

磷酸盐、氟磷酸盐和氟化物玻璃中离子的光谱和波谱研究 II: Mn^{2+} 、 Fe^{3+}

刘慧民 千福熹

(中国科学院上海光学精密机械研究所)

提 要

在前文[1]的基础上对 Mn^{2+} 的吸收光谱和荧光光谱进行了研究。结合 ESR 实验结果,分析了 Mn^{2+} 的配位状况,认为在这三种玻璃中, Mn^{2+} 都处于八面体配位中。理论计算与实验结果相符。

对以 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 两种稳定价态存在的铁离子吸收光谱进行了研究。结合其 ESR 波谱,认为 Fe^{3+} 也处于八面体中。

一、引 言

在氧化物玻璃中,不少学者^[2,14~16]对 Mn^{2+} 和 Fe^{3+} 的吸收光谱作过全面的研究,他们或是根据结构已知的晶体和溶液的光谱,或是结合其它分析手段来判断玻璃中这些离子的配位状况。

在氟磷酸盐玻璃中关于 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 离子光谱和波谱方面的研究工作,目前国外还未开展。氟化物玻璃中的研究也还不多。显然,作为一种新型的发光材料,研究它们的光谱和波谱性质以及基质的变化对光谱和波谱的影响是很有意义的。

二、 Mn^{2+}

磷酸盐、氟磷酸盐和氟化物玻璃的化学成分及光谱实验方法见文献[10]。ESR 波谱的测定采用 Hilger & Watts 公司的 ESR-3 型高频小调场 X 波段电子自旋共振波谱仪,微波频率 ~ 9.4 GHz, 100 KC 调制宽度 ~ 10 G。

在磷酸盐、氟磷酸盐玻璃中掺入 1.0~1.5 Wt% 的 $MnCO_3$, 氟化物玻璃中掺入 1.5 Wt% 的 $MnCl_2$ 后,这些玻璃样品基本上呈无色透明,略带淡粉红色。它们的吸收光谱示于图 1。磷酸盐和氟磷酸盐玻璃都包含两个较明显的不对称吸收带。实际上每个带都由两个吸收峰叠加而成。在磷玻璃中,可以分辨出 27900 和 28800 cm^{-1} 两个吸收峰。它们分别属于 ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_2(D)$ 和 ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E(D)$ 的吸收。就一级近似而言,自旋四重态 ${}^4T_2(D)$ 和 ${}^4E(D)$ 是简并的,但在强场近似中,当考虑了组态相互作用后,从后面将要提到的能量矩阵(4), (7)可以清楚地看到, ${}^4T_2(D)$ 与 ${}^4E(D)$ 的能级是分开的,虽然这种分裂很小,但在磷玻璃中仍被分辨出来。

在氟玻璃中,短波区的吸收带被淹没而未被分开开。这是因为氟玻璃很容易析晶,而对弱吸收的掺 Mn^{2+} 玻璃,必须用很厚的样品来进行测定。这样在较大的光程范围内,微小的析晶导致短波区透过率急剧下降。

所观察到的吸收峰可确定为下面的能级跃迁,如表所示。

	${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_1$ 或 ${}^4E(G)$ (cm^{-1})	${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_2(D)$ (cm^{-1})	${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E(D)$ (cm^{-1})
磷酸盐(P)	24500	27900	28800
氟磷酸盐(FP)	24500	—	28800
氟化物(F)	25000	—	—

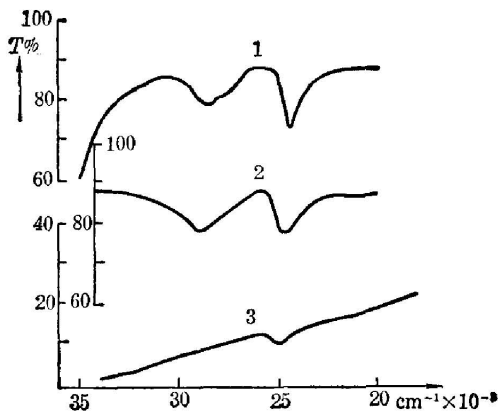


图 1 不同玻璃中 Mn^{2+} 的吸收光谱

1—磷酸盐玻璃; 2—氟磷酸盐玻璃; 3—氟化物玻璃

Fig. 1 Absorption spectra of Mn^{2+} in different glasses

1—phosphate; 2—fluorophosphate; 3—fluoride

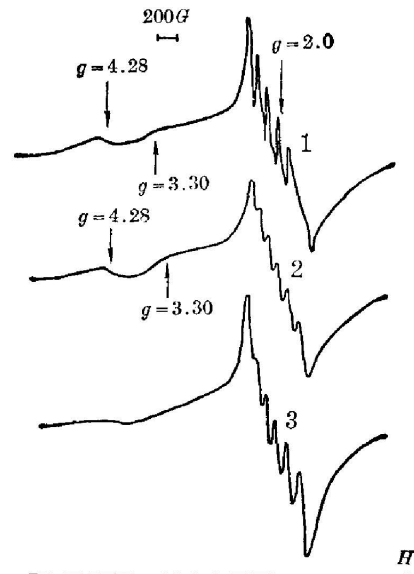


图 2 不同玻璃中 Mn^{2+} 的 ESR 谱(室温)

1—磷酸盐玻璃; 2—氟磷酸盐玻璃; 3—氟化物玻璃

Fig. 2 ESR spectra of Mn^{2+} in different glasses at room temperature

1—phosphate; 2—fluorophosphate; 3—fluoride

其中磷玻璃和氟磷玻璃中两个 4E 吸收带峰值位置相同, 它们都在 24500 cm^{-1} 。为了判别三种玻璃中, Mn^{2+} 离子所处格位的对称性, 作了顺磁共振波谱的测定。图 2 是这三种玻璃中, 掺入 $0.1\text{ Wt}\%$ $MnCO_3$ 或 $MnCl_2$ 的 ESR 谱。每一种玻璃在高场 $g=2$ 处都呈现六条超精细结构谱线, 它来源于 Mn^{55} 核自旋($I=5/2$)的贡献。

在磷酸盐、氟磷酸盐玻璃中, 低场 $g=4.28$ 处还有一个较弱的共振信号。在 $g=3.3$ 处还有一个“肩”。氟化物玻璃中未观察到这些低场信号, 但 $g=2$ 处的信号强度却比其它两种玻璃为高。

超精细分裂常数为 $|A|_P=83.3G$, $|A|_{FP}=87.5G$, $|A|_F=90.8G$ 。从略带畸变的八面体对称模型出发, 我们对谱线的有效 g 因子作了分析计算。结果表明, 谱线的解析可用自旋哈密顿

$$\hat{\mathcal{H}}_s = g_0 \beta \hat{H} \cdot \hat{S} + D \left[\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) + A \hat{I} \cdot \hat{S} \quad (1)$$

描述。对处于中介质场的 Mn^{2+} 离子来说, $3d^5$ 处于高自旋态 $S=I=5/2$ 。高场 $g=2$ 的共振可证明是格位具有 $E=0$, $D \neq 0$ 时, 顺磁离子基态零场分裂所引起的最低 Kramers 双重态之间共振跃迁的结果。 $g=4.28$ 和 3.3 的信号起源于 $E \neq 0$, $D \neq 0$ 的格位。通过研究和分析还可以证明, 在这三种玻璃中, Mn^{2+} 是属于六配位的。自旋哈密顿参数: $0 \leq D/h\nu \leq 4$ GHz, $1/4 \leq \lambda \leq 1/3$ ($\lambda = E/D$)。并且系统从磷酸盐 \rightarrow 氟磷酸盐 \rightarrow 氟化物玻璃, 格位的对称性逐渐增高, 趋向于较规则的八面体, 在氟化物玻璃中低场 $g=4.28$, 3.3 的信号已经消失。同时 Mn^{2+} 的超精细分裂常数 $|A|_P < |A|_{FP} < |A|_F$ 也表明, 在这三种玻璃中, 过渡离子与配位体之间化学键的性质随着磷酸盐 \rightarrow 氟磷酸盐 \rightarrow 氟化物玻璃的次序, 离子性逐渐增加, 共价性降低。

综合 ESR 和吸收光谱的测定结果, 可以对 Mn^{2+} 离子的能级分裂作进一步分析。根据 Tanabe & Sugano^[10] 能量矩阵:

$${}^6A_1({}^6S) = -35B, \quad (2)$$

$${}^6A_1({}^4G) = -25B + 5C, \quad (3)$$

$${}^4E({}^4D, {}^4G),$$

$$\begin{bmatrix} t_2^2 e^2 & -22B + 5C & -2\sqrt{3}B \\ t_2^2 e^2 & & -21B + 5C \end{bmatrix}^{\circ} \quad (4)$$

将(2)式代入(4)式, 可求得能量为

$$\Delta E {}^4E(D) = 17B + 5C, \quad (5)$$

$$\Delta E {}^4E(G) = 10B + 5C. \quad (6)$$

两能级差为 $7B$, 将实验测得的两峰值代入(5)、(6)两式, 可解得 B 值。但这样求得的 B 值相对于自由离子 Mn^{2+} 的 B 值要减少 $\sim 39\%$, 显得不太合理。我们又通过另一途径进行计算, 假如按照 Tanabe & Sugano $C/B \sim 4.5$, 由(6)式, 得到 $B_P = 750$, $B_{FP} = 760$, $B_F = 770$, 则通过 4T_2 , 4T_1 能量矩阵可求得 D_q 与 ${}^4T_1(G)$ 的理论值。按照 Лунтер^[8], 4T_2 矩阵为

$${}^4T_2({}^4G, {}^4D, {}^4F),$$

$$\begin{bmatrix} 22B + 7C & -0.05466\Delta & -0.75591\Delta \\ & 10B + 5C & 0 \\ & & 178 + 5C \end{bmatrix}^{\circ} \quad (7)$$

磷玻璃中, 4T_2 吸收峰在 27900 cm^{-1} , 将它和 $B_P = 750$ 代入(7)式, 解得 $\Delta_P = 7650 \text{ cm}^{-1}$ 。配位场强 Δ_P 的大小是和 ESR 实验结论认为 Mn^{2+} 处于八面体配位相符的。 4T_1 的能量矩阵为:

$${}^4T_1({}^4G, {}^4P, {}^4F),$$

$$\begin{bmatrix} 22B + 5C & 0 & -0.44722\Delta \\ & 7B + 7C & -0.89444\Delta \\ & & 10B + 5C \end{bmatrix}^{\circ} \quad (8)$$

将 $B_P = 750$, $\Delta_P = 7650$ 代入(8)式, 得 ${}^4T_1(G)$ 的能级为 19050 cm^{-1} , 与文献 [15~17] 相符, 说明这种 B 值的选取是合理的。

无机玻璃中一般都能观察到 Mn^{2+} 的荧光。当紫外辐射被吸收后, Mn^{2+} 离子跃迁到各个高能级的激发态, 然后通过一系列快速无辐射跃迁过程返回到 ${}^4T_1(G)$ 能级。从 ${}^4T_1(G)$ 能级通过辐射跃迁产生可见荧光回到基态 ${}^6A_1(S)$ 。 Mn^{2+} 的荧光一般呈红色或绿色, 视玻璃基质而异, 相应于发射频率为 $\sim 16500\text{ cm}^{-1}$, $\sim 19000\text{ cm}^{-1}$ 。

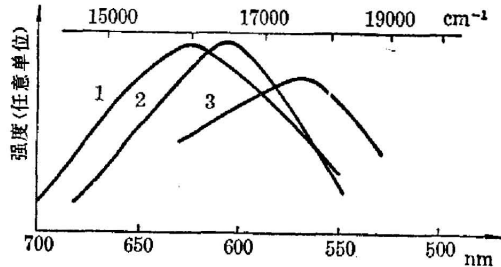


图3 不同玻璃中 Mn^{2+} 的荧光光谱(室温)

1—磷酸盐玻璃; 2—氟磷酸盐玻璃; 3—氟化物玻璃

Fig. 3 Fluorescence spectra of Mn^{2+} in different glasses (room temperature)

1—phosphate; 2—fluorophosphate; 3—fluoride

荧光强度与温度的关系不甚明显。荧光峰值位置分别为: $16000\text{ cm}^{-1}(6250\text{ \AA})$; $16390\text{ cm}^{-1}(6100\text{ \AA})$; $17570\text{ cm}^{-1}(5690\text{ \AA})$ 。

根据 Mn^{2+} 在这三种玻璃中的荧光发射频率, 可以判断它主要是六配位的, 与我们 ESR 测定的结果相符。同时, 三种玻璃不同的荧光峰值也表明场强 D_q 和 B 值不同。

三、 Fe^{3+}

我们在氟磷酸盐玻璃中掺入 1.0 Wt% Fe_2O_3 , 作了吸收光谱的测定(见图 4)。紫外区的高强度吸收是 Fe^{3+} 离子的电荷迁移带。红外 9500 cm^{-1} 处的吸收是属于 Fe^{3+} 离子的。因此在氟磷酸盐玻璃中, 铁是以两种价态存在的。此外在 18700 cm^{-1} 处还有一个宽的弱吸收带。

从图 4 的吸收光谱来判断 Fe^{3+} 的配位状态是比较困难的。为此我们对它作了电子自旋共振研究。图 5 为氟磷玻璃中 Fe^{3+} 的 ESR 谱。在 $g=4.288$ 处和 1.974 处有两个共振

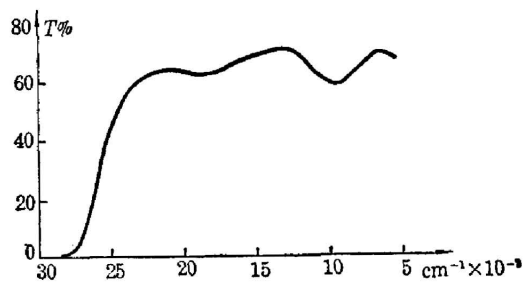


图4 氟磷酸盐玻璃中掺入 1.0 Wt% Fe_2O_3 的吸收光谱

Fig. 4 Absorption spectrum of fluorophosphate glass doped with 1.0 Wt% Fe_2O_3

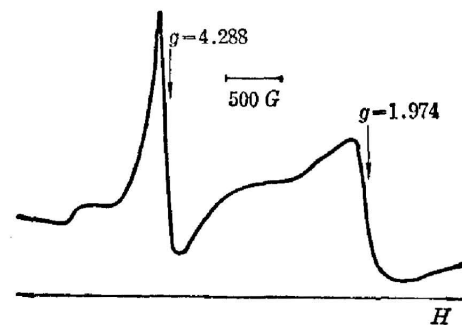


图5 室温下氟磷酸盐玻璃中掺入 1.0 Wt% Fe_2O_3 的吸收光谱

Fig. 5 Absorption spectrum of fluorophosphate glass doped with 1.0 Wt% Fe_2O_3 (room temperature)

信号。低场谱线的线宽(峰-峰) $\delta_H = 170G_0$ 实验谱线可用

$$\mathcal{H}_S = g_0\beta\hat{H}\cdot\hat{S} + D\left[\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)\right] + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) \quad (9)$$

自旋哈密顿来描述。这里 $S=5/2$ 。取 $E/D=1/3$, 在晶格场作用下, 六重自旋简并基态 6A_1 分裂成三个 Kramers 双重态。将 $g_0\beta\hat{H}\cdot\hat{S}$ 当作微扰项处理可得各向同性 $g=4.28$ 。与具有相同电子构型的 Mn^{2+} ESR 谱相比较, Fe^{3+} 离子的高场 $g=2$ 的信号比后者弱, 而低场 $g=4.28$ 信号远高于后者。与磷酸盐玻璃中 Fe^{3+} 的 ESR 谱^[18] 相比较, 在线形、 g 值、信号强度等各方面颇为接近。根据对磷酸盐、氟磷酸盐和氟化物玻璃所作的系统研究, 并从其它各过渡离子的情况综合来看, 我们认为在氟磷酸盐玻璃中与 Mn^{2+} 相似, Fe^{3+} 也处于八面体中, 只是格位的畸变程度可能大于 Mn^{2+} 。

对图 4 光谱数据的进一步处理可认为, 18700 cm^{-1} 的吸收是属于八面体中 Fe^{3+} 的 ${}^6A_1(S) \rightarrow {}^4T_2(G)$ 的跃迁。按照 Jorgensen^[19], 取 $B=800\text{ cm}^{-1}$, $C=4B$, 从 4T_2 的能量矩阵即可求得场强 $\Delta_{FF}=12650\text{ cm}^{-1}$ 。

对于 Fe^{2+} 离子, 实验值 ${}^5T_2 \rightarrow 5E$ 的跃迁为 9500 cm^{-1} 。因此场强可取 $\Delta=9500\text{ cm}^{-1}$ 。

四、结 论

在以上三种玻璃中, Mn^{2+} 和 Fe^{3+} 离子都处于八面体配位中。理论分析和计算的结果与实验相符。根据光谱研究并结合 ESR 实验结果可以看到, 从磷酸盐 \rightarrow 氟磷酸盐 \rightarrow 氟化物玻璃, 随着氟化物的引入, 中心过渡金属离子与配位体之间化学键的离子性成分加强。格位趋向更加规则的八面体结构。

三种玻璃中, Mn^{2+} 的发光呈红色, 并且, 从磷酸盐到氟化物玻璃, 荧光峰值向短波方向移动。

参 考 文 献

- [14] W. A. Weyl; «Coloured Glasses», (Society of Glass Technology, Sheffield 1951).
- [15] С. Г. Лунгер и др.; *Физ. Твёрд. Тела.*, 1967, **9**, № 10 (окт), 2874.
- [16] А. А. Маргарян и др.; *ДАН СССР*, 1977, **232**, № 1 (январь), 131.
- [17] K. Bingham, S. Park; *Phys. Chem. Glass*, 1965, **6**, No. 6 (Dec), 224.
- [18] D. Loveridge, S. Park; *Phys. Chem. Glass*, 1971, **12**, No. 1 (Feb), 19.
- [19] C. K. Jorgensen; «Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes», (Pergamon Press, Oxford, 1962), 111.

Optical spectra and ESR study of ions in phosphate, fluorophosphate and fluoride glasses II: Mn^{2+} , Fe^{3+}

LIU HUIMIN AND GAN FUXI

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

(Received 8 October 1981)

Abstract

Absorption and fluorescence spectra of Mn^{2+} in phosphate, fluoro-phosphate and fluoride glasses have been studied. Combining with the result of the ESR experiment, the coordination state of Mn^{2+} is discussed. It can be considered that in the three kinds of glass Mn^{2+} ions are situated in octahedral symmetry. Theoretical calculation conforms to the experiments.

In order of phosphate \rightarrow fluorophosphate \rightarrow fluoride glasses, the ionic contribution of the chemical bond between the transition ions and ligands increases gradually with the replacement of O^{2-} by F^{-} , and the site tends to more regular octahedral symmetry.

The red fluorescence has been observed in all the three kinds of glass. The fluorescence peak position shifts to shorter wavelength by changing the glass from phosphate to fluoride.

Iron exists in fluorophosphate glass as Fe^{3+} and Fe^{2+} , and its absorption spectrum has been studied as well. Combining also with the ESR experiment, we consider Fe^{3+} ions are located in octahedral symmetry.



第一届全国基础光学学术报告会和基础光学专业委员会 工作会议在北戴河举行

由中国光学学会主办的全国第一届基础光学学术报告会于1982年6月24日到6月28日在我国河北省北戴河召开。来自18个省市、54个单位的131名代表(其中列席代表19名)出席了会议。会议共收到论文180多篇,在大会上和分组会上宣读的论文共76篇。这些报告大体上可分为六大类,它们是:一、经典光学(11篇);二、激光光谱学(21篇);三、激光物理(12篇);四、强光与非线性光学效应(12篇);五、光学信息处理和全息术(12篇);六、大气和波导光学(8篇)。

会议还分了四个专题(光学信息处理;激光光谱学和激光物理;强光与非线性光学以及经典光学)进行了热烈的讨论,交流了各单位的工作及今后打算。

这次会议是我国基础光学领域第一次全国性的学术报告会,多年来,我国的基础研究在光学领域中是比较薄弱的。从这次会议的报告中,可以看出我国基础光学当前的水平,虽然它与国际的先进水平尚有较大的差距,可是和我国过去相比,已有很大的进步,有的研究工作具有我们国家的特色,个别工作做得较好。这些是我国基础光学工作者近几年来努力的结果。从这次会议报告来看,它仅仅是个良好的开端。

(下转第550页)