lal, H.B. Magnetic susceptibility, electrical conductivity and dielectric constant of $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ single crystals / H.B. Lal, N. Dar, L. Lundgren // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1976. – V. 41. – №. 4. – P. 1216-1223.
29. A new realization route of $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{Lu}, \text{Eu}$) solid solution single crystals by electrochemical ion doping / Imanaka N., Hiraiwa M., Tamura S., Adachi G. // *Electrochemical and Solid-State Letters*. – 1999. – V. 2. – №. 11. – P. 570-571.
30. Huang, Q. Preparation of tetragonal defect scheelite-type $\text{RE}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{RE} = \text{La}$ to Ho) by precipitation method / Q. Huang, J.-Zh. Xu, W. Li // *Solid State Ionics*. – 1989. – V. 32. – P. 244-249.
31. Nano-to millisecond lifetime luminescence properties in $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ho}, \text{Tm}$ and Eu) microcrystalline powders with different crystal structures / Lahoz F., Sabalisk N.P., Cerdeiras E., Mestres L. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 649. – P. 1253-1259.
32. Кристаллическая структура безводного сульфата неодима $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ / Сиротинкин С.П., Ефремов В.А., Ковба Л.М., Покровский А.И. // *Кристаллография*. – 1977. – Т. 22. – С. 1272-1273.

33. Wickleder, M.S. Inorganic lanthanide compounds with complex anions / M.S. Wickleder // *Chemical reviews*. – 2002. – V. 102. – №. 6. – P. 2011-2088.
34. Wickleder, M.S. Wasserfreie sulfatе der selten-erd-elemente: Synthese und kristallstruktur von $Y_2(SO_4)_3$ und $Sc_2(SO_4)_3$ / M.S. Wickleder // *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. – 2000. – V. 626. – №. 6. – P. 1468-1472.
35. Wickleder, M.S. Sulfate und hydrogensulfate des erbiums: $Er(HSO_4)_3$ -I, $Er(HSO_4)_3$ -II, $Er(SO_4)(HSO_4)$ und $Er_2(SO_4)_3$ / M.S. Wickleder // *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. – 1998. – V. 624. – №. 8. – P. 1347-1354.
36. The crystal structure of $Yb_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$ and its decomposition product, β - $Yb_2(SO_4)_3$ / Mills S.J., Petříček V. Kampf A.R. [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2011. – V. 184. – №. 9. – P. 2322-2328.
37. Rhenium is different: CO tetramerization induced by a divalent lanthanide complex in rhenium carbonyls / Yadav R., Simler T., Gamer M.T. [at al.] // *Chemical Communications*. – 2019. – V. 55. – №. 41. – P. 5765-5768.
38. Akella, A. Sr_2LiSiO_4F : Synthesis, structure, and Eu^{2+} luminescence / A. Akella, D.A. Keszler // *Chemistry of Materials*. – 1995. – V. 7. – №. 7. – P. 1299-1302.
39. A facile synthesis of $CaF_2:Eu^{2+}$ nanoparticles using citrate-stabilized Au catalysts / Ye W., Huang Q., Liu X., Hu G. // *Acta Materialia*. – 2017. – V. 122. – P. 420-430.
40. Terashima T. et al. Magnetotransport studies of $EuFe_2As_2$: The influence of the Eu^{2+} magnetic moments / Terashima T., Kurita N., Kikkawa A. [et al.] // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2010. – V. 79. – №. 10. – P. 103706.
41. Особенности взаимодействия сульфатов церия и европия с водородом / Андреев О.В., Денисенко Ю.Г., Сальникова Е.И. [и др.] // *Журнал неорганической химии*. – 2016. – V. 61. – №. 3. – P. 312-317.
42. Kronholm, B. A primer on hydrometallurgical rare earth separations / B. Kronholm, C.G. Anderson, P.R. Taylor // *JOM*. – 2013. – V. 65. – №. 10. – P. 1321-1326.

43. Two-photon reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} via the $f^{\leftarrow} \leftarrow f$ transitions in methanol / Kusaba M., Nakashima N., Izawa Y. [et al.] // *Chemical Physics Letters*. – 1994. – V. 221. – №. 5-6. – P. 407-411.
44. Kusaba M. et al. Higher yield of photoreduction from Eu^{3+} to Eu^{2+} with shorter wavelength irradiation / Kusaba M., Nakashima N., Kawamura W. [et al.] // *Chemical Physics Letters*. – 1992. – V. 197. – №. 1-2. – P. 136-140.
45. Controllable fabrication and optical properties of uniform gadolinium oxysulfate hollow spheres / Chen F. Chen G. Liu T. [et al.] // *Scientific Reports*. – 2016. – V. 5. – P. 17934.
46. Synthesis, characterization and electrochemical properties of lanthanum oxysulfate nanoceramic / Maryam S., Ali R.M., Vahideh S., Kolsum Q. // *Journal of Nanostructures*. – 2017. – V. 7. – №. 2. – P. 97-102.
47. Preparation of $\text{RE}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ (RE= La, Pr-Lu) microspheres from rare-earth-based infinite coordination polymers / Ma D., Li Ch., Wang L. [et al.] // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2017. – V. 19. – №. 10. – P. 341.
48. Paul, W. Magnetism and magnetic phase diagram of $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ I. Experiments / W. Paul // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1990. – V. 87. – №. 1-2. – P. 23-28.
49. Valsamakis, I. Sulfur-tolerant lanthanide oxysulfide catalysts for the high-temperature water–gas shift reaction / I. Valsamakis, M. Flytzani-Stephanopoulos // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2011. – V. 106. – №. 1-2. – P. 255-263.
50. Valsamakis, I. Lanthanum-based catalysts for (bio) ethanol conversion: effect of preparation method on catalytic performance–hard templating versus hydrolysis / I. Valsamakis, G. Garbarino // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. – 2021. – V. 96. – №. 4. – P. 1116-1124.
51. $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{SO}_4\text{--La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$: a new category of composite cathode for intermediate temperature-solid oxide fuel cells / Loureiro F.J.A., Yang T., Stroppa

D.G., Fagg D.P. // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – V. 3. – №. 24. – P. 12636-12641.

52. Recycling of the anode from spent Ni-MH batteries for synthesis of the lanthanide oxysulfide/oxysulfate compounds used in an oxygen storage and release system / Dixini P.V.M., Celante V.G., Lelis M.F.F., Freitas M.B.J.G. // *Journal of Power Sources*. – 2014. – V. 260. – P. 163-168.

53. Zhang, W. Nanoparticles of lanthanide oxysulfate/oxysulfide for improved oxygen storage/release / W. Zhang, I.W.C.E. Arends, K. Djanashvili // *Dalton Transactions*. – 2016. – V. 45. – №. 36. – P. 14019-14022.

54. X-ray structural study on the different redox behavior of La and Pr oxysulfates/oxysulfides / Ikeue K., Kawano T., Eto M. [et al] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2008. – V. 451. – №. 1-2. – P. 338-340.

55. Oxygen gateway effect of CeO₂/La₂O₂SO₄ composite oxygen storage materials / Zhang D., Kawada T., Yoshioka F., Machida M. // *ACS Omega*. – 2016. – V. 1. – №. 5. – P. 789-798.

56. Супоницкий, Ю.Л. Оксосульфиды редкоземельных элементов / Ю.Л. Супоницкий, Г.М. Кузьмичева, А.А. Елисеев // *Успехи химии*. – 1988. – Т. 57. - №. 3. – С. 367-384.

57. Local structure analysis of lanthanide oxysulfate having a large-capacity oxygen storage property / Ikeue K., Kawano T., Zhang D. [et al.] // *Chemistry*. – 2007. – №. 25. Part B. – P. 2008.

58. Shen, W.H. Easy precipitation method for preparation of cerium added La₂O₂SO₄ used for oxygen storage / W.H. Shen, S. Naito // *Advanced Materials Research*. – 2014. – V. 886. – P. 196-199.

59. Study of large OSC materials (Ln₂O₂SO₄) on the basis of sulfur redox reaction / Miura M., Hirata H., Ishibashi K., Machida M. // *SAE Technical Paper*, - 2009. – №. 2009-01-1071.

60. Ln dependence of the large-capacity oxygen storage/release property of Ln oxysulfate/oxysulfide systems / Machida M., Kawano T., Eto M. [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2007. – V. 19. – №. 4. – P. 954-960.
61. Large-capacity oxygen storage by lanthanide oxysulfate/oxysulfide systems / Machida M., Kawamura K., Ito K., Ikeue K. // *Chemistry of materials*. – 2005. – V. 17. – №. 6. – P. 1487-1492.
62. Лидин, Р.А. Неорганическая химия в реакциях. Справочник / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. – Москва: Дрофа, 2007. – 637 с.
63. Гринвуд, Н. Химия элементов: в двух томах. Том 2 / Н. Гринвуд, А. Эрншо; пер. с англ. – Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 670 с.
64. Rare earths recovery from NiMH spent batteries / L. Pietrelli, B. Bellomo, D. Fontana, M.R. Montekali // *Hydrometallurgy*. – 2002. – V. 66. – P. 135-139.
65. Li, D. Separation of thorium (IV) and extracting rare earths from sulfuric and phosphoric acid solutions by solvent extraction method / D. Li, Y. Zuo, S. Meng // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2004. – V. 374. – №. 1-2. – P. 431-433.
66. Kul, M. Rare earth double sulfates from pre-concentrated bastnasite / M. Kul, Y. Topkaya, İ. Karakaya // *Hydrometallurgy*. – 2008. – V. 93. – №. 3-4. – P. 129-135.
67. Kinetics on leaching rare earth from the weathered crust elution-deposited rare earth ores with ammonium sulfate solution / Jun T., Jingqun Y., Ruan Ch. [et al.] // *Hydrometallurgy*. – 2010. – V. 101. – №. 3-4. – P. 166-170.
68. Recovery of yttrium and lanthanides from sulfate solutions with high concentration of iron and low rare earth content / D. Beltrami, G.J.P. Deblonde, S. Bélair, V. Weigel // *Hydrometallurgy*. – 2015. – V. 157. – P. 356-362.
69. Zhu, Z. Separation of uranium and thorium from rare earths for rare earth production—A review / Z. Zhu, Y. Pranolo, C.Y. Cheng // *Minerals Engineering*. – 2015. – V. 77. – P. 185-196.

70. Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals / Jha M.K., Kumari A., Panda R. [et al.] // Hydrometallurgy. – 2016. – V. 165. – P. 2-26.
71. Comprehensive process for the recovery of value and critical materials from electronic waste / L.A. Diaz, T.E. Lister, J.A. Parkman, G.G. Clark // Journal of Cleaner Production. – 2016. – V. 125. – P. 236-244.
72. Synthesis, structure, and catalytic properties of rare-earth ternary sulfates / Perles J., Fortes-Revilla C., Gutiérrez-Puebla E. [et al.] // Chemistry of materials. – 2005. – V. 17. – №. 10. – P. 2701-2706.
73. Lanthanide dodecyl sulfates, a potent family of catalysts for the preparation of biobased epoxy thermosetting polymers / Kazemi F., Schutz L., Bergeron J.-Y. [et al.] // Chemical Communications. – 2021. – V. 57. – P. 6784-6787.
74. The red phosphor $\text{NaEu}(\text{MoO}_4)_2$ prepared by the combustion method / Zh. Wang, H. Liang, M. Gong., Q. Su // Materials Letters. – 2008. – V. 62. – №. 4-5. – P. 619-622.
75. Preparation of phosphors $\text{AEu}(\text{MoO}_4)_2$ (A= Li, Na, K and Ag) by sol-gel method / Guo C., Wang S., Chen T. [et al.] // Applied Physics A. – 2009. – V. 94. – №. 2. – P. 365-371.
76. Yamamoto, H. The Eu site symmetry in $\text{AEu}(\text{MoO}_4)_2$ (A= Cs or Rb) generating saturated red luminescence / H. Yamamoto, S. Seki, T. Ishiba // Journal of Solid State Chemistry. – 1991. – V. 94. – №. 2. – P. 396-403.
77. Effect of alkali-metal ions on the local structure and luminescence for double tungstate compounds $\text{AEu}(\text{WO}_4)_2$ (A= Li, Na, K) / Huang J., Xu J., Luo H. [et al.] // Inorganic chemistry. – 2011. – V. 50. – №. 22. – P. 11487-11492.
78. Shannon, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R.D. Shannon // Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography. – 1976. – V. 32. – №. 5. – P. 751-767.

79. Miedema, A.R. On the valence state of europium in alloys / A.R. Miedema // *Journal of the Less Common Metals*. – 1976. – V. 46. – №. 1. – P. 167-173.
80. Intermediate valence on dilute europium ions / Franz W., Steglich F., Zell W. [et al.] // *Physical Review Letters*. – 1980. – V. 45. – №. 1. – P. 64.
81. Mironov, E.A. EuF₂-based crystals as media for high-power mid-infrared Faraday isolators / E.A. Mironov, O.V. Palashov, D.N. Karimov // *Scripta Materialia*. – 2019. – V. 162. – P. 54-57.
82. Optical properties and X-ray luminescence of fluorohafnate glass doping with EuF₂ / Batygov S., Brekhovskikh M., Moiseeva L. [et al.] // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2018. – V. 480. – P. 57-60.
83. Thermoelectric effects in superconductor-ferromagnet tunnel junctions on europium sulfide / S. Kolenda, C. Sürgers, G. Fischer, D. Beckmann // *Physical Review B*. – 2017. – V. 95. – №. 22. – P. 224505.
84. Europium chalcogenide magnetic semiconductor nanostructures / W. Boncher, H. Dalafu, N. Rosa, S. Stoll // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2015. – V. 289. – P. 279-288.
85. Evans, D.F. Organometallic compounds of bivalent europium, ytterbium, and samarium / D.F. Evans, G.V. Fazakerley, R.F. Phillips // *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*. – 1971. – P. 1931-1934.
86. Preparation and luminescent properties of long afterglow phosphor alkaline-earth metal aluminosilicate doped with bivalent europium ions / Bai Z., Gong B., Tian Y. [et al.] // *Journal of The Chinese Ceramic Society*. – 2008. – V. 36. – №. 12. – P. 1753-1757.
87. Heckmann, G. Synthesis and first structural characterization of lanthanide (II) aryls: observation of a Schlenk equilibrium in europium (II) and ytterbium (II) chemistry / G. Heckmann, M. Niemeyer // *Journal of the American Chemical Society*. – 2000. – V. 122. – №. 17. – P. 4227-4228.

88. Особенности кристаллохимии соединений редкоземельных элементов / Г.А. Бандуркин, Б.Ф. Джуринский, И.В. Тананаев; Отв. ред. В. И. Пахомов. - Москва: Наука, 1984. - 229 с.
89. Furuuchi, F. Magnetic properties and ^{151}Eu Mössbauer effects of mixed valence europium copper sulfide, Eu_2CuS_3 / F. Furuuchi, M. Wakeshima, Y. Hinatsu // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2004. – V. 177. – №. 11. – P. 3853-3858.
90. Anomalous Eu valence state and superconductivity in undoped $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ / Zhai H.-F., Zhang P., Wu S.-Q. [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2014. – V. 136. – №. 43. – P. 15386-15393.
91. $\text{Eu}_3\text{F}_4\text{S}_2$: Synthesis, crystal structure, and magnetic properties of the mixed-valent europium (II, III) fluoride sulfide $\text{EuF}_2 \cdot (\text{EuFS})_2$ / Grossholz H., Hartenbach I., Kotzyba G. [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2009. – V. 182. – №. 11. – P. 3071-3075.
92. Wei, D.Y. Crystal structure of dieuropium trisulfate octahydrate, $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ / D.Y. Wei, Y.Q. Zheng // *Zeitschrift für Kristallographie-New Crystal Structures*. – 2003. – V. 218. – №. JG. – P. 299-300.
93. Geller, S. Unit cell and space group of $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ / S. Geller // *Acta Crystallographica*. – 1957. – V. 10. – №. 11. – P. 713-713.
94. Dieuropium (III) trisulfate octahydrate: a redetermination at 120 K / T.R. Sarangarajan, K. Panchanatheswaran, J.N. Low, C. Glidewell // *Acta Crystallographica. Section E: Structure Reports Online*. – 2004. – V. 60. – №. 11. – P. i142-i144.
95. Reaction in situ found in the synthesis of a series of lanthanide sulfate complexes and investigation on their structure, spectra and catalytic activity / Deng Zh., Bai F., Xing Y. [et al.] // *Open Journal of Inorganic Chemistry*. – 2013. – V. 3. – №. 04. – P. 76-99.

96. Synthesis, characterization and very strong luminescence of a new 3 D europium sulfate $\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_3$ / Zhang X., Ma Yu., Zhao H. [et al.] // *Journal of Structural Chemistry*. – 2011. – V. 52. – №. 5. – P. 954-958.
97. Solvothermal synthesis, crystal structure and luminescence of the first organic amine templated europium sulfate / Y. Zhu, X. Sun, D. Zhu, Y. Xu // *Inorganica Chimica Acta*. – 2009. – V. 362. – №. 8. – P. 2565-2568.
98. Lynch, J.F. Thermal decomposition of $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ studied by low temperature high-resolution luminescence spectroscopy / J.F. Lynch, C.J. Sachs, H.G. Brittain // *Thermochimica acta*. – 1987. – V. 109. – №. 2. – P. 343-351.
99. Mayer, I. The crystal structure of EuSO_4 and EuCO_3 / I. Mayer, E. Levy, A. Glasner // *Acta Crystallographica*. – 1964. – V. 17. – №. 8. – P. 1071-1072.
100. Morais, C.A. Recovery of europium from a rare earth chloride solution / C.A. Morais, V.S.T. Ciminelli // *Hydrometallurgy*. – 1998. – V. 49. – №. 1. – P. 167-177.
101. Stone, H.W. Reduction by Amalgamated Zinc / H.W. Stone, D.N. Hume // *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*. – 1939. – V. 11. – №. 11. – P. 598-602.
102. Electrochemical Eu(III)/Eu(II) behaviors and recovery over terpyridyl-derivatized modified indium tin oxide electrode surfaces / Park S.J., Joo M.H., Hong S.-M. [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2021. – V. 412. – P. 128717.
103. Determination of the Eu(II)/Eu(III) ratios in minerals by X-ray absorption near-edge structure (XANES) and its application to hydrothermal deposits / Takahashi Y., Kolonin G.R., Shironosova G.P. [et al.] // *Mineralogical Magazine*. – 2005. – V. 69. – №. 2. – P. 179-190.
104. Lagendijk, E. Specific heat and susceptibility of EuSO_4 / E. Lagendijk, F. Greidanus, H.W.J. Blöte // *Physica B+C*. – 1977. – V. 92. – №. 3. – P. 369-372.
105. Tsushima, S. Photochemical separation and co-precipitation of lanthanides in nitric acid solution / S. Tsushima, S. Nagasaki, A. Suzuki // *Journal of*

Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 1997. – V. 106. – №. 1. – P. 57-60.

106. Reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} by an intense femtosecond laser pulse in solution / D. Nishida, M. Kusaba, T. Yatsunami, N. Nakashima // Chemical Physics Letters. – 2008. – V. 465. – №. 4. – P. 238-240.

107. Two-photon reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} via the $f \leftarrow f$ transitions in methanol / Kusaba M., Nakashima N., Izawa Y. [et al.] // Chemical Physics Letters. – 1994. – V. 221. – №. 5-6. – P. 407-411.

108. Higher yield of photoreduction from Eu^{3+} to Eu^{2+} with shorter wavelength irradiation / Kusaba M., Nakashima N., Kawamura W. [et al.] // Chemical Physics Letters. – 1992. – V. 197. – №. 1-2. – P. 136-140.

109. de Morais, C.A. Europium recovery by photochemical reduction from Eu and Eu–Gd chloride solutions / C.A. de Morais, V.S.T. Ciminelli // Separation Science and Technology. – 2002. – V. 37. – №. 14. – P. 3305-3321.

110. Maletta, H. Onset of collective magnetic behaviour in insulating, semiconducting and metallic Eu-compounds / H. Maletta, G. Creelius // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1977. – V. 6. – P. 107-110.

111. Андреев, П.О. Кинетика превращений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ в $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) в потоке водорода / П.О. Андреев, Е.И. Сальникова, А.А. Кислицин // Журнал Физической Химии. – 2013. – Т. 87. – №. 9. – С. 1490-1490.

112. Kim, S. Synthesis of red-emitting phosphors based on gadolinium oxysulfate by a flux method / S. Kim, T. Masui, N. Imanaka // Electrochemistry. – 2009. – V. 77. – №. 8. – P. 611-613.

113. Kinetics of thermal dehydration of $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot n(\text{H},\text{D})_2\text{O}$ ($n = 5, 8, 9$) / Martin F., Gonzalez A., Jimenes J. [et al.] // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 1984. – V. 29. – №. 2. – P. 257-263.

114. Thermal decomposition of the rare earth sulfates of cerium (III), cerium (IV), lanthanum (III) and samarium (III) / J.A. Poston Jr., R.V. Siriwardane, E.P. Fisher, A.L. Miltz // *Applied surface science*. – 2003. – V. 214. – №. 1. – P. 83-102.
115. Wendlandt, W.W. The thermal decomposition of yttrium and the rare earth metal sulphate hydrates / W.W. Wendlandt // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. – 1958. – V. 7. – №. 1-2. – P. 51-54.
116. Bukovec, N. Kinetics of the thermal decomposition of $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$ to $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ / N. Bukovec, P. Bukovec, J. Šiftar // *Thermochimica Acta*. – 1980. – V. 35. – №. 1. – P. 85-91.
117. $\text{Ln}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}$ to Tb ; $n \sim 2$): A new family of layered rare-earth hydroxides rigidly pillared by sulfate ions / Liang J., Ma R., Geng F. [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2010. – V. 22. – №. 21. – P. 6001-6007.
118. Controllable fabrication and optical properties of uniform gadolinium oxysulfate hollow spheres / Chen F., Chen G., Liu T. [et al.] // *Scientific reports*. – 2015. – V. 5. – №. 1. – P. 1-8.
119. Synthesis and optical properties of Eu^{3+} ion-doped $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}_2$ via a solid state reaction method using $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ as a raw material / Xu G., Liu F., Lian J. [et al.] // *Ceramics International*. – 2018. – V. 44. – №. 15. – P. 19070-19076.
120. Abnormally enhanced Eu^{3+} emission in $\text{Y}_2\text{O}_2\text{SO}_4:\text{Eu}^{3+}$ inherited from their precursory dodecylsulfate-templated concentric-layered nanostructure / Kijima T., Shinbori T., Sekita M. [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 2008. – V. 128. – №. 3. – P. 311-316.
121. Emission properties of Tb^{3+} in $\text{Y}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ derived from their precursory dodecylsulfate-templated concentric-and straight-layered nanostructures / Kijima T., Isayama T., Sekita M. [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – V. 485. – №. 1. – P. 730-733.

122. Layered Pr-dodecyl sulfate mesophases as precursors of $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ having a large oxygen-storage capacity / Machida M., Kawamura K., Kawano T. [et al.] // *Journal of Materials Chemistry*. – 2006. – V. 16. – №. 30. – P. 3084-3090.
123. Synthesis and oxygen release/storage properties of Ce-substituted La-oxysulfates, $(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{O}_2\text{SO}_4$ / D. Zhang, F. Yoshioka, K. Ikeue, M. Machida // *Chemistry of Materials*. – 2008. – V. 20. – №. 21. – P. 6697-6703.
124. Preparation and luminescent properties of Tb^{3+} doped $\text{Y}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ microflakes / Xing T.H., Song L.X., Xiong J. [et al.] // *Advances in Applied Ceramics*. – 2013. – V. 112. – №. 8. – P. 455-459.
125. Berdowski, P.A.M. Energy migration in a quasi-two-dimensional system: $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ / P.A.M. Berdowski, R. Van Mens, G. Blasse // *Journal of Luminescence*. – 1985. – V. 33. – №. 2. – P. 147-158.
126. Kazmierczak, K. Syntheses, crystal structures and vibrational spectra of $\text{KLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Ln= La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy) / K. Kazmierczak, H.A. Höpfe // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2010. – V. 183. – №. 9. – P. 2087-2094.
127. Paul, A.K. Synthesis and crystal structure of a new polymorph of potassium europium (III) bis (sulfate) monohydrate, $\text{KEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / A.K. Paul // *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*. – 2018. – V. 74. – №. 2. – P. 242-245.
128. Iyer, P.N. Preparation and characterisation of $\text{TlLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Ln= Sm to Lu, Y) / P.N. Iyer, K.D.S. Mudher, N.K. Kulkarni // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1997. – V. 252. – №. 1-2. – P. 71-75.
129. Iyer, P.N. Preparation and characterization of $\text{TlM}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{III}} \equiv \text{Pu, Sm to Dy}$) / P.N. Iyer, N.K. Kulkarni // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1995. – V. 217. – №. 2. – P. 253-257.
130. New catalytically active neodymium sulfate / Ruiz-Valero C., Cascales C., Gómez-Lor B. [et al.] // *Journal of Materials Chemistry*. – 2002. – V. 12. – №. 10. – P. 3073-3077.

131. Кристаллическая структура двойного сульфата лития европия / С.П. Сиротинкин, В.А. Ефремов, Л.М. Ковба, А.Н. Покровский // Кристаллография. – 1977. – Т. 22. – С. 966-970.
132. Magnetization reversal in europium sulfide nanocrystals / Redígolo M.L., Koktysh D.S., Rosenthal S.J. [et al.] // Applied Physics Letters. – 2006. – V. 89. – №. 22. – P. 222501.
133. EuS nanocrystals: a novel synthesis for the generation of monodisperse nanocrystals with size-dependent optical properties / Koktysh D.S., Somarajan S., He W. [et al.] // Nanotechnology. – 2010. – V. 21. – №. 41. – P. 415601.
134. Rietveld, H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures / H. M. Rietveld // Journal of Applied Crystallography. – 1969. – V. 2. – P. 65–71.
135. Bruker AXS TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. – User's Manual. Bruker AXS, Karlsruhe, Germany. 2008.
136. de Wolff, P.M.D. A simplified criterion for the reliability of a powder patternindexing / P. M. D. de Wolff // Journal of Applied Crystallography. – 1968. – V. 1. – P.108–113.
137. Spek, A.L.J. Single-crystal structure validation with the program PLATON / A.L.J. Spek // Journal of Applied Crystallography. – 2003. – V. 36. – №. 1. – P. 7-13.
138. Sheldrick, G.M. A short history of SHELX / G.M. Sheldrick // Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography. – 2008. – V. 64. – №. 1. – P. 112-122.
139. Pennington, W.T. DIAMOND—visual crystal structure information system / W.T. Pennington // Journal of Applied Crystallography. – 1999. – V. 32. – №. 5. – P. 1028-1029.
140. Blaine, R. L., Kissinger H. E. Homer Kissinger and the Kissinger equation / R.L. Blaine, H.E. Kissinger // Thermochemica Acta. – 2012. – V. 540. – P. 1-6.

141. Ozawa, T. Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis / T. Ozawa // *Journal of Thermal Analysis*. – 1970. – V. 2. – №. 3. – P. 301-324.
142. Šesták, J. Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures / J. Šesták, G. Berggren // *Thermochimica Acta*. – 1971. – V. 3. – №. 1. – P. 1-12.
143. Borchardt, H.J. The application of differential thermal analysis to the study of reaction kinetics / H.F. Borchardt, F. Daniels // *Journal of the American Chemical Society*. – 1957. – V. 79. – №. 1. – P. 41-46.
144. Kissinger, H.E. Reaction kinetics in differential thermal analysis / H.E. Kissinger // *Analytical Chemistry*. – 1957. – V. 29. – №. 11. – P. 1702-1706.
145. Sánchez-Jiménez, P. Kissinger kinetic analysis of data obtained under different heating schedules / P. Sánchez-Jiménez, J. Criado, L. Pérez-Maqueda // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2008. – V. 94. – №. 2. – P. 427-432.
146. Pyrolysis behavior of titanocene dichloride used as a precursor for the chemical vapor deposition of titanium carbide at atmospheric pressure / Slifirski J., Huchet G., Reynes A. [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 1995. – V. 7. – №. 4. – P. 622-630.
147. Лядов, А.С. Особенности восстановления ортованадатов редкоземельных элементов (PЗЭ = La, Nd, Sm, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) / А.С. Лядов, В.В. Курилкин // *Журнал Неорганической Химии*. – 2016. – Т. 61. – №. 1. – С. 92-98.
148. Generalization of the Kissinger equation for several kinetic models / J. Llopiz, M.M. Romero, A. Jerez, Y. Laureiro // *Thermochimica acta*. – 1995. – V. 256. – №. 2. – P. 205-211.
149. Ptáček, P. Introduction of novel kinetic approach to calculation of activation energy and its application to the sinter-crystallization of strontian feldspar / P. Ptáček, T. Opravil, F. Šoukal // *Ceramics International*. – 2016. – V. 42. – №. 15. – P. 16969-16980.
150. Flynn, J.H. The ‘temperature integral’—its use and abuse / J.H. Flynn // *Thermochimica Acta*. – 1997. – V. 300. – №. 1-2. – P. 83-92.

151. Arrhenius, S. Uber die reaktiongeschwindigkeit bei der inversion von rohzucker durch sauren (On the reaction velocity of the inversion of cane sugar by acids) / S. Arrhenius // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. – 1889. – V. 4. – P. 226–248.
152. Garn, P.D. An examination of the kinetic compensation effect / P.D. Garn // *Journal of Thermal Analysis*. – 1975. – V. 7. – №. 2. – P. 475-478.
153. Blaine, R. Obtaining kinetic parameters by modulated thermogravimetry / R. Blaine, B. Hahn // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 1998. – V. 54. – №. 2. – P. 695-704.
154. Vyazovkin, S. Is the Kissinger equation applicable to the processes that occur on cooling? / S. Vyazovkin // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2002. – V. 23. – №. 13. – P. 771-775.
155. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ / Дж. Гоулдстейн, Д. Ньюбери, П. Эчлин, [и др.]; пер. с англ. - Москва: Мир, 1984. - 303 с.
156. Накамото, К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото: Пер с англ. - М.:Мир., 1991. - 536 с.
157. Raman spectroscopic investigation of speciation in $MgSO_{4(aq)}$ / W.W. Rudolph, D. Fischer, G. Hefter, G. Irmer // *Science Access*. – 2004. – V. 2. – №. 1. – P. 146-147.
159. Similarities of coordination polymer and dimeric complex of europium (III) with joint and separate terpyridine and benzoate / Sedykh A.E., Sotnik S.A., Kurth D.G. [et al.] // *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. – 2020. – V. 646. – №. 20. – P. 1710-1714.
160. Modulating the photoluminescence of europium oxide nanoparticles by controlling thermal decomposition conditions / Lai J., Wang T., Zhang H. [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 2019. – V. 214. – P. 116534.

161. Structural diversity of salts of terpyridine derivatives with europium (III) located in both, cation and anion, in comparison to molecular complexes / A.E. Sedykh, R. Bissert, D.G. Kurth, K. Müller-Buschbaum // *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*. – 2020. – V. 235. – №. 8-9. – P. 353-363.
162. Combination of single-molecule magnet behaviour and luminescence properties in a new series of lanthanide complexes with tris (pyrazolyl) borate and oligo (β -diketonate) ligands / Mikhalyova E.A., Zeller M., Jasinski J.P. [et al.] // *Dalton Transactions*. – 2020. – V. 49. – №. 23. – P. 7774-7789.
163. de Sá, G.F. Synthesis, spectroscopy and photophysical properties of mixed ligand complexes of europium (III) and terbium (III) / G.F. de Sá, F.R.G. e Silva, O.L. Malta // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1994. – V. 207. – P. 457-460.
164. Ionic liquid as plasticizer for europium (III)-doped luminescent poly (methyl methacrylate) films / Lunstroot K., Driesen K., Nockemann P. [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2010. – V. 12. – №. 8. – P. 1879-1885.
165. Remarkable tuning of the coordination and photophysical properties of lanthanide ions in a series of tetrazole-based complexes / Andreiadis E.S., Demadrille R., Imbert D. [et al.] // *Chemistry—A European Journal*. – 2009. – V. 15. – №. 37. – P. 9458-9476.
166. Strong enhancement of the lanthanide-centred luminescence in complexes with 4-alkylated 2, 2'; 6', 2''-terpyridines / Mürner H.R., Chassat E., Thummel R.P. [et al.] // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. – 2000. – №. 16. – P. 2809-2816.
167. Synthesis, structure, and photoluminescent behaviour of molecular lanthanide–2-thiophenecarboxylate–2, 2': 6', 2''-terpyridine materials / Batrice R.J., Ridenour J.A., Ayscue R.L. [et al.] // *CrystEngComm*. – 2017. – V. 19. – №. 35. – P. 5300-5312.

168. Long Wavelength excitation of europium luminescence in extended, carboline-based cryptates / Dee C., Esteban-Gómez D., Platas-Iglesias C. [et al.] // *Inorganic Chemistry*. – 2018. – V. 57. – №. 12. – P. 7390-7401.
169. The formation and structural parameters of new double molybdates $\text{RbLn}(\text{MoO}_4)_2$ (Ln= Pr, Nd, Sm, Eu) / Chimitova O.D., Atuchin V.V., Bazarov B.G. [et al.] // *Metamaterials VIII. – International Society for Optics and Photonics*, 2013. – V. 8771. – P. 87711A.
170. Comparative investigations of the crystal structure and photoluminescence property of eulytite-type $\text{Ba}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Sr}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_3$ / Ji H., Huang Zh., Xia Zh. [et al.] // *Dalton Transactions*. – 2015. – V. 44. – №. 16. – P. 7679-7686.
171. Thermal decomposition of europium sulfates $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ and EuSO_4 / Denisenko Yu.G., Khritokhin N.A., Andreev O.V. [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2017. – V. 255. – P. 219-224.
172. High-temperature enthalpies and standard Gibbs free energies of formation of the europium chalcogenides: EuO, EuS, EuSe, and EuTe / McMasters O.D., Gschneidner K.A., Kaldis Jr.E. [et al.] // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 1974. – V. 6. – №. 9. – P. 845-857.
173. Eckman, J.R. The heat of formation of sulphur dioxide / J.R. Eckman, F.D. Rossini // *Bureau of Standards Journal of Research*. – 1929. – V. 3. – P. 597-618.
174. Synthesis and thermal transformation of a neodymium (III) complex $[\text{Nd}(\text{HTBA})_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ to non-centrosymmetric oxosulfate $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ / N.N. Golovnev, M.S. Molokeyev, S.N. Vereshchagin, V.V. Atuchin // *Journal of Coordination Chemistry*. – 2015. – V. 68. – №. 11. – P. 1865-1877.
175. Modulating the photoluminescence of europium oxide nanoparticles by controlling thermal decomposition conditions / Lai J., Wang T., Zhang H. [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 2019. – V. 214. – P. 116534.
176. Strong photoluminescence and sensing performance of nanosized $\text{Ca}_{0.8}\text{Ln}_{0.1}\text{Na}_{0.1}\text{WO}_4$ (Ln= Sm, Eu) compounds obtained by the dry “top-down”

grinding method / Gomez G.E., López C.A., Ayscue R.L. [et al.] // Dalton Transactions. – 2019. – V. 48. – №. 32. – P. 12080-12087.

177. Андреев, О.В. Формы наночастиц CeF_3 , полученные взаимодействием Ce_2S_3 с раствором HF // Вестник Омского Университета. – 2012. – №. 4 (66).

178. Михалкина, О.Г. Получение и характеристики соединений LnF_3 , LnSF в микро-и наносостояниях. Фазовые равновесия в системах $\text{BaF}_2\text{-LnF}_3\text{-Ln}_2\text{S}_3\text{-BaS}$ ($\text{Ln} = \text{La-Nd, Sm, Gd}$): автореферат дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Михалкина Ольга Геннадьевна. – Тюмень, 2013. – 22 с.

179. The application of resonant scattering techniques to ab initio structure solution from powder data using SrSO_4 as a test case / K. Burger, D. Cox, R. Papoular, W. Prandl // Journal of Applied Crystallography. – 1998. – V. 31. – №. 5. – P. 789-797.

180. Meijerink, A. Luminescence and temperature dependent decay behaviour of divalent europium in $\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{X}_6$ ($\text{X} = \text{Cl, Br}$) / A. Meijerink, G. Blasse // Journal of luminescence. – 1990. – T. 47. – №. 1-2. – С. 1-5.

181. Optical spectrum and Zeeman effect of $\text{CaF}_2\text{:Eu}^{2+}$ / P. Kisliuk, H.H. Tippins, C.A. Moore, S.A. Pollack // Physical Review. – 1968. – V. 171. – №. 2. – P. 336.

182. Spoonhower, M.S. Time-resolved spectroscopy of BaFBr:Eu^{2+} / J.P. Spoonhower, M.S. Burberry // Journal of Luminescence. – 1989. – V. 43. – №. 4. – P. 221-226.

183. The unusual temperature dependence of the Eu^{2+} fluorescence lifetime in CaF_2 crystals / Duan C.K., Meijerink A., Reeves R.J. [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2006. – V. 408. – P. 784-787.

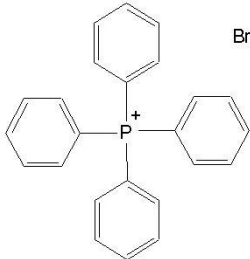
184. Tyagi, M. Theoretical and experimental characterization of promising new scintillators: Eu^{2+} doped CsCaCl_3 and CsCaI_3 / M. Tyagi, M. Zhuravleva, C.L. Melcher // Journal of Applied Physics. – 2013. – V. 113. – №. 20. – P. 203504.

185. Müller, M. Energy transfer and unusual decay behaviour of $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9\text{:Eu}^{2+}$, Mn^{2+} phosphor / M. Müller, T. Jüstel // Dalton Transactions. – 2015. – V. 44. – №. 22. – P. 10368-10376.

186. Unusual luminescence and temperature dependent decay behavior of divalent europium ion in KBaBP_2O_8 / Wu L., Zhang X., Yang J. [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 2017. – V. 192. – P. 616-619.
187. Tomaszewicz, E. Mechanism and kinetics of thermal decomposition of nickel (II) sulfate (VI) hexahydrate / E. Tomaszewicz, M. Kotfica // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2004. – V. 77. – №. 1. – P. 25-31.
188. Rabbering, G. The dehydration of $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / G. Rabbering, J. Wanrooy, A. Schuijff // *Thermochimica Acta*. – 1975. – V. 12. – №. 1. – P. 57-63.
189. Paulik, J. Dependence of the thermal decomposition of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ on the experimental conditions / J. Paulik, F. Paulik, M. Arnold // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 1988. – V. 34. – №. 5-6. – P. 1455-1466.
190. Pelovski, Y. Study of the mechanism of the thermochemical decomposition of ferrous sulphate monohydrate / Pelovski Y., V. Petkova, S. Nikolov // *Thermochimica Acta*. – 1996. – V. 274. – P. 273-280.
191. Fitzgibbon, G.C. Enthalpy of formation of europium sesquioxide / G.C. Fitzgibbon, E.J. Huber, C.E. Holley // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 1972. – V. 4. – №. 3. – P. 349-358.
192. Rossini, F.D. The heat of formation of water / F.D. Rossini // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 1930. – V. 16. – №. 11. – P. 694-699.
193. Eckman, J. R. The Heat of Formation of Sulphur Dioxide / J.R. Eckman, F.D. Rossini // *US Bureau of Standards Jour. Research*. – 1929. – V. 3. – P. 597.
194. A theoretical interpretation of the abnormal ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ intensity based on the Eu^{3+} local coordination in the $\text{Na}_9[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ polyoxometalate / Sá Ferreira R.A., Nobre S.S., Granadeiro C.M. [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 2006. – V. 121. – №. 2. – P. 561-567.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1. Характеристики исходных реактивов

Название	Формула	Степень чистоты	Поставщик
Оксид европия	Eu_2O_3	99.995%	ООО «ТДМ-96», Екатеринбург
Нитрат серебра	AgNO_3	х.ч.	ЗАО «Вектон», Санкт-Петербург
Сульфат серебра	Ag_2SO_4	х.ч.	ЗАО «Вектон», Санкт-Петербург
Нитрат цезия	CsNO_3	ос.ч.	ЗАО «Вектон», Санкт-Петербург
Нитрат рубидия	RbNO_3	ос.ч.	ЗАО «Вектон», Санкт-Петербург
Сульфат цезия	Cs_2SO_4	х.ч.	ЗАО «Вектон», Санкт-Петербург
Сульфат рубидия	Rb_2SO_4	х.ч.	ЗАО «Вектон», Санкт-Петербург
Диэтилтиокарбамат натрия	$\text{Na}(\text{S}_2\text{CNET}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	99.9%	Merck, Дармштадт, Германия
Гексагидрат хлорида европия	$\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.995%	Merck, Дармштадт, Германия
Тетрафенил- фосфонийбромид		99.9%	Merck, Дармштадт, Германия
олеиламин	$\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{NH}_2$	98%	Merck, Дармштадт, Германия
Этанол	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	96%	-
Метанол	CH_3OH	98%	Merck, Дармштадт, Германия
Толуол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	99%	Merck,

			Дармштадт, Германия
Серовуглерод	CS_2	99.9%	Aldrich, Париж, Франция
Серная кислота	H_2SO_4	ос.ч.	ЗАО «Вектон», Санкт-Петербург
Азотная кислота	HNO_3	ос.ч.	АО «УРАЛХИМ», Березники
Аргон газообразный	Ar	99.9999%	АО «Сибтехнология», Тюмень
Азот газообразный	N_2	99.9999%	АО «Сибтехнология», Тюмень

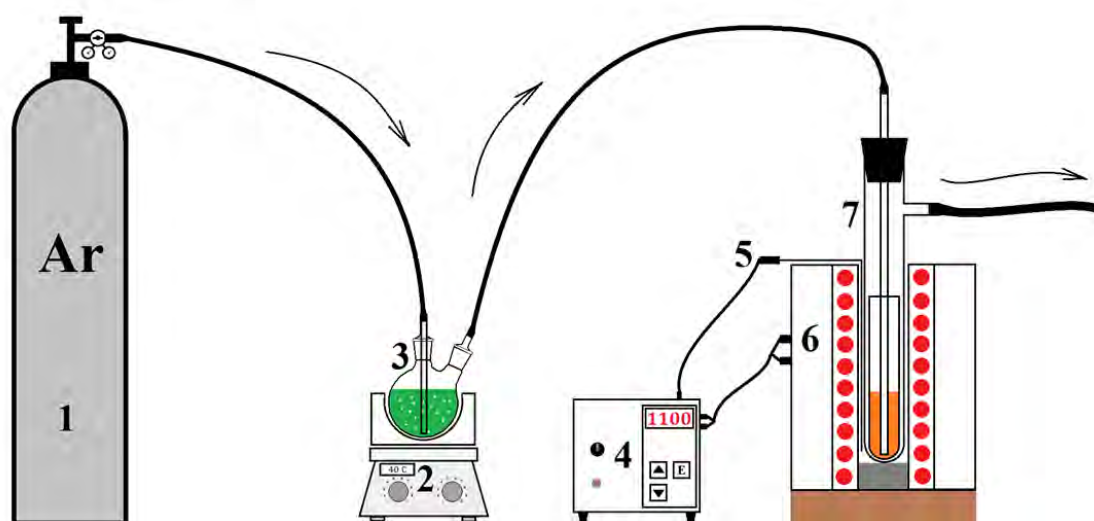


Рисунок 1. Схема установки для синтеза моносulfида европия: 1) Баллон с ароном; 2) колбонагреватель; 3) двугорлая круглодонная колба с сероуглеродом; 4) микропроцессорный регулятор температуры; 5) хромель-алюмелевая термопара; 6) вертикальная трубчатая печь электронагрева; 7) кварцевый реактор с оксидом европия.

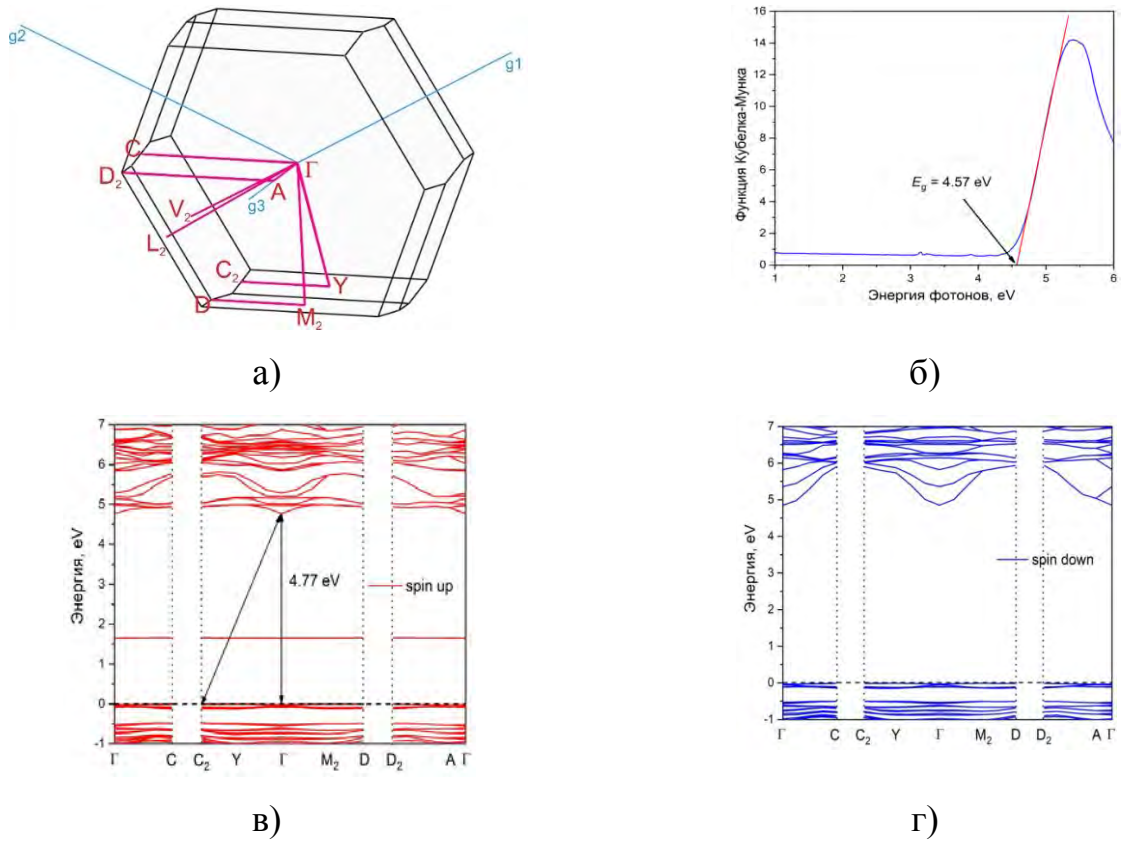


Рисунок 2. Зона Бриллюэна (а), спектр поглощения (б), электронная структура (в, г) $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

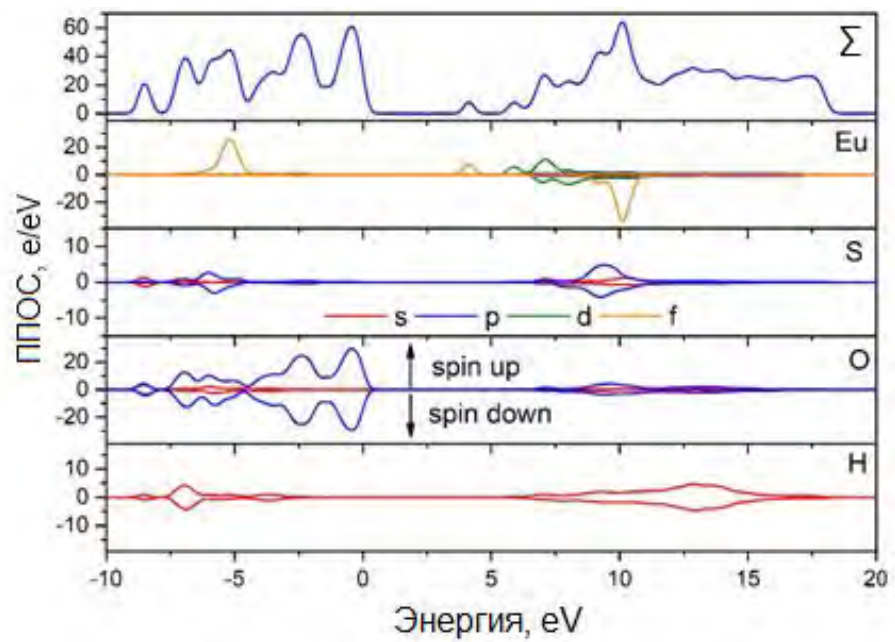


Рисунок 3. Парциальная плотность состояний $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

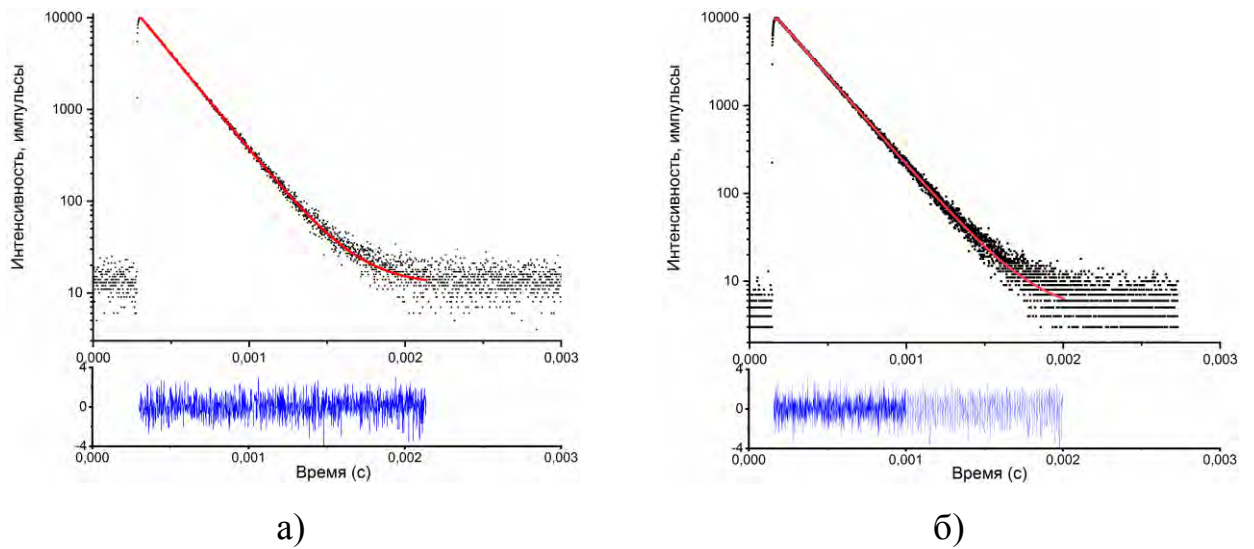


Рисунок 4. Затухание люминесценции в $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре (а) и 77К (б) (эксперимент – четные точки, экспоненциальное приближение – красная линия, разностная диаграмма – синяя линия)

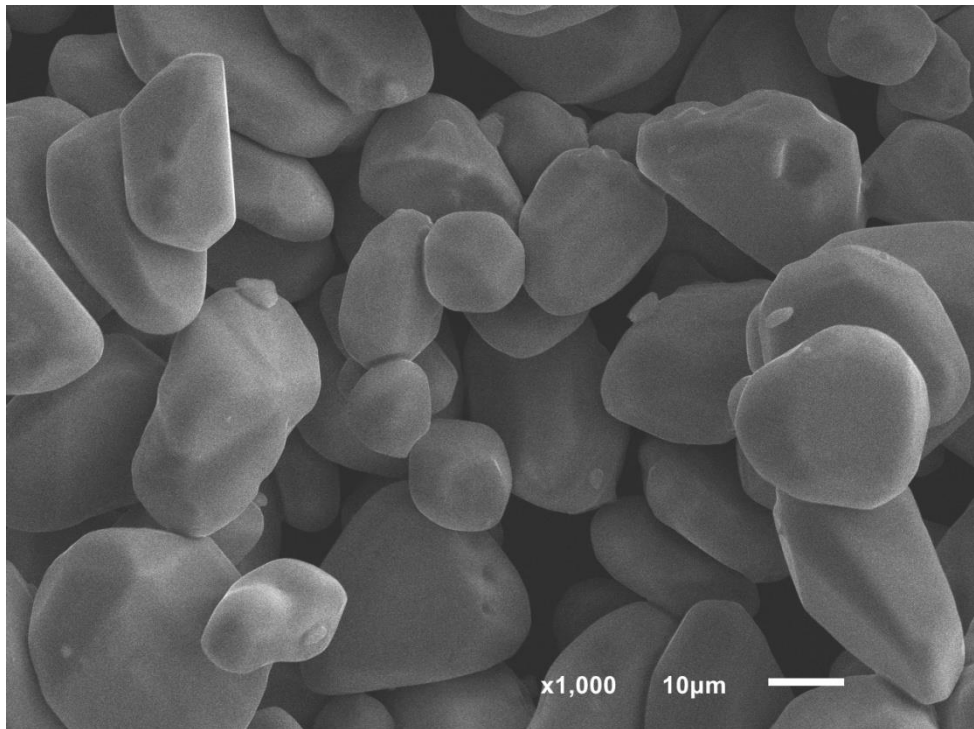
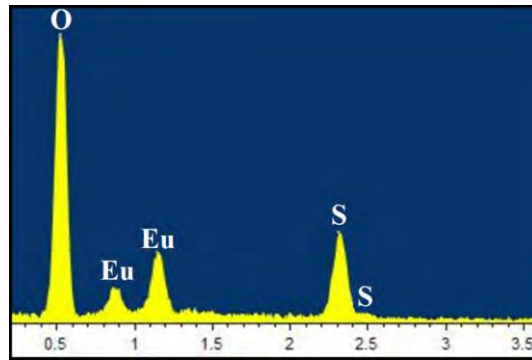
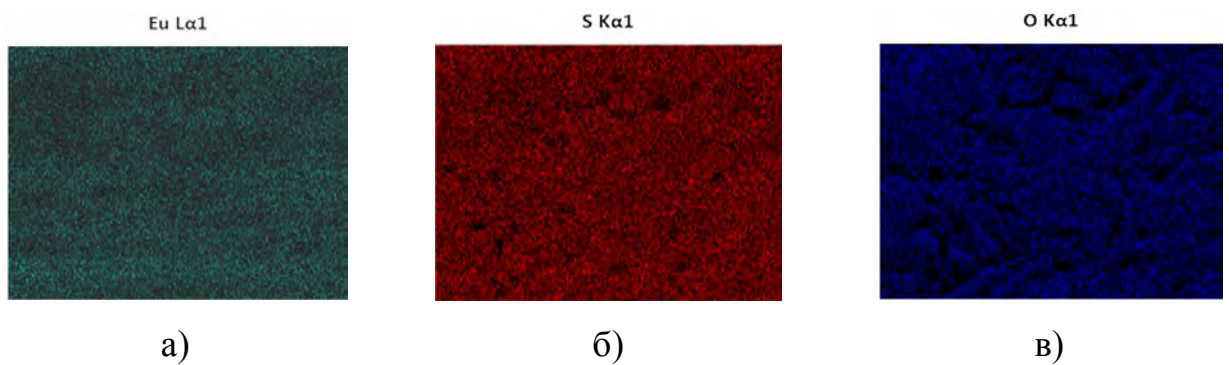


Рисунок 5. Электронно-микроскопическое изображение частиц $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$

Рисунок 6. Рентгеновский спектр $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ Рисунок 7. Распределение элементов в образце $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ Таблица 2. Распределение элементов в поликристаллическом образце $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ по данным рентгеноспектрального анализа

Спектр	Eu	S	O	Итог
1	51.32	16.25	32.43	100
2	51.31	16.26	32.43	100
3	51.33	16.26	32.41	100
4	51.33	16.23	32.42	100
5	51.32	16.24	32.44	100
Среднее	51.32	16.25	32.43	100
Теор.	51.33	16.25	32.42	100

Таблица 3. Координаты атомов и параметры изотропного смещения (\AA^2) для $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$

	x	y	z	B_{iso}
Eu	0.13147 (7)	0.1504 (3)	0.1270 (3)	0.8 (1)
S1	0.3192 (3)	0.1810 (9)	0.319 (1)	0.8 (1)
S2	0	0.1558 (16)	0.25	0.8 (1)
O1	0.3502 (7)	0.326 (3)	0.189 (2)	1.8 (2)
O2	0.2477 (7)	0.147 (3)	0.213 (2)	1.8 (2)
O3	0.1729 (7)	0.207 (3)	0.485 (2)	1.8 (2)
O4	0.0230 (7)	0.292 (2)	0.124 (2)	1.8 (2)
O5	0.1549 (6)	0.488 (2)	0.120 (3)	1.8 (2)
O6	0.0589 (7)	0.047 (2)	0.350 (2)	1.8 (2)

Таблица 4. Длины связей (\AA) в $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$

Eu—O1 ⁱ	2.32 (2)	S1—O1	1.58 (2)
Eu—O1 ⁱⁱ	2.46 (2)	S1—O2	1.49 (1)
Eu—O2	2.36 (1)	S1—O3 ^{iv}	1.50 (2)
Eu—O3	2.36 (2)	S1—O5 ⁱⁱ	1.40 (1)
Eu—O3 ⁱⁱⁱ	2.80 (2)	S2—O4	1.44 (1)
Eu—O4	2.49 (1)	S2—O6	1.42 (1)
Eu—O5	2.30 (1)		
Eu—O6	2.58 (1)		
Eu—O6 ⁱⁱⁱ	2.42 (1)		

(i) $-x+1/2, -y+1/2, -z$; (ii) $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$; (iii) $x, -y, z-1/2$; (iv) $-x+1/2, -y+1/2, -z+1$

Таблица 5. Валентные углы в структуре $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$

Угол	$\omega, ^\circ$	Угол	$\omega, ^\circ$
Полиэдр европия		Сульфатный тетраэдр 1	
O5-Eu-O1	79.332	O5-S1-O2	104.735
O5-Eu-O2	78.310	O5-S1-O3	105.012
O5-Eu-O3	81.552	O5-S1-O1	121.873
O5-Eu-O6	126.902	O2-S1-O3	109.063
O5-Eu-O1	149.473	O2-S1-O1	111.215
O5-Eu-O4	80.727	O3-S1-O1	104.368
O1-Eu-O2	76.486	Сульфатный тетраэдр 2	
O1-Eu-O3	147.120	O6-S2-O6	119.152
O1-Eu-O6	63.799	O6-S2-O4	116.281
O1-Eu-O1	119.306	O6-S2-O4	101.201
O1-Eu-O4	112.941	O6-S2-O4	101.201
O2-Eu-O3	73.594	O6-S2-O4	116.281
O2-Eu-O6	123.669	O4-S2-O4	102.050
O2-Eu-O1	82.889		
O2-Eu-O4	154.907		
O3-Eu-O6	146.998		
O3-Eu-O1	70.112		
O3-Eu-O4	89.861		

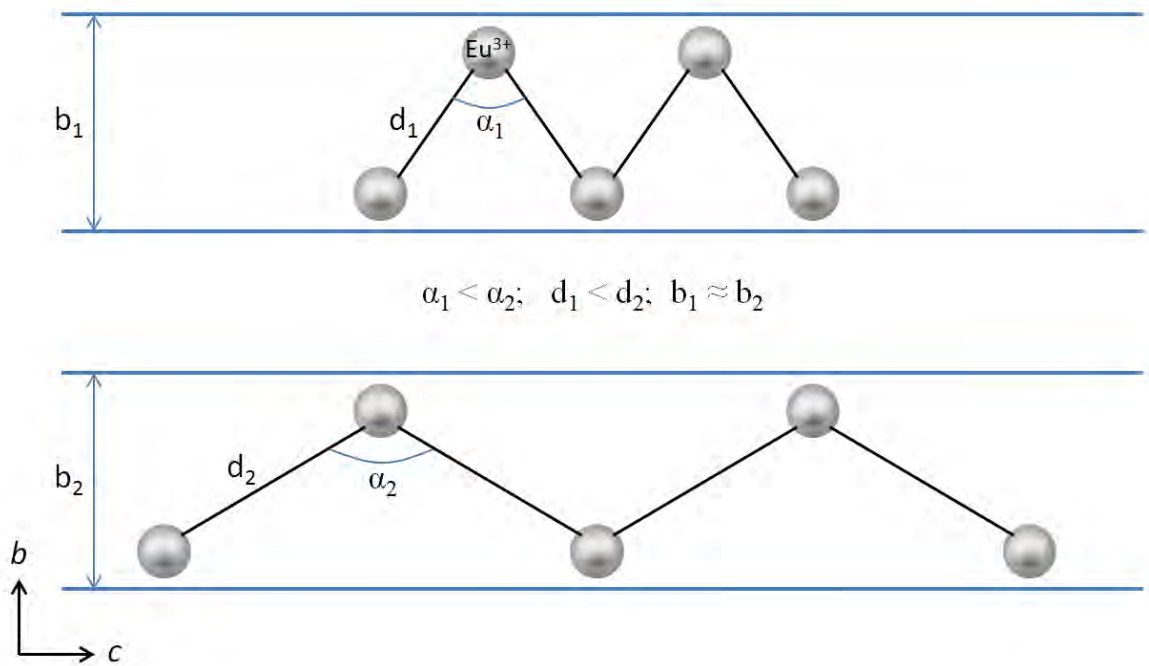


Рисунок 8. Предполагаемый механизм нулевого термического расширения в $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$

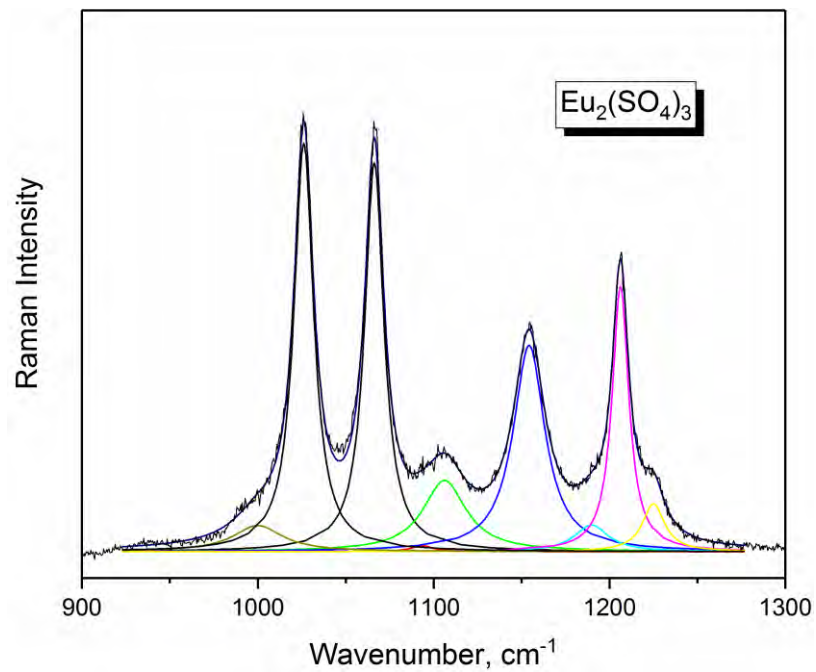


Рисунок 9. Разложение рамановского спектра $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ в диапазоне высоких волновых чисел.

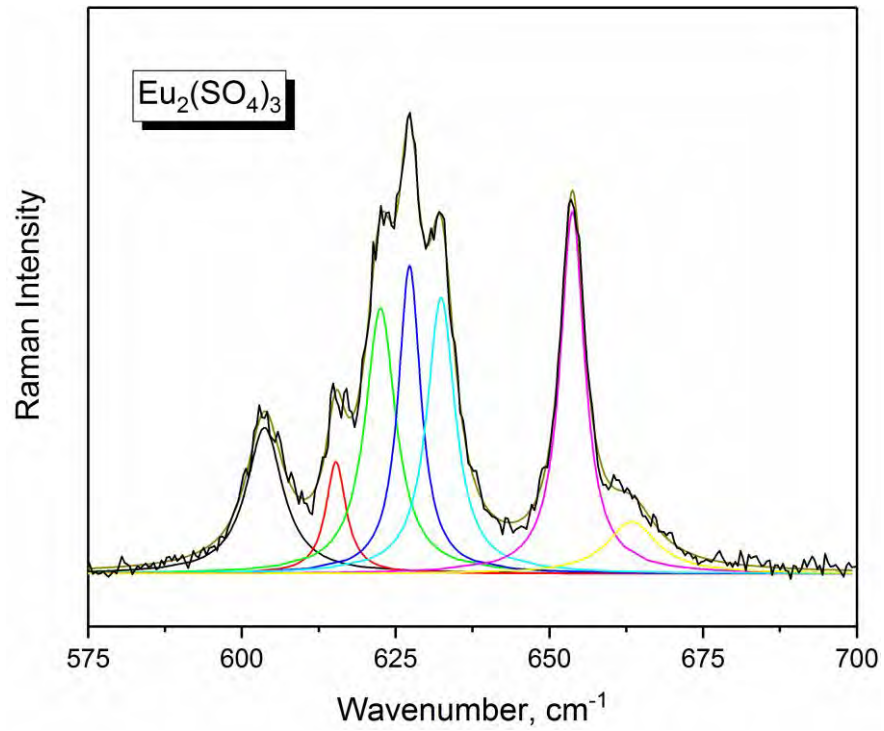


Рисунок 10. Разложение рамановского спектра $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ по деформационным модам ν_4 групп SO_4 .

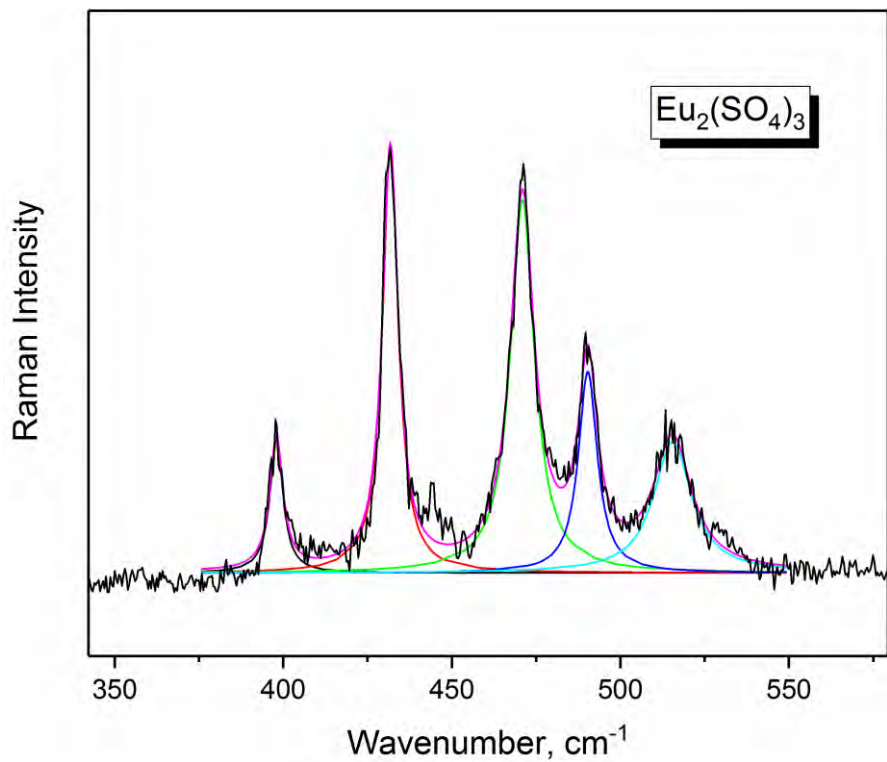


Рисунок 11. Разложение рамановского спектра $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ по деформационным модам ν_2 групп SO_4 .

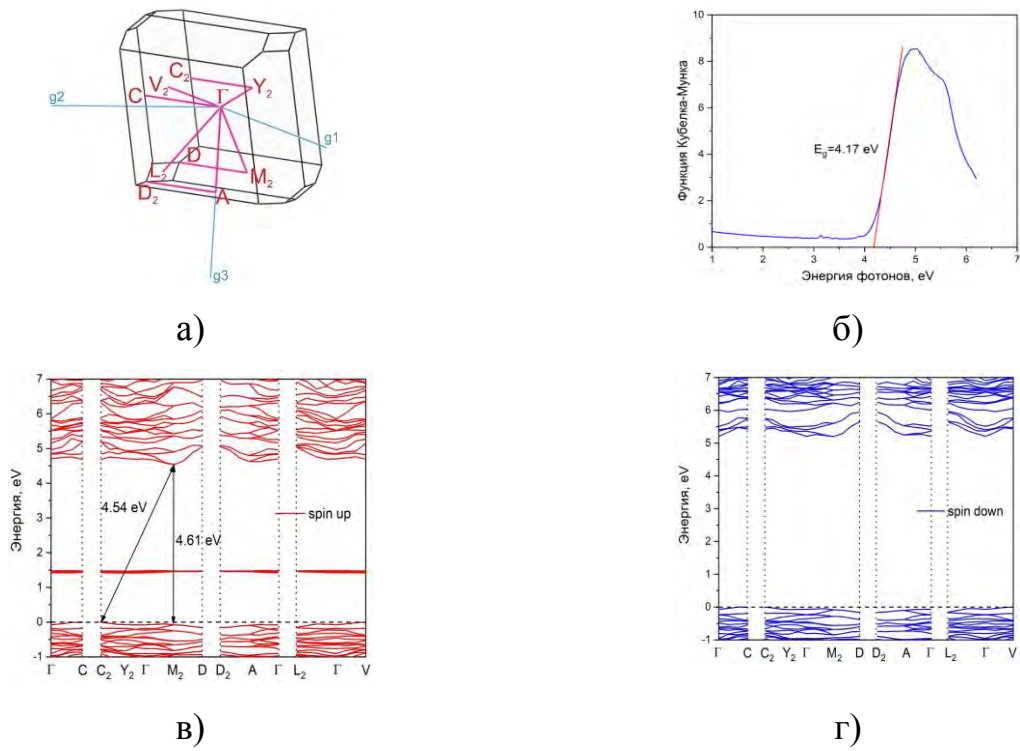


Рисунок 12. Зона Бриллюэна (а), спектр поглощения (б), электронная структура (в, г) $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$

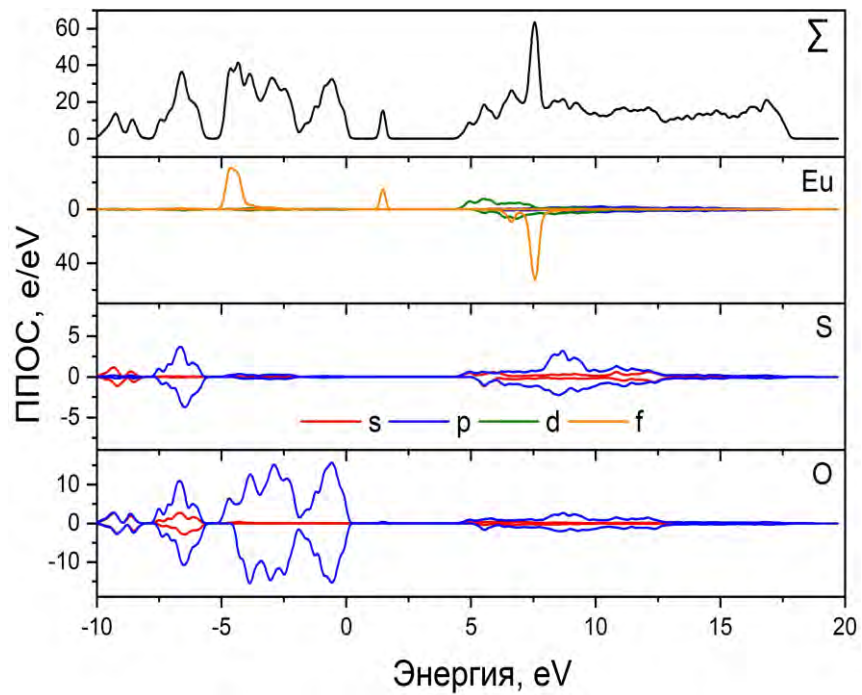


Рисунок 13. Парциальная плотность состояний $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$

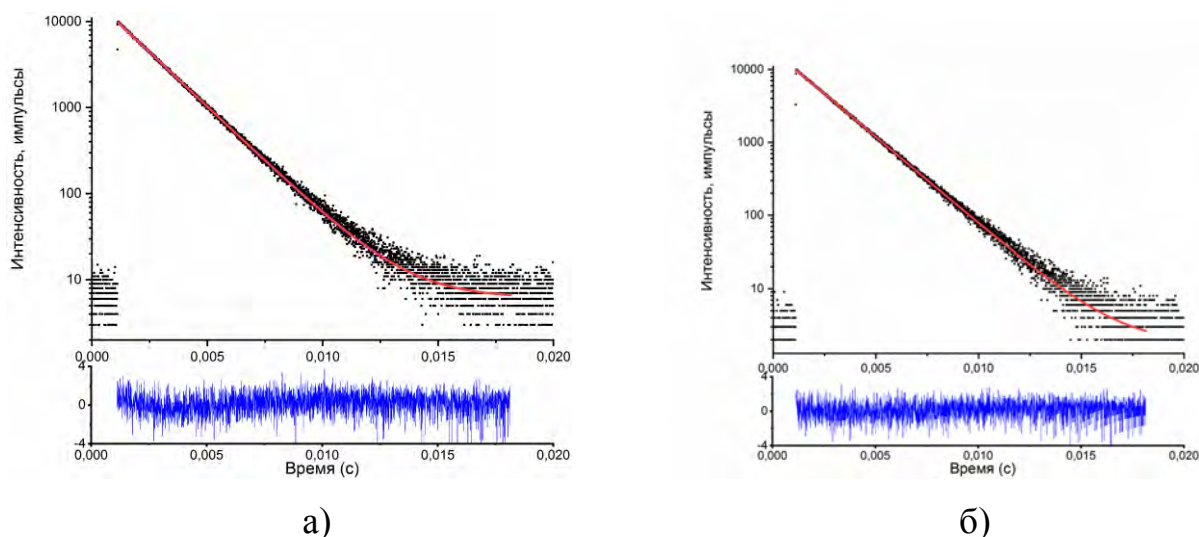


Рисунок 14. Графики времени затухания люминесценции $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ при 298К (а) и 77К (б)

Таблица 6. Основные параметры уточнения фазового состава характеристических образцов полученных при окислении EuS

Состав	Соединение	Содержание (%)	Пр. гр.	Параметры ячейки ($^\circ$, Å), объем (Å^3)	R_{wp} , R_p (%), χ^2	R_B (%)
EuS	EuS	100	$Fm-3m$	$a = 5.9691(4)$, $V = 212.67(4)$	8.93, 7.39, 3.55	7.48
$\text{EuS-Eu}_3\text{S}_4\text{-Eu}_2\text{O}_2\text{S}$	$\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$	91.7(2)	$P-3m1$	$a = 3.9406(5)$, $c = 6.8042(9)$, $V = 91.50(2)$	6.95, 5.60, 1.05	1.15
	Eu_3S_4	5.1(2)	$I-43d$	$a = 8.534(1)$, $V = 621.5(2)$		2.63
	EuS	3.2(2)	$Fm-3m$	$a = 5.9704(9)$, $V = 212.82(9)$		1.40
$\text{Eu}_3\text{S}_4\text{-Eu}_2\text{O}_2\text{S}$	$\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$	89.9(2)	$P-3m1$	$a = 3.9416(6)$, $c = 6.813(1)$, $V = 91.66(3)$	3.44, 2.75, 0.52	1.50
	Eu_3S_4	10.1(3)	$I-43d$	$a = 8.533(1)$, $V = 621.4(3)$		1.75
$\text{Eu}_3\text{S}_4\text{-Eu}_2\text{O}_2\text{S-}$	$\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$	44(2)	$P-3m1$	$a = 3.9406(2)$,	1.46,	0.38

Eu ₂ (SO ₄) ₃	Eu ₃ S ₄	41(2)	<i>I-43d</i>	$c = 6.8114(4),$ $V = 91.60(1)$	1.16, 0.48	0.30
	Eu ₂ (SO ₄) ₃	15(2)	<i>C2/c</i>	$a = 8.5340(8),$ $V = 621.5(2)$ $a = 21.294(6),$ $b = 6.625(1),$ $c = 6.848(2),$ $\beta = 108.13(3)$ $V = 91.60(1)$	0.22	
Eu ₃ S ₄ -Eu ₂ O ₂ S- Eu ₂ O ₂ SO ₄	Eu ₂ O ₂ S	58(2)	<i>P-3m1</i>	$a = 3.9406(5),$ $c = 6.809(1),$ $V = 91.60(1)$	3.96, 2.94, 1.00	1.12
	Eu ₃ S ₄	21(2)	<i>I-43d</i>	$a = 8.531(1),$ $V = 620.9(2)$		0.76
	Eu ₂ O ₂ SO ₄	21(2)	<i>C2/c</i>	$a = 13.671(2),$ $b = 4.1901(6),$ $c = 8.144(1),$ $\beta = 107.37(1)$ $V = 445.2(1)$		1.66
Eu ₂ O ₂ SO ₄	Eu ₂ O ₂ SO ₄	100	<i>C2/c</i>	$a = 13.6631(8),$ $b = 4.1911(2),$ $c = 8.1405(4),$ $\beta = 107.375(7)$ $V = 444.88(4)$	8.10, 6.24, 2.65	0.93

Таблица 7. Основные кристаллографические параметры образцов нанокристаллов EuS и Eu₂O₂SO₄

Соединение	EuS	Eu ₂ O ₂ SO ₄
Пр. гр.	<i>Fm-3m</i>	<i>C2/c</i>
$a, \text{Å}$	5.9612 (6)	13.643 (6)
$b, \text{Å}$	–	4.1832 (19)
$c, \text{Å}$	–	8.145 (3)
$\beta, ^\circ$	–	107.04 (4)

$V, \text{\AA}^3$	211.83 (6)	444.4 (4)
Z	4	4
Размер кристаллитов, nm	23.5 (2)	26 (1)
2θ -интервал, °	10-90	10-90
$R_{wp}, \%$	6.73	8.60
$R_p, \%$	5.37	6.88
$R_{exp}, \%$	5.86	8.12
χ^2	1.15	1.06
$R_B, \%$	0.93	0.87

Таблица 8. Координаты атомов и параметры изотропного смещения (\AA^2) для моделей структуры $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$

	x	y	z	B_{iso}	Occ.
<i>Модель C2/c</i>					
Eu	0.16967 (5)	0.5019 (7)	0.0843 (5)	0.49 (5)	1
S	0	0.0449 (18)	0.25	1.25 (14)	1
O1	0.2468 (3)	1.018 (4)	0.125 (3)	0.94 (12)	1
O2	1.0005 (14)	0.2710 (11)	0.0994 (9)	0.94 (12)	1
O3	0.0915 (6)	0.8585 (13)	0.2812 (19)	0.94 (12)	1
<i>Модель I222</i>					
Eu	0	0.5	0.17066 (9)	0.62 (7)	1
S	0.5	0	0	0.54 (15)	1
O1	0.3214 (11)	0.2179 (11)	0.0555 (6)	2.20 (17)	1
O2	0	0	0.2389 (7)	2.20 (17)	1

Таблица 9. Основные параметры геометрии ($\text{\AA}, \text{\circ}$) для моделей структуры $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$

<i>Модель C2/c</i>			
Eu—O3	2.638 (10)	Eu—O1 ^{iv}	2.263 (16)
Eu—O3 ⁱ	2.819 (13)	Eu—O1 ^v	2.317 (18)
Eu—O2 ⁱⁱ	2.541 (16)	Eu—O1 ^{vi}	2.30 (3)
Eu—O2 ⁱⁱⁱ	2.545 (13)	S—O3 ^{iv}	1.431 (6)
Eu—O1	2.385 (17)	S—O2 ⁱⁱ	1.552 (9)
O3 ^{iv} —S1—O3 ^{xvi}	113.9 (5)	O3 ^{iv} —S1—O2 ^{xvii}	113.7 (8)

$O3^{iv}-S1-O2^{ii}$	105.4 (8)	$O2^{ii}-S1-O2^{xvii}$	104.8 (6)
<i>Модель I222</i>			
Eu—O1	2.316 (6)	Eu—O2 ⁱ	2.353 (4)
Eu—O2	2.275 (3)	S—O1	1.373 (6)
O1—S—O1 ⁱⁱ	117 (5)	O1—S—O1 ^{iv}	116.0 (5)
O1—S—O1 ⁱⁱⁱ	96.7 (4)		

Модель $C2/c$: (i) $x, -y+1, z-1/2$; (ii) $x-1, y, z$; (iii) $-x+1, -y+1, -z$; (iv) $x, y-1, z$; (v) $-x+1/2, -y+3/2, -z$; (vi) $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$; (vii) $-x, y, -z+1/2$; (viii) $x-1, y+1, z$; (ix) $-x+1, y+1, -z+1/2$; (x) $x, -y+2, z+1/2$; (xi) $-x+2, -y, -z$; (xii) $-x+2, -y+1, -z$; (xiii) $-x+2, y, -z+1/2$; (xiv) $-x+1/2, -y+5/2, -z$; (xv) $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$; (xvi) $-x, y-1, -z+1/2$; (xvii) $-x+1, y, -z+1/2$

Модель $I222$: (i) $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$; (ii) $-x+1, -y, z$; (iii) $-x+1, y, -z$; (iv) $x, -y, -z$.

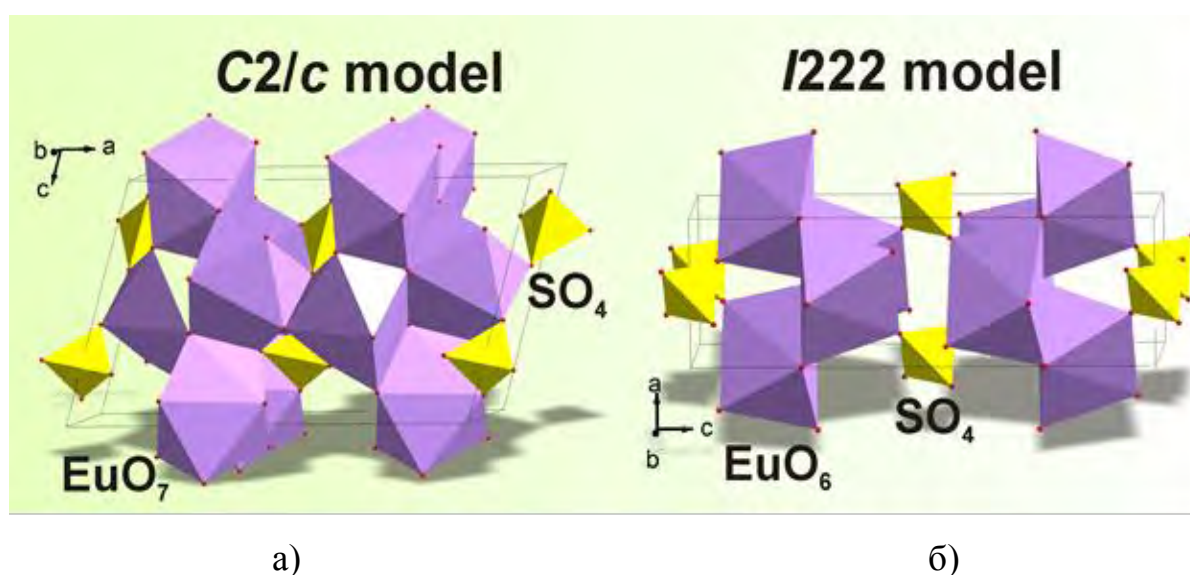


Рисунок 15. Представление кристаллической структуры $Eu_2O_2SO_4$ в двух различных структурных моделях $C2/c$ (а) и $I222$ (б).

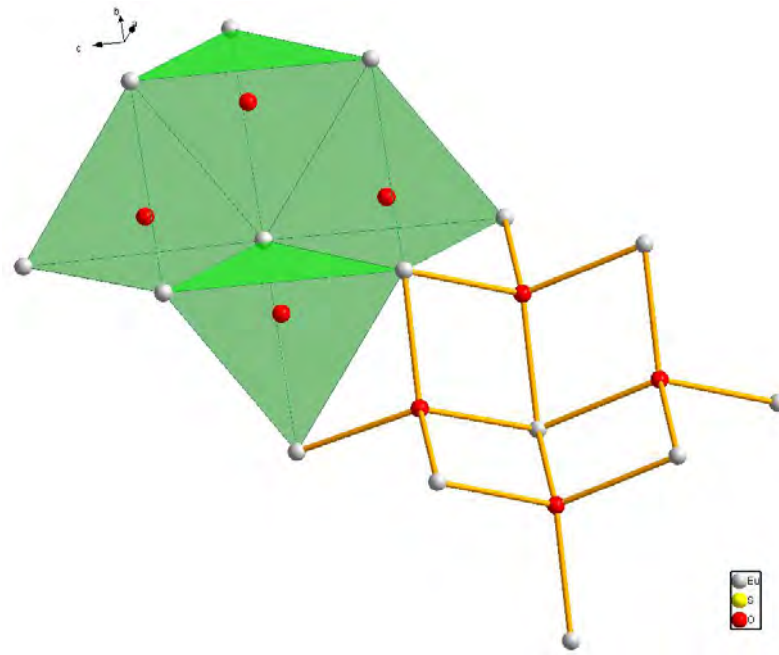


Рисунок 16. Строение катионной сети образуемой сочленением тетраэдров
[OEu₄]

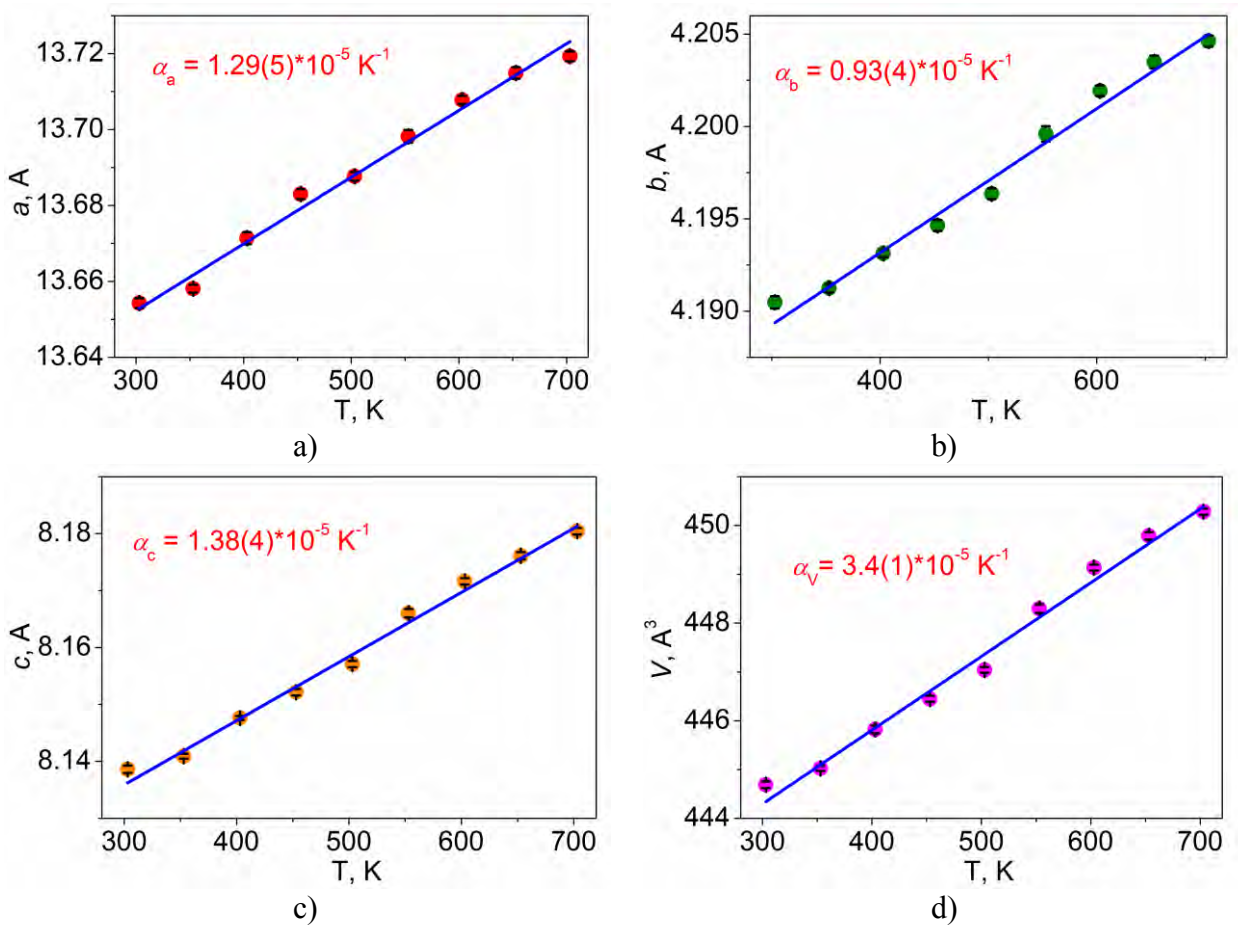


Рисунок 17. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки

Eu₂O₂SO₄: а) *a*, б) *b*, в) *c*, г) *V*.

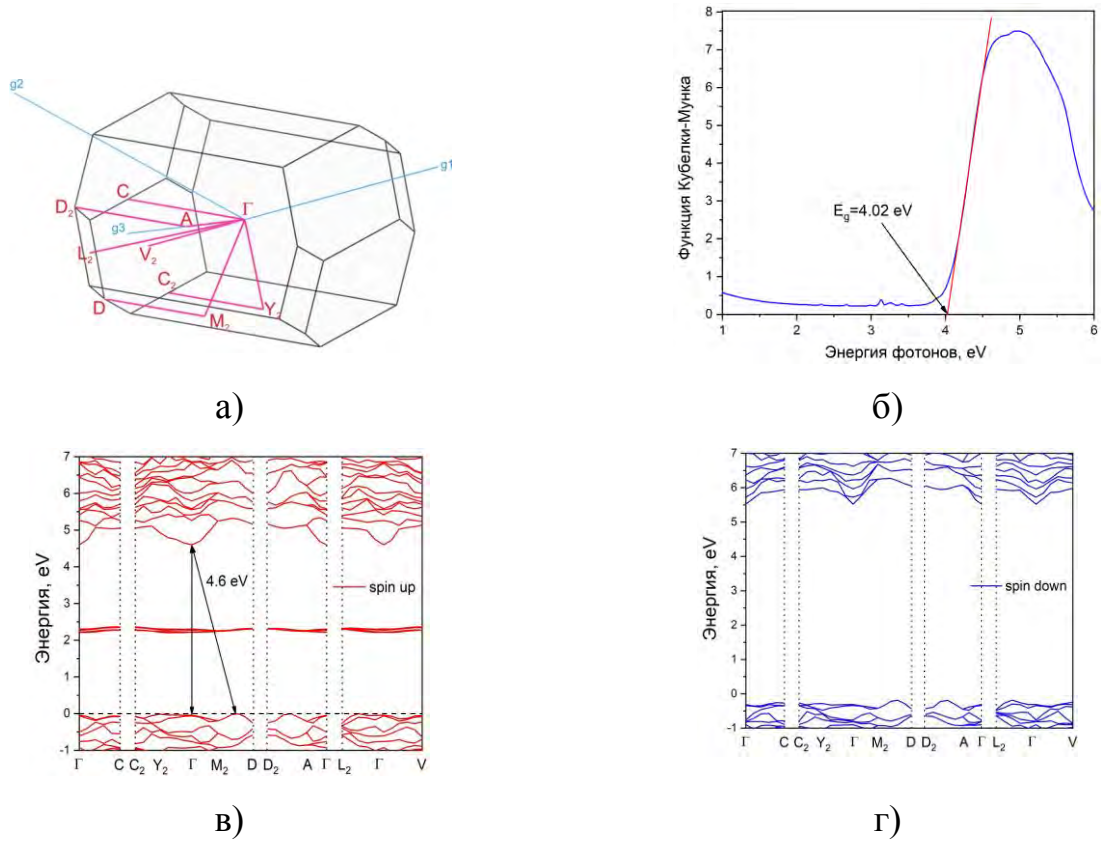


Рисунок 18. Зона Бриллюэна (а), спектр поглощения (б), электронная структура (в, г) $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$

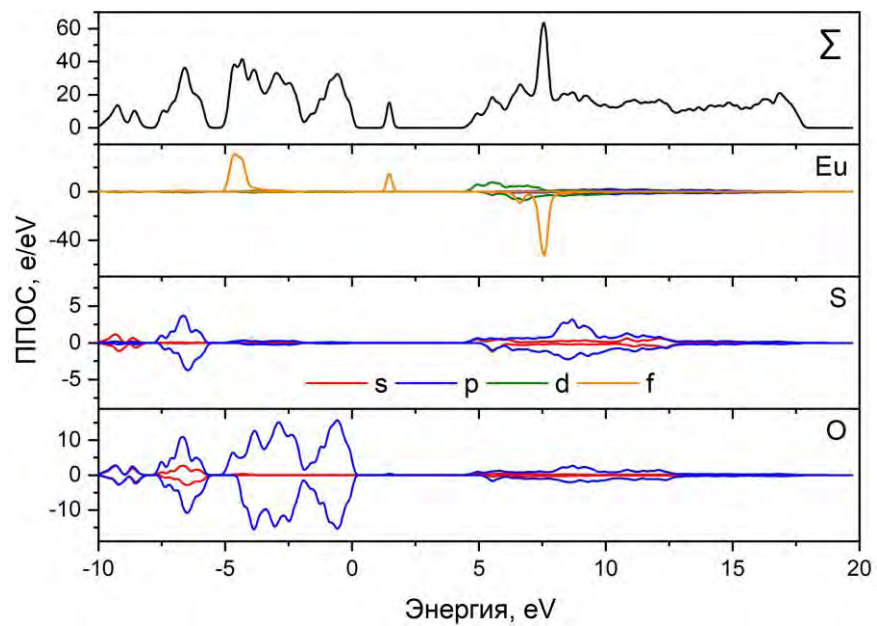


Рисунок 19. Парциальная плотность состояний $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$

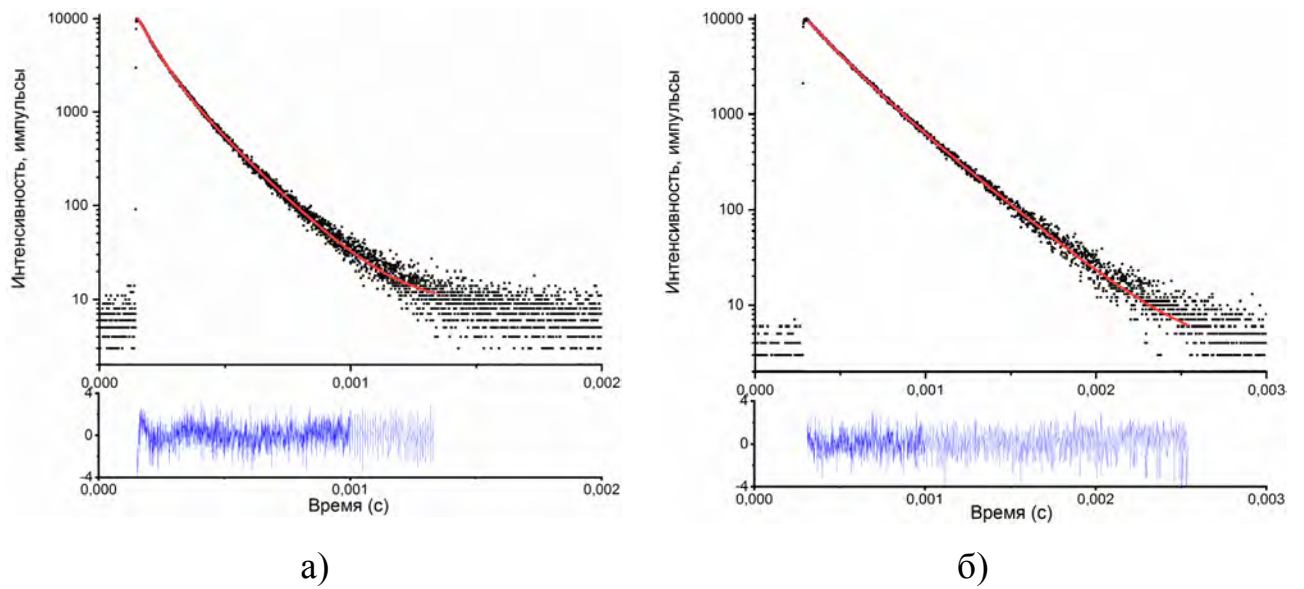


Рисунок 20. Графики затухания люминесценции $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ при 298K (а) и 77K (б)

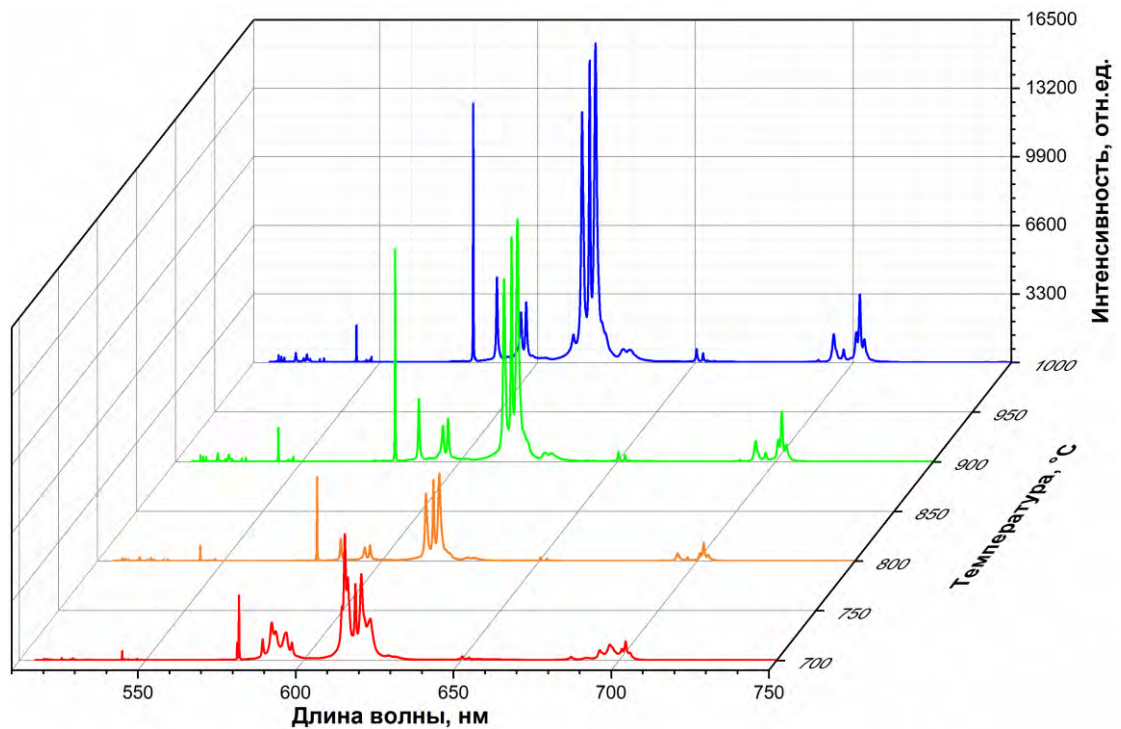


Рисунок 21. Спектры люминесценции образцов $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, полученных при различных температурах окисления сульфида европия (II)

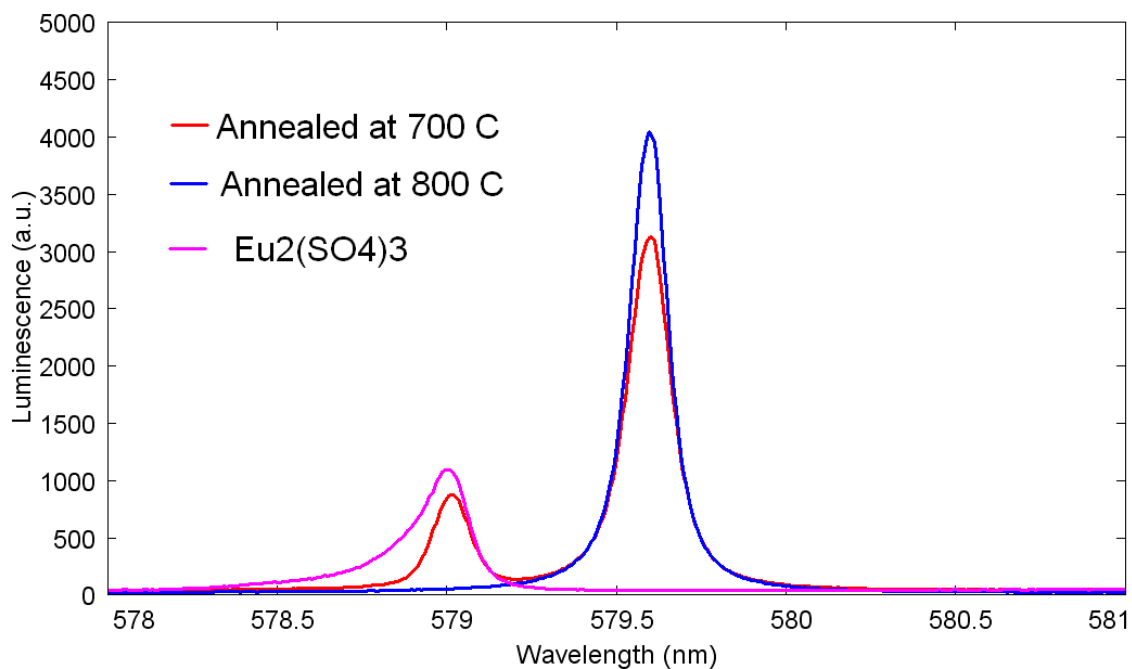


Рисунок 22. Сверхузкие линии в образцах $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, полученных при 700 и 800°C, и в $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$

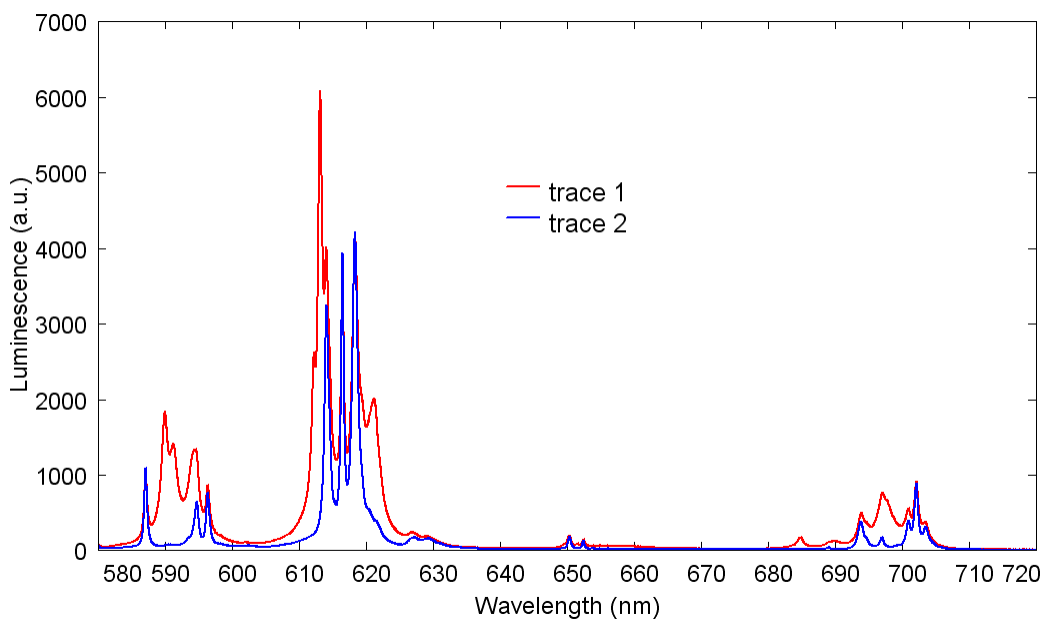


Рисунок 23. Влияние примеси $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ на люминесценцию оксисульфата европия. Красная линия - смесь $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ и $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$. Синяя линия - чистый $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$.

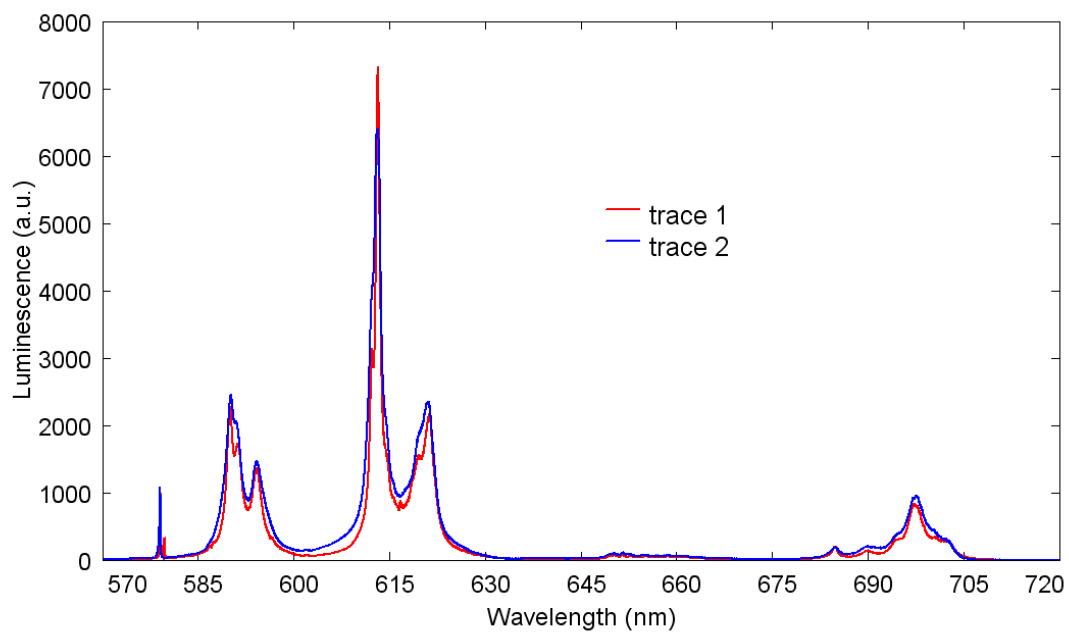
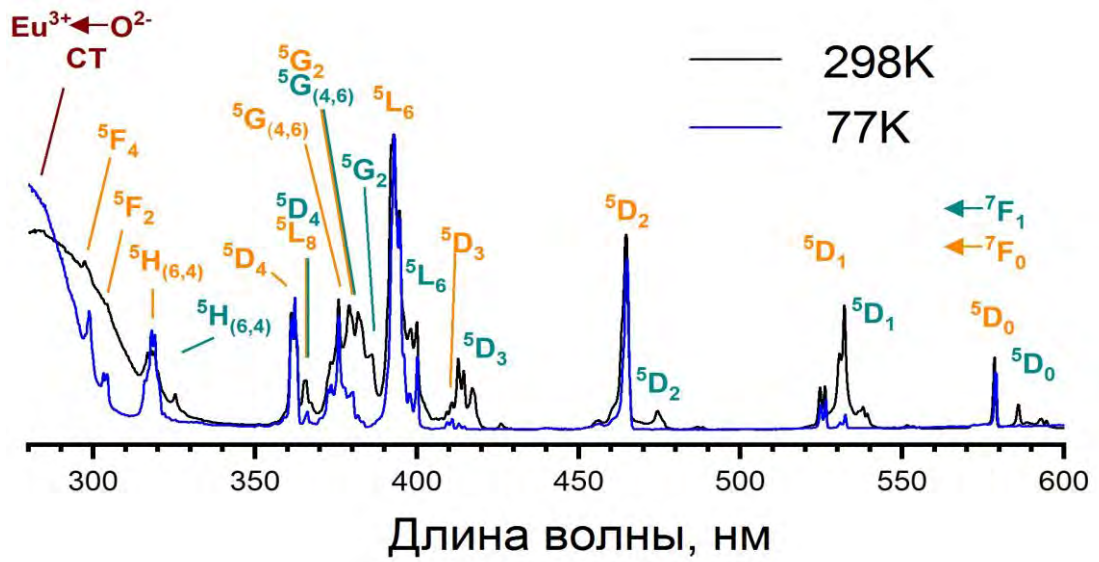
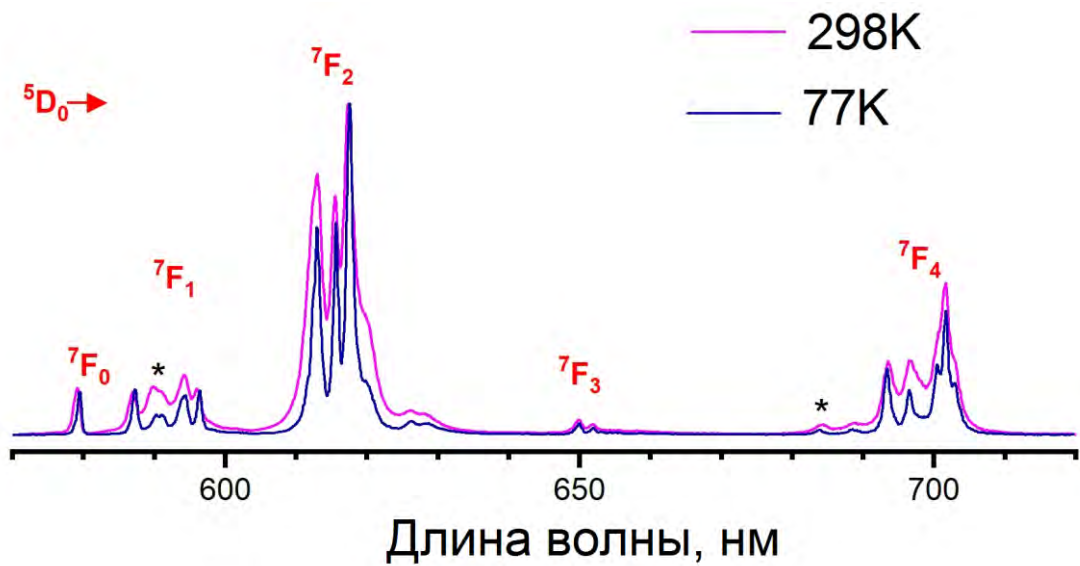


Рисунок 24. Спектр, полученный вычитанием спектральных линий оксисульфата европия из спектра смеси сульфата и оксисульфата европия.



а)



б)

Рисунок 25. Спектр возбуждения (а) и спектр люминесценции (б) при температурах 77 и 298К для нанокристаллического $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$

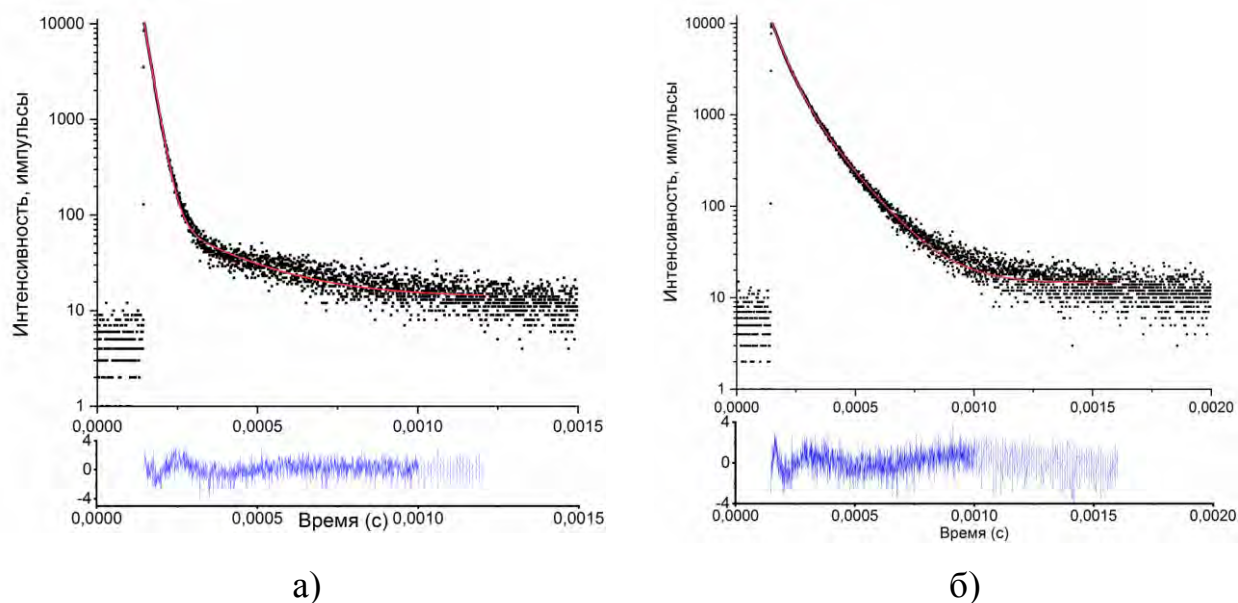


Рисунок 26. Графики затухания люминесценции нанокристаллического $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ при 298К (а) и 77К (б)

Таблица 10. Координаты атомов и параметры изотропного смещения (\AA^2) of EuSO_4

Атом	x	y	z	B_{iso}^*/B_{eq}
Eu	0.18849 (3)	0.25	0.15885 (5)	0.223 (9)
S	0.44308 (15)	0.75	0.18488 (18)	1.45 (3)
O1	0.6029 (3)	0.75	0.0997 (4)	1.27 (7)*
O2	0.3113 (4)	0.75	0.0398 (5)	1.22 (6)*
O3	0.4258 (2)	0.9755 (3)	0.3125 (3)	1.15 (5)*

Таблица 11. Длины связей (\AA) в EuSO_4

Eu—O1 ⁱ	2.521 (3)	Eu—O3 ^v	2.6794 (17)
Eu—O2 ⁱⁱ	2.657 (4)	S—O1	1.474 (3)
Eu—O3 ⁱⁱⁱ	2.7172 (18)	S—O2	1.504 (4)
Eu—O3 ^{iv}	2.875 (2)	S—O3	1.5206 (19)

(i) $-x+1, y-1/2, -z$; (ii) $-x+1/2, -y+1, z+1/2$; (iii) $x, y-1, z$; (iv) $-x+1/2, -y+1, z-1/2$; (v) $x-1/2, -y+3/2, -z+1/2$.

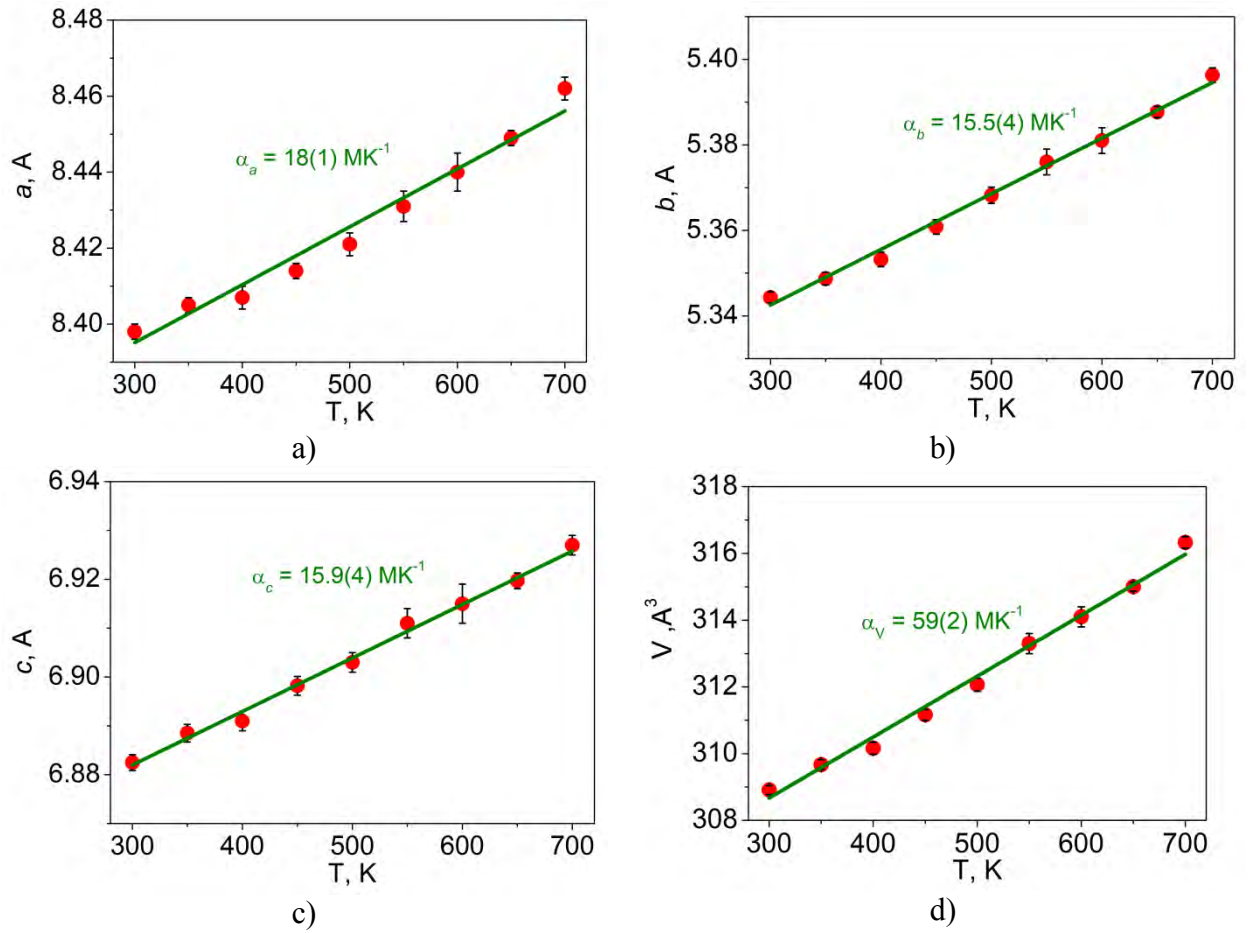


Рисунок 27. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки EuSO_4 : а) a , б) b , в) c , г) V .

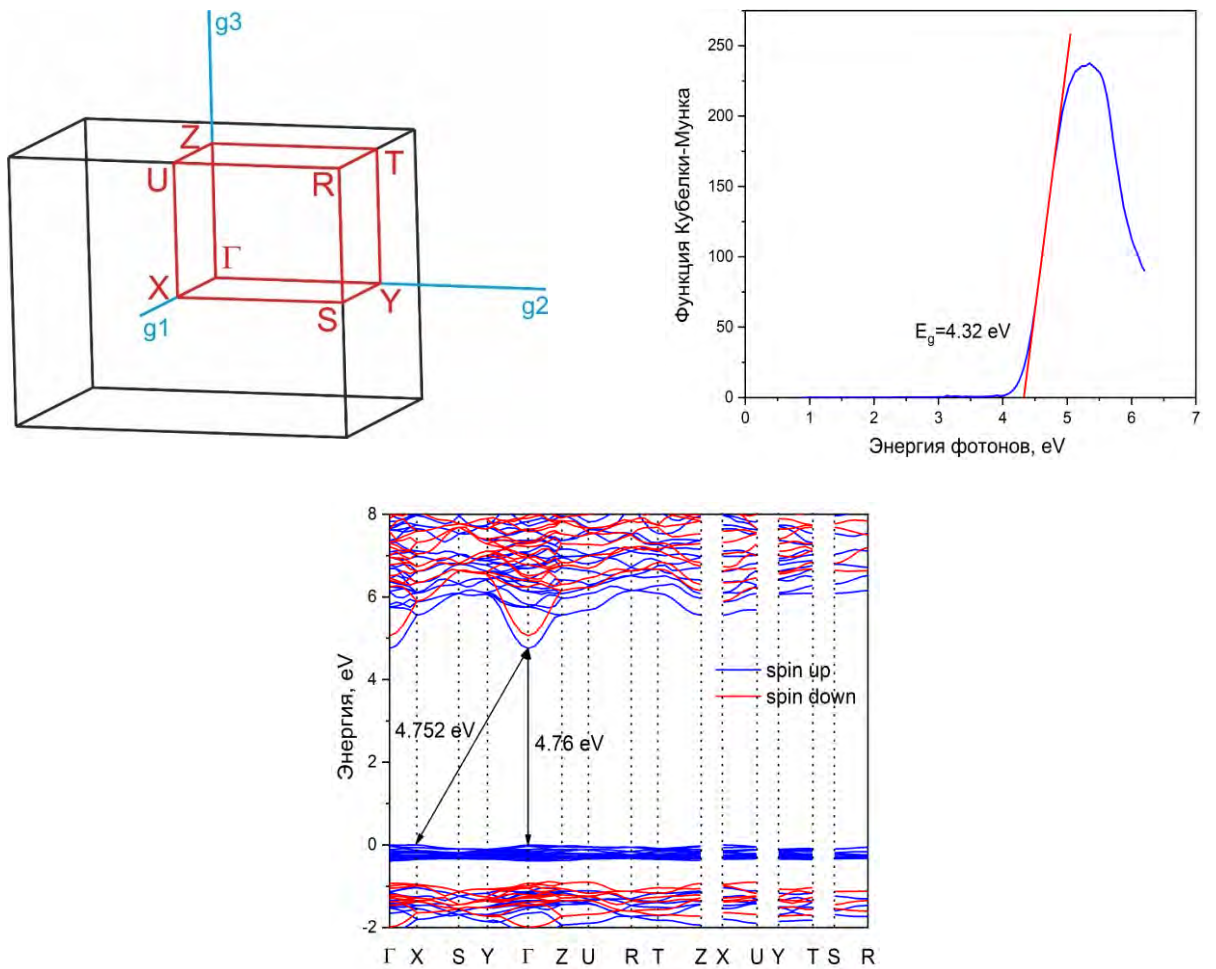


Рисунок 28. Зона Бриллюэна (а), спектр поглощения (б), электронная структура (в) EuSO_4

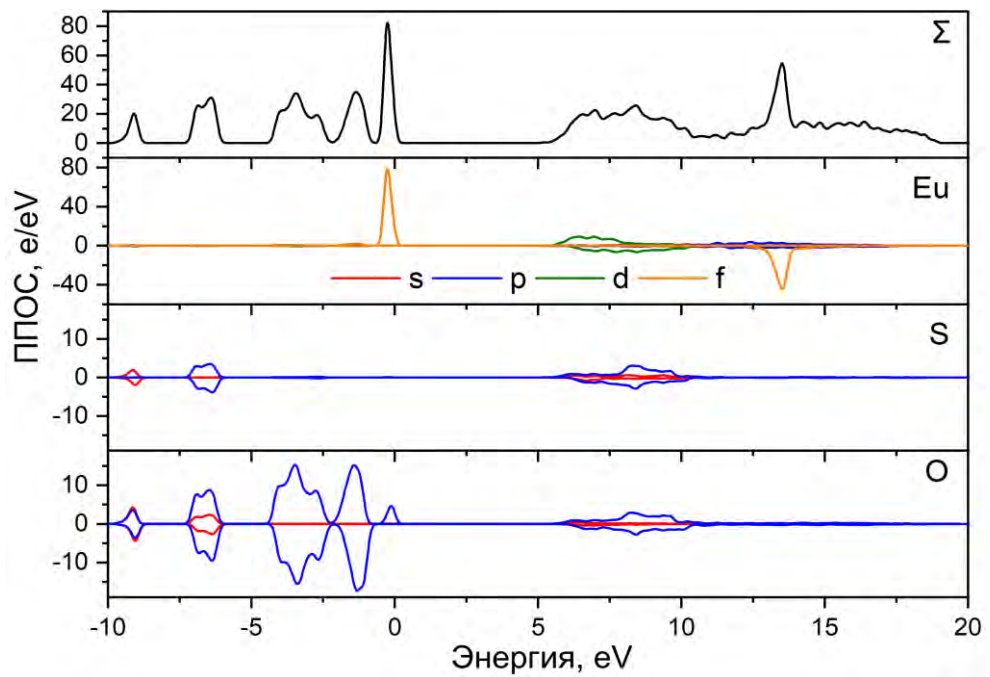


Рисунок 29. Парциальная плотность состояний EuSO_4

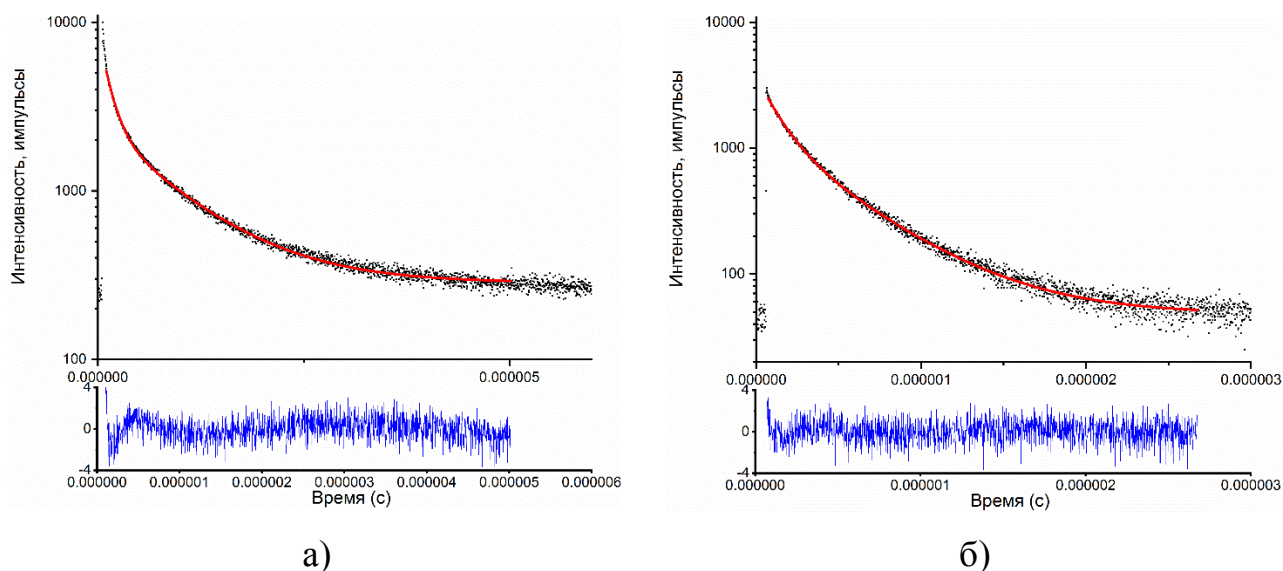


Рисунок 30. Графики затухания люминесценции EuSO_4 при 298K (а) и 77K (б)

Таблица 12. Термические параметры кристаллизации рентгеноаморфного сульфата европия

Атмосфера	Температура кристаллизации	Энтальпия кристаллизации, кДж/моль
Динамическая, Аргон	381.1°C	-10.7
Статическая, Воздух	391.3°C	-11.8

Таблица 13. Стандартные энтальпии образования бинарных соединений, образующихся в результате реакции 3.27

Соединение	$\Delta H^\circ_f_{298.15}$, кДж/моль	Ист.
Eu_2O_3 (куб)	-1662,7	[191]
H_2O (газ)	-241.8	[192]
SO_2 (газ)	-296.9	[193]

Таблица 14. Координаты атомов и параметры изотропного смещения (\AA^2) в $\text{AgEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Atom	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Eu	0	0.56890 (4)	1/3	0.00726 (7)
Ag	0.45344 (8)	0.45344 (8)	1/2	0.01783 (10)
S	0.01529 (15)	0.56027 (16)	0.57301 (6)	0.00788 (14)
O1	-0.1260 (6)	0.3797 (6)	0.6443 (3)	0.0173 (7)
O2	-0.1201 (6)	0.6230 (6)	0.5071 (2)	0.0149 (6)
O3	0.1753 (6)	0.7546 (6)	0.6334 (3)	0.0155 (6)
O4	0.1293 (6)	0.4883 (7)	0.4987 (2)	0.0151 (6)
O5	0	0.9237 (11)	1/3	0.0326 (14)
H1	-0.098 (13)	0.955 (15)	0.302 (6)	0.039*

Таблица 15. Длины связей (\AA) в $\text{AgEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Eu—O3 ⁱ	2.421 (3)	Ag—O4 ^{vi}	2.372 (4)
Eu—O3 ⁱⁱ	2.421 (3)	Ag—O2 ^{vii}	2.574 (3)
Eu—O1 ⁱⁱⁱ	2.427 (4)	Ag—O2 ⁱⁱⁱ	2.574 (3)
Eu—O1 ^{iv}	2.427 (4)	Ag—O4	2.372 (4)
Eu—O5	2.454 (7)	S—O1	1.468 (4)
Eu—O4	2.495 (3)	S—O3	1.469 (3)
Eu—O4 ^v	2.495 (3)	S—O4	1.482 (3)
Eu—O2	2.498 (3)	S—O2	1.485 (3)
Eu—O2 ^v	2.498 (3)	O5—H1	0.91 (4)
Eu—S	3.1184 (9)		
Eu—S ^v	3.1184 (10)		

(i) $-y+1, x-y+1, z-1/3$; (ii) $y-1, x, -z+1$; (iii) $y, x+1, -z+1$; (iv) $-y, x-y+1, z-1/3$; (v) $-x, -x+y, -z+2/3$; (vi) $y, x, -z+1$; (vii) $x+1, y, z$; (viii) $-x+y-1, -x, z+1/3$; (ix) $x-1, y, z$; (x) $-x+y, -x+1, z+1/3$.

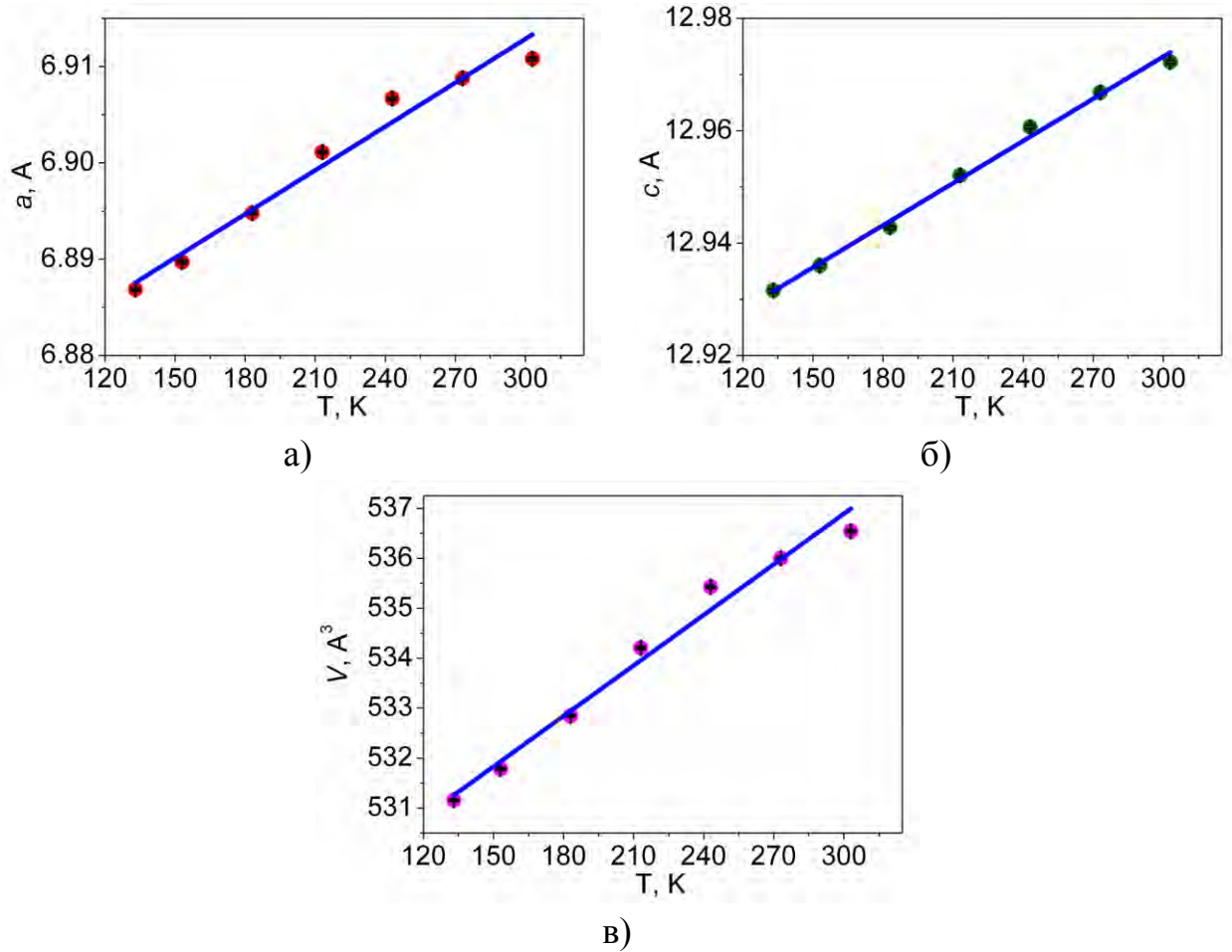


Рисунок 31. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки $\text{AgEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: а) a , б) c , в) V .

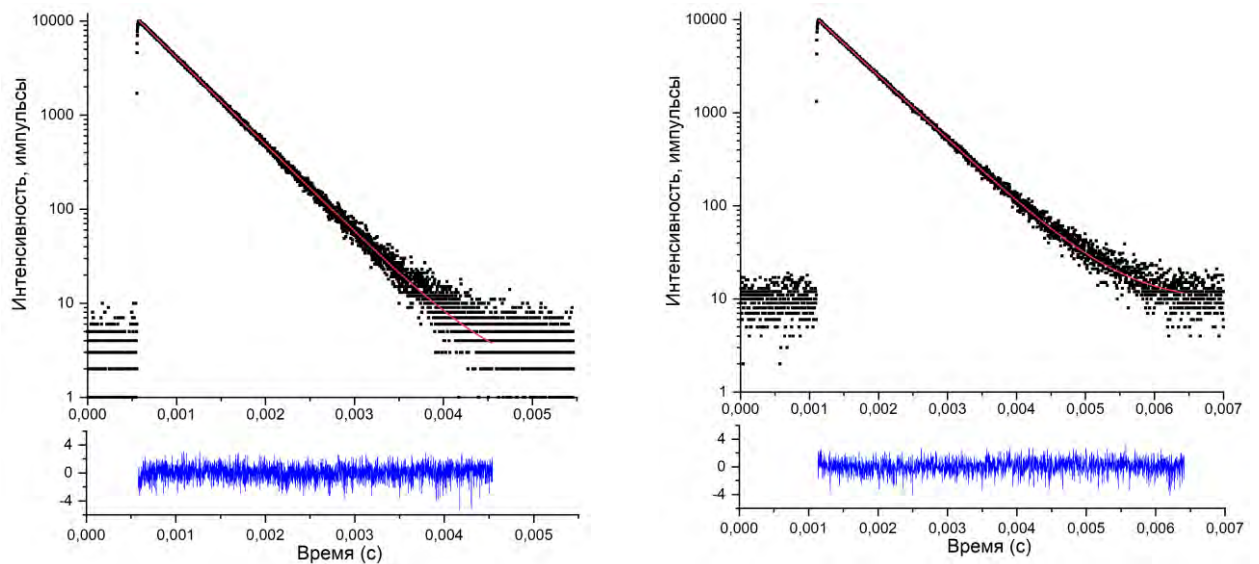


Рисунок 32. Графики затухания люминесценции $\text{AgEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 298K (а) и 77K (б)

Таблица 16. Координаты атомов и эквивалентные параметры изотропных смещений для двойных сульфатов европия

Атом	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}
RbEu(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O				
Rb	0.64164 (8)	0.22223 (3)	0.62305 (6)	0.02143 (10)
Eu	0.14271 (3)	0.37623 (2)	0.78568 (2)	0.00837 (5)
S1	0.1218 (2)	0.27788 (6)	0.41200 (12)	0.0157 (2)
O1	0.0825 (6)	0.3427 (2)	0.3189 (4)	0.0187 (7)
O2	0.1401 (11)	0.2958 (2)	0.5770 (4)	0.0406 (15)
O3	-0.0494 (6)	0.2261 (2)	0.3782 (5)	0.0200 (7)
O4	0.3096 (6)	0.2408 (2)	0.3753 (5)	0.0186 (7)
S2	0.6875 (2)	0.42321 (7)	0.7711 (2)	0.0293 (4)
O5	0.5034 (5)	0.3801 (2)	0.7875 (6)	0.0216 (7)
O6	0.6415 (8)	0.4984 (3)	0.7500 (8)	0.0390 (13)
O7	0.8394 (7)	0.4163 (3)	0.9171 (6)	0.0335 (11)
O8	0.7966 (6)	0.3888 (3)	0.6465 (5)	0.0236 (8)
O9	0.2492 (8)	0.3869 (3)	1.0630 (5)	0.0301 (11)
H91	0.213 (14)	0.430 (2)	1.097 (10)	0.036*
H92	0.184 (13)	0.359 (3)	1.127 (9)	0.036*
O10	0.1857 (7)	0.5023 (2)	0.8334 (4)	0.0208 (7)
H101	0.238 (13)	0.535 (3)	0.774 (7)	0.025*
H102	0.158 (13)	0.528 (3)	0.914 (6)	0.025*
O11	0.1620 (6)	0.4455 (2)	0.5420 (4)	0.0156 (6)
H111	0.130 (11)	0.418 (3)	0.458 (6)	0.019*
H112	0.267 (8)	0.470 (3)	0.513 (8)	0.019*
OW	0.6360 (8)	0.3973 (2)	0.3384 (6)	0.0287 (10)
HW1	0.525 (9)	0.425 (4)	0.345 (9)	0.034*
HW2	0.706 (11)	0.402 (5)	0.431 (6)	0.034*
RbEu(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O				
Eu	0.19980 (2)	0.37311 (2)	0.80407 (2)	0.00568 (4)
Cs	0.68528 (2)	0.21586 (2)	0.64986 (2)	0.01066 (4)
S1	0.16607 (9)	0.27762 (3)	0.43169 (7)	0.00699 (9)
O1	0.1169 (3)	0.34205 (11)	0.3440 (2)	0.0104 (3)
O2	0.1872 (3)	0.29319 (11)	0.5959 (2)	0.0115 (3)
O3	0.0010 (3)	0.22437 (11)	0.4022 (2)	0.0094 (3)
O4	0.3572 (3)	0.24407 (11)	0.3859 (2)	0.0091 (3)
S2	0.74237 (9)	0.42204 (3)	0.78732 (7)	0.00715 (9)

O5	0.5638 (3)	0.37680 (11)	0.8101 (3)	0.0113 (3)
O6	0.6797 (3)	0.49342 (11)	0.7471 (2)	0.0115 (3)
O7	0.8848 (3)	0.42055 (11)	0.9270 (2)	0.0097 (3)
O8	0.8645 (3)	0.39022 (12)	0.6664 (2)	0.0106 (3)
O9	0.2864 (3)	0.38586 (11)	1.0796 (2)	0.0108 (3)
H91	0.311 (7)	0.4290 (14)	1.115 (5)	0.013*
H92	0.233 (7)	0.367 (2)	1.156 (4)	0.013*
O10	0.2420 (4)	0.49659 (12)	0.8469 (3)	0.0138 (4)
H101	0.270 (7)	0.529 (2)	0.785 (4)	0.017*
H102	0.175 (7)	0.516 (2)	0.913 (4)	0.017*
O11	0.2708 (3)	0.43473 (12)	0.5602 (2)	0.0122 (3)
H111	0.203 (7)	0.421 (2)	0.476 (4)	0.015*
H112	0.243 (7)	0.4781 (13)	0.552 (5)	0.015*
OW	0.6539 (3)	0.41501 (13)	0.3897 (3)	0.0146 (4)
HW1	0.539 (4)	0.414 (3)	0.430 (5)	0.018*
HW2	0.736 (5)	0.406 (3)	0.467 (4)	0.018*
α -RbEu(SO ₄) ₂				
Rb	0.92252 (3)	0.7500	0.2500	0.00548 (6)
Eu	0.2500	0.5000	0.17529 (3)	0.00223 (4)
S	0.58545 (5)	0.58855 (4)	0.26429 (10)	0.00257 (8)
O1	0.65245 (17)	0.60660 (13)	0.5087 (3)	0.0055 (3)
O2	0.43499 (16)	0.61843 (12)	0.2785 (3)	0.0050 (3)
O3	0.65793 (17)	0.64691 (12)	0.0652 (3)	0.0045 (2)
O4	0.59669 (19)	0.47894 (13)	0.1937 (3)	0.0051 (3)
α -CsEu(SO ₄) ₂				
Cs	0.92155 (6)	0.7500	0.2500	0.00795 (17)
Eu	0.2500	0.5000	0.17685 (9)	0.00587 (16)
S	0.58576 (17)	0.58294 (11)	0.2620 (3)	0.0050 (3)
O1	0.6521 (5)	0.6010 (4)	0.5054 (9)	0.0077 (9)
O2	0.4362 (5)	0.6101 (4)	0.2783 (10)	0.0094 (10)
O3	0.6561 (5)	0.6386 (4)	0.0639 (9)	0.0087 (10)
O4	0.5987 (6)	0.4797 (4)	0.1939 (10)	0.0093 (11)
β -RbEu(SO ₄) ₂				
Eu	0	0.3198 (2)	0.25	0.20 (5)
Rb	0.25	0.25	0	0.20 (6)
S	0.0891 (2)	0.7587 (6)	0.1103 (3)	0.50 (8)
O1	0.1112 (7)	1.0039 (13)	0.1934 (8)	0.50 (10)
O2	0.1601 (6)	0.5703 (13)	0.2050 (8)	0.50 (10)

O3	-0.0141 (5)	0.7026 (11)	0.0888 (7)	0.50 (10)
O4	0.1180 (6)	0.8076 (12)	-0.0284 (8)	0.50 (10)
β -CsEu(SO ₄) ₂				
Eu	0	0.3220 (3)	0.25	0.20 (6)
Cs	0.25	0.25	0	0.20 (6)
S	0.0811 (2)	0.7518 (9)	0.1042 (6)	0.50 (8)
O1	0.1083 (8)	1.011 (2)	0.1990 (17)	0.5 (1)
O2	0.1477 (8)	0.566 (2)	0.2231 (16)	0.5 (1)
O3	-0.0212 (6)	0.723 (2)	0.0932 (16)	0.5 (1)
O4	0.1181 (9)	0.807 (2)	-0.0330 (15)	0.5 (1)

Таблица 17. Длины основных связей для двойных сульфатов европия

RbEu(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O			
Rb—O4	2.902 (4)	Eu—O10	2.409 (4)
Rb—OW ⁱⁱ	2.924 (5)	Eu—O9	2.445 (4)
Rb—O3 ⁱⁱⁱ	2.989 (4)	Eu—O8 ⁱ	2.454 (4)
Rb—O3 ^{iv}	3.104 (4)	Eu—O3 ⁱⁱ	2.477 (4)
Rb—O9 ^v	3.277 (6)	Eu—O11	2.504 (3)
Rb—O8	3.280 (5)	Eu—O7 ⁱ	2.516 (4)
Rb—O4 ⁱⁱ	3.336 (4)	Eu—O4 ⁱⁱ	2.532 (4)
Rb—O1 ⁱⁱⁱ	3.404 (4)	S1—O1	1.467 (4)
Rb—O5	3.452 (4)	S1—O2	1.468 (4)
Rb—O7 ^v	3.487 (6)	S1—O4	1.478 (4)
Rb—O5 ^v	3.526 (4)	S1—O3	1.486 (5)
Rb—O2	3.540 (6)	S2—O6	1.448 (5)
Eu—O2	2.359 (4)	S2—O5	1.470 (4)
Eu—O5	2.360 (4)	S2—O8	1.510 (5)
		S2—O7	1.528 (6)
CsEu(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O			
Cs—O3 ⁱⁱⁱ	3.098 (2)	Eu—O10	2.391 (2)
Cs—O4	3.0987 (19)	Eu—O3 ⁱ	2.451 (2)
Cs—O3 ^{iv}	3.139 (2)	Eu—O8 ⁱⁱ	2.452 (2)
Cs—O4 ⁱ	3.170 (2)	Eu—O9	2.462 (2)
Cs—O9 ^v	3.270 (2)	Eu—O11	2.512 (2)
Cs—OW ⁱ	3.276 (2)	Eu—O4 ⁱ	2.538 (2)
Cs—O1 ^{iv}	3.381 (2)	Eu—O7 ⁱⁱ	2.549 (2)
Cs—O5	3.482 (2)	S1—O2	1.470 (2)

Cs—O5 ^v	3.512 (2)	S1—O1	1.471 (2)
Cs—O8	3.516 (2)	S1—O4	1.480 (2)
Cs—O7 ^v	3.549 (2)	S1—O3	1.489 (2)
Cs—O2	3.572 (2)	S2—O6	1.455 (2)
Eu—O5	2.374 (2)	S2—O5	1.473 (2)
Eu—O2	2.375 (2)	S2—O7	1.490 (2)
		S2—O8	1.497 (2)
α -RbEu(SO ₄) ₂			
Rb—O3	3.0130 (16)	Eu—O1 ^{viii}	2.3839 (16)
Rb—O3 ⁱ	3.0131 (16)	Eu—O1 ^{ix}	2.3839 (16)
Rb—O4 ⁱⁱ	3.0150 (17)	Eu—O2 ^x	2.4029 (16)
Rb—O4 ⁱⁱⁱ	3.0150 (17)	Eu—O2	2.4029 (16)
Rb—O2 ^{iv}	3.0658 (17)	Eu—O3 ^{xi}	2.4746 (16)
Rb—O2 ^v	3.0658 (17)	Eu—O3 ^{xii}	2.4746 (16)
Rb—O3 ^{vi}	3.1074 (16)	Eu—O4 ^{xii}	2.4732 (18)
Rb—O3 ^{vii}	3.1074 (16)	Eu—O4 ^{xi}	2.4732 (18)
Rb—O1 ^v	3.1526 (17)	S—O1	1.4779 (17)
Rb—O1 ^{iv}	3.1526 (17)	S—O2	1.4790 (16)
Rb—O2 ^{vi}	3.3240 (17)	S—O3	1.4828 (17)
Rb—O2 ^{vii}	3.3240 (17)	S—O4	1.4868 (17)
α -CsEu(SO ₄) ₂			
Cs—O3 ⁱ	3.126 (5)	Eu—O2	2.401 (5)
Cs—O3	3.126 (5)	Eu—O2 ^{viii}	2.401 (5)
Cs—O3 ⁱⁱ	3.198 (5)	Eu—O1 ^{ix}	2.397 (5)
Cs—O3 ⁱⁱⁱ	3.197 (5)	Eu—O1 ^x	2.397 (5)
Cs—O4 ^{iv}	3.199 (6)	Eu—O3 ^{xi}	2.481 (5)
Cs—O4 ^v	3.199 (6)	Eu—O3 ^{xii}	2.481 (5)
Cs—O2 ^{vi}	3.194 (6)	Eu—O4 ^{xii}	2.477 (5)
Cs—O2 ^{vii}	3.194 (6)	Eu—O4 ^{xi}	2.477 (5)
Cs—O1 ^{vii}	3.287 (5)	S—O4	1.480 (6)
Cs—O1 ^{vi}	3.287 (5)	S—O2	1.476 (5)
Cs—O2 ⁱⁱ	3.441 (6)	S—O1	1.475 (5)
Cs—O2 ⁱⁱⁱ	3.441 (6)	S—O3	1.475 (5)
β -RbEu(SO ₄) ₂			
Rb—O2 ⁱⁱⁱ	2.952 (7)	Eu—O4 ⁱⁱ	2.441 (7)
Rb—O4 ⁱ	2.949 (7)	S—O1	1.530 (8)
Eu—O1 ⁱ	2.402 (7)	S—O2	1.542 (8)
Eu—O2	2.658 (7)	S—O3	1.398 (6)

Eu—O3	2.541 (6)	S—O4	1.468 (8)
β -CsEu(SO ₄) ₂			
Cs—O2	3.291 (12)	Eu—O2	2.547 (9)
Cs—O2 ⁱⁱⁱ	2.910 (14)	Eu—O3	2.604 (13)
Cs—O3 ⁱⁱ	3.216 (7)	Eu—O4 ⁱⁱ	2.481 (13)
Cs—O4 ⁱ	3.018 (11)	S—O1	1.662 (14)
Eu—S	3.049 (5)	S—O2	1.657 (13)
Eu—O1 ⁱ	2.401 (11)	S—O3	1.456 (6)
		S—O4	1.536 (14)

Rb(Eu(H₂O)₃(SO₄)₂)×H₂O: (i) $x-1, y, z$; (ii) $x, -y+1/2, z+1/2$; (iii) $x+1, -y+1/2, z+1/2$; (iv) $x+1, y, z$; (v) $x, -y+1/2, z-1/2$; (vi) $x-1, -y+1/2, z-1/2$.

Cs(Eu(H₂O)₃(SO₄)₂)×H₂O: (i) $x, -y+1/2, z+1/2$; (ii) $x-1, y, z$; (iii) $x+1, y, z$; (iv) $x+1, -y+1/2, z+1/2$; (v) $x, -y+1/2, z-1/2$; (vi) $x-1$.

α -RbEu(SO₄)₂: (i) $x, -y+3/2, -z+1/2$; (ii) $-x+3/2, -y+1, z$; (iii) $-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$; (iv) $x+1/2, y, -z+1$; (v) $x+1/2, -y+3/2, z-1/2$; (vi) $x+1/2, -y+3/2, z+1/2$; (vii) $x+1/2, y, -z$; (viii) $x-1/2, y, -z+1$; (ix) $-x+1, -y+1, -z+1$; (x) $-x+1/2, -y+1, z$; (xi) $-x+1, -y+1, -z$; (xii) $x-1/2, y, -z$.

α -CsEu(SO₄)₂: (i) $x, -y+3/2, -z+1/2$; (ii) $x+1/2, -y+3/2, z+1/2$; (iii) $x+1/2, y, -z$; (iv) $-x+3/2, -y+1, z$; (v) $-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$; (vi) $x+1/2, y, -z+1$; (vii) $x+1/2, -y+3/2, z-1/2$; (viii) $-x+1/2, -y+1, z$; (ix) $x-1/2, y, -z+1$; (x) $-x+1, -y+1, -z+1$; (xi) $-x+1, -y+1, -z$; (xii) $x-1/2, y, -z$.

β -RbEu(SO₄)₂: (i) $x, y-1, z$; (ii) $x, -y+1, z+1/2$; (iii) $x, -y+1, z-1/2$; (iv) $-x, y-1, -z+1/2$.

β -CsEu(SO₄)₂: (i) $x, y-1, z$; (ii) $-x, -y+1, -z$; (iii) $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$; (iv) $-x, y, -z+1/2$.

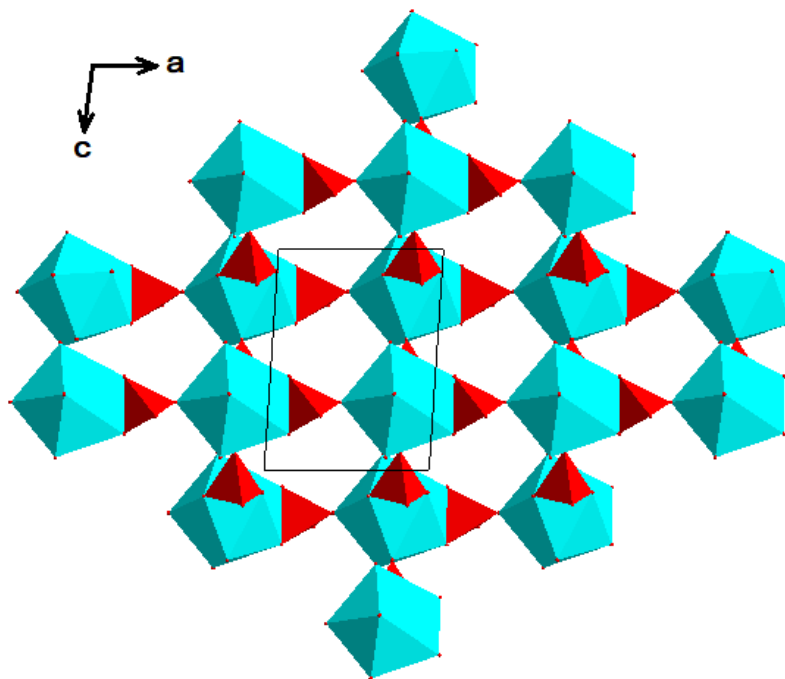


Рисунок 33. Строение плоских двумерных слоев параллельных плоскости ac в $AEu(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ($A = Rb, Cs$)

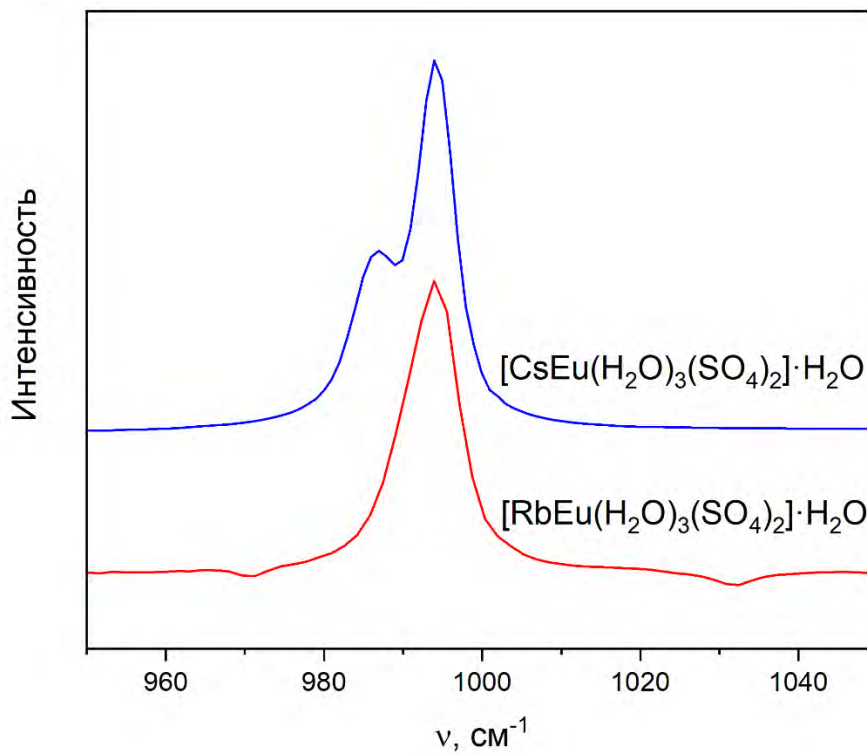


Рисунок 34. Разрешение полосы валентного полносимметричного колебания в ИК-спектре $\text{CsEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

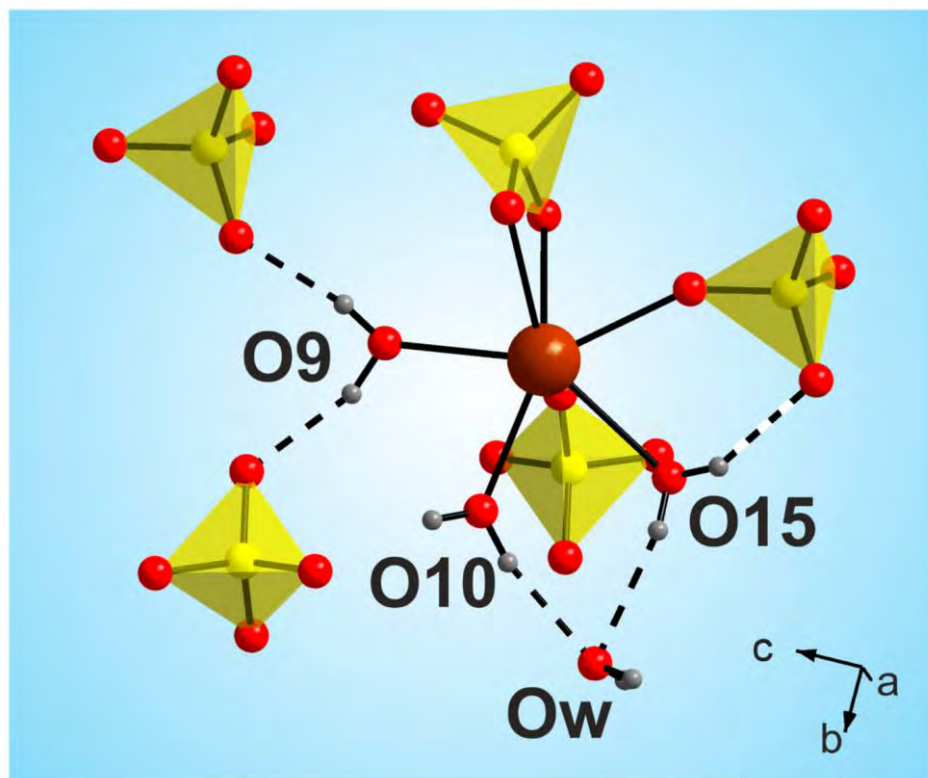
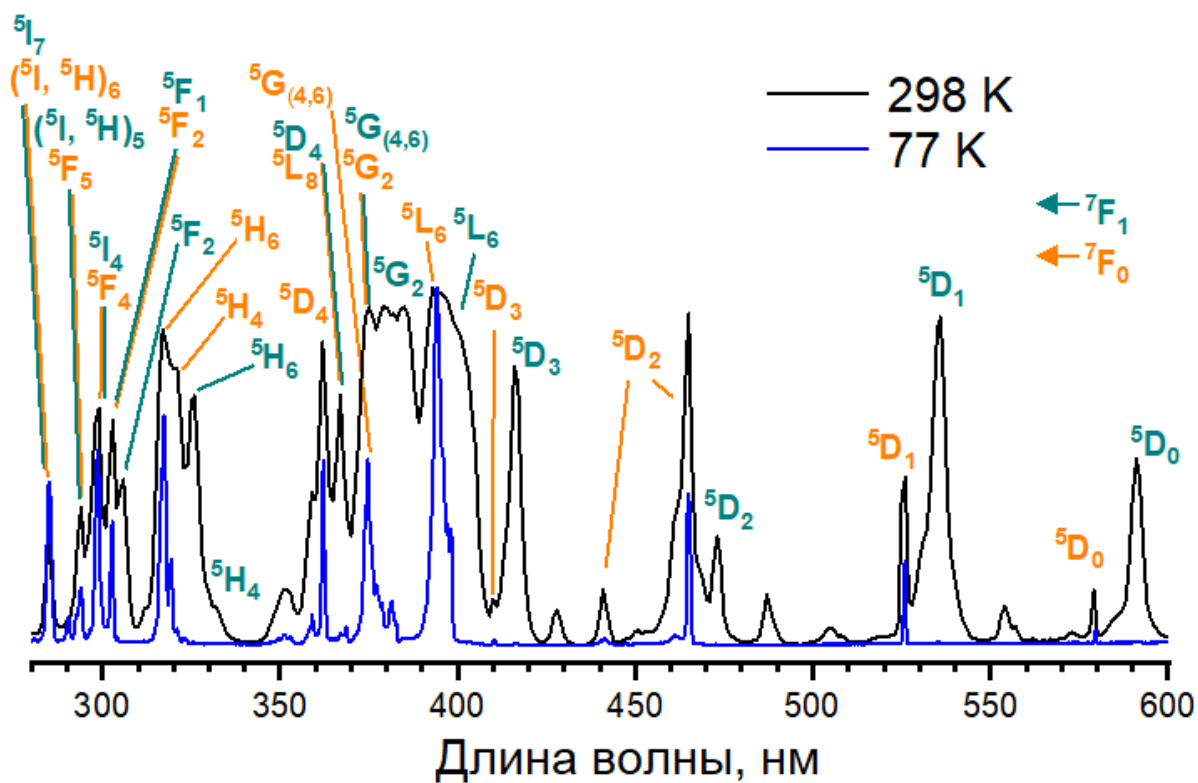
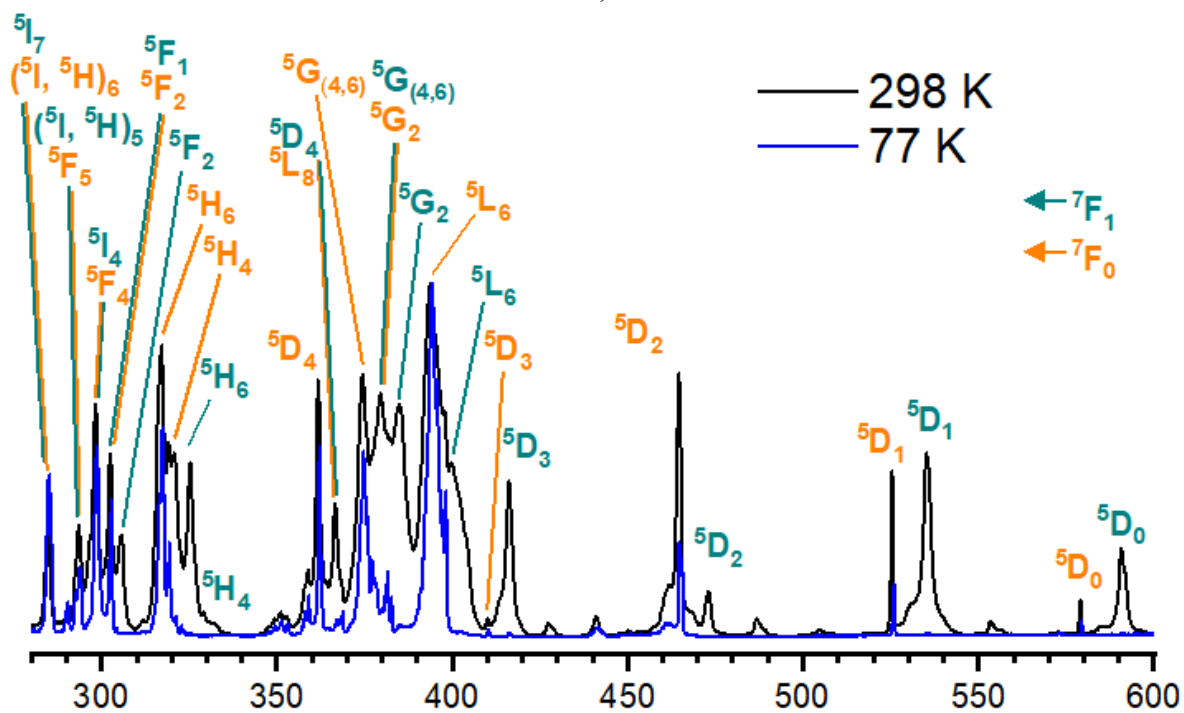


Рисунок 35. Координационное окружение иона европия в структуре $\text{AEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$)



а)



б)

Рисунок 36. Спектры возбуждения соединений $A\text{Eu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($A = \text{Rb}$ (а), Cs (б))

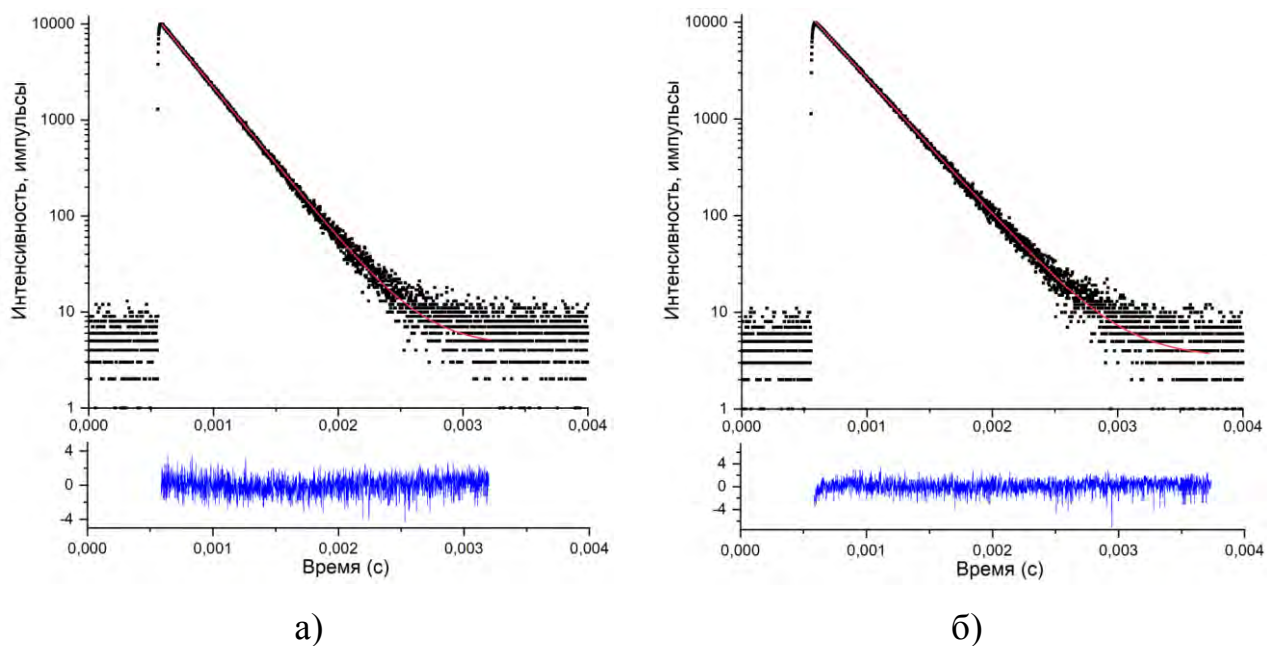


Рисунок 37. Графики времени жизни люминесценции $\text{RbEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при 298К (а) и 77К (б)

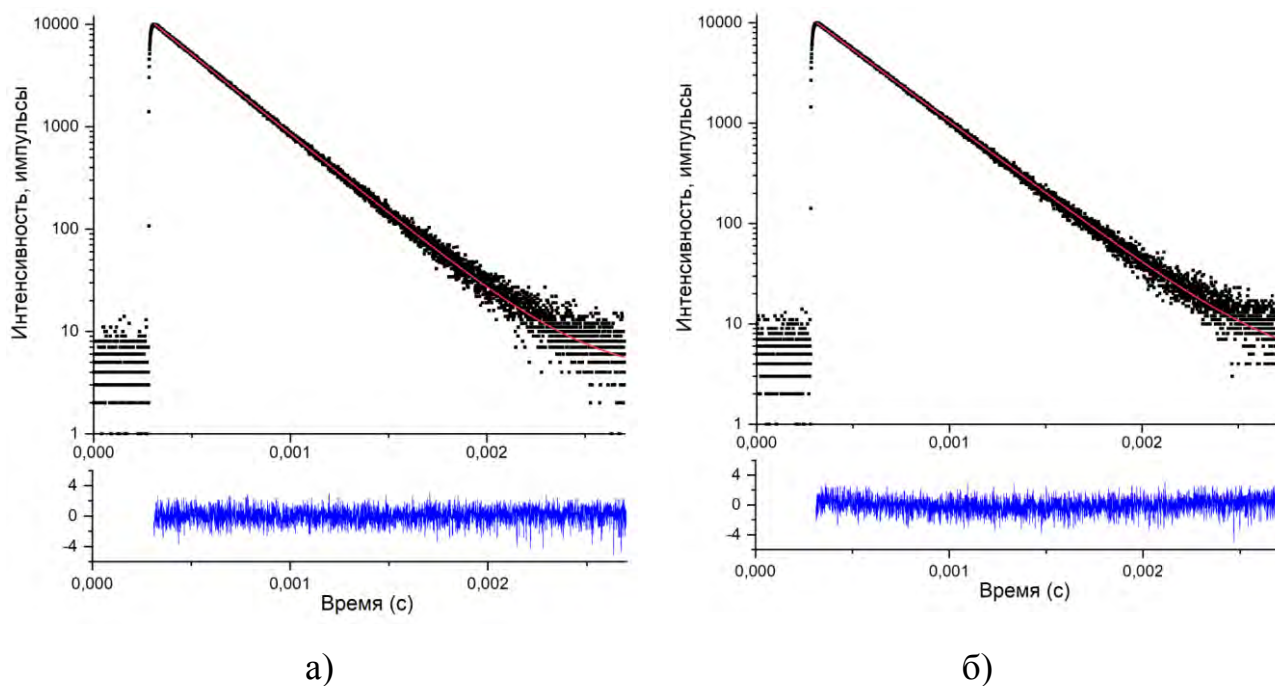
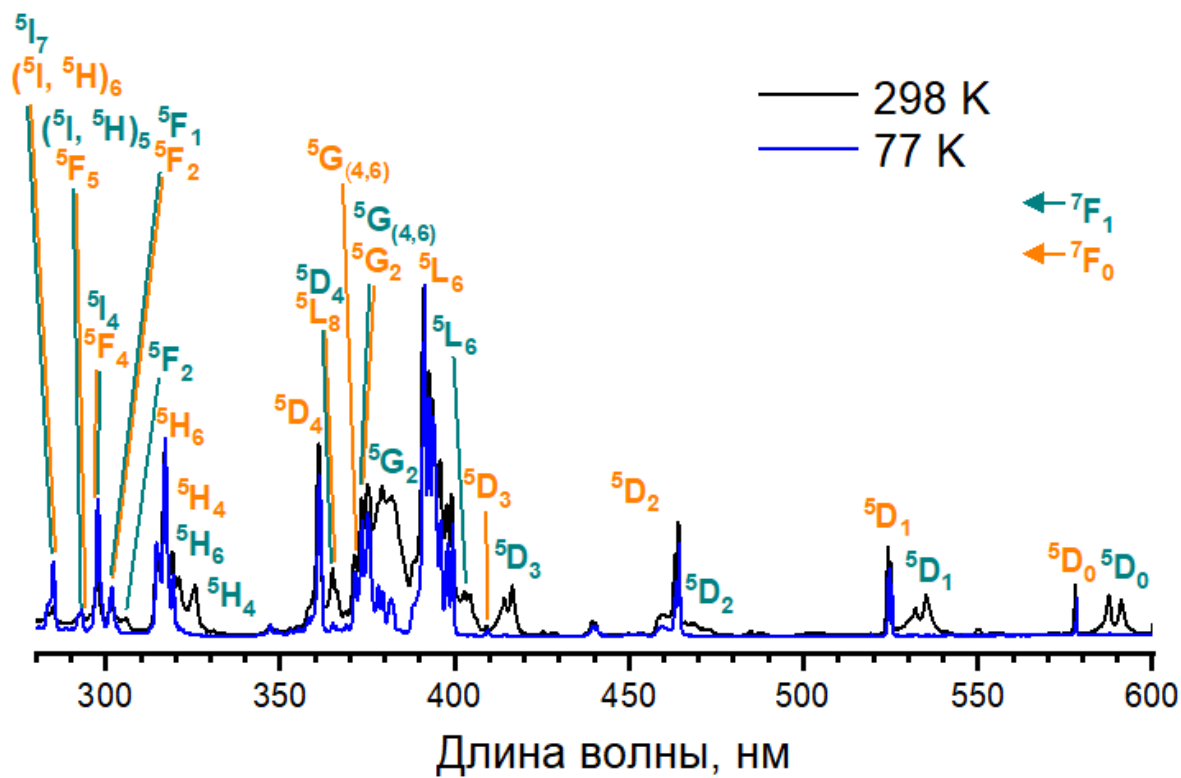
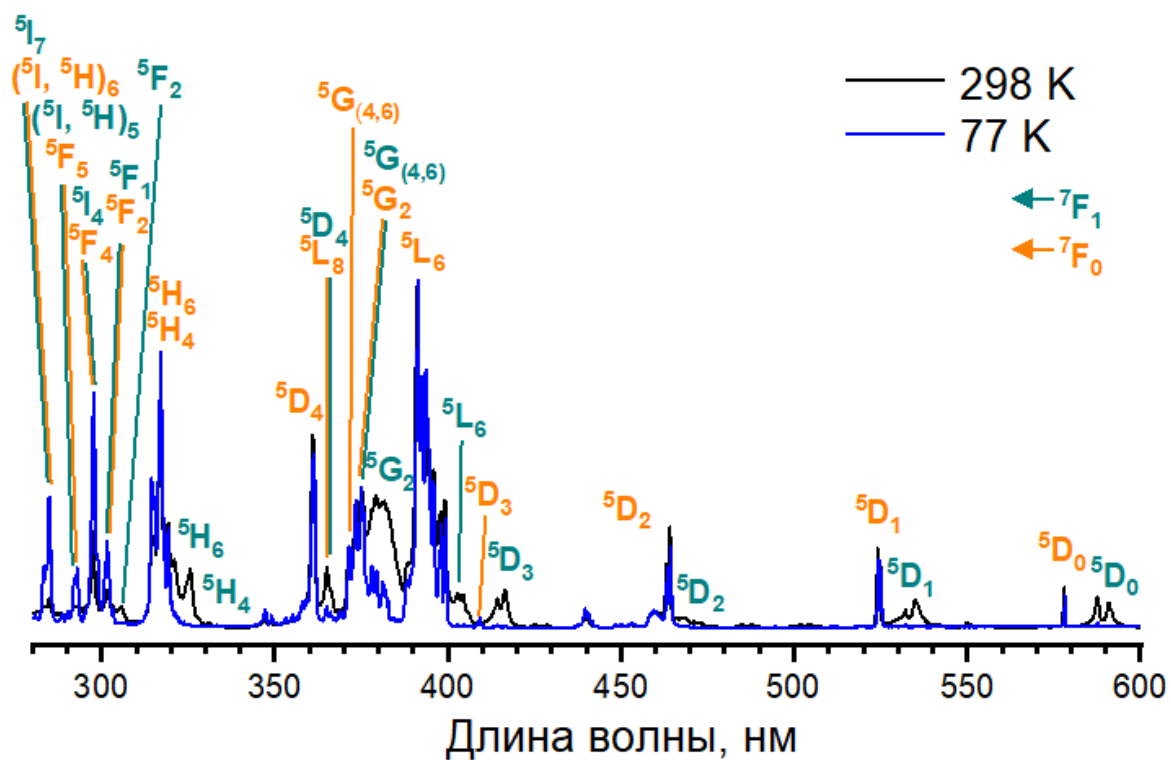


Рисунок 38. Графики времени жизни $\text{CsEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при 298К (а) и 77К (б)



а)



б)

Рисунок 39. Спектры возбуждения соединений α -AEu(SO₄)₂ (A = Rb (а), Cs (б))

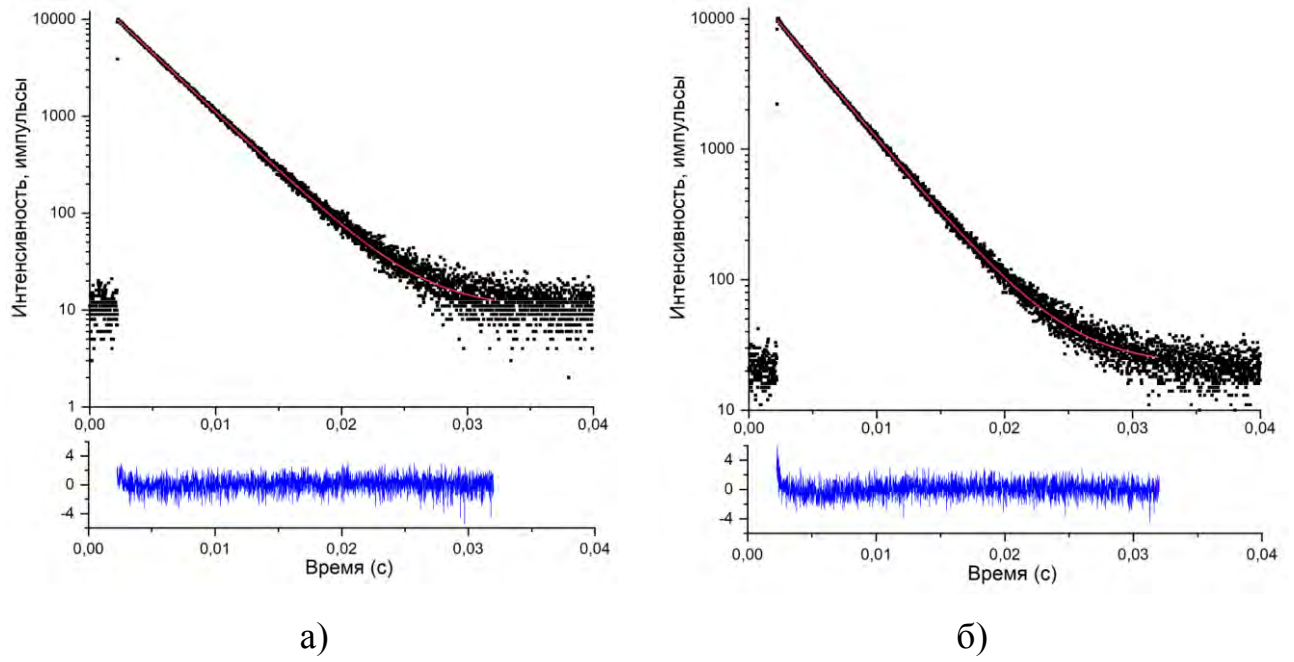


Рисунок 40. Графики времени жизни люминесценции α -RbEu(SO₄)₂ при 298К (а) и 77К (б)

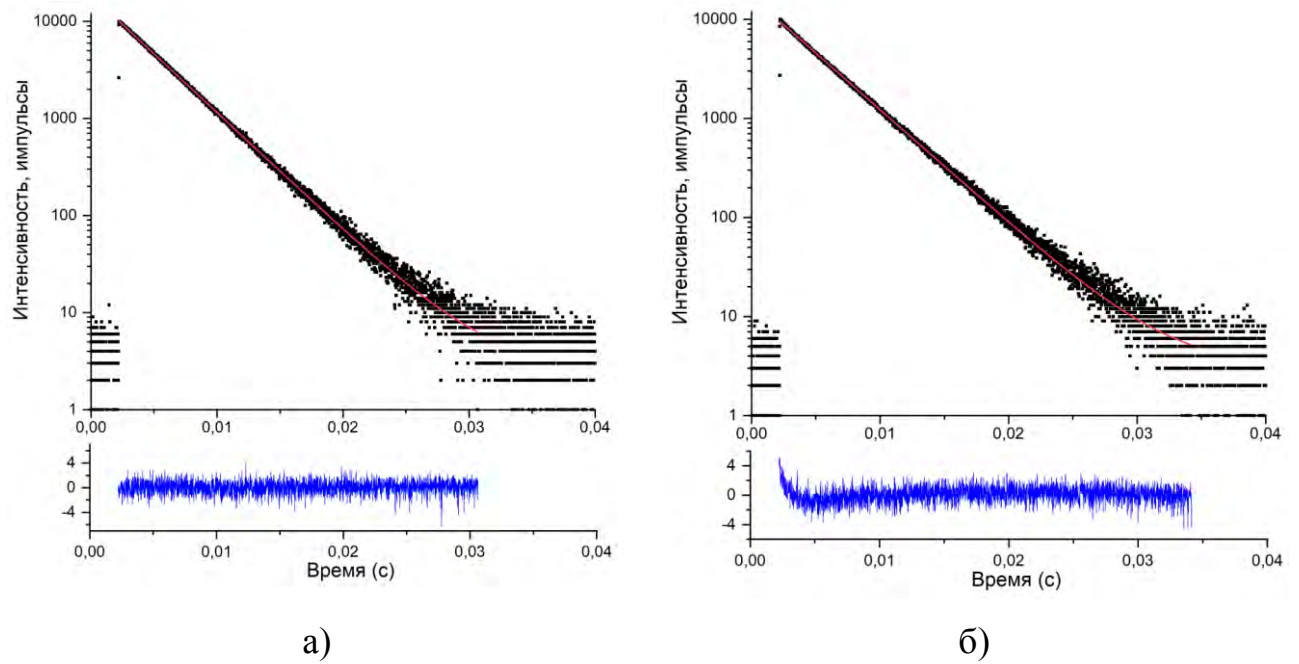


Рисунок 41. Графики времени жизни люминесценции α -CsEu(SO₄)₂ при 298К (а) и 77К (б)

Таблица 18. Координаты атомов и параметры изотропного смещения в (\AA^2)
 $\text{AgEu}(\text{SO}_4)_2$

Атом	x	y	z	B_{iso}
Ag	0.9575 (2)	0.6858 (2)	0.2935 (2)	1.70 (8)
Eu	0.3593 (2)	0.8029 (2)	0.7981 (2)	0.50 (8)
S1	0.1270 (8)	0.1792 (7)	0.2056 (7)	1.00 (8)
S2	0.4573 (7)	0.7115 (6)	0.2836 (7)	1.00 (8)
O1	-0.014 (1)	0.026 (1)	0.264 (1)	1.0 (1)
O2	0.264 (1)	0.288 (1)	0.354 (1)	1.0 (1)
O3	0.005 (1)	0.323 (1)	0.133 (1)	1.0 (1)
O4	0.324 (1)	0.093 (1)	0.060 (1)	1.0 (1)
O5	0.311 (2)	0.698 (1)	0.451 (1)	1.0 (1)
O6	0.568 (1)	0.909 (1)	0.326 (1)	1.0 (1)
O7	0.322 (1)	0.694 (1)	0.121 (2)	1.0 (1)
O8	0.621 (1)	0.544 (1)	0.264 (1)	1.0 (1)

Таблица 19. Основные длины связей в (\AA) $\text{AgEu}(\text{SO}_4)_2$

Ag—O1 ⁱ	2.402 (8)	Eu—O5	2.49 (1)
Ag—O2 ⁱⁱ	2.72 (1)	Eu—O6 ^{vii}	2.329 (8)
Ag—O3 ⁱⁱⁱ	2.584 (8)	Eu—O7 ^{viii}	2.50 (1)
Ag—O3 ^{iv}	2.988 (9)	Eu—O8 ⁱⁱ	2.365 (8)
Ag—O5 ⁱⁱⁱ	2.59 (1)	S1—O1	1.48 (1)
Ag—O6	2.854 (9)	S1—O2	1.54 (1)
Ag—O7 ⁱⁱⁱ	2.51 (1)	S1—O3	1.43 (1)
Ag—O8	2.374 (9)	S1—O4	1.58 (1)
Eu—O1 ^v	2.57 (1)	S2—O5	1.45 (1)
Eu—O2 ⁱⁱ	2.54 (1)	S2—O6	1.549 (9)
Eu—O3 ^v	2.51 (1)	S2—O7	1.49 (1)
Eu—O4 ^{vi}	2.495 (8)	S2—O8	1.521 (9)
Eu—O4 ⁱⁱ	2.40 (1)		

(i) $x+1, y+1, z$; (ii) $-x+1, -y+1, -z+1$; (iii) $x+1, y, z$; (iv) $-x+1, -y+1, -z$; (v) $-x, -y+1, -z+1$; (vi) $x, y+1, z+1$; (vii) $-x+1, -y+2, -z+1$; (viii) $x, y, z+1$

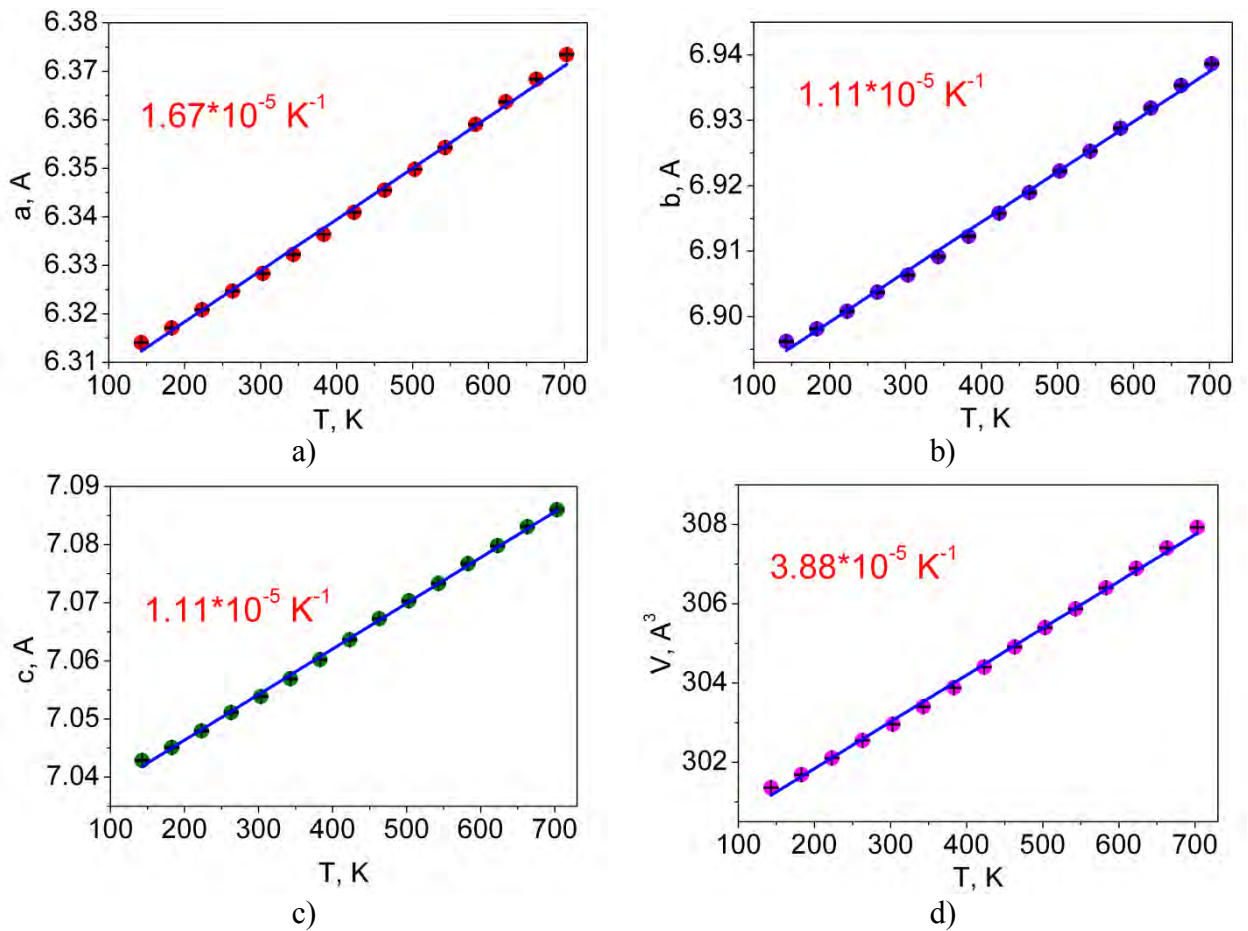


Рисунок 42. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки $\text{AgEu}(\text{SO}_4)_2$: а) a , б) b , в) c , г) V .

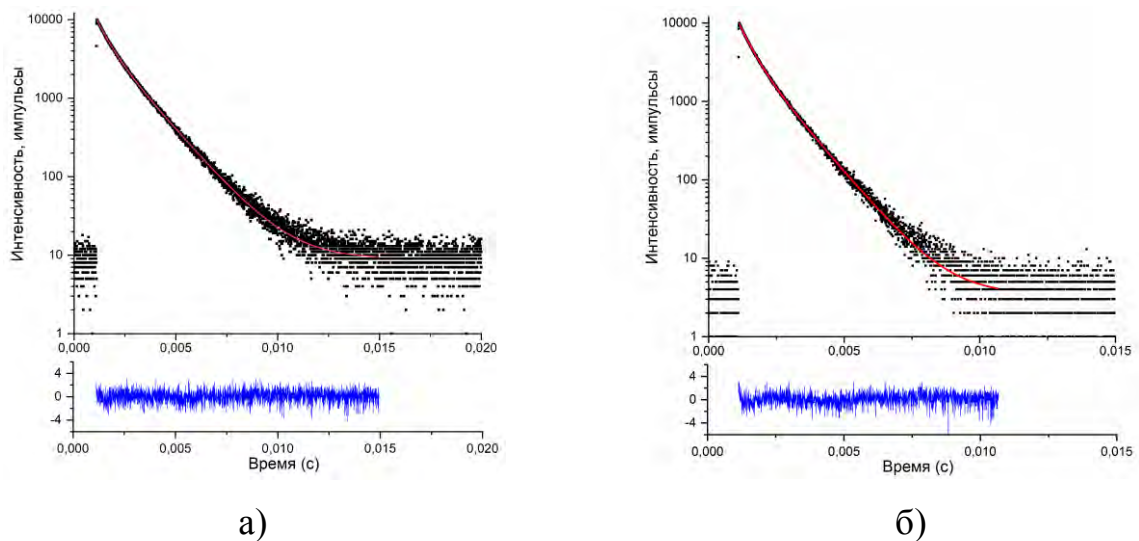
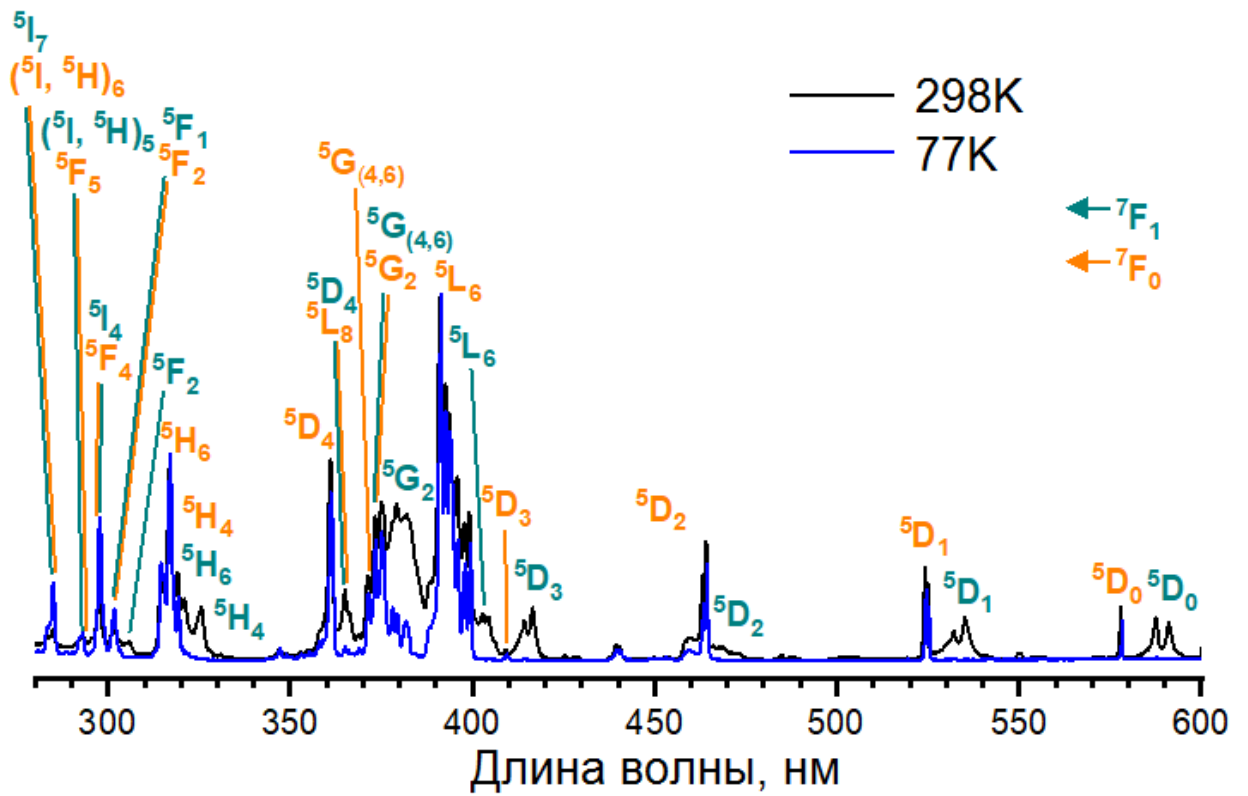
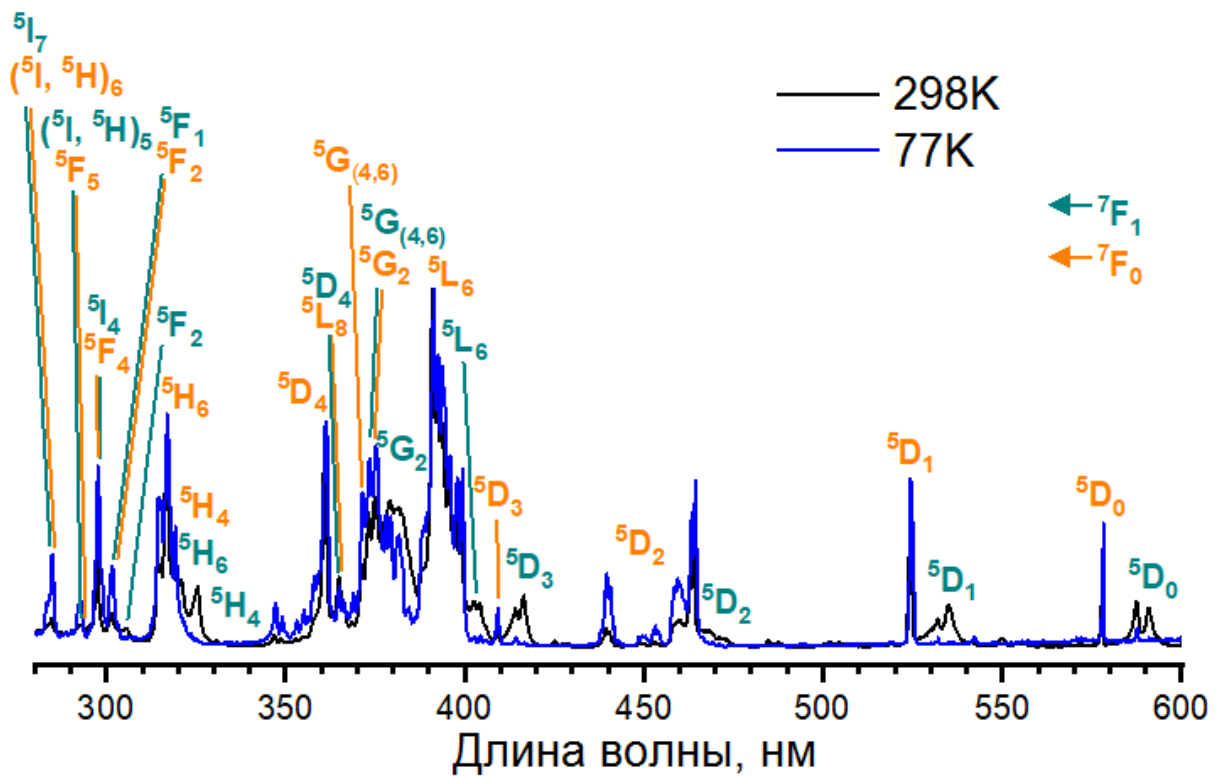


Рисунок 43. Графики времени жизни люминесценции $\beta\text{-RbEu}(\text{SO}_4)_2$ при 298К (а) и 77К (б)

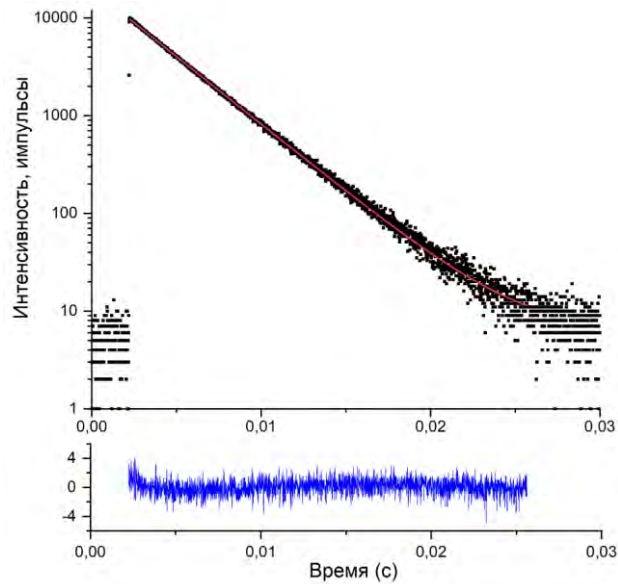


а)

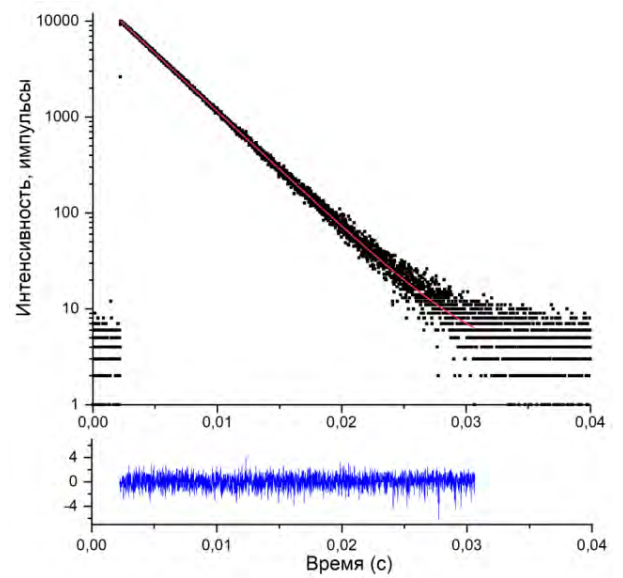


б)

Рисунок 44. Спектры возбуждения соединений $\beta\text{-AEu}(\text{SO}_4)_2$ (A = Rb (а), Cs (б))

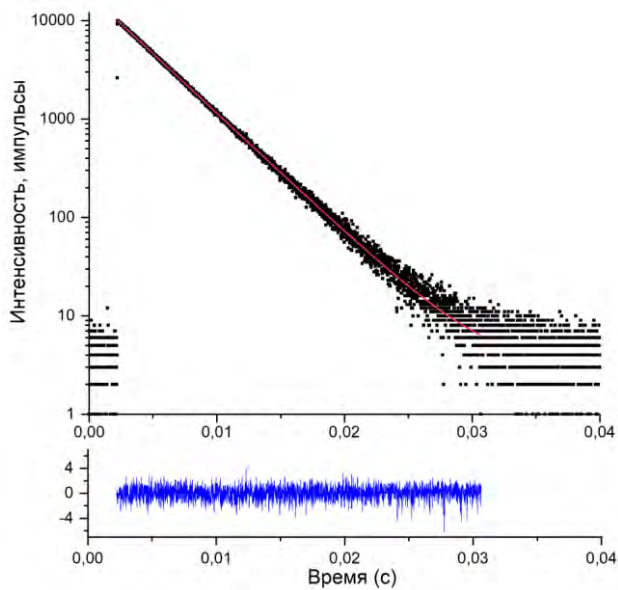


а)

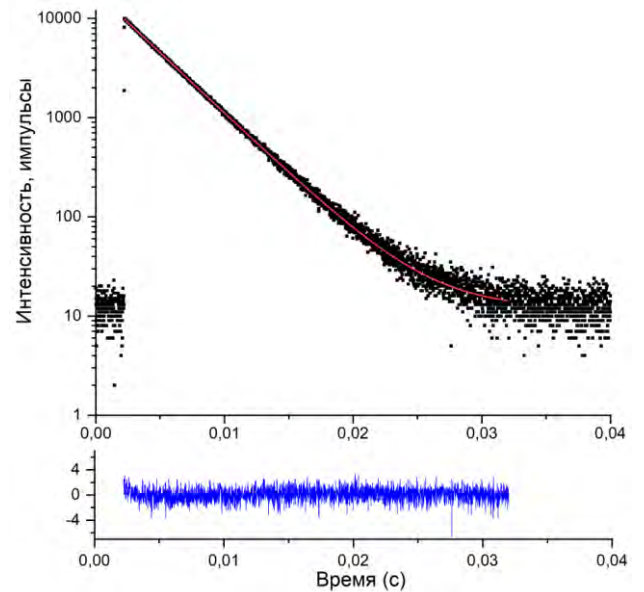


б)

Рисунок 45. Графики времени жизни люминесценции β -RbEu(SO₄)₂ при 298К (а) и 77К (б)



а)



б)

Рисунок 46. Графики времени жизни люминесценции β -CsEu(SO₄)₂ при 298К (а) и 77К (б)