

Fe^{3+} 离子在鈉-硼玻璃中的順磁共振*

钟权德 余素芳 姜長山
(中国科学院)

提 要

研究了 Fe^{3+} 离子在鈉-硼玻璃中的順磁共振。在表观 $g = 4.27$ 处, 有一条尖锐的大致对称的共振线。实验结果表明 Fe^{3+} 离子代替接触二个鈉离子的 $[\text{BO}_4]$ 四面体中的硼离子位置。

一、引 言

順磁共振方法已成功地用于解决晶体中順磁离子的价态和它的原子环境, 近来也开始应用于色玻璃方面的研究^[1-7]。1955 年 R. H. Sands^[1] 首先研究玻璃的順磁共振现象, 发现共振的来源不太清楚。1960 年 Th. Castner 等^[2] 研究了鉄离子在鈉-鈣玻璃中的順磁共振, 给出了理論解释, 并提出了 Fe^{3+} 离子在这种玻璃中的可能环境。但迄今色玻璃的順磁共振研究仍在开始阶段, 鉴于色玻璃的实际应用日益重要, 有必要在这方面进行詳細的研究。

众所周知, 鈉-硼玻璃的反常物理性质的机制已经研究得比较清楚。1960 年 C. R. Bamford^[8] 利用它研究了含鉄的鈉-硼玻璃的静态順磁磁化率。他指出 Fe^{3+} 离子处于最高为中間晶場(ligand field)中。另一方面 H. C. Гари́фьянов^[9] 在射頻区研究磁稀释系統的順磁弛豫时提到它的 g 因子等于 4。我們詳細研究了 Fe^{3+} 离子在鈉-硼玻璃中的順磁共振。实验观察到有一条較銳的、大致对称的共振线, 它的表观 g 因子为 4.27, 与理論值符合。在第三节中我們还討論了 Fe^{3+} 离子在鈉-硼玻璃中所处的环境。

二、实 驗 方 法

我們熔炼了各种組成的鈉-硼玻璃: (a) 組成为 18.2% Na_2O , 81.8% B_2O_3 和 6.91% Na_2O , 93.09% B_2O_3 (重量百分数) 的两組玻璃。每組玻璃分別引入 Fe_2O_3 四种重量浓度 (1.25%, 1%, 0.75% 和 0.5%)。 (b) 含 1% Fe_2O_3 的 Na_2O 低浓度的鈉-硼玻璃。玻璃的原料是用反应純的硼酸、硝酸鈉和硫酸亞鉄銨或三氧化二鉄。其中硝酸鈉用以确保鉄为三价。在鉚金坩堝中, 置于直立的矽炭棒电炉內加热至 $\sim 1000^\circ\text{C}$, 熔炼二小时。

用于順磁共振研究的仪器是自制的高頻小調場順磁共振仪。微波頻率 9393Mc/s. 用质子共振仪測量磁場。实验在室温下进行。微波頻率的測量是利用 43I 微波发生器来測量的。(将 43I 內速調管耦合探針与波导的耦合度減到最小, 待測微波輸入 43I , 利用它內部的頻率計来測量。这方法方便可靠。)

* 1964 年 5 月 15 日收到。

三、實驗結果与討論

1. 全部玻璃样品的共振譜有相似的面貌, 典型的共振譜的自动記錄如图 1, 在表观 $g = 4.27$ 处有一条明显的較銳的、大致对称的共振綫。并有寬闊的背景使 g 值的准确測量产生困难。銳綫的微分曲綫的最高点到最低点的寬度大約 45 高斯。在 $g = 2$ 附近无共振綫。对于含 1% Fe_2O_3 的 Na_2O 低浓度的鈉-硼玻璃 (Na_2O 克分子浓度小于 Fe_2O_3 克分子浓度) 的共振信号随 Na_2O 的含量減小而減弱。 B_2O_3 - Fe_2O_3 系統不形成玻璃而且沒有共振綫。測量結果列于表 1。

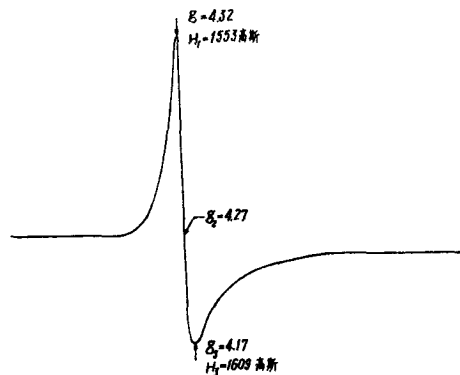


图 1 Fe^{3+} 离子在鈉-硼玻璃中的順磁共振譜,
当 $T = 300\text{K}^\circ$, $\nu = 9393\text{Mc/s}$
[6.91% Na_2O 93.09% B_2O_3 含 0.75% Fe_2O_3
重量浓度]

2. 自由 Fe^{3+} 离子的基态 6S , 暫不考虑玻璃的質点无規則性, 則描写順磁共振譜的自旋哈密頓有如下形式^[10]:

$$\mathcal{H} = g_0 \beta H S_z + D S_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2), \quad (1)$$

此处, D 和 E 为常数, S_x , S_y 和 S_z 是自旋沿三个相互垂直的晶軸 x , y , z 的分量。 z' 为靜磁場方向, $S_{z'}$ 是自旋沿 z' 方向的分量。对于 Fe^{3+} 离子, $S = 5/2$, $g_0 = 2$ 。

方程(1), 当第三項大于第一、二項时的解已由 Th. Castner 等^[2]求出。結果如下(原文某些地方有錯誤, 我們重新作了計算)。

当 $D = 0$ 且 E 項产生的能級裂距大于塞曼分裂时, Fe^{3+} 离子 6S 六重自旋簡并能級分裂成三对二重簡并能級(W_1 , W_2 , W_3):

能 量	归一化波函数	
$W_1 = 0$	$\left\{ \begin{aligned} \psi_1 &= (9/14)^{1/2} [\phi_{5/2} - (5/9)^{1/2} \phi_{-3/2}], \\ \psi_2 &= (9/14)^{1/2} [\phi_{-5/2} - (5/9)^{1/2} \phi_{+3/2}]; \end{aligned} \right.$	(2)
$W_2 = 2(7)^{1/2} E$	$\left\{ \begin{aligned} \psi_3 &= (5/28)^{1/2} [\phi_{5/2} + (14/5)^{1/2} \phi_{1/2} + (9/5)^{1/2} \phi_{-3/2}], \\ \psi_4 &= (5/28)^{1/2} [\phi_{-5/2} + (14/5)^{1/2} \phi_{-1/2} + (9/5)^{1/2} \phi_{3/2}]; \end{aligned} \right.$	
$W_3 = -2(7)^{1/2} E$	$\left\{ \begin{aligned} \psi_5 &= (5/28)^{1/2} [\phi_{5/2} - (14/5)^{1/2} \phi_{1/2} + (9/5)^{1/2} \phi_{-3/2}], \\ \psi_6 &= (5/28)^{1/2} [\phi_{-5/2} - (14/5)^{1/2} \phi_{-1/2} + (9/5)^{1/2} \phi_{3/2}]. \end{aligned} \right.$	

W_1 , W_2 和 W_3 間的裂距大于微波頻率, 所以它們之間无共振产生。因而各能級产生的共振吸收可用有效自旋 $S' = 1/2$ 的自旋哈密頓来表征:

$$\mathcal{H}' = g \beta S' \cdot H \quad (3)$$

其中 g 值利用(2)式列出的波函数容易計算得到:

$$\left. \begin{aligned} W_1: & \quad g = 30/7 \quad (\text{各向同性}); \\ W_2: & \quad g_x = 9.678, \quad g_y = 0.607, \quad g_z = 0.857; \\ W_3: & \quad g_x = 0.607, \quad g_y = 9.678, \quad g_z = 0.857. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

由于 W_1 的 $g = 30/7$ 是各向同性的, 所以, Fe^{3+} 离子在鈉-硼玻璃中能看到銳的对称譜綫, 实验值与理論值符合得很好。而 W_2 , W_3 能級的 g 值是各向异性的并且差別很大,

因此由于玻璃结构网的不规则性使共振谱湮没产生宽的背景。

进一步讨论当 D 很小但不等于零时的影响, 从第一级微扰理论可知, D 项不能使 W_1 能级产生分裂只引起能级的位移, 但波函数 ψ_1, ψ_2 变成 ψ'_1, ψ'_2 :

$$\left. \begin{aligned} \psi'_1 &= \psi_1 - [3/7(5/7)^{\frac{1}{2}}]\psi_{1/2}, \\ \psi'_2 &= \psi_2 - [3/7(5/7)^{\frac{1}{2}}]\psi_{-1/2}. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

新的 g 值为²⁾

$$\left. \begin{aligned} g_x &= 30/7 - 60/49 D/E, \\ g_y &= 30/7 + 60/49 D/E, \\ g_z &= 30/7 \quad (\text{不变}); \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

它们也是各向异性, 但差别不大, 谱线仍保持尖锐的、大致对称的线型。采用粉末样品共振谱 g 因子的决定方法^[11], 并考虑到含不同浓度的 Fe_2O_3 的共振谱线宽差别不大, 粗略地可以认为图 1 中微分曲线的最高点和最低点的差别等于 $g_x - g_y$, 求得 $D/E \sim 0.06$ 。由于玻璃结构网排列的不规则性, 对线型的分析有较多的困难。但是可以推测谱线的稍有不对称是由于 Fe^{3+} 离子环境的高级电势的影响。

3. 众所周知, Fe^{3+} 离子在玻璃中可以处于两种位置: 网络形成体(即占据类似于硼, Si 位置)和网络外体(即处于网“穴”中类似于 Na^+, K^+ 的位置)。许多研究钠-硼玻璃的结构工作指出^[12], 含低浓度的氧化钠时, 由氧化钠引进的氧, 使硼离子由配位数为三增加有配位数为四的结构基元。当氧化钠增加到 16% 重量浓度时, 配位数为四的硼离子的数

表 1 Fe^{3+} 离子在钠-硼玻璃中顺磁共振谱的 g 值, 在 $T = 300\text{K}^\circ$, $\nu = 9393 \text{ Mc/s}$
时, 其中 g_1, g_2 和 g_3 分别为微分吸收线的最高点、零点和最低点的 g 值

样 品 成 分	No	Fe_2O_3 浓度	Fe_2O_3 引入原料*	g_1	g_2	g_3
18.2% Na_2O 81.8% B_2O_3 [$\text{Na}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3 = 1:4$]	1	0.5%	a	4.32	4.27	4.20
	2	0.5%	b	4.30	4.27	4.19
	3	0.75%	a	4.30	4.27	4.18
	4	0.75%	b	4.32	4.27	4.17
	5	1%	a	4.31	4.27	4.19
	6	1%	b	4.33	4.27	4.19
	7	1.25%	a	4.34	4.27	4.17
	8	1.25%	b	4.33	4.27	4.18
6.91% Na_2O 93.09% B_2O_3 [$\text{Na}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3 = 1:12$]	11	0.5%	a	4.31	4.27	4.22
	12	0.5%	b	4.31	4.27	4.21
	13	0.75%	a	4.30	4.27	4.22
	14	0.75%	b	4.31	4.27	4.22
	15	1%	a	4.31	4.27	4.18
	16	1%	b	4.32	4.27	4.21
	17	1.25%	a	4.31	4.27	4.19
	18	1.25%	b	4.31	4.27	4.19

* a, b 分别为 Fe_2O_3 和硫酸亚铁铵。

- 1) 文献[2]误为第一级微扰理论不改变波函数 ψ_1, ψ_2 , 所以 g 值不变, 第二级微扰理论引起 g 的改变。
- 2) 文献[2] D/E 系数误为 $120/49$ 。

目有最大值。更多的氧化钠含量(即引进更多氧离子)时,多余的每个氧离子仅和一个硼离子相连接,不增加 $[\text{BO}_4]$ 四面体的数目。至于钠离子则处于网“穴”中。E. Warren^[12] 在研究硼-钠玻璃的膨胀系数的反常特性时还指出:每个 $[\text{BO}_4]$ 四面体中必须接触二个 Na^+ 离子来满足四个未饱和的氧离子。容易证明,这种接触二个正离子的 $[\text{BO}_4]$ 四面体在硼离子附近产生的电势展式可表成 $E'(x^2-y^2)+\cdots(x, y, z \text{ 的高于二次的齐次多项式})$, 其中 z^2 部分的系数接近于零。如果忽略高级项,这电势正好同我们上面采取的自旋哈密顿有相同的形式。由此可以推断 Fe^{3+} 离子代替了具有四面体的硼离子成为网络形成体。在含低浓度的氧化钠玻璃中,由于这种四面体数量随它的含量减小而减少,因此 Fe^{3+} 离子的共振信号也减弱。这些结论与实验事实是相符的。

作者对张志三先生许多有益的讨论和陈韵芳同志做了许多具体工作表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Sands, R. H., *Phys. Rev.*, **99** (1955), 1222.
- [2] Castner, Th., Newell, G. S., Holton, W. C., Slichter, C. P., *J. Chem. Phys.*, **32** (1960), 668.
- [3] Яфаев, Н. Р., Яблоков, Ю. В., *ФТТ*, **4** (1962), 1529.
- [4] Гарифьянов, Н. С., *ФТТ*, **4** (1962), 2450.
- [5] Гарифьянов, Н. С., Тимеров, Р. Х. и Усаева, Н. Ф., *ФТТ*, **4** (1962), 3344.
- [6] Яфаев, Н. Р., Гарифьянов, Н. С. и Яблоков, Ю. В., *ФТТ*, **5** (1963), 1672.
- [7] Яфаев, Н. Р. и Гарифьянов, Н. С., *ФТТ*, **5** (1963), 3025.
- [8] Vamford, C. R., *Phys. Chem. Glasses*, **1** (1960), 159.
- [9] Гарифьянов, Н. С., *ЖЭТФ*, **3** (1959), 1551.
- [10] Low, W., *Paramagnetic resonance in solids*, Academic press, New York and London 1960, p. 113; Альтшулер, С. А., Козырев, Б. М., *Электронный парамагнитный резонанс*, стр. 78.
- [11] Anderson, Roy, S., *Electron Spin Resonance* (见 Morton, L., *Methods of Experimental Physics*, Vol. 3, p. 441, Fig. 7d).
- [12] Stanworth, J. E., *Physical Properties of Glass*, Oxford at the Clarendon Press, 1950, p. 24; Warren, B. E., *J Appl. Phys.*, **13** (1942), 602.

THE PARAMAGNETIC RESONANCE OF Fe^{3+} IONS IN SODIUM BORATE GLASSES

CHUNG CHUAN-DE YU SHU-FANG CHIANG CHANG-SHAN
(*Academica Sinica*)

ABSTRACT

The paramagnetic resonance of the Fe^{3+} ions in sodium borate glasses has been studied. There is a sharp and approximately symmetric resonance line at g (apparent) = 4.27. The experimental results show that the Fe^{3+} ion has replaced the boron ion in the tetrahedron $[\text{BO}_4]$ contacting with two sodium ions.