

磷酸盐、氟磷酸盐和氟化物玻璃中 过渡金属离子的顺磁共振研究 (II)

Co^{2+} , Ni^{2+}

干福熹 邓 和 刘慧民

(中国科学院上海光学精密机械研究所)

1981年5月18日收到

提 要

低温 77K 下, 在三种玻璃中都观察到了 Co^{2+} 的 ESR 信号, 认为 Co^{2+} 是处于四面体格位, 从实验所得的有效 g 值, 判别出中心离子与配位体间化学键的性质变化. 本文还研究了氟磷酸盐玻璃中 Ni^{2+} 的 ESR, 辨认了 Ni^{2+} 的谱线, 用自旋哈密顿作了比较详细的分析计算, 并解释了一般氧化物玻璃中很难观察到 Ni^{2+} 的 ESR 的原因.

一

Co^{2+} , Ni^{2+} 离子具有 d^7 , d^8 电子结构, 它们有较大的自旋-轨道耦合系数 λ , 一般需要在低温下进行 ESR 研究. 至今在无机玻璃中, 这两种离子的 ESR 实验报道得还很少. 硅酸盐玻璃中, Звягин^[1] 在 4.2K 时才观察到 Co^{2+} 的一条非常宽的共振峰, $g \sim 4.31$. 在 BeF_2 玻璃中, 低温 77K 时, Co^{2+} 的谱线为一条 $g \sim 4.2$, $\delta H = 1100\text{Gs}$ 的宽线^[2]. 前者被解释为 Co^{2+} 处于八面体中, 后者是四面体.

我们的实验是在低温下进行的. 在液氮 77K 时, 在磷酸盐(P), 氟磷酸盐 (FP) 及氟化物 (F) 玻璃中分别掺入 0.5% (重量) 的 Co_2O_3 或 CoCl_2 的 ESR 谱示于图 1. 三种玻璃中, Co^{2+} 的线形十分相似, 都是一条很宽的 ($\delta H = 1050-1150\text{Gs}$) 不对称谱线. 测定得到的 g 因子为 $g_{\text{eff}}^{\text{P}} = 5.91$, $g_{\text{eff}}^{\text{FP}} = 6.04$, $g_{\text{eff}}^{\text{F}} = 6.33$. 室温时没有观察到共振信号.

三种掺 Co^{2+} 玻璃都呈蓝色 (氟化物玻璃略带紫色), 干福熹^[3], Bates^[4], Юдин^[5], Pappalardo^[6] 等对 Co^{2+} 的配位状态与着色关系都进行了系统的研究, 指出在无机玻璃中, Co^{2+} 处于四面体时, 玻璃都呈蓝色. 我们从光谱数据判断在这三种玻璃中, Co^{2+} 基本上是处于四面体格位.

处于四面体格位中的 Co^{2+} 与八面体中的 Cr^{3+} 有相同的能级图, 基态为 ${}^4\text{A}_1$. 对 Co^{2+} 来说, 配位场强较小 ($\Delta \sim 3700\text{cm}^{-1}$), 激发态 ${}^4\text{T}_2$ 与基态比较接近, 通过自旋-轨道耦合的二级作用, 激发态混入基态较多, 它与晶格间的弛豫作用较强, 室温下谱线严重加宽. 因此必须在低温 77K 下才有可能观察到 ESR 共振信号. 如果 Co^{2+} 处于八面体中,

基态 ${}^4T_{1g}$ 为轨道多重简并态, 自旋-轨道耦合和低对称分量的作用将使 ${}^4T_{1g}$ 分裂为三个分量. 相互间距仅几百个 cm^{-1} . 自旋-晶格弛豫作用相当强, 只有在液氮温度下才可望看到 Co^{2+} 的共振信号, 如在含碱硅酸盐玻璃中那样^[1].

Co^{2+} 的实验谱线也可用以下自旋哈密顿量来描述 $\hat{\mathcal{H}}_s = g_0 \beta H \cdot \hat{S} + D \left[\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right]$

$$+ E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2). \quad (1)$$

它的零场分裂和外磁场作用下的能级分裂以及有效 g 因子的计算方法与 Cr^{3+} 相同. 按照文献 [14], 有效 g_{eff} 值与 g_0 成正比, 其中 $g_0 = g_e - \frac{8\alpha\lambda}{\Delta}$. 从实验结果可以看到, 从磷酸盐→氟磷酸盐→氟化物玻璃 α 值逐渐增加, 它表示中心离子 Co^{2+} 与配位体之间化学键, 随着 F^- 逐渐取代 O^{2-} , 键的离子性成分依次增加, 而共价键成分依次降低, 这与光谱数据所得到的 Racah 参数 B 值的变化是相一致的^[7].

二

无机玻璃中 Ni^{2+} 的 ESR 实验虽也有不少人

进行过研究^[8-12], 但多数未能观察到属于 Ni^{2+} 的共振信号. 在硼酸盐玻璃中, Hecht^[13] 在室温下观察到 $g \sim 2$ 的对称谱线, 低温下谱线消失, 他认为这是由于低温下变了形的格位被冻结而引起的. 氟化铍玻璃中, Абдрашитова^[2] 在室温下也看到一条宽而无结构的谱线, 低温下该线消失.

我们在三种不同基质玻璃中都掺入了 0.5% 与 1% (重量) 的 NiSO_4 或 NiCl_2 , 并在室温和低温下作了实验. 其中磷酸盐玻璃样品未观察到明显的共振谱线. 氟化物玻璃中, 谱线被玻璃中所含的微量杂质 Fe^{3+} 的信号所淹没而无法分辨. 我们在氟磷酸盐玻璃中观测到了清晰的属于 Ni^{2+} 的 ESR 谱线.

氟磷酸盐玻璃中掺 0.5% (重量) NiSO_4 的 ESR 谱示于图 2. 其中 $g_{\text{eff}} = 4.19$, 线宽 (峰-峰) $\delta_H \sim 80\text{Gs}$. 高场处 $g = 2.18$ 有一个非常弱的信号. 当 Ni^{2+} 浓度增加到 1% (重量) 时, 信号强度减弱, 当温度降低时, 信号强度迅速增强, 但 $g = 2.18$ 的信号不随温度而变化.

Ni^{2+} 的电子组态为 d^8 , 根据八面体择取能 (OSPE) 和光谱数据, Ni^{2+} 是处于八面体格位, 基态为 ${}^3A_{2g}$ 轨道单态. 计算得到的激发态 ${}^3T_{2g}$ 比基态高 7100cm^{-1} , 因此弛豫作用不太强, 室温下应能看到 ESR 信号. 实验谱线可用自旋哈密顿 (1) 式来描述, 并将它进行适当的坐标变换, 当外磁场 H 分别平行于 z, x, y 时, (1) 式化为

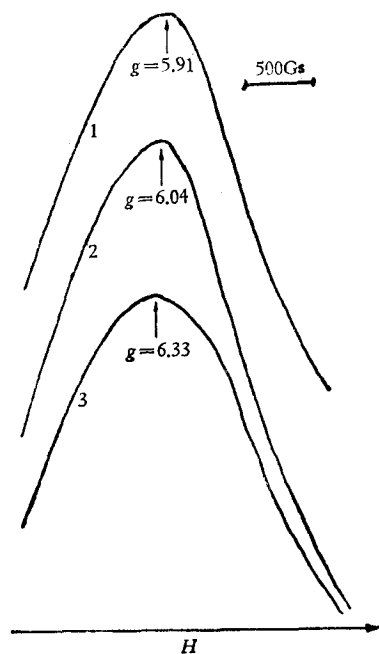


图1 玻璃中 Co^{2+} 的 ESR 谱 (77K)

1——磷酸盐玻璃; 2——氟磷酸盐玻璃;
3——氟化物玻璃

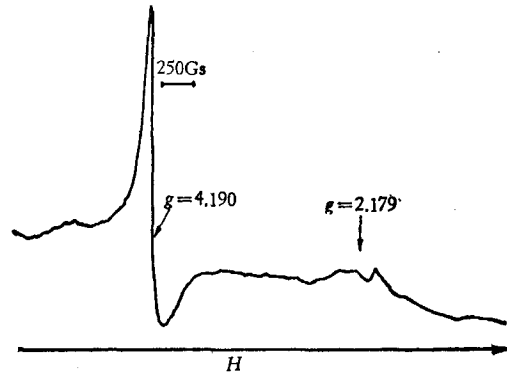


图2 氟磷酸盐玻璃中掺0.5%
(重量) NiSO_4 的 ESR 谱 (77K)

$$H//z \quad \hat{\mathcal{H}}_z = \left[g_0 \beta H_z \hat{S}_z + D \hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} DS(S+1) \right] + \frac{1}{2} E(\hat{S}_+^2 + \hat{S}_-^2). \quad (2)$$

$$H//x \quad \hat{\mathcal{H}}_x = \left[g_0 \beta H_x \hat{S}_x + E \hat{S}_x^2 - \frac{1}{3} DS(S+1) + \frac{1}{4} (D-S)(\hat{S}_+ \hat{S}_- + \hat{S}_- \hat{S}_+) \right] \\ + \frac{1}{4} (D+E)(\hat{S}_+^2 + \hat{S}_-^2). \quad (3)$$

$$H//y \quad \hat{\mathcal{H}}_y = \left[g_0 \beta H_y \hat{S}_y - E \hat{S}_y^2 - \frac{1}{3} DS(S+1) + \frac{1}{4} (D+E)(\hat{S}_+ \hat{S}_- + \hat{S}_- \hat{S}_+) \right] \\ + \frac{1}{4} (D-E)(\hat{S}_+^2 + \hat{S}_-^2). \quad (4)$$

坐标轴的选取是以顺磁体系的主轴方向为 z 轴。(2)–(4)式在 $|SM_z\rangle$ 中的矩阵表象为

$$\begin{bmatrix} g_0 \beta H + \frac{D}{3} & E \\ & -\frac{2}{3} D \\ & & -g_0 \beta H + \frac{D}{3} \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} g_0 \beta H - \frac{D}{6} + \frac{E}{2} & \frac{D+E}{2} \\ & \frac{D}{3} - E \\ & & -g_0 \beta H - \frac{D}{6} + \frac{E}{2} \end{bmatrix} \\ \text{和} \begin{bmatrix} g_0 \beta H - \frac{D}{6} - \frac{E}{2} & \frac{E-D}{2} \\ & \frac{D}{3} + E \\ & & -g_0 \beta H - \frac{D}{6} - \frac{E}{2} \end{bmatrix}. \quad (5)$$

由上可以看出,在低对称场作用下,当外场 H 分别平行于 x, y, z 时, $|1\rangle, |-1\rangle$ 态是互相混合的. 令混合后的态以 $|+\rangle, |-\rangle$ 表示,则除了 $|-\rangle \rightarrow |0\rangle, |0\rangle \rightarrow |+\rangle$ 之间的正常跃迁之外,当微波波束的磁分量平行于 z 时,在 $|+\rangle, |-\rangle$ 之间也有不为零的跃迁矩阵元 $\langle + | S_z | - \rangle \neq 0$, 对于 $S=1$ 的离子来说,这就是所谓的半场跃迁 (half-field transition). 在玻璃中,由于玻璃态物质结构的无规性,主轴相对于外场方向有各种可能的趋向, $|\pm 1\rangle, |0\rangle$ 之间都是互相混合的,应该能观察到这种半场跃迁,我们这里 $g_{\text{eff}} = 4.19$ 的共

振可能就是这种性质的跃迁。

求解(5)式可以得到当外场平行于 x, y, z 时, 正常跃迁有效 g 因子 $g_{\text{eff}}^{\text{正常}}$ 和半场跃迁有效 g 因子 $g_{\text{eff}}^{\text{半场}}$ 。

正常跃迁:

$$g_{\text{eff}}^x = g_0 \left[\left(1 \pm \frac{3E - D}{2h\nu} \right)^2 - \left(\frac{D + E}{2h\nu} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}}, \quad g_{\text{eff}}^y = g_0 \left[\left(1 \pm \frac{3E + D}{2h\nu} \right)^2 - \left(\frac{D - E}{2h\nu} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}}, \quad g_{\text{eff}}^z = g_0 [(1 \pm D/h\nu)^2 - (E/h\nu)^2]^{-\frac{1}{2}}. \quad (6)$$

半场跃迁:

$$g_{\text{eff}}^x = 2g_0 \left[1 - \left(\frac{D \pm E}{h\nu} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}}, \quad g_{\text{eff}}^y = 2g_0 \left[1 - \left(\frac{D - E}{h\nu} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}}, \quad g_{\text{eff}}^z = 2g_0 \left[1 - \left(\frac{2E}{h\nu} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}}. \quad (7)$$

这里 $g_0 = g_e - \frac{8\alpha\lambda}{\Delta}$, 取 $\Delta = 7100\text{cm}^{-1}$, $\lambda = -325\text{cm}^{-1}$, 根据 Ni^{2+} 在晶体中所测定的数据取 $\alpha \approx 0.50$, 得到 $g_0 = 2.183$. 将实验数据与 (6), (7) 式相对照, 可估计出氟磷酸盐玻璃中, Ni^{2+} 的零场分裂参数为 $E \sim 0$, $0.1 < |D| < 0.3\text{cm}^{-1}$.

从计算还可看到, 在 $E \sim 0$, $0.1 < |D| < 0.3\text{cm}^{-1}$ 时, 高场部分的正常跃迁是严重各向异性的. 共振信号主要出现在低场部分, 即我们所观察到的半场跃迁. 当 $E \sim 0$, $D \rightarrow 0$ 时, 顺磁中心对高场和低场部分都有贡献, 考虑到跃迁几率, 对高场部分的贡献是主要的; 当 D (或 E) $\rightarrow h\nu$ 时, 高场部分信号将消失, 只剩下低场共振; 当 $D, E \gg h\nu$ 时, 得不到任何共振信号. 因此, 我们可得出结论, 氟磷玻璃中 Ni^{2+} 的格位对称性是比较高的. 零场分裂参数 $E \sim 0$, $0.1 < |D| < 0.3\text{cm}^{-1}$. 当玻璃中 Ni^{2+} 的含量增加时, 可能会生成某种形式的耦合对, 减少了孤立 Ni^{2+} 离子的数目, 使低场跃迁的信号强度减弱, 这就解释了上面所观察到的实验现象.

在掺 Ni^{2+} 的氟磷酸盐玻璃中能看到 ESR 现象, 而在一些氧化物玻璃, 如硅酸盐、硼酸盐、磷酸盐玻璃中不易观察到 Ni^{2+} 的 ESR, 这是一个饶有兴趣的问题. 我们认为, 首先这与化学键的性质有关. 在氧化物玻璃中, Ni^{2+} 离子与氧配位体之间键的共价性成分比较高, d 轨函有较大离域, 对玻璃网络体来说, 整个骨架也是由诸如 $\text{B}-\text{O}$, $\text{Si}-\text{O}$, $\text{P}-\text{O}$ 这一类较强的共价键连接而成, 过渡金属离子与基质的耦合比较强烈, 从光谱实验中荧光强度等性质的测定也得到相似的结果. 因此强烈的弛豫作用, 可能使谱所难于被观察到. 其次, 由上面的分析计算已经看到, ESR 谱线能否出现是与 Ni^{2+} 离子所处格位的对称性密切相关的. 在氟磷玻璃中, Ni^{2+} 与 F 配位体之间的离子性成分很高, 配位体容易作空间三维密堆积而排列在中心离子周围, 根据化学组成比, 它可以形成平面四个 F^- , 轴向由 F^- 或 O^{2-} 组成的八面体. 对称性呈 D_{4h} 或 C_{4v} (即 $E = 0, D \approx 0$), 在氧化物玻璃中, 配位体由 O^{2-} 组成, 它一般有桥氧和非桥氧或单键氧和双键氧等形式, 以六个 O^{2-} 组成的八面体不可能具有很高的对称性, 因此也就不易观察到 ESR 现象.

参 考 文 献

- [1] А. И. Звягин, В. А. Моисеев, П. С. Каминин, Р. С. Шевелевич, "Стеклообразное состояние", Труды пятого всесоюзного совещания, Изд. НАУК, Ленингр. (1971), стр. 214.
- [2] Э. И. Абдрашитова, Г. Т. Петровский, *ДАН СССР*, **175**(1967), 1305.
- [3] А. А. Апен и Гань Фу-си (干福熹), *Жур. прикл. хим.*, **32**(1959), 2577.
- [4] Т. Bates, "Modern Aspects of the Vitreous State", vol. 2, Butterworths. London. (1962). chap 5.
- [5] Д. М. Юдин, Г. А. Цурикова, Г. Т. Петровский и Н. В. Старостин, *Оптик. спектр.*, **24**(1968), 966.
- [6] R. Pappalardo, *Spectrochim. Acta.*, **19**(1963), 2093.
- [7] 干福熹, *硅酸盐学报*, **6**(1, 2) (1978), 41.
- [8] Э. И. Абдрашитова, Р. Я. Ходаковская, *Физ. хим. стекл.*, **3**(1977), 473.
- [9] 同上 **3**(1977), 82.
- [10] Э. И. Абдрашитова, В. Н. Зуева, Р. Я. Ходаковская, *ДАН СССР*, **202**(1972), 103.
- [11] Т. Komatsu, N. Soga and M. Kunugi, *J. Appl. Phys.*, **50**(1979), 6469.
- [12] R. M. Catchings, *Phys. Stat. Solidi A.*, **39**(2) (1977). K101-3.
- [13] H. G. Hecht, *J. Chem. Phys.*, **47**(1967), 1840.
- [14] 干福熹、邓和、刘慧民, 本刊本期.

PARAMAGNETIC RESONANCE STUDY ON TRANSITION METAL IONS IN PHOSPHATE, FLUOROPHOSPHATE AND FLUORIDE GLASSES (II)

Co^{2+} , Ni^{2+}

GAN FU-XI DENG HE LIU HUI-MING

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

ABSTRACT

The ESR of Co^{2+} in the three kinds of glass has been observed at 77 K, it is shown that the Co^{2+} ions are mostly situated on tetrahedral sites. We conclude the order of the effective g value obtained from the experiments is related to a slight change of the chemical bonding nature between the central ions and the ligands. In addition, the ESR of Ni^{2+} in fluorophosphate glass has been observed and its spectrum is identified. A detailed calculation with the spin-Hamiltonian is carried out, and it explains why the ESR signal of Ni^{2+} in most oxide glasses can hardly be observed.