

жание серы увеличено, средняя масса растений меньше более чем на 31%. В серии раствора B_6 средняя масса ниже в 5,3 раза относительно контроля и составляет 4,8 мг. С недостатком азота в последних составах растворов, по всей вероятности, и связано замедление роста растений, а также светлая окраска и утончение стеблей [4].

Сопоставив результаты нашего эксперимента с областью эмпирически подобранных составов питательных растворов других авторов (рис. 3), видно, что положение биозоны было определено в основном верно. Оказалось также, что растения могут расти за очерченной биозоной, хотя эффективность роста и развития растений снижается по биомассе в среднем на 31 %.

В эксперименте с другим видом экспериментальной культуры – Кресс-салатом (*Lepidium sativum* L.) [3], полученные результаты были близки данным настоящей работы, что может указывать на универсальность концепции биозон.

Литература

1. Солдатов В. С., Перышкина Н. Г. Ионитные почвы. – Минск: Наука и техника, 1978. – 272 с.
2. Солдатов В. С., Бычкова В. А. Ионообменные равновесия в многокомпонентных системах. – Минск: Наука и техника, 1988. – 358 с.
3. Балашев Л. Л. Словарь полезных растений на двадцати европейских языках. – М.: Наука, 1970. – 368 с.
4. Медведев С. С. Физиология растений. – СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2004. – 496 с.

O. V. IONOVA, V. S. SOLDATOV

PHYSICAL CHEMICAL APPROACH TO OPTIMIZING OF THE ANIONIC COMPOSITION OF NUTRIENT SOLUTIONS FOR PLANTS

Summary

The outlines of the anionic biozone (the area of optimal anionic compositions at a constant ratio of cations) was found in the biological experiment by growing *Lolium perenne* on the solutions with different ratio of macroanions NO_3^- , H_2PO_4^- and SO_4^{2-} varied along the lines of thermodynamic simplification in the Gibbs triangle. It appeared that the compositions of almost all nutrient solutions established empirically by different authors are situated in the biozone. Moreover, there are infinite varieties of other compositions that also provide intensive plant growth. Acceptable compositions have also solutions in a large area outside of the biozone.

УДК 537.621.4+546.73+54.165.2+666.265

И. Н. КАНДИДАТОВА

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЛЛАТОВ ПРАЗЕОДИМА-ЛАНТАНА

Белорусский государственный технологический университет, Минск

Введение. В литературе опубликовано много работ, посвященных изучению фазовых диаграмм $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3$, $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{In}_2\text{O}_3$, механизма и кинетики образования соединений оксидов редкоземельных металлов (Ln_2O_3) с оксидами Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 [1–7], а также исследованию их магнитных, электрических, оптических свойств [7, 8]. Однако практически не исследованы твердые растворы алюминатов, галлатов, индатов двух и более различных редкоземельных элементов.

Цель работы – синтез галлатов двойной системы $\text{PrGaO}_3 - \text{LaGaO}_3$ и изучение их кристаллической структуры, магнитных и люминесцентных свойств.

Методика эксперимента. Галлаты $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{GaO}_3$ ($x = 0,0-1,0$) получали керамическим методом из оксидов Ga_2O_3 , Pr_6O_{11} , La_2O_3 . Все реактивы имели квалификацию не ниже «х. ч.». Оксид лантана был предварительно прокален при 1173 К в течение 1 ч. Порошки исходных соединений,

взятые в заданных молярных соотношениях, смешивали и мололи в планетарной мельнице «Pulverizette 6» с добавлением этанола. Полученную шихту с добавлением этанола прессовали под давлением 50–75 МПа в таблетки, которые затем обжигали при 1473 К на воздухе в течение 4 ч. Таблетки дробили, перемалывали, прессовали в бруски длиной 30 мм и сечением 5'5 мм², которые обжигали при температуре 1523 К на воздухе в течение 11 ч.

Рентгеновские дифрактограммы получали на дифрактометре D8 ADVANCED с использованием CuK_α -излучения в диапазоне углов 2Θ 20–80°. Параметры кристаллической структуры исследованных галлатов определяли при помощи рентгеноструктурного табличного процессора RTP.

Удельную намагниченность (σ) и удельную магнитную восприимчивость ($\chi_{\text{уд}}$) образцов измеряли вибрационным методом в интервале температур 6–300 К в полях до 14 Тл на универсальной высокополевой измерительной системе (Cryogenic Ltd, London, 4IS) в Научно-практическом центре (НПЦ) НАН Беларуси по материаловедению, а также методом Фарадея в интервале температур 77–950 К в магнитном поле 0,86 Тл на установке лаборатории физики магнитных материалов также НПЦ НАН Беларуси по материаловедению.

Измерения спектров люминесценции (СЛ) и спектров возбуждения люминесценции (СВЛ) проводили на модернизированном спектроизмерительном комплексе СДЛ-2М, состоящем из светосильного монохроматора возбуждения МДР-12 и монохроматора регистрации МДР-23. В качестве источника возбуждения использовали ксеноновую лампу ДКсШ-120. Регистрацию светового сигнала после прохождения монохроматора регистрации осуществляли с помощью охлаждаемого фотоумножителя ФЭУ-100 (диапазон 230–800 нм) в режиме счета фотонов. Погрешность при измерении спектров не превышала $\pm 5\%$.

Результаты и их обсуждение. Анализ рентгеновских дифрактограмм (рис. 1) показал, что исследованные образцы галлатов празеодима-лантана $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{GaO}_3$ при $0,3 \leq x \leq 1,0$ были однофазными. На рентгенограммах образцов с $0,0 \leq x \leq 0,2$ присутствовали самые интенсивные линии оксидов Pr_2O_3 и Ga_2O_3 . Положение максимумов рентгеновских линий основной фазы при увеличении степени замещения x ионов празеодима Pr^{3+} в PrGaO_3 ионами лантана La^{3+} постепенно смещалось в сторону больших углов, что указывает на образование в системе PrGaO_3 – LaGaO_3

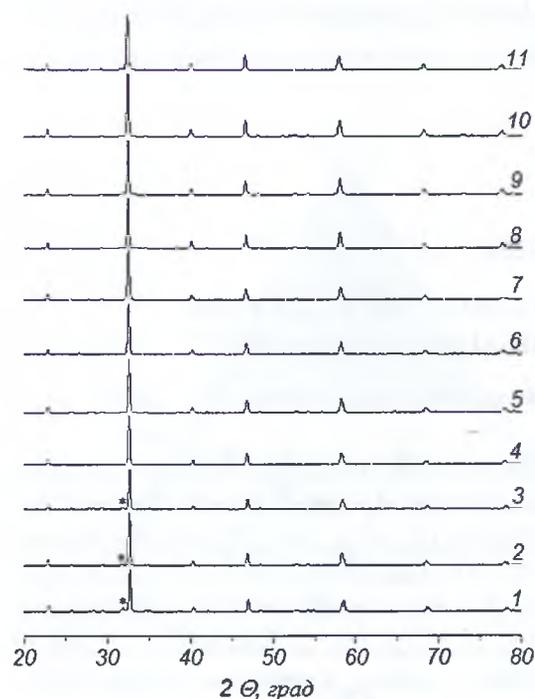


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов галлатов празеодима-лантана $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{GaO}_3$ при различных значениях x : $x = 0$ (1); 0,1 (2); 0,2 (3); 0,3 (4); 0,4 (5); 0,5 (6); 0,6 (7); 0,7 (8); 0,8 (9); 0,9 (10); 1,0 (11)

непрерывного ряда твердых растворов $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{GaO}_3$ с кристаллической структурой орторомбически искаженного перовскита. При увеличении степени замещения x ионов Pr^{3+} ионами La^{3+} , ионный радиус которых на 0,004 нм больше ионного радиуса Pr^{3+} [9], наблюдается незначительный рост параметров a и c , а также объема V элементарной ячейки орторомбически искаженной структуры перовскита твердых растворов $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{GaO}_3$ (табл. 1). Параметр b остается практически неизменным. Увеличение степени замещения x от 0 до 1 приводит к изменению знака степени орторомбического искажения ($\epsilon = (b - a)/a$) с положительного для $x \leq 0,5$ на отрицательный для $x > 0,5$. Параметры a , b , c элементарной ячейки галлатов PrGaO_3 и LaGaO_3 хорошо согласуются с литературными данными: $a = 0,54580$ нм; $b = 0,549$ нм; $c = 0,77330$ нм для PrGaO_3 , [10], $a = 0,55243$ нм; $b = 0,54925$ нм; $c = 0,77745$ нм для LaGaO_3 [11].

Температурные зависимости удельной магнитной восприимчивости $\chi_{\text{уд}}$, определенные методом Фарадея и вибрационным методом для образцов галлатов $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{GaO}_3$, различаются незначительно. Они показывают, что увеличение степени замещения x приводит, как и ожидалось, к уменьшению величины $\chi_{\text{уд}}$. Для интервалов температур, в которых выполняется

закон Кюри–Вейсса, были рассчитаны постоянные Вейсса (Θ) и эффективный магнитный момент ионов празеодима Pr^{3+} ($\mu_{\text{эф}} \text{Pr}^{3+}$), которые для однофазных образцов $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{GaO}_3$, ($0,3 \leq x \leq 0,9$) приведены в табл. 2.

Эффективный магнитный момент ионов Pr^{3+} ($\mu_{\text{эф}} \text{Pr}^{3+}$), рассчитанный по температурной зависимости удельной магнитной восприимчивости, полученной методом Фарадея, для образца с $x = 0,3$ равен $3,59 \mu_{\text{B}}$, что близко к теоретическому и экспериментально полученному значению эффективного магнитного момента ионов Pr^{3+} в оксиде Pr_2O_3 , равному $3,58$ и $3,59 \mu_{\text{B}}$ соответственно [12]. Постепенное уменьшение $\mu_{\text{эф}} \text{Pr}^{3+}$ в твердых растворах $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{GaO}_3$ при увеличении степени замещения x от $0,5$ до $0,8$ для вибрационного метода измерения $\chi_{\text{уд}}$ и от $0,3$ до $0,8$ при измерении $\chi_{\text{уд}}$ методом Фарадея, вероятно, связано, как и в случае индатов $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ [13], с увеличением «частичного замораживания» орбитального магнитного момента ионов Pr^{3+} кристаллическим полем с симметрией C_s орторомбически искаженной структуры перовскита [12] и увеличением расстояния между ионами $\text{Pr}^{3+} - \text{Pr}^{3+}$ в результате уменьшения их концентрации в редкоземельной подрешетке перовскита $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{Ga(In)O}_3$.

Таблица 1. Параметры a , b , c , объем V элементарной кристаллической ячейки и степень орторомбического искажения (ϵ) для галлатов $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{GaO}_3$

$\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{GaO}_3$, при x	Параметры элементарной кристаллической ячейки				
	a , нм	b , нм	c , нм	$V \cdot 10^3$, нм ³	$\epsilon = \frac{b-a}{a} 10^2$
0,0	0,546(1)	0,548(0)	0,774(3)	231,(7)	0,34
0,1	0,547(0)	0,549(0)	0,774(4)	232,(6)	0,37
0,2	0,547(6)	0,549(1)	0,775(0)	233,(0)	0,28
0,3	0,548(4)	0,549(2)	0,775(5)	233,(6)	0,16
0,4	0,548(5)	0,549(3)	0,775(9)	233,(7)	0,14
0,5	0,549(1)	0,549(3)	0,776(4)	234,(2)	0,02
0,6	0,549(7)	0,549(4)	0,776(7)	234,(5)	-0,05
0,7	0,550(1)	0,549(8)	0,777(7)	235,(0)	-0,06
0,8	0,550(2)	0,550(0)	0,778(2)	235,(5)	-0,04
0,9	0,550(8)	0,549(9)	0,778(1)	235,(7)	-0,17
1,0	0,551(9)	0,549(3)	0,778(2)	235,(6)	-0,47

Таблица 2. Постоянные Вейсса (Θ) и эффективный магнитный момент ионов Pr^{3+} ($\mu_{\text{эф}} \text{Pr}^{3+}$) в интервале температур выполнения закона Кюри–Вейсса для однофазных образцов галлатов $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{GaO}_3$

$\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{GaO}_3$, при x	Метод Фарадея			Вибрационный метод		
	$\mu_{\text{эф}} \text{Pr}^{3+}$, μ_{B}	Θ , К	интервал температур, К	$\mu_{\text{эф}} \text{Pr}^{3+}$, μ_{B}	Θ , К	интервал температур, К
0,3	3,59	-39,20	95–175	3,23	-39,70	75–270
0,4	–	–	–	3,37	-46,47	60–195
0,5	–	–	–	3,41	-43,14	65–290
0,6	3,36	-23,57	90–220	3,39	-48,88	70–300
0,7	3,39	-27,51	90–220	3,35	-42,37	75–300
0,8	3,32	-24,55	95–200	3,11	-40,94	70–250
0,9	3,32	-28,05	90–150	3,50	-38,68	75–245

Постоянные Вейсса (Θ) галлатов $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{GaO}_3$ имеют отрицательный знак. Это позволяет предположить, что при температурах ниже 1 К исследованные твердые растворы перейдут в антиферромагнитное состояние.

Установлено, что при температуре 5 К магнитное поле порядка 14 Тл не намагничивает твердые растворы галлатов $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{GaO}_3$ до насыщения.

Спектры возбуждения люминесценции и фотолюминесценции для галлатов $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{GaO}_3$ ($x = 0,8; 0,9$) приведены на рис. 2, a и b соответственно. Наибольшей интенсивностью излучения обладает образец с $x = 0,9$ (содержание иона-активатора Pr^{3+} 10 мол.%), а при увеличении содер-

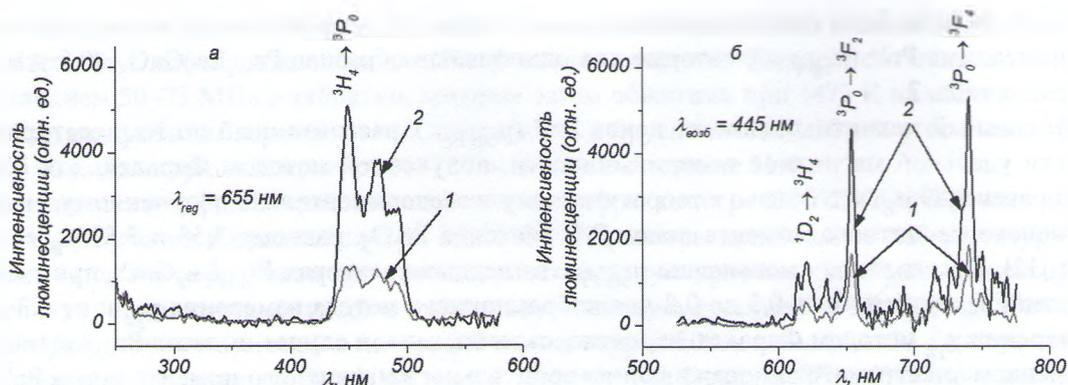


Рис. 2. Спектры возбуждения люминесценции ($\lambda_{\text{рег}} = 655 \text{ нм}$) и фотолюминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 445 \text{ нм}$) твердых растворов $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{GaO}_3$ при различных значениях x : $x = 0,8$ (1); $0,9$ (2)

жания ионов Pr^{3+} интенсивность излучения уменьшается, т. е. наблюдается концентрационное тушение фотолюминесценции либо кросс-релаксационное взаимодействие. Максимумы полос фотолюминесценции твердого раствора $\text{Pr}_{0,1}\text{La}_{0,9}\text{GaO}_3$ приведены в табл. 3 в сравнении с максимумами излучения исследованного нами ранее твердого раствора $\text{Pr}_{0,1}\text{La}_{0,9}\text{InO}_3$ [14].

Анализ данных, приведенных в табл. 3, показывает, что длины волн максимумов излучения твердых растворов $\text{Pr}_{0,1}\text{La}_{0,9}\text{GaO}_3$ и $\text{Pr}_{0,1}\text{La}_{0,9}\text{InO}_3$ очень близки, что можно объяснить практически одинаковым влиянием кристаллического поля симметрии C_S в LaInO_3 и LaGaO_3 на ион Pr^{3+} .

Т а б л и ц а 3. Максимумы длин волн полос излучения ($\lambda_{\text{изл}}$) и их обратные значения ($\nu_{\text{изл}}$) на спектрах фотолюминесценции для образцов $\text{Pr}_{0,1}\text{La}_{0,9}\text{GaO}_3$ и $\text{Pr}_{0,1}\text{La}_{0,9}\text{InO}_3$, а также $f-f$ переходы, обуславливающие излучение, и их энергетические интервалы

$\text{Pr}_{0,1}\text{La}_{0,9}\text{GaO}_3$ ($\lambda_{\text{возб}} = 445 \text{ нм}$)		$\text{Pr}_{0,1}\text{La}_{0,9}\text{InO}_3$ ($\lambda_{\text{возб}} = 440 \text{ нм}$)		$f-f$ переходы (энергетический интервал перехода, см^{-1})
$\lambda_{\text{изл}}, \text{нм}$	$\nu_{\text{изл}}, \text{см}^{-1}$	$\lambda_{\text{изл}}, \text{нм}$	$\nu_{\text{изл}}, \text{см}^{-1}$	
614	16287	614	16287	${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ (16750)
621	16103	622	16077	
635	15748	635	15748	
654	15291	655	15267	${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_2$ (15375)
—	—	693	14430	
715	13986	717	13947	${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_4$ (13625)
741	13495	740	13514	

Из анализа СВЛ и спектра ФЛ можно сделать вывод, что твердый раствор $\text{Pr}_{0,1}\text{La}_{0,9}\text{GaO}_3$ является высокоэффективным фотолюминофором, излучающим в сине-зеленой и красной области видимого света, что делает его перспективным для использования при создании светодиодов белого света.

Заключение. В настоящей работе синтезированы твердые растворы $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{GaO}_3$ ($x = 0,0-1,0$), исследована их кристаллическая структура, магнитные и люминесцентные свойства. Показана их перспективность как люминофоров для светодиодов белого света.

Литература

1. Арсеньев П. А. и др. Соединения редкоземельных элементов. Системы с оксидами элементов I – III групп. – М.: Наука, 1983. – 280 с.
2. Федоров П. И., Мохосов М. В., Алексеев Ф. П. Химия галлия, индия и таллия. – Новосибирск: Наука, 1977. – 224 с.
3. Портной К. И., Тимофеева Н. И. Кислородные соединения редкоземельных элементов. – М.: Металлургия, 1986. – 480 с.
4. Арсеньев П. А. // Химия твердого тела. 1979. Вып. 3. С. 131–134.
5. Писаренко В. Ф. // Соросовский образов. журн. 1996. № 11. С. 111–116.
6. Торопов Н. А. и др. Диаграммы состояния силикатных систем. Справ. Вып. первый. Двойные системы. – Л.: Наука. 1972. – 822 с.

7. Поротников Н. П. и др. // Журн. неорганической химии. 1980. Т. 25. Вып. 12. С. 3224–3228.
8. Горюховская Н. Б. и др. // Журн. неорганической химии. 1982. Т. 27. Вып. 3. С. 592–594.
9. Шаскольская М. П. Кристаллография. Учеб. для ВТУЗов. – М.: Высшая школа, 1976. – 391 с.
10. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card № 01-081-2307.
11. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card № 01-089-7946.
12. Звездин А. К. и др. Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах. – М.: Наука, 1985. – 288 с.
13. Кандидатова И. Н. и др. // Тез. докл. Междунар. конф. «HighMatTech». 3–7 октября 2011 г. – Киев, 2011. С. 314.
14. Кандидатова И. Н. и др. Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуктов. IV Международный конф. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева : тез. докл.: в 2 т. Т. 1. / М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева: ИФХЭ им. А. Н. Фрумкина РАН, 2012. С. 179–181.

I. N. KANDIDATOVA

SYNTHESIS AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF PRASEODYMIUM-LANTHANUM GALLATES

Summary

$\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{GaO}_3$ ($0 \leq x \leq 1,0$) solid solutions were synthesized by ceramic method at 1523 K and their crystal structure, magnetic and luminescent properties investigated. It was found that the $0,3 \leq x \leq 1,0$ samples were single-phased and had the orthorhombically distorted perovskite structure. The $0,0 \leq x \leq 0,2$ samples also contained Pr_5O_9 и Ga_2O_3 phases. It was shown that $\text{Pr}_{0,1}\text{La}_{0,9}\text{GaO}_3$ has a promising application as a phosphor for white LEDs.

УДК 616-002:57.083.3

Т. А. КАРПЕНКО, А. А. ЯСТРЕБОВА, М. Н. ТИШКЕВИЧ,
Н. В. ПИВЕНЬ, А. И. БУРАКОВСКИЙ

РОЛЬ ЭПИДЕРМАЛЬНОГО ФАКТОРА РОСТА ЧЕЛОВЕКА В ОНКОГЕНЕЗЕ И ЕГО ИММУНОХИМИЧЕСКАЯ ДЕТЕКЦИЯ

Институт биоорганической химии НАН Беларуси, Минск

Введение. Одной из основных причин смертности в промышленно развитых странах мира являются злокачественные новообразования. По данным ВОЗ каждый год онкологические заболевания различных локализаций вновь диагностируются у 12,6 млн человек, в том числе в Республике Беларусь у 31,2 тыс. человек. Согласно данным Международного агентства по изучению рака, к 2030 г. прогнозируется повышение заболеваемости злокачественными опухолями до 21,4 млн и возрастание смертности до 13,2 млн человек в год [1].

Основными свойствами всех злокачественных опухолей являются повышенная способность к пролиферации, утрата способности к полной дифференцировке и апоптотической гибели, инвазивный рост и метастазирование. Из-за чего опухолетрансформированные клетки имеют преимущество перед нормальными клетками во время роста и выживания. Если в здоровой ткани существует баланс между процессами пролиферации и гибели клетки, то в ткани опухоли имеет место автономная и неограниченная пролиферация клеток [2].

В результате генетических мутаций снижается способность трансформированных клеток активировать программу апоптоза, что, с одной стороны, способствует прогрессированию опухолевого процесса, а с другой – может стать причиной множественной лекарственной устойчивости [2]. В последнее время уделяется большое внимание изучению молекулярных маркеров, характеризующих апоптоз и пролиферацию при различных злокачественных новообразованиях и выступающих тем самым в роли диагностических и прогностических критериев онкологических заболеваний различной локализации [3]. Одним из объектов активно изучаемых в последние годы в качестве клинко-диагностического и патогенетического маркера является семейство эпидермального фактора роста (ЭФР).