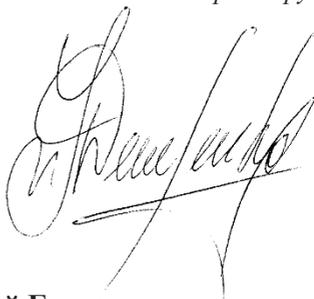


На правах рукописи



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 , $\text{AEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($A=\text{Ag}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $n=0, 1, 4$)**

1.4.1 — Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург — 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Тюменский государственный университет»

- Научный руководитель:** доктор химических наук, профессор
Андреев Олег Валерьевич
- Официальные оппоненты:** **Дунюшкина Лилия Адибовна**,
доктор химических наук, ФГБУН Институт
высокотемпературной электрохимии
УрО РАН, ведущий научный сотрудник
лаборатории химического материаловедения
- Черпанов Владимир Александрович**,
доктор химических наук, профессор,
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный
университет им. первого Президента России
Б. Н. Ельцина», заведующий кафедрой
физической химии
- Ведущая организация:** **Институт химии ФГБУН ФИЦ «Коми
научного центра Уральского отделения
Российской академии наук»**

Защита состоится «___» октября 2022 г. в ___ часов на заседании диссертационного совета 24.1.149.01 (Д 004.004.01) на базе ФГБУН Института химии твердого тела Уральского отделения Российской Академии наук по адресу: 620108, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке УрО РАН и на сайте ФГБУН Института химии твердого тела УрО РАН: https://www.ihim.uran.ru/netcat_files/579/544/Dissertatsiya_Denisenko.pdf

Автореферат разослан «___» августа 2022 года.

*Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук*



Т. В. Дьячкова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Соединения и твердые растворы с участием европия являются объектом интенсивных фундаментальных и прикладных исследований. Особенности электронного строения европия определяют проявление свойств, связанных с созданием люминофоров, электрохимическим детектированием, разработкой различных магнитных материалов, а наличие нескольких окислительно-восстановительных центров в ряде сульфатов европия предполагает их использование в каталитических процессах. В ряду соединений европия недостаточно изученными на настоящий момент являются стехиометрические соединения, в силу чего перспектива их использования не вполне определена, хотя имеются определенные наработки в этом плане. Так, положено начало исследованию кристаллогидратов сульфатов европия и их производных в качестве люминофоров красного свечения. Отдельно следует отметить двойные соли, информация о которых отрывочна. Достаточно полно охарактеризованы двойные молибдаты и вольфраматы европия с щелочными металлами. Однако, поскольку растворная химия сульфатов более разнообразна, чем у соответствующих вольфраматов и молибдатов, а гибкость хелатирующего эффекта сульфат-иона определяет эффективность двойных сульфатов в качестве продуктов разделения редкоземельного концентрата, следует ожидать интересных результатов и в этом направлении.

Кроме прагматических целей исследования европий-содержащих соединений важным является их рассмотрение как модельных сред, которые позволяют изучить влияние специфических кристаллических полей на формирование люминесцентных свойств. Восполнить пробелы в исследовании свойств сульфатов европия и их производных возможно путем комплексного подхода, включающего апробирование вариантов их синтеза и изучение кристаллохимических и структурно-чувствительных характеристик.

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 исследования были поставлены 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 работы:

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 , $\text{AgEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{AgEu}(\text{SO}_4)_2$, $\text{AEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\alpha, \beta\text{-AEu}(\text{SO}_4)_2$ ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$). Выделены и описаны оригинальные элементы кристаллических структур. Показано влияние окружения 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 моносульфида европия EuS кислородом воздуха. Установлена последовательность протекания реакций при проведении 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-} ($A = \text{Ag}, \text{Rb}, \text{Cs}$), на состав образующихся соединений. Определены условия получения соединений $\text{AgEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{AEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-AEu}(\text{SO}_4)_2$ ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$) 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 $A_2(\text{SO}_4)_3$, где $A = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ag}$. Определена термическая стабильность безводных двойных сульфатов европия $\text{AEu}(\text{SO}_4)_2$, $A = \text{Ag}, \text{Rb}, \text{Cs}$. Исследованы люминесцентно-спектральные свойства.

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 моносульфида 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.

Теоретическая и практическая значимость.

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.

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.

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.

Работа поддержана грантом **РФФИ № 19-33-90258 «Синтез, структура, термохимические и оптические свойства двойных сульфатов европия».**

Личный вклад автора.

Все, представленные, в настоящей работе, результаты получены лично автором или при его непосредственном участии. Постановка цели и задач исследования, обсуждение методологических и теоретических аспектов выполнены совместно с научным руководителем. Обсуждение результатов проводилась совместно с научным руководителем и соавторами статей.

Достоверность результатов определяется отсутствием противоречий в результатах, полученных с использованием современных методов исследования, основанных на различных физических принципах.

Апробация работы.

Основные результаты работы доложены на следующих конференциях:

1. Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации», 2018 (Суздаль).

3. XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, 2017 (Новосибирск).

4. Международная научно-практическая конференция «Новые технологии — нефтегазовому региону», 2018, 2019 (Тюмень).

5. VIII Всероссийская конференция с международным участием «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах-ФАГРАН», 2018 (Воронеж).

6. XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 2019 (Санкт-Петербург).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении рассмотрена актуальность работы, сформулированы цели и задачи. Изложены общие характеристики диссертационного исследования, показаны научная новизна и практическая значимость работы. Представлены положения, выносимые на защиту и их соответствие паспорту заявленной специальности.

В первой главе произведен обзор, имеющихся на сегодняшний день данных о простых и двойных сульфатах европия. Представлена информация об основных методах синтеза. Особое внимание уделено анализу структурных, люминесценно-спектральных и термохимических свойств.

Во второй главе произведено подробное описание методов синтеза соединений, использовавшихся в качестве исходных. Приведены базовые сведения о физических принципах работы приборов, использованных для физико-химической аттестации соединений.

В третьей главе рассмотрены различные условия формирования монокатионных сульфатов европия и их трансформация в различных высокотемпературных процессах. Приведены подробные описания кристаллических структур. Проанализированы колебательные и люминесцентно-спектральные свойства.

Октагидрат сульфата европия $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр.гр. $C2/c$ ($a = 13.5771(16)$, $b = 6.76753(79)$, $c = 18.3478(22)$ Å, $\beta = 102.2523(28)^\circ$, $V = 1647.46(34)$ Å³). Структурный состав был подтвержден ИК-спектроскопией и спектроскопией комбинационного рассеяния. Соединение показывает положительные анизотропные значения коэффициентов термического расширения по всем кристаллографическим направлениям. Коэффициент расширения по направлению b имеет минимальное значение, что, предположительно, связано с возрастанием сил водородных связей вдоль данного направления при растягивании цепей $[\text{Eu-O-S-O}]_n$. При прямом возбуждении на длине волны 393 нм $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ демонстрирует типичную

f - f -люминесценцию иона Eu^{3+} . Излучение состоит из переходов ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0-4$), наиболее интенсивным из которых является ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. Время жизни люминесценции существенно ниже, чем для чистых неорганических соединений европия, за счет безызлучательной релаксации, хотя и немного возрастает при охлаждении.

Сульфат европия $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр.гр. $C2/c$ ($a = 21.2787(8)$, $b = 6.6322(3)$, $c = 6.8334(3)$ Å, $\beta = 108.002(2)^\circ$, $V = 917.16(6)$ Å³). Структура представлена чередованием идентичных катионных слоев (рис. 1), состоящих из атомов европия с различными по строению анионными слоями сульфатных тетраэдров. Все слои параллельны направлению c .

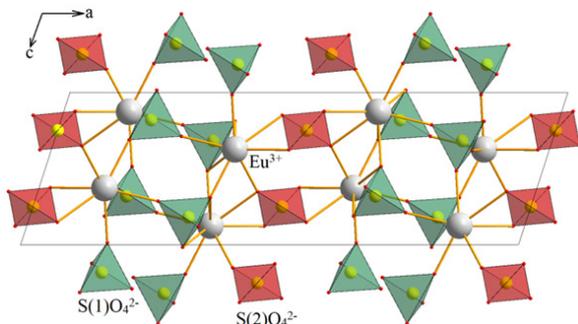


Рис. 1. Проекция кристаллической структуры $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$

Структурная модель подтверждается методами колебательной спектроскопии. По данным температурной рентгеновской дифракции, соединение характеризуется положительными анизотропными значениями коэффициентов термического расширения. Однако, по направлению b , в интервале температур 300-550 К наблюдается почти нулевой коэффициент расширения. Предположительно, это связано с растяжением цепей $[\text{EuO}_9]_n$ в направлении c , происходящем без значительных изменений толщины слоя в направлении b (режимы жестких единиц).

В спектрах люминесценции, $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ 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. Так как процессы термической релаксации становятся затрудненными, время жизни люминесценции для безводного сульфата европия существенно выше, чем для октагидрата и составляют 1.714(7) и 1.832(2) мс при комнатной температуре и 77 К соответственно.

Оксисульфат европия (III) $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ образуется в реакции высокотемпературного окисления моносulfида европия кислородом воздуха (рис. 2). Дифференциально-термический анализ моносulfида европия в атмосфере синтетического воздуха показывает, что окисление EuS происходит в широком диапазоне температур. Однако, характер кривой ДТА не позволяет описать процесс как одностадийный. Для оценки процессов, протекающих при окислении моносulfида европия, был проведен эксперимент по изотермическому окислению моносulfида европия при различных параметрах времени. В результате чего была построена диаграмма химических превращений в координатах «температура-время» (рис. 2). Анализ данной диаграммы позволяет предположить двустадийный механизм процесса окисления моносulfида европия кислородом воздуха: $\text{EuS} \rightarrow \text{Eu}_3\text{S}_4 + \text{Eu}_2\text{O}_2\text{S} \rightarrow \text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$. Согласно ДТА, на второй стадии окисление двух промежуточных соединений протекает параллельно. Однако, можно предположить, что Eu_3S_4 , содержащий европий в двухвалентном состоянии, первым вступает в этот процесс.

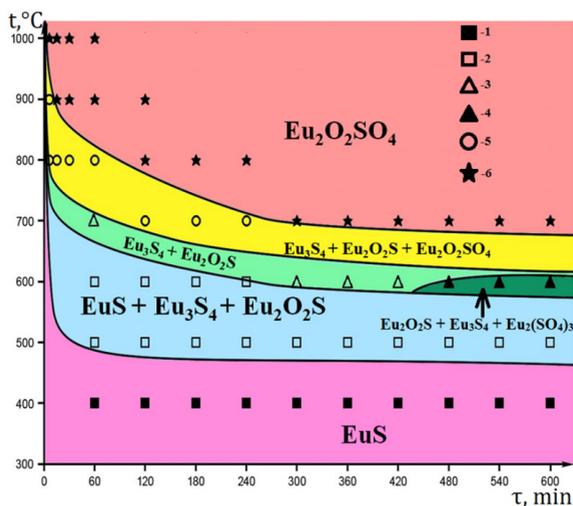


Рис. 2. Диаграмма химических превращений в процессе окисления моносulfида европия

При использовании в качестве исходного вещества кубических нанокристаллов моносulfида европия, окислением кислородом воздуха, удалось синтезировать кубические нанокристаллы оксисульфата европия (рис. 3), что является важным достижением, так как различные функциональные свойства оксисульфатов, определяющие их применение в качестве каталитических материалов, зачастую проявляются именно в наноразмерном состоянии.

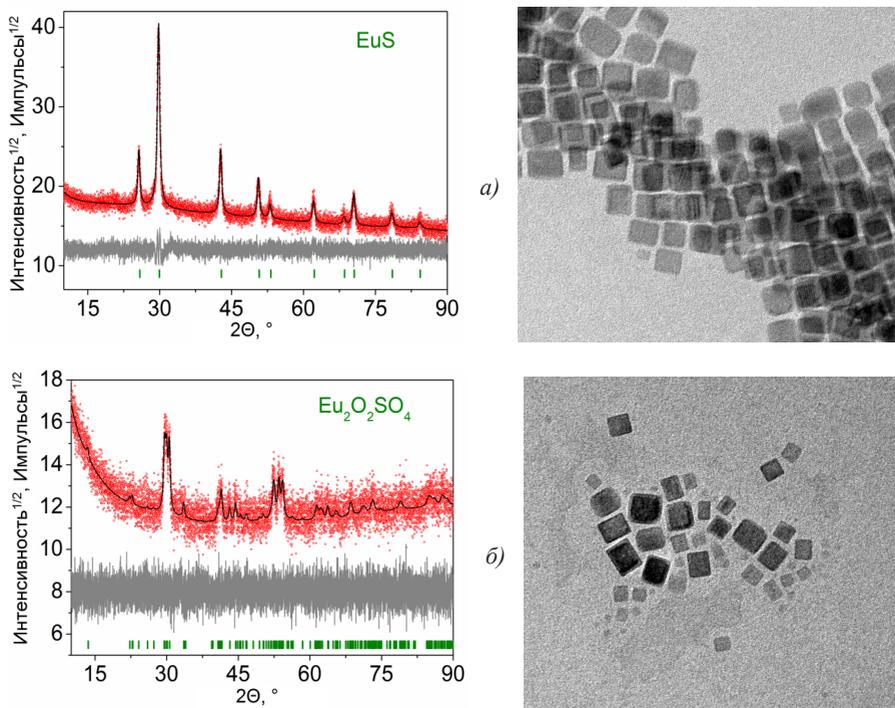


Рис. 3. Наблюдаемые (красные точки), расчетные (черные сплошные линии) и разностные (серые сплошные линии) дифрактограммы и туннельно-микроскопические снимки нанокристаллов EuS (а) и $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ (б)

Уточнение структуры $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ выполнено методом Ритвельда. Практически все пики могут быть проиндексированы моноклинной ячейкой ($C2/c$) или ромбической ячейкой более высокой симметрии ($I222$). Таким образом, эти две структурные модели были протестированы на предмет уточнений методом Ритвельда. Уточнения были стабильными и дали низкие R-факторы (рис. 4).

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 $C2/c$. 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.

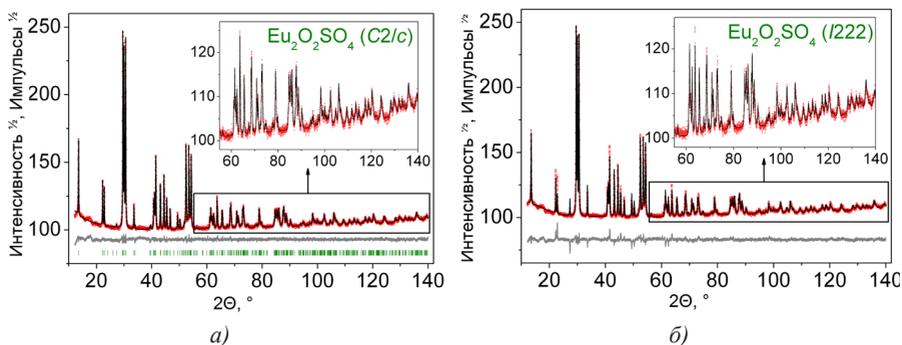


Рис. 4. Наблюдаемые (красные точки), расчетные (черные сплошные линии) и разностные (серые сплошные линии) дифрактограммы оксисульфата европия проиндцированные в моноклинной (а) и ромбической (б) сингонии

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, в то время, как симметричная валентная мода A запрещена в случае орторомбической структуры и должны наблюдаться только три спектральные полосы. Таким образом, зарегистрированный ИК-спектр $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ соответствует моноклинной структуре $C2/c$, которая представлена чередованием катионных слоев $[\text{Eu}_2\text{O}_2^{2+}]_n$ с анионными слоями, состоящими из изолированных тетраэдров $[\text{SO}_4]^{2-}$ (рис. 5).

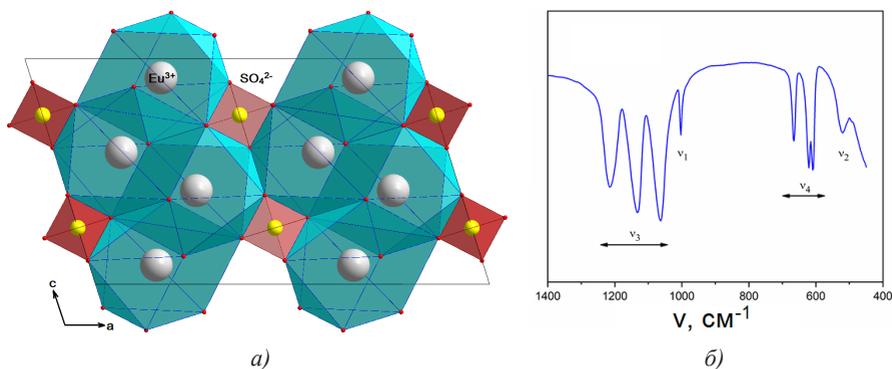


Рис. 5. Проекция кристаллической структуры оксисульфата европия $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ (а) в моноклинной сингонии и его инфракрасный спектр (б)

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 ${}^7\text{F}_0$ и ${}^7\text{F}_1$ и широкой полосы на длинах волн ниже 330 нм. 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 $\text{Eu}^{3+} {}^5\text{L}_6 \leftarrow {}^7\text{F}_0$. Охлаждение до 77 К приводит к смещению полосы в сторону более высоких энергий и прямого возбуждения с основного уровня ${}^7\text{F}_1$ больше не видно, поскольку он больше не является термически заселенным.

В спектрах излучения при обеих температурах наблюдаются все стандартные $f-f$ -переходы $\text{Eu}^{3+} {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0-4$), лучше разрешенные при 77 К. Довольно высокая интенсивность перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ и расщепление переходов ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ и ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, 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 77 К, его амплитуда в 750 раз меньше, чем у перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$.

Взаимодействие моносulfида европия с водными растворами серной кислоты приводит к получению sulfата европия EuSO_4 . Однако, структурное затруднение, связанное с большой симметричностью шаровой упаковки в структуре моносulfида европия и образование, в процессе реакции, затрудняющего слоя нерастворимого sulfата, сильно снижают скорость данного взаимодействия (30 минут для взаимодействия 0.5 г EuS). Для снижения влияния данных факторов принято решение проводить реакцию в среде ультразвуковых колебаний, что сильно сокращает время, необходимое для полного превращения (~2 минуты). По данным растровой микроскопии в обоих случаях образуются мелкодисперсные порошки sulfата европия (II), которые состоят из частиц с размером преимущественно до 1 мкм. Однако, в случае образца, полученного без воздействия ультразвуковых колебаний, размеры частиц в среднем в пять раз больше (рис. 6а, б).

Получение sulfата европия (II) методом осаждения проводится в две стадии. На первой стадии, навеску sulfида европия диспергируют в дистиллированной воде, после чего, при постоянном перемешивании, добавляют к полученной суспензии по каплям концентрированную соляную кислоту до полного растворения моносulfида. После чего, к полученному раствору прибавляют по каплям 2н серную кислоту в объеме, превышающем 10% от эквивалентного. В результате осаждается белый порошок sulfата европия (II). По данным электронной микроскопии полученный порошок преимущественно сформирован шарообразными частицами с октаэдрическим мотивом, средний размер которых 3–7 мкм (рис. 6в).

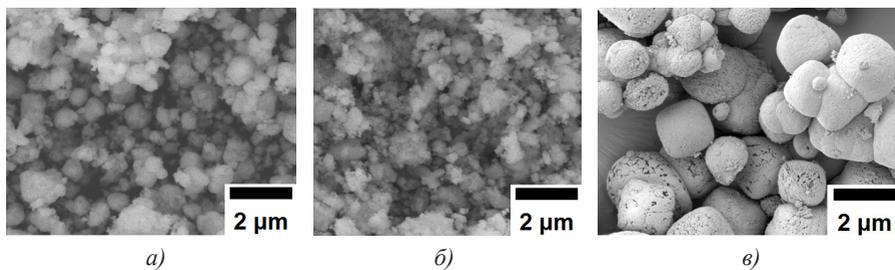


Рис. 6. Электронно-микроскопические изображения образцов сульфата европия, полученных реакцией обмена без воздействия ультразвуковых колебаний (а) и с воздействием ультразвуковых колебаний (б), а также реакцией осаждения (в)

Установлено, что сульфат европия (II) кристаллизуется в ромбической сингонии, в структурном типе SrSO_4 (рис. 7). Двухшапочные тригональные призмы, $[\text{EuO}_8]$ попарно соединяясь ребрами, формируют зигзагообразные цепи в направлении a . В направлении b восьмивершинники $[\text{EuO}_8]$ связываются друг с другом через вершины двух сульфатных тетраэдров, формируя прямую цепь $\{[\text{EuO}_8](\text{SO}_4)_2[\text{EuO}_8]\}_n$. Подобный механизм связывания координационных многогранников приводит к формированию трехмерной каркасной структуры.

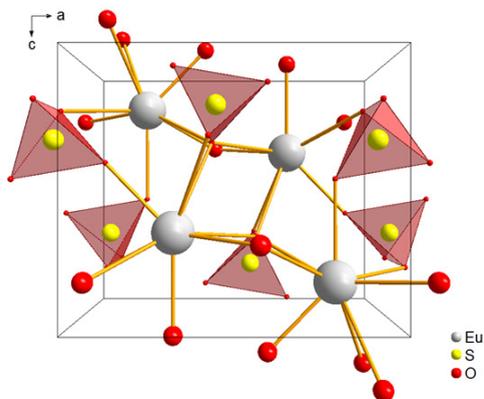


Рис. 7. Проекция кристаллической структуры EuSO_4

В спектрах излучения, как при комнатной температуре, так и при 77 К, можно наблюдать одну широкополосную эмиссию в синей области. Максимум излучения составляет 379 нм при комнатной температуре и 382 нм при 77 К. При низкой температуре полоса излучения немного уже из-за уменьше-

ния интенсивности тепловых колебаний в структуре. При комнатной температуре среднее время жизни составляет 0.750(8) мкс, а при охлаждении оно сокращается до 0.371(5) мкс. Такое необычное поведение наблюдалось и хорошо объяснялось ранее для материалов, легированных Eu^{2+} . Насколько нам известно, об этом явлении ранее не сообщалось для стехиометрических соединений двухвалентного европия.

Термическая химия сульфатов европия. 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. Кристаллизация аморфного сульфата европия (III) происходит при температурах 381.1°C и 391.3°C в аргоне и синтетическом воздухе соответственно. Определены средние значения энтальпий реакций: дегидратация $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\Delta H^\circ = 141.1$ кДж/моль), разложение $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ ($\Delta H^\circ = 463.1$ кДж/моль), разложение $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ ($\Delta H^\circ = 378.4$ кДж/моль), разложение EuSO_4 ($\Delta H^\circ = 124.1$ кДж/моль). Установлено, 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 $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$. По модели Киссинджера рассчитаны кинетические параметры реакций, протекающих при полном термическом разложении октагидрата сульфата европия (III). 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 усложненность высокотемпературных процессов деструкции сульфатов по сравнению с дегидратацией и проявляется на ДСК-кривых значительным расширением пиков. Термическое разложение EuSO_4 в аргоне 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 купросов (FeSO_4 , CuSO_4 , CoSO_4 и т. д.). Инертная атмосфера способствует стабилизации двухвалентного состояния. На второй стадии образуется устойчивое соединение $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$. В атмосфере воздуха сульфат европия (II) разлагается в одну стадию до $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$. С использованием данных по тепловым эффектам процессов и энтальпиям образования бинарных соединений рассчитаны стандартные энтальпии образования соединений: $\Delta H^\circ_f(\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}_{\text{(монокл)}}) = -5164.1$ кДж/моль; $\Delta H^\circ_f(\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3_{\text{(монокл)}}) = -3098.0$ кДж/моль; $\Delta H^\circ_f(\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4_{\text{(ромб)}}) = -2338,0$ кДж/моль; $\Delta H^\circ_f(\text{EuSO}_4_{\text{(ромб)}}) = -1379.5$ кДж/моль.

В четвертой главе обсуждаются особенности синтеза, кристаллическая структура, термохимические и люминесценно-спектральные свойства двойных

сульфатов европия с однозарядными ионами $AEu(SO_4)_2 \cdot nH_2O$ ($A = Ag, Rb, Cs$; $n = 0, 1, 4$).

Моногидрат сульфата европия — серебра $AgEu(SO_4)_2 \cdot H_2O$ получен гидротермальным методом из водного раствора, содержащего стехиометрические количества ионов Ag^+ , Eu^{3+} , SO_4^{2-} (1:1:2). Установлено, что проведение реакции в стандартных условиях приводит к получению смеси монокристаллов Ag_2SO_4 и $Eu_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$. По данным монокристаллической дифрактометрии соединение $AgEu(SO_4)_2 \cdot H_2O$ кристаллизуется в тригональной сингонии, пр. гр $P3_221$. Асимметричная часть элементарной ячейки (рис. 8) 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, в результате чего формируется трехшапочная тригональная призма (КЧ = 9). Монодентатная координация иона Ag^+ шестью сульфат-ионами определяет формирование многогранника в виде сильно искаженного октаэдра. 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.

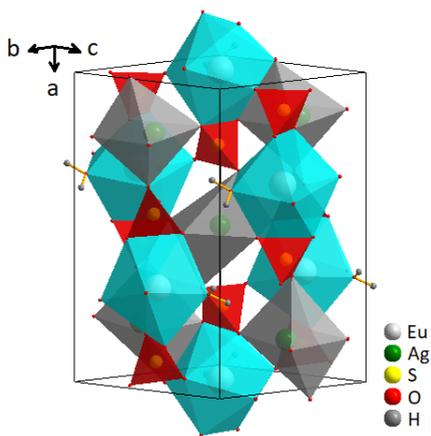


Рис. 8. Проекция кристаллической структуры $AgEu(SO_4)_2 \cdot H_2O$

Низкотемпературная рентгеновская дифракция в интервале температур 133–303К показывает положительные значения термического расширения по всем направлениям. Структурная модель полностью подтверждается методами колебательной спектроскопии. Полная дегидратация соединения происходит в одну стадию в температурном интервале 100–300°C.

Интересной особенностью люминесценции $\text{AgEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ является высокая интенсивность полосы ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$, которая особенно ярко выражена при 77К, что объясняется взаимодействием незначительных искажений от локальной D_{4d} симметрии иона Eu^{3+} в сильно поляризуемом окружении. 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 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ испытывает максимальную реструктуризацию при охлаждении по сравнению с перестройкой других полос. Время жизни эмиссии Eu^{3+} в $\text{AgEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ несколько меньше типичных значений для неорганических и координационных соединений европия 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.

Особенности кристаллизации водных растворов, содержащих ионы A^+ , Eu^{3+} , SO_4^{2-} ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$), состоят в том, что условия кристаллизации существенно влияют на состав продуктов. Так, проведение кристаллизации в стандартных условиях позволяет получить монокристаллы тетрагидратов соответствующих двойных сульфатов $\text{AEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$). Согласно данным монокристаллической дифрактометрии, соединения кристаллизуются в моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/c$. 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 (рис. 9). Каждый ион A^+ координирован 13 ионами O^{2-} , образующими сложный многогранник. Каждый ион Eu^{3+} координирован шестью ионами O^{2-} и тремя молекулами H_2O , образуя трехшапочную тригональную призму $[\text{EuO}_6(\text{H}_2\text{O})_3]$. 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 . Аналогичное связывание параллельных цепей в направлении a приводит к формированию плоских двумерных слоев, параллельных плоскости ac . 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 с любым из металлов и, соответственно, должна рассматриваться, как изолированная.

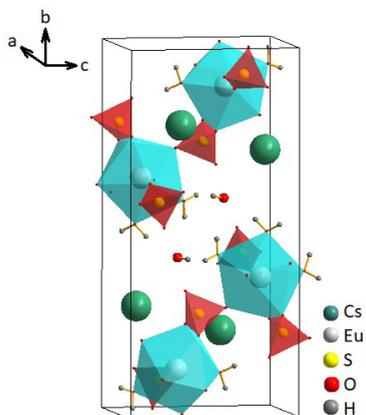


Рис. 9. Проекция кристаллической структуры $A\text{Eu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($A = \text{Cs}, \text{Rb}$)

Проведение кристаллизации растворов, содержащих стехиометрические количества ионов A^+ , Eu^{3+} , SO_4^{2-} ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$) в соотношении 1:1:2, в гидротермальных условиях, позволило получить безводные двойные сульфаты $\alpha\text{-A}\text{Eu}(\text{SO}_4)_2$. Согласно данным монокристаллической дифрактометрии, соединения $\alpha\text{-A}\text{Eu}(\text{SO}_4)_2$ кристаллизуются в ромбической сингонии и испытывают полиморфное превращение при нагревании, образуя моноклинные $\beta\text{-A}\text{Eu}(\text{SO}_4)_2$. Асимметричные части элементарных ячеек обоих структурных типов содержат по одному иону A^+ и Eu^{3+} и два иона SO_4^{2-} (рис. 10).

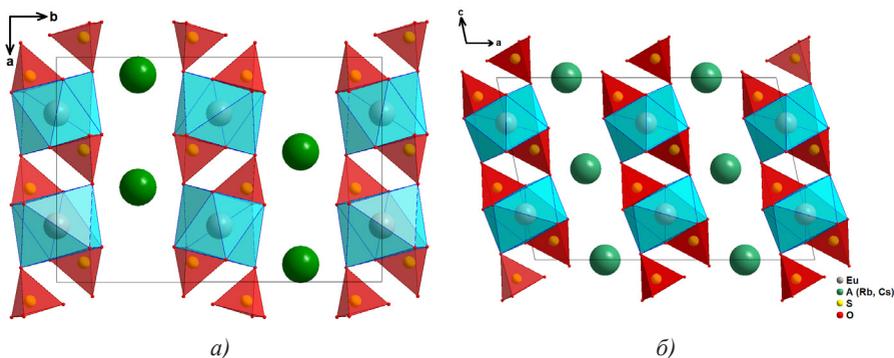


Рис. 10. Проекция кристаллической структуры соединений $\alpha\text{-A}\text{Eu}(\text{SO}_4)_2$ и $\beta\text{-A}\text{Eu}(\text{SO}_4)_2$ ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$)

В обоих случаях каждый ион Eu^{3+} координирован восемью атомами кислорода от шести сульфатных групп. Две сульфатные группы связывают ион ев-

ропия 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. Таким образом, β -модификация представляет собой несколько искаженную версию α -модификации. Оба вида полиморфных модификаций демонстрируют нестандартное поведение параметров ячеек при нагревании.

Наименьшее отклонение от центральной инверсионной симметрии кристаллического поля имеет место в случае ромбических полиморфных модификаций. Однако, моноклинные полиморфы демонстрируют лишь незначительные признаки увеличения центральной инверсионной симметрии по сравнению с ромбическими. Наиболее яркой особенностью, наблюдаемой в спектрах исследуемого набора 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 и не имеет каких-либо особенностей. Интересно, что температурная зависимость полосы ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ значительно слабее в случае $\alpha\text{-RbEu}(\text{SO}_4)_2$, чем в случае $\alpha\text{-CsEu}(\text{SO}_4)_2$. Скорее всего, параметры Джадда-Офельта, определяющие интенсивности отдельных полос в спектральных областях $f\text{-}f$ -переходов, имеют различное происхождение и по-разному проявляются в разных матрицах. Этому же эффекту следует приписать температурное поведение полосы ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ в $\alpha\text{-CsEu}(\text{SO}_4)_2$. В тесно структурированном $\alpha\text{-RbEu}(\text{SO}_4)_2$, из-за незначительной вариации полиэдров, условия для наблюдения этого эффекта становятся менее благоприятными.

Твердофазный синтез двойных сульфатов основан на взаимодействии сульфатов A_2SO_4 с сульфатом европия при нагревании. 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). 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 средство сульфатов серебра и европия отражается и в наиболее благоприятной энергетике процесса их объединения в двойной сульфат. При взаимодействии сульфата европия с сульфатами A_2SO_4 ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$) образуются $\beta\text{-AEu}(\text{SO}_4)_2$.

Взаимодействие сульфата европия с сульфатом серебра приводит образованию двойного сульфата $\text{AgEu}(\text{SO}_4)_2$, структура которого отличается от всех вышеописанных двойных сульфатов. Соединение кристаллизуется в триклинной сингонии. В этой структуре элементарная ячейка содержит по два иона Ag^+ и Eu^{3+} , а также четыре иона SO_4^{2-} (рис. 11). 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. В структуре обнаружены два типа сульфатных тетраэдров, что существенно влияет на спектроскопические свойства в ИК-диапазоне. В интервале температур 143–703 К средние коэффициенты линейного теплового расширения параметров ячейки очень близки по величине, поэтому $\text{AgEu}(\text{SO}_4)_2$ расширяется почти изотропно. При нагреве в токе аргона $\text{AgEu}(\text{SO}_4)_2$ стабилен до 780°C. Спектры люминесценции в области сверхзукного перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ содержат одиночную узкую и симметричную линию при 579.5 нм, что свидетельствует о хорошем кристаллическом качестве $\text{AgEu}(\text{SO}_4)_2$ и однородном локальном окружении ионов Eu^{3+} в структуре. Распределение полос люминесценции определяется окружением ионов Eu^{3+} в структуре. Обнаружено влияние ионов Ag^+ на распределение электронной плотности в позициях Eu^{3+} .

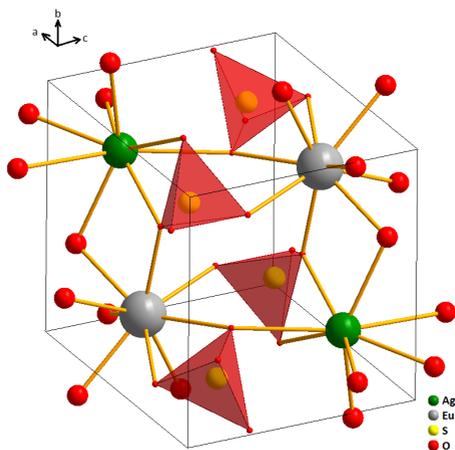


Рис. 11. Проекция кристаллической структуры $\text{AgEu}(\text{SO}_4)_2$

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. 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 , содержаще-

- го 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 моносульфида 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 характеризуются большой инертностью.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых журналах

1. **Denisenko, Yu. G.** Europium (II) Sulfate EuSO_4 : Synthesis Methods, Crystal and Electronic Structure, Luminescence Properties / Yu. G. Denisenko, A. E. Sedykh, A. S. Oreshonkov, M. S. Molokeev, N. O. Azarapin, E. I. Sal'nikova, O. D. Chimitova, O. V. Andreev, I. A. Razumkova, K. Müller-Buschbaum // *European Journal of Inorganic Chemistry*. — 2022. — V. 2022. — №. 12. — P. e202200043 (1-10).
2. **Denisenko, Yu. G.** Crystal Structure, Vibrational, Spectroscopic and Thermochemical Properties of Double Sulfate Crystalline Hydrate $[\text{CsEu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SO}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ and Its Thermal Dehydration Product $\text{CsEu}(\text{SO}_4)_2$ / Yu. G. Denisenko, M. S. Molokeev, A. S. Oreshonkov, A. S. Krylov, A. S. Aleksandrovsky, N. O. Azarapin, O. V. Andreev, I. A. Razumkova, V. V. Atuchin // *Crystals*. — 2021. — V. 11(9). — P. 1027 (1-25).

3. **Denisenko, Yu. G.** Crystal and Electronic Structure, Thermochemical and Photo-physical Properties of Europium-Silver Sulfate Monohydrate $\text{AgEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / Yu. G. Denisenko, A. E. Sedykh, M. S. Molokeev, A. S. Oreshonkov, A. S. Aleksandrovsky, A. S. Krylov, N. A. Khritokhin, E. I. Sal'nikova, O. V. Andreev, K. Müller-Buschbaum // *Journal of Solid State Chemistry*. — 2021. — V. 294. — P. 121898 (1-8).
4. **Денисенко, Ю. Г.** Кристаллическая структура оксисульфата европия $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ / Ю. Г. Денисенко, Н. О. Азарапин, Н. А. Хритохин, О. В. Андреев, С. С. Волкова // *Журнал неорганической химии*. — 2019. — Т. 64(1). — С. 9-14.
5. **Denisenko, Yu. G.** High-Temperature Oxidation of Europium (II) Sulfide / Yu. G. Denisenko, M. S. Molokeev, A. S. Krylov, A. S. Aleksandrovsky, A. S. Oreshonkov, V. V. Atuchin, N. O. Azarapin, P. E. Plyusnin, E. I. Sal'nikova, O. V. Andreev. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. — 2019. — V. 79. — P. 62-70.
6. **Denisenko, Yu. G.** Structure, Thermal Stability, and Spectroscopic Properties of Triclinic Double Sulfate $\text{AgEu}(\text{SO}_4)_2$ with Isolated SO_4 Groups / Yu. G. Denisenko, V. V. Atuchin, M. S. Molokeev, A. S. Aleksandrovsky, A. S. Krylov, A. S. Oreshonkov, S. S. Volkova, O. V. Andreev // *Inorganic Chemistry*. — 2018. — V. 57(21). P. 13279-13288.
7. **Denisenko, Yu. G.** Exploration of Structural, Thermal and Spectroscopic Properties of Self-Activated Sulfate $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ with Isolated SO_4 Groups / Yu. G. Denisenko, A. S. Aleksandrovsky, V. V. Atuchin, A. S. Krylov, M. S. Molokeev, A. S. Oreshonkov, N. P. Shestakov, O. V. Andreev // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. — 2018. — V. 68. P. 109-116.
8. **Denisenko, Yu. G.** Thermal Decomposition of Europium Sulfates $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ and EuSO_4 / Yu. G. Denisenko, N. A. Khritokhin, O. V. Andreev, S. A. Basova, E. I. Sal'nikova, A. A. Polkovnikov // *Journal of Solid State Chemistry*. — 2017. — V. 255. — P. 219-224.

Монография

Андреев О. В., Сульфаты и оксисульфиды редкоземельных элементов / О. В. Андреев, **Ю. Г. Денисенко**, С. А. Оссени, В. Г. Бамбуров, Е. И. Сальникова, Н. А. Хритохин, П. О. Андреев, А. А. Полковников // Министерство образования и науки Российской Федерации, Тюменский государственный университет, Институт химии; Российская академия наук, Уральское отделение, Институт химии твердого тела. — Тюмень: Издательство Тюменского государственного университета, 2017. — 228 с.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность коллегам за неоценимую помощь в работе над диссертационным исследованием: с.н.с. лаборатории кристаллофизики Института физики им. Л. В. Киренского СО РАН, к. ф.-м. н. Молокееву М. С., с. н. с. лаборатории когерентной оптики Института физики им. Л. В. Киренского СО РАН к. ф.-м. н. Александровскому А. С., с. н. с. лаборатории молекулярной спектроскопии Института физики им. Л. В. Киренского СО РАН к. ф.-м. н. Крылову А. С., с. н. с. ЦКП «Химический анализ и идентификация веществ» Тюменского государственного университета к. х. н. Восковой С. С., с. н. с. лаборатории молекулярной спектроскопии Института физики им. Л. В. Киренского СО РАН к. ф.-м. н. Орешонкову А. С., заведующему лаборатории микроскопии Тюменского государственного университета Бобылеву А. Н., профессору кафедры неорганической и физической химии Тюменского государственного университета к. х. н. Хритохину Н. А. и руководителю лаборатории оптических материалов и структур Института физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН к. ф.-м. н. Агучину 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 Хойлеру и Марселю Зойфферту*.

* 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.

Подписано в печать 29.07.2022. Тираж 120 экз.
Объем 1,0 уч.-изд. л. Формат 60×84/16. Заказ 317.

ТюмГУ-Press
625003, г. Тюмень, ул. Володарского, 6
Тел.: (3452) 59-75-34, 59-74-81
E-mail: izdatelstvo@utmn.ru