

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 535.33+666.112.9

РОЛЬ ЛИГАНДОВ И МОДИФИКАТОРОВ В СПЕКТРАХ
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ, ПОГЛОЩЕНИЯ И ЭПР
Mn (II) В НЕОРГАНИЧЕСКИХ СТЕКЛАХ

А. А. МАРГАРЯН

Лаборатория особо прозрачных стекол ГОИ им. С. И. Вавилова, Ереван

Поступило 28 VIII 1979

Природа химической связи между элементами строения в стеклообразующем расплаве и стекле является доминирующим фактором в процессе стеклообразования. Петровский [1, 2] показал, что при изучении строения стекол полезно рассматривать влияние различных по характеру химических связей на физико-химические свойства стекол. Спектроскопическое исследование ионов переходных элементов в стеклообразных и кристаллических веществах позволяет оценить изменение степени ковалентности связей и силы поля лигандов в матрицах.

Влияние лигандов на люминесценцию

Спектроскопия Mn (II) в различных кристаллических решетках исследована подробно в [3—7]. Mn (II) используется как индикатор структуры, позволяющий оценить изменение ковалентности связей и силы поля лигандов при замене одной решетки на другую [5, 6]. Авторы работ [7—13] применяют теорию поля лигандов для интерпретации спектров люминесценции, поглощения и ЭПР Mn (II) в различных стеклах. Наблюдаемые спектроскопические изменения объясняются изменением степени ковалентности химической связи между Mn (II) и лигандами. Работы такого характера в литературе встречаются сравнительно редко.

Как известно [4—6], в кристаллических веществах, особенно в монокристаллах, лиганды являются активными структурными элементами и определяют значение кристаллического поля, действующего на ионы Mn (II).

Нами исследованы стекла фосфатного, фторфосфатного, тиофосфатного, германатного и силикатного составов, активированных Mn (II) [14—16].

На рис. 1. показаны положения полос люминесценции Mn(II) при различных лигандах—фтор (кр. 1, 3), кислород (кр. 2, 4), сера (кр. 5)—в пределах одной стеклообразующей матрицы P_2O_5 . Экспериментальным путем показано (рис. 1), что в стеклообразных агрегациях сдвиг спектров люминесценции в зависимости от смены лигандов или незначительный (кр. 3—5), или полосы полностью совпадают (14650 см^{-1}) (кр. 1, 2).

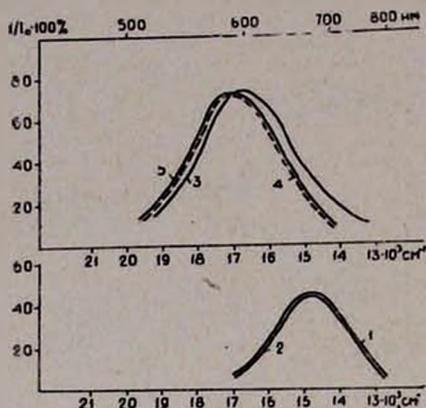


Рис. 1. Спектры люминесценции Mn(II) в стеклах состава (мол. %): 1— $50P_2O_5 \cdot 50MnF_2$; 2— $50P_2O_5 \cdot 50MnO$; 3— $50P_2O_5 \cdot 50CdF_2$; 4— $50P_2O_5 \cdot 50CdO$; 5— $50P_2O_5 \cdot 50CdS$. Mn(II)—0,5 вес. %.

способствуют стеклообразованию и встраиваются в каркас стекла. При возбуждении этих стекол спектры излучения регистрируют возбуждение самого каркаса, где активным центром представляется один из элементов строения—Mn(II) (рис. 1, кр. 1,2). В указанных стеклах влияние лигандов на Mn(II) сводится к минимуму.

Как видно из рис. 1, имеет место также совпадение спектров люминесценции кадмиевофосфатных (кр. 4) и кадмиевотиофосфатных (кр. 5) стекол, активированных 0,5 вес. % Mn(II).

Кислород и сера в стеклах почти одинаково действуют на ионы марганца. Они с Mn(II) образуют более ковалентную связь, чем фтор, т. к. их электронные оболочки могут сильнее деформироваться. Поэтому максимум люминесценции в случае кислорода и серы лежит в полосе 17000 см^{-1} , а в случае фтора— 16690 см^{-1} . Сдвиг полосы, составляющий 310 см^{-1} , очень незначителен по сравнению с изменением значения кристаллического поля, действующего на Mn(II) при смене лигандов в монокристаллических веществах [4—6].

Влияние модификаторов на люминесценцию

На рис. 2 приведены спектры люминесценции Mn(II) в простых фосфатных и фторфосфатных стеклах с разными модификаторами (Mg, Ba), но с одинаковыми лигандами (фтор, кислород). Сдвиг полосы люминесценции Mn(II) при изменении силы поля модификаторов состав-

ляет примерно $875-958 \text{ см}^{-1}$, что значительно больше, чем в случае смены лигандов (310 см^{-1} , рис. 1).

Положение максимумов люминесценции на рис. 2 для фторфосфатных стекол составляет 17208 (кр. 1), 16250 (кр. 2), а для фосфатных— 17437 см^{-1} (кр. 3), 16862 см^{-1} (кр. 4).

Из полученных данных можно заключить, что в стеклах в сфере центрального иона Мп (II) поле, главным образом, определяется модификатором. Ионы магния создают более сильные поля взаимодействия по сравнению с ионами бария. В поле магния лиганды, окружающие Мп (II), деформируются больше, чем в поле бария. Это приводит к увеличению степени ковалентности связи Мп (II) с лигандами и, следовательно, к смещению полосы люминесценции для магниевых стекол в коротковолновую часть спектра (рис. 2, кр. 1, 3).

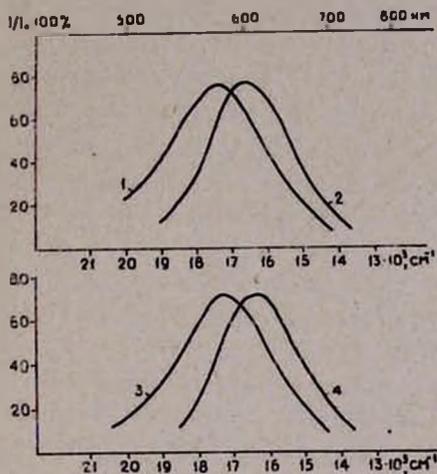


Рис. 2. Спектры люминесценции Мп (II) в стеклах состава (мол. %):
1— $60\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 40\text{MgF}_2$, 2— $50\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 50\text{BaF}_2$,
3— $50\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 50\text{MgO}$, 4— $50\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 50\text{BaO}$.
Мп (II) — 0,5 вес. %.

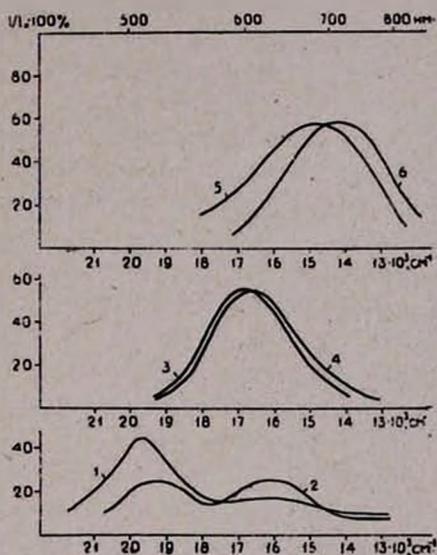


Рис. 3. Спектры люминесценции Мп (II) в стеклах состава (мол. %):
1— $65\text{SiO}_2 \cdot 15\text{BaO} \cdot 20\text{Cs}_2\text{O}$, 2— $65\text{SiO}_2 \cdot 15\text{BaO} \cdot 20\text{Li}_2\text{O}$, 3— $50\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 30\text{BaO} \cdot 20\text{Cs}_2\text{O}$, 4— $50\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 30\text{BaO} \cdot 20\text{Li}_2\text{O}$,
5— $80\text{GeO}_2 \cdot 20\text{Cs}_2\text{O}$, 6— $80\text{GeO}_2 \cdot 20\text{Li}_2\text{O}$,
Мп (II) — 1,0 вес. %.

Мы полагаем [14—16], что в стеклах природа химической связи между лигандами и Мп (II) зависит от ближайших модификаторов. Спектроскопия Мп (II) в стеклах определяется силой поля модификаторов.

Вышеизложенная гипотеза нашла свое подтверждение и в дальнейших исследованиях силикатных, германатных, фосфатных стекол, содержащих в качестве модификаторов литий и цезий.

На рис. 3 приведены спектры люминесценции Мп (II) в силикатных (кр. 1, 2), фосфатных (кр. 3, 4) и германатных (кр. 5, 6) стеклах. Стек-

ла одной матрицы отличаются типом модификатора (Li, Cs). Как видно из рис. 3, значение поля щелочных модификаторов (Li, Cs) определяет положение спектров Mn (II) в стеклах.

В цезиевосиликатном стекле (кр. 1) максимум полосы люминесценции Mn (II) лежит в области 19690 см^{-1} . При замене цезия литием (кр. 2) максимум смещается в сторону длинных волн— 19290 см^{-1} , и одновременно появляется вторая полоса в области 16000 см^{-1} .

В цезиевофосфатном и литиевофосфатном стеклах полосы люминесценции Mn (II) занимают положения 16700 и 16460 см^{-1} , соответственно (кр. 3, 4). Аналогия сохраняется также и в щелочногерманатных стеклах. Полоса люминесценции Mn (II) в цезиевогерманатном стекле характеризуется частотой 14770 (кр. 5), а в литиевогерманатном— 13940 см^{-1} (кр. 6).

Как показывают результаты исследования, щелочные (Li, Cs) и щелочноземельные (Mg, Ba) модификаторы по-разному влияют на положение спектров люминесценции Mn (II) в неорганических стеклах (рис. 2 и 3). Несмотря на то, что литий и барий в Периодической системе занимают противоположные места в ряду $\text{Li} \rightarrow \text{Cs}$, $\text{Mg} \rightarrow \text{Ba}$, они одинаково смещают люминесценцию Mn (II) в длинноволновую область. Потенциалы ионизации Li, Ba, Cs, Mg составляют 5,39, 5,21; 3,89; 7,64, а их электроотрицательность 0,98; 0,89; 0,79; 1,31 эВ, соответственно [18]. Термодинамические параметры Li и Ba близки, и как модификаторы они аналогично влияют на люминесценцию Mn (II) в стеклах.

Исходя из изложенного мы считаем, что в стеклах Li и Ba с лигандами, в основном, образуют химические связи ионного типа. В таких случаях связь лиганд—Mn (II) приобретает ионный характер.

Магний, как в кристаллах [19], так и в стеклах [20] способен образовывать sp^3 -гибридные связи с лигандами. Вытянутые и ориентированные электронные орбитали лигандов с ионами активатора преимущественно образуют ковалентные связи лиганд-марганец, в силу чего полоса люминесценции Mn (II) смещается в коротковолновую часть спектра.

Влияние лигандов и модификаторов на поглощение

Интенсивные полосы поглощения Mn (II) в стеклах необходимо приписать переходам ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4A_{1g}{}^4E_g(G)$ и ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4E_g(D)$, положение которых не зависит от силы поля. Кроме указанных полос, в спектре поглощения Mn (II) наблюдается полоса ${}^4A_{1g}(S) \rightarrow {}^4T_{1g}(G)$, положение которой сильно зависит от силы поля [4, 7]. Чувствительным индикатором матрицы служит положение полосы ${}^4T_{1g}(G)$, позволяющее оценить силу кристаллического поля лигандов на ион Mn (II).

На рис. 4 показаны оптические спектры поглощения Mn (II) в зависимости от различных лигандов и модификаторов. Стекла состава $50P_2O_5 \cdot 50MnF_2$ (кр. 1) и $50P_2O_5 \cdot 50MnO$ (кр. 2) отличаются между собой лишь типом лигандов (фтор, кислород). В простых кристаллах это

приводит к существенному изменению силы кристаллического поля, действующего на ион $Mn(II)$ [4, 5].

Для наглядности на рис. 5 представлены оптические спектры поглощения $Mn(II)$ в монокристаллах MnF_2 [21] и MnO [22], в которых переходы на уровни ${}^1T_{1g}(G)$ и ${}^1T_{2g}(G)$ находятся в области 19440, 23680, 16530, 20830 cm^{-1} , соответственно. Отсюда ясно видно, что в монокристаллах MnF_2 и MnO тип лигандов (фтор, кислород) значительно сдвигает положение максимумов полос ${}^1T_{1g}(G)$ и ${}^1T_{2g}(G)$.

Как показывают результаты наших измерений, в представленных стеклах (рис. 4, кр. 1, 2) переходы на уровень ${}^1T_{1g}(G)$ в обеих матрицах не зависят от силы поля лигандов и оцениваются значением 20000 cm^{-1} . Полосы поглощения ${}^6A_{1g}(G) \rightarrow {}^1T_{1g}(G)$ в марганецфторфосфатном (кр. 1) и марганецфосфатном (рис. 4, кр. 2) стеклах совпадают. Это говорит в пользу нашего предположения о влиянии лигандов на люминесценцию $Mn(II)$ в стеклах.

На рис. 4 кривые 3—6 показывают поглощение $Mn(II)$ (концентрация марганца 0,5 вес. % сверх 100, толщина образцов 100—130 mm) во фторфосфатных и фосфатных стеклах, отличающиеся между собой только типом модификатора (Mg, Ba). Перехода ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^1T_{1g}(G)$ на спектре поглощения стекла $60P_2O_5 \cdot 40MgF_2$ (кр. 4) нам не удалось обнаружить. В остальных стеклах переход на уровень ${}^1T_{1g}(G)$ выделяется довольно четко (рис. 4, кр. 3, 5, 6). В фосфатных стеклах, где магний заменен барием (кр. 5, 6), положение полосы на уровень ${}^1T_{1g}(G)$ составляет 17180 и 19090 cm^{-1} , соответственно. Разность энергий между уровнями ${}^6E_g{}^1A_{1g}(G)$ и ${}^1T_{1g}(G)$ для магниевофосфатного (кр. 5) и бариевофосфатного (кр. 6) стекол оказывается равной 6980 и 5070 cm^{-1} , соответственно.

Полоса перехода ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^1T_{1g}(G)$ в бариевофосфатных (кр. 6), и бариевофторфосфатных (рис. 4, кр. 3) стеклах лежит в области 19090 и 18200 cm^{-1} , соответственно. Разность энергии между уровнями ${}^6E_g{}^1A_{1g}(G)$ и ${}^1T_{1g}(G)$ в этих стеклах равна 5070 (кр. 6) и 5960 cm^{-1} (кр. 3).

Из полученных результатов видно (рис. 4), что значения энергии перехода на уровень ${}^1T_{1g}(G)$ в стеклах в большей степени зависят от

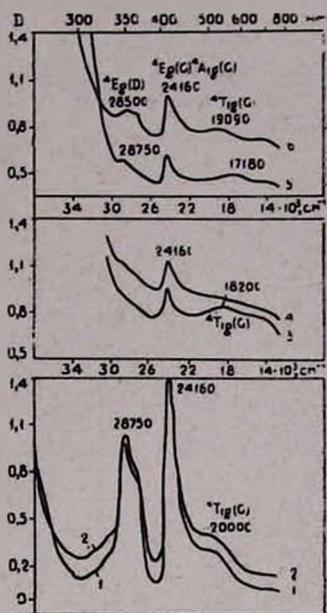


Рис. 4. Спектры поглощения $Mn(II)$ в стеклах состава (мол. %): 1 — $50P_2O_5 \cdot 50MnF_2$, 2 — $50P_2O_5 \cdot 50MnO$, 3 — $50P_2O_5 \cdot 50BaF_2$, 4 — $60P_2O_5 \cdot 40MgF_2$, 5 — $50P_2O_5 \cdot 50MgO$, 6 — $50P_2O_5 \cdot 50BaO$. $Mn(II)$ — 0,5 вес. %.

величины полей модификаторов, чем от лигандов, поскольку ${}^4T_{1g}(G)_{Ba} - {}^4T_{1g}(G)_{Mg} = 1910 \text{ см}^{-1}$, (кр. 5, 6), а ${}^4T_{1g}(G)_O - {}^4T_{1g}(G)_F = 890 \text{ см}^{-1}$ (кр. 3, 6).

Смещение полосы перехода ${}^4T_{1g}(G)$ в сторону коротких волн в случае бария и длинных в случае магния коррелируется с имеющимися представлениями о характере химических связей в стекле [7]. Отсутствие или малое влияние силы поля лигандов на спектры люминесценции (рис. 1—3) и поглощения (рис. 4) являются доказательством того, что спектральные свойства $Mn(II)$ в стеклах, главным образом, определяются характером химических связей $Mn(II)$ с лигандами, вследствие различной поляризации последних ионами модификатора. Это влияет на спектральные свойства $Mn(II)$ сильнее, чем изменение силы кристаллического поля лигандов.

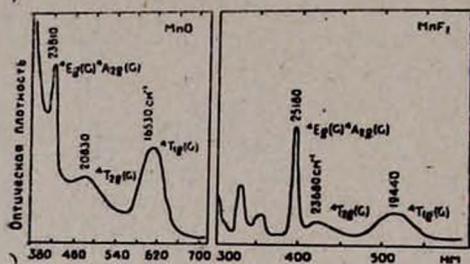


Рис. 5. Оптические спектры поглощения в монокристаллах MnO [22] и MnF_2 [21] при $78^\circ K$.

Влияние лигандов и модификаторов на ЭПР

Установлена корреляция изотропного сверхтонкого (СТ) расщепления в спектре ЭПР $Mn(II)$, изоморфно внедренного в малом количестве в различные кристаллы, со степенью ковалентности или ионности химических связей $Mn(II)$ с лигандами [5, 6, 23]. Авторы этих работ указывают на закономерное изменение параметра СТ расщепления A в зависимости от ковалентности кристалла.

В настоящее время в литературе гораздо чаще встречаются данные по СТ расщеплению в спектре ЭПР ионов $Mn(II)$ в кристаллах, чем других парамагнитных ионов [23]. ЭПР $Mn(II)$ позволяет оценить влияние лигандов и модификаторов на природу химических связей марганец—лиганд в стеклах.

Для исследований ЭПР нами выбраны составы стекол, в которых меняются лиганды и модификаторы. Содержание парамагнитного иона $Mn(II)$ в изученных стеклах составляет 0,05 вес.%. Спектры ЭПР стекол записывались на универсальном радиоспектрометре ER-9 фирмы «Карл-Цейсс» (ГДР) на рабочей частоте 9370 МГц при температуре $295^\circ K$. Из полученных спектров ЭПР нами рассчитаны значения сверхтонкого расщепления A для $Mn(II)$ в стеклах. Для наглядного сопо-

ставления значения СТ расщепления Mn (II) в кристаллах и стеклах в таблице приводятся данные для бинарных кристаллов и наши результаты для фосфорсодержащих стекол.

Сравнение полученных значений СТ расщепления для Mn (II) в зависимости от составов стекол доказывает, что в стеклах модификаторы в большей степени определяют ковалентность и ионность связи между марганцем и лигандами, чем сами лиганды, несмотря на то, что лиганды в кристаллах являются определяющими структурными элементами в оценке химической связи между марганцем и лигандами. Ковалентность связи марганец—лиганд растет в ряду F → O → S в бинарных кристаллах (табл.).

Таблица

Значение А (СТС) в кристаллах и стеклах

Кристалл, [23]	$A \cdot 10^{-4}$, $см^{-1}$	Состав стекла, м.л. %	А, э
MgF ₂	89,8	60P ₂ O ₅ ·40MgF ₂	92,0
MgO	77,7	50P ₂ O ₅ ·50MgO	91,0
MgS	71,8	—	—
BaF ₂	94,0	50P ₂ O ₅ ·50BaF ₂	95,0
BaO	86,0	50P ₂ O ₅ ·50BaO	94,0
BaS	79,0	—	—
ZnF ₂	91,3	50P ₂ O ₅ ·50ZnF ₂	92,0
ZnO	78,0	50P ₂ O ₅ ·50ZnO	91,0
ZnS	64,4	50P ₂ O ₅ ·50ZnS	91,0
CdF ₂	92,2	50P ₂ O ₅ ·50CdF ₂	94,0
CdO	85,9	50P ₂ O ₅ ·50CdO	93,0
CdS	62,1	50P ₂ O ₅ ·50CdS	93,0
PbF ₂	—	50P ₂ O ₅ ·50PbF ₂	96,0
PbO	—	50P ₂ O ₅ ·50PbO	95,0
PbS	—	50P ₂ O ₅ ·50PbS	95,0

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Пестровский, Изв. АН СССР, Неорг. матер., 3, 206 (1967).
2. Г. Т. Пестровский, Тр. Гос. оптич. ин-та, 39 (170), 3 (1972).
3. J. H. Van Vleck, The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford, 1932, 210p.
4. K. L. Keeaster, W. B. White, Papers and Proc. 5th Gen. Meet. Intern. Mineral Assoc., Cambridge, 1966, London, 1968, p. 22.
5. J. C. Van Wieringen, Discuss. Faraday Soc., 19, 118 (1955).
6. J. C. M. Henning, Phys. Lett., 24A, 40 (1967).
7. А. А. Маргарян, М. Г. Манвелян, Спектроскопия активированных фторбериллатных стекол, Изд. «Анастан», Ереван, 1974.
8. С. Г. Лунтер, А. А. Маргарян, Сб. «Спектроскопия твердого тела», Изд. «Наука», М.—Л., 1969, стр. 221.

9. А. А. Маргарян, М. Г. Манвелян, С. С. Карапетян, А. Л. Григорян, А. А. Козминян, ДАН СССР, 221, 665 (1975).
10. А. А. Маргарян, А. Л. Григорян, Изв. АН СССР, Неорг. матер., 12, 1411 (1976).
11. А. А. Маргарян, Арм. хим. ж., 23, 790 (1970).
12. K. Bingham, S. Parke, Phys. Chem. Glasses, 6, 224 (1965).
13. H. W. Turner, E. J. Turner, J. Am. Ceram. Soc., 53, 329 (1970).
14. А. А. Маргарян, М. Г. Манвелян, С. С. Карапетян, ДАН СССР, 226, 881 (1976).
15. А. А. Маргарян, С. С. Карапетян, М. Г. Манвелян, ДАН СССР, 232, 131 (1977).
16. А. А. Margarian, S. S. Karapetian, Papers XIth Intern. Congress on Glass, Prague, 1977, v. 3, p. 79.
17. Т. М. Розанова, Т. В. Смирнова, В. Д. Халишев, Тезисы научно-техн. конф. ЛТИ им. Ленсовета, Л., 1973.
18. Г. Грей, Электроны и химическая связь, Изд. «Мир», М., 1976, стр. 234.
19. Д. П. Григорьев, Основы конституции минералов, Изд. «Недра», М., 1966, стр. 45.
20. М. Л. Петровская, Г. П. Николина, В. Д. Халишев, Изв. АН СССР, Неорг. матер., 11, 1657 (1975).
21. Y. W. Stout, J. Chem. Phys., 31, 709 (1959).
22. G. W. Pratt, R. Coelho, Phys. Rev., 116, 281 (1959).
23. А. Н. Житомирский, ЖСХ, 9, 612 (1968).