

铝硅玻璃中 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 的 EPR 研究

傅文标 赵祥书 姜中宏

(中国科学院上海光学精密机械研究所)

提 要

本文用 EPR 技术研究了含 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 离子的铝硅玻璃的结构性质,从理论上分析了实验结果。并且用含有 Fe^{3+} 离子的多晶样品——莫来石的玻璃样品进行了实验比较,最终认为铝硅玻璃和莫来石中的 Fe^{3+} 离子附近的局部环境类似。

自从 Sands 首先研究玻璃的顺磁共振(EPR)以来^[1], EPR 技术已成为研究玻璃结构性质的重要手段之一。在高铝含量的 Al_2O_3 - SiO_2 二元系统玻璃中,铝离子的配位状态有人认为是成 $[\text{AlO}_4]$ 结构,其电价不平衡则由氧离子成三配位数来中和^[2],这种结构在已知的硅酸盐及铝硅酸盐矿物中尚无例子,我们曾发表过不同意见,并经过红外光谱说明这些玻璃成分虽然与莫来石不同,但其结构相似^[3]。为了进一步证明这种看法,我们选择了与 Al^{3+} 半径相近的 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 离子掺入到铝硅玻璃中,用 EPR 方法对比莫来石和玻璃中 Fe^{3+} 离子的谱,以判断两者中 Al^{3+} 的结构状态。因为 Cr^{3+} 与 Al^{3+} 的半径非常接近,故两者的配位状态应该是一致的,因此从加入 Cr^{3+} 的高铝玻璃中也可以得到 Al^{3+} 的配位状态。

一、实 验

实验使用的玻璃样品其成为分子百分数: $70\text{SiO}_2 \cdot 30\text{Al}_2\text{O}_3$, 外加 $x\%$ 的 R_2O_3 (其中 R_2O_3 分别表示掺入的 Fe_2O_3 和 Cr_2O_3 , x 变化从 0.1 到 10 wt%。这种玻璃样品是高熔点玻璃,用通常的熔炼方法难于得到,因此采用激光快速熔炼。用输出 1.5kW、光束直径为 $\phi 20\text{mm}$ 的 CO_2 横流激光作加热源,玻璃原料用湿法球磨均匀,放在模中并经过 800°C 烧

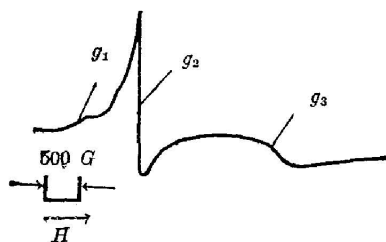


图1 样品 F_3 (含 Fe_2O_3 为 1% wt) 中 Fe^{3+} 的 EPR 谱

Fig. 1 EPR spectra of Fe^{3+} in the sample F_3 (added Fe_2O_3 1 wt%)

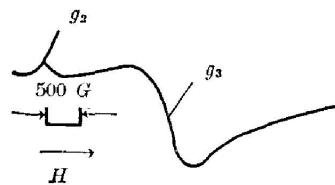


图2 样品 F_6 (含 Fe_2O_3 为 10% wt) 中 Fe^{3+} 的 EPR 谱

Fig. 2 EPR spectra of Fe^{3+} in the sample F_6 (added Fe_2O_3 10 wt%)

结,然后在激光中熔融,通常几十克的料在激光下只要数十秒到二分钟即可熔融。

实验使用的仪器是日本的 JES-FEIX 型,三厘米波谱仪,整个实验是在常温下进行的。含 Fe^{3+} 的样品在 $g_2=4.3$ 处有一个窄的强信号,在低场处还有一个“肩”,它的 $g_1 \approx 9$,在高场处有一个弱信号,其宽度 $\Delta H \approx 1000$ Gauss,起点在 $g_3 \approx 2.07$,随着 Fe^{3+} 离子浓度增加到 7%,在高场处出现一个峰值宽度为 1000 Gauss 的大信号,其拐点处的 g 值为 2.10,谱线见图 1, 2。数据见表 1。

含 Cr^{3+} 离子的样品,记录到的谱线是很宽的谱带,在低场峰值处 $g_1=5$,在高场峰值处 $g_2 \approx 2$ 。当 Cr^{3+} 离子的浓度在 1%~10% 范围内变化时,谱线的峰值位置基本不变,只是高场和低场两部分谱的相对强度发生变化。随着样品中的 Cr^{3+} 离子浓度增加,高场部分信号增强,而低场部分的信号减弱,谱线见图 4,数据见表 1。

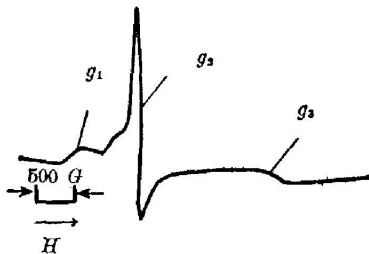


图 3 莫来石样品中 Fe^{3+} EPR 谱
Fig. 3 EPR spectra of Fe^{3+} in the sample mullite

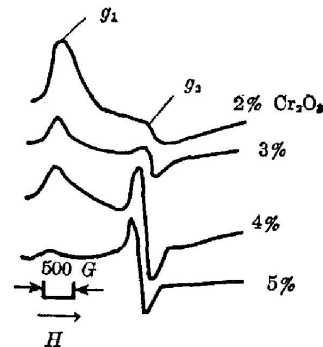


图 4 Cr_2O_3 含量不同,玻璃样品中 Cr^{3+} 离子的 EPR 谱(Cr_2O_3 变化从 2% 到 5%)

Fig. 4 EPR spectra of Cr^{3+} ions in glasses samples contained different quantity Cr_2O_3 (Cr_2O_3 changed from 2% to 5%)

表 1 Cr_2O_3 含量不同的玻璃样品 Cr^{3+} 的 EPR 谱数据

Table 1 The data from EPR spectra of Cr^{3+} in glass samples with different Cr_2O_3

样 品	成 分	g_1	g_2
C ₁	70 $\text{SiO}_2 \cdot 30 \text{Al}_2\text{O}_3 + 0.1\% \text{Cr}_2\text{O}_3$	4.620	2.187
C ₂	70 $\text{SiO}_2 \cdot 30 \text{Al}_2\text{O}_3 + 0.3\% \text{Cr}_2\text{O}_3$	5.096	2.190
C ₃	70 $\text{SiO}_2 \cdot 30 \text{Al}_2\text{O}_3 + 0.5\% \text{Cr}_2\text{O}_3$	5.050	2.156
C ₄	70 $\text{SiO}_2 \cdot 30 \text{Al}_2\text{O}_3 + 1\% \text{Cr}_2\text{O}_3$	5.057	2.189
C ₅	70 $\text{SiO}_2 \cdot 30 \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\% \text{Cr}_2\text{O}_3$	5.005	2.159
C ₆	70 $\text{SiO}_2 \cdot 30 \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\% \text{Cr}_2\text{O}_3$	5.123	2.174
C ₇	70 $\text{SiO}_2 \cdot 30 \text{Al}_2\text{O}_3 + 4\% \text{Cr}_2\text{O}_3$	4.962	2.158
C ₈	70 $\text{SiO}_2 \cdot 30 \text{Al}_2\text{O}_3 + 5\% \text{Cr}_2\text{O}_3$	4.971	2.153
C ₉	70 $\text{SiO}_2 \cdot 30 \text{Al}_2\text{O}_3 + 7\% \text{Cr}_2\text{O}_3$	4.963	2.126

天然的莫来石是多晶矿石,它含有少量的 Fe^{3+} 离子,它的基本成分是 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 。有趣的是:从这种多晶样品得到的谱线基本上和铝硅玻璃相同,唯一差别是低场部分的“肩”稍高,谱线见图 3,数据见表 2。

表 2 Fe_2O_3 含量不同的玻璃样品和莫来石多晶中 Fe^{3+} 的 EPR 谱数据Table 2 Data from EPR spectra of Fe^{3+} in glass samples with different Fe_2O_3 and mullite sample

样 品	成 分	g_1	g_2	g_3
F ₁	70SiO ₂ ·30Al ₂ O ₃ +0.1%Fe ₂ O ₃	9.307	4.300	2.096
F ₂	70SiO ₂ ·30Al ₂ O ₃ +0.3%Fe ₂ O ₃	9.682	4.307	2.075
F ₃	70SiO ₂ ·30Al ₂ O ₃ +1%Fe ₂ O ₃	9.682	4.307	2.123
F ₄	70SiO ₂ ·30Al ₂ O ₃ +3%Fe ₂ O ₃	9.328	4.331	2.073
F ₅	70SiO ₂ ·30Al ₂ O ₃ +5%Fe ₂ O ₃	9.682	4.307	2.039
F ₆	70SiO ₂ ·30Al ₂ O ₃ +10%Fe ₂ O ₃		4.480	2.108
F ₇	莫 来 石	8.660	4.316	2.029

二、讨 论

Fe^{3+} 离子的电子组态是 d^5 , 属 s 态离子。早期 T. Caster^[4] 分析硅酸盐玻璃中的 Fe^{3+} 离子的 EPR 谱时, 使用的哈密顿算符是:

$$\mathcal{H} = g\beta H \cdot s + D \left[s_z^2 - \frac{1}{3} s(s+1) \right] + E(s_x^2 - s_y^2). \quad (1)$$

基质玻璃是 Al-Si 玻璃, 基中的 Al 可以取代 Si 成为玻璃中的网络体, 由于电荷补偿作用, 氧离子可能偏离正常格位, 使得六配位的 Fe^{3+} 离子处于菱形的晶场作用, 因此可以近似认为: $D=0$, $E \gg g\beta H$ 。

这样就可以将 $g\beta H \cdot s$ 视为微扰写成 $\mathcal{H} = g\beta H \cdot s$, 所以

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}', \quad (2)$$

其中

$$\mathcal{H}_0 = E(s_x^2 - s_y^2) = \frac{E}{2}(\hat{s}_+^2 + \hat{s}_-^2). \quad (3)$$

利用(3)式的哈密顿可以求解一个 6×6 的久期方程, 得三个能量本征值为: $\varepsilon_1 = 0$, $\varepsilon_{2,3} = \pm 2\sqrt{7}E$; 每个能级都是 Kramers 二重态, 它们在外磁场作用下要发生共振跃迁, 实验记到的共振谱就是这种跃迁。显然这些二重态都是混合态, 相应三个能级 ε_1 、 ε_2 、 ε_3 的本征函数为:

$$\varepsilon_1 = 0 \quad \psi_1 = \sqrt{\frac{9}{14}} \left[\left| \frac{5}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{5}{9}} \left| -\frac{3}{2} \right\rangle \right], \quad (4)$$

$$\psi'_1 = \sqrt{\frac{9}{14}} \left[\left| -\frac{5}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{5}{9}} \left| \frac{3}{2} \right\rangle \right], \quad (5)$$

$$\varepsilon_2 = 2\sqrt{7}E$$

$$\psi_2 = \sqrt{\frac{5}{28}} \left[\left| \frac{5}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{9}{5}} \left| -\frac{3}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{14}{5}} \left| \frac{1}{2} \right\rangle \right], \quad (6)$$

$$\psi'_2 = \sqrt{\frac{5}{28}} \left[\left| -\frac{5}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{9}{5}} \left| \frac{3}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{14}{5}} \left| -\frac{1}{2} \right\rangle \right]. \quad (7)$$

$$\varepsilon_3 = -2\sqrt{7}E$$

$$\psi_3 = \sqrt{\frac{5}{28}} \left[\left| \frac{5}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{9}{5}} \left| -\frac{3}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{14}{5}} \left| \frac{1}{2} \right\rangle \right], \quad (8)$$

$$\psi'_3 = \sqrt{\frac{5}{28}} \left[\left| -\frac{5}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{9}{5}} \left| \frac{3}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{14}{5}} \left| -\frac{1}{2} \right\rangle \right]. \quad (9)$$

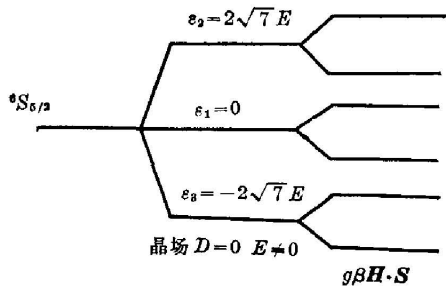


图 5 Fe³⁺ 离子能级分裂图

相应的能级图见图 5。从理论上可以计算这些 Kramers 二重态间的共振跃迁的有效 g 因子, 如 $\varepsilon_1=0$ 的 Kramers 的二重态矩阵态表为:

	ψ_1	ψ'_1
ψ_1	$\langle \psi_1 \mathcal{H}' \psi_1 \rangle - \omega$	$\langle \psi \mathcal{H}'' \psi'_1 \rangle$
ψ'_1	$\langle \psi'_1 \mathcal{H}' \psi'_1 \rangle$	$\langle \psi' \mathcal{H}'' \psi' \rangle - \omega$

Fig. 5 Energy level splitting of Fe³⁺ ion

解得二重态的能量本征值为:

$$W_1 = \mathcal{H}_{11} = \langle \psi_1 | \mathcal{H}' | \psi_1 \rangle = \frac{15}{14} g\beta H, \quad (10)$$

$$W_2 = \mathcal{H}_{22} = \langle \psi'_1 | \mathcal{H}' | \psi'_1 \rangle = -\frac{15}{14} g\beta H, \quad (11)$$

$$\Delta W = W_1 - W_2 = \frac{15}{7} g\beta H = g_{\text{eff}}^z \beta H. \quad (12)$$

当 $H \parallel z$ 轴时, 则:

$$g_{\text{eff}}^z = \frac{15}{7} g, \quad (13)$$

对 s 态离子, $g = g_e \approx 2$, 故 $g_{\text{eff}}^z = \frac{15}{7} \times 2 = 4.3$, 同理可以求出 $g_{\text{eff}}^x = 4.3$, $g_{\text{eff}}^y = 4.3$. 其它能级的 g_{eff} 计算类似, 结果综合如下:

	g_{eff}^z	g_{eff}^y	g_{eff}^x
$\varepsilon_1=0$	4.3	4.3	4.3
$\varepsilon_2=2\sqrt{3}E$	9.7	0.61	0.86
$\varepsilon_3=-2\sqrt{3}E$	0.16	9.7	0.86

计算得到的各向同性的 g 值即 $g_{\text{eff}}^x = g_{\text{eff}}^y = g_{\text{eff}}^z = 4.3$, 这和实验是很吻合的。对应于 E 的格位具有菱形对称场, 它属于 C_{2v} 。形成这种对称性的因素还可能是 Fe³⁺ 离子取代 Al^{3+} 离子后形成的四面体, 而这种四面体由于氧离子偏离正常格位^[5] 而带有某种畸变。当 Fe₂O₃ 含量较高时, 很可能在玻璃中沉积有未熔化的 Fe₂O₃, 它是造成 $g=2.10$ 强信号的原因。这和文献[5]中报道的现象是一致的。

莫来石是多晶矿物, 其成分是 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, 天然的莫来石含有少量的 Fe₂O₃, 本文使用的基质玻璃样品和这种成分相近, 从这种矿物得到的 Fe³⁺ 离子谱线和玻璃样品极相似 (见图 3)。莫来石的结构已比较清楚^[6], 其中 Fe³⁺ 离子有的是在网络中起骨架作用, 有的是处于网络外起电荷补偿作用。它存在着两种配位, 即六配位和四配位。从玻璃与莫来

石两者的 Fe^{3+} 离子谱线相当一致这一实验结果出发, 可以认为, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 玻璃中 Al^{3+} 的配位和莫来石中的情况类似。

Cr^{3+} 离子的电子组态是 d^3 , 在八面体 O_h 群的作用下, 能级分裂为 ${}^4T_{2g}$ 、 ${}^4T_{1g}$ 、 ${}^4A_{2g}$, 基态 ${}^4A_{2g}$ 是自旋四重态, 在菱形对称场的作用下, 能级进一步分裂。B. K. Zaxapob^[7] 利用与(1)式相同的哈密顿算符, 在 $E, D \gg g\beta H \cdot s$ 的条件下, 计算得到二个 Kramers 能级(见图 6), 其值为:

$$\varepsilon_{1,2} = \pm \sqrt{D^2 + 3E^2} \quad (14)$$

如果 $|\varepsilon_1 - \varepsilon_2| \gg g\beta H \cdot s$, 则共振跃迁只是在两个 Kramers 能级上发生。用类似 Fe^{3+} 离子的计算方法, B. K. Zaxapob^[7] 得到: $g_{\parallel} = 5.0$, $g_{\perp} = 1.77$, 这一结果与我们的实验值也基本吻合。

随着 Cr^{3+} 离子的浓度增加, 高场部位的谱线信号增强, 这是因为络离子对数目增加, 高场部位的谱线主要是络离子对的贡献, 它可以用 $\mathcal{H} = J s_1 \cdot s_2 + 2\beta H (s_1 + s_2)$ 来描述^[5], 可以计算出能量本征值为:

$$E = \frac{1}{2} [J s(s+1) - s_1(s+1) - s_2(s_2+1)] + g_e \beta H M_s,$$

由分析可知在允许的 $\Delta M_s = \pm 1$ 共振跃迁中, 其 $g_{eff} = 2.0$, 这和我们的实验现象是一致的。

Cr^{3+} 离子的半径是 0.64 \AA , 它和 Al^{3+} 离子半径 0.57 \AA 较接近, 因此有可能 Cr^{3+} 离子取代 Al^{3+} 进入玻璃网络, 它与 O^{2-} 离子形成四面体, Cr^{3+} 离子也可能是网络外体, 尤其是 Cr_2O_3 含量较低时, Cr^{3+} 离子可能处于三个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的包围之中, 此时 Cr^{3+} 离子处于 O^{2-} 离子的六配位, 可以构成八面体, 这种八面体往往由于玻璃中非桥氧的影响而使这种八面体带有畸变, 在我们的实验中所观察到的 Cr^{3+} 离子谱可能主要是这种格位的 Cr^{3+} 离子的贡献。

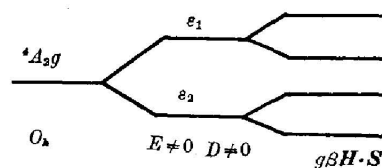


图 6 Cr^{3+} 离子能级分裂图
Fig. 6 Energy level splitting of Cr^{3+} ion

参 考 文 献

- [1] R. H. Sands; *Phys. Rev.*, 1955, **99**, No. 4 (Aug), 1222.
- [2] C. M. Jantzen *et al.*; *Phys. Chem. Glasses*, 1981, **22**, No. 5, 138.
- [3] Jiang Z. H. *et al.*; «XIII Internationaler Glas Kongress Sonder-Band LVIK», 1983, **11**, S 916.
- [4] T. Castner *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1960, **32**, No. 3 (Mar), 668.
- [5] D. Louterge *et al.*; *Phys. Chem. of Glasses*, 1971, **12**, No. 2 (Feb), 19.
- [6] A. F. Wells; «*Structural Inorganic Chemistry*», (Oxford at the Clarendon Press 1966).
- [7] B. K. Zaxapob *u dp.*; *ΦTT*, 1965, **7**, № 5 (Mañ) 157.
- [8] R. J. Landry *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1967, **46**, No. 4 (Feb), 1285.

Study on EPR of Fe^{3+} and Cr^{3+} ions in aluminum-silica glasses

FU WENBIAO ZHO XIANGSHU AND JIANG ZHONGHONG

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

(Received 24 April 1984; revised 1 June 1984)

Abstract

EPR study of structural property of aluminum-silica glasses contained Fe^{3+} and Cr^{3+} ions is reported. Experimental results are analysed theoretically. The experimental results of polycrystalline mullite sample and glasses which contained Fe^{3+} ion show that the local environment of Fe^{3+} ions in both materials are similar.

《超短脉冲激光器》(原理及其应用)

J. Herrmann, B. Wilhelm; «Laser für Ultrakurze Lichtimpulse», Akademie-Verlag, Berlin, DDR, 1984, 324 pages, 约 20 万字, 全书已由中科院上海光机所沃新能副教授和陈秀娥助理研究员译成中文。

自 1965 年用半经典理论预言锁模技术、1966 年获得固体锁模激光器、脉宽几微微秒以来, 瞬时测量技术迅猛发展, 它对物理学、化学和生物学的瞬时变化过程的探索, 提供了极重要的手段, 使这些领域的理论和实践都发展到一个新的阶段。但有关的专著或教材很少见到。B. 威廉教授博士和他的同事 J. 赫尔曼讲师博士根据他们在耶拿弗里德里希席勒大学教学和和研究工作的结果和经验, 写成该书。该书的主要内容是补充该领域中尚未见于文献的一些新颖、独特的实验和理论方法, 以及典型的应用和发展趋势。该书对物理学家、化学家和生物学家和相应专业的工程师、教师、学生是一本很好的专业性读物。

该书以文字简练的导论开头。第一章叙述了在弛豫过程的情况下, 光脉冲与原子系统相互作用的理论基础。介绍了原子系统中的快速过程、内部跃迁过程; 受激态的反应以及相位弛豫过程等。第二章描述微微秒激光器的理论基础。对几种共振腔、激光器以及锁模技术作了介绍。第三章介绍了瞬时过程各种测量方法和理论基础, 其中包括纹影或条纹照相法、频闪术、时-空转换、信号转换、相关法等, 以及超短光脉冲非线性光学的各种测量方法。

第四~七章是该书的精华所在。描述了模同步或锁模的各种方法。各章都以工作机理的叙述开始, 接着系统地计算超短光脉冲辐射时激光器运转的各种参数, 其中最佳运行条件的确定和可测参数的计算尤为重要, 结尾都列举了与理论值相比较的典型实验结果。第四章主要介绍了主动锁模技术。第五章为同步泵浦激光器的工作机理和技术问题(包括稳态区域解的讨论、阈值、稳定脉冲范围、脉冲参数、从噪声和卫星脉冲中形成的超短脉冲实验装置、腔倒空、增益)。第六章介绍染料激光器的被动锁模技术, 其中涉及到被动锁模时对撞脉冲的相干迭加效应、双重锁模等问题。第七章为固体激光器的被动锁模技术, 描述了优质锁模的标准、增益的减少、对超短脉冲演变过程的实验研究等。

第八章论述了用非线性光学方法和脉冲压缩法进行超短光脉冲频率转换的几种可能性。最后, 第九章对超短时光谱学典型的测量方法及其应用作了概述。

书后列出了各章的参考文献。只要有普通的实验物理知识, 尤其是光学和原子物理知识就能阅读该书。只有 § 1.3.2、§ 4.2、§ 5.2、§ 6.2 和 § 7.2 中含有较深的理论知识。读完者全可以选择需要而阅读。

(沃新能)