

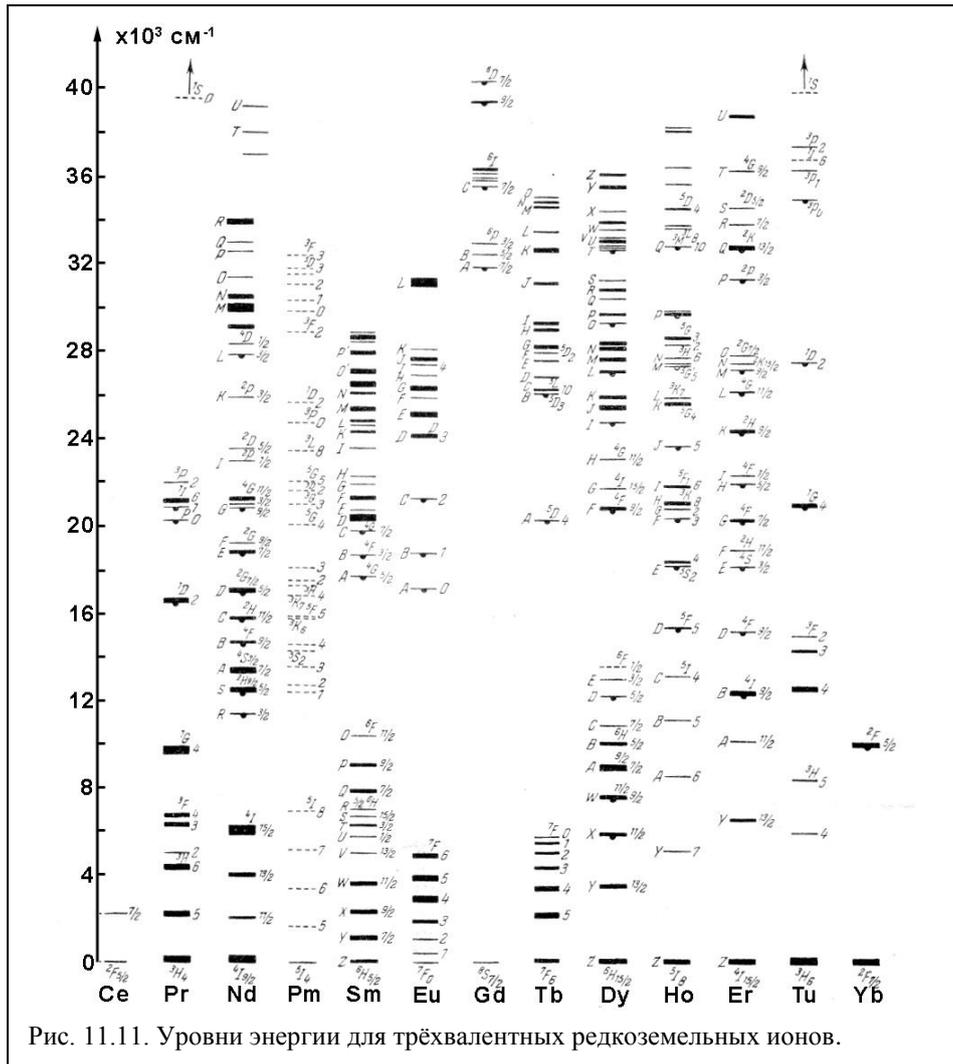
11.9. Оптические спектры поглощения некоторых минералов

Теория кристаллического поля с успехом применяется для описания электронной структуры $3d$ - и $4f$ -элементов. К ионам с незаполненной d^n -оболочкой относятся ионы группы железа ($3d^n$), палладия ($4d^n$) и платины ($5d^n$). В оптических спектрах соединений, содержащих данные ионы, наблюдаются широкие и узкие полосы поглощения и люминесценции в видимой, ближней инфракрасной и ультрафиолетовой областях спектра. Подобные спектры наблюдаются как в кристаллах, содержащих ионы с d^n -конфигурацией в виде примеси, так и для ионов с d^n -конфигурацией, являющихся основным компонентом решетки. Для ионов редких земель, начиная с Ce^{3+} , характерно заполнение внутренней $4f$ -оболочки, которая экранируется внешними заполненными электронными оболочками $5s^2 5p^6$, вследствие чего реализуется случай слабого кристаллического поля. Ввиду сложности электронных конфигураций и слабого влияния кристаллического поля в оптических спектрах активированных кристаллов наблюдается большое количество узких линий. Поскольку положение центров тяжести термов свободных ионов с f -оболочкой при переходе от кристалла к кристаллу смещается незначительно (10 - 100 см^{-1}), общая интерпретация оптических спектров осуществляется обычно путем сопоставления групп линий с переходами в свободном ионе. У $4f$ -элементов линии поглощения узкие и окраска, обусловленная трехвалентными $4f$ -ионами, слаба или отсутствует. В двухвалентном состоянии некоторые $4f$ -ионы обладают достаточно широкими линиями поглощения, что приводит к заметной окраске.

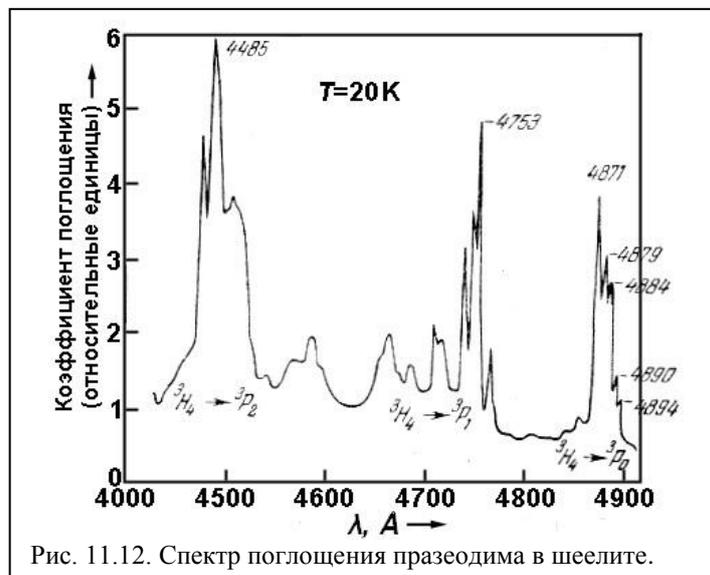
Спектроскопические параметры редкоземельных ионов были детально исследованы при поиске лазерных кристаллов. В обзорных работах¹ приведены спектры поглощения и люминесценции, а также даны схемы электронных уровней (рис. 11.11). В качестве примера можно привести спектр поглощения празеодима в шеелите (рис.11.12). Схема уровней Pr^{3+} приведена на рис. 11.13. Основным состоянием Pr^{3+} является терм 3H_4 (внешняя электронная оболочка заполнена менее чем наполовину). Полосы поглощения, обусловленные переходами на уровни 3F , лежат в инфракрасной области и не дают окраски. Переходы на уровни 1G и 1D запрещены по спиновой мультиплетности. Переходы на уровни $^3P_{0,1,2}$ происходят в результате поглощения излучения видимого диапазона. Три группы линий (рис. 11.12), лежащие в диапазоне от 400 до 490 нм , приводят к зеленой окраске шеелита. Каждая группа линий состоит из серии линий поглощения, расщепление между которыми составляет от $0,4$ до $0,7 \text{ нм}$. Максимальное число линий для терма 3H_4 равно мультиплетности по полному моменту $2I + 1 = 9$.

¹ П.Герлих, Х.Каррас, Г.Кётитц, Р.Леман Спектроскопические свойства активированных лазерных кристаллов. М., "Наука". 1966. 206 с.
Д.Т.Свиридов, Р.К.Свиридова, Ю.Ф.Смирнов Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. М., «Наука». 1976. 267 с.

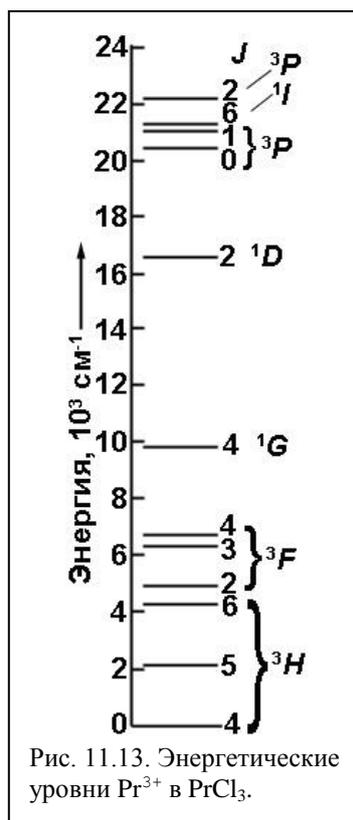
Для редкоземельных ионов между основным уровнем и первым возбужденным



уровнем, на который разрешены переходы, часто находятся возбужденные уровни,



переходы на которые запрещены. Эти уровни часто обуславливают люминесценцию



кристаллов с редкоземельными элементами. Люминесценция возникает в результате того, что из возбужденного состояния ион безызлучительно переходит на нижний возбужденный уровень, переход с которого для свободного иона запрещен. Однако за счет взаимодействия с кристаллическим полем запрет частично снимается и ион возвращается в основное состояние с испусканием излучения люминесценции. Вероятность такого процесса относительно невелика, что позволяет перевести в возбужденное состояние большое число ионов в кристалле, которое может превысить число ионов в основном состоянии. Это явление принято называть инверсией заселенности. Оно является основой работы лазеров. В случае Pr^{3+} начальным уровнем вынужденного излучения является метастабильный уровень 1G_4 , переходы с которого на невозбужденный уровень приводят к генерации лазерного излучения с длиной волны около 1.05 мкм.

Редкоземельные элементы успешно входят в структуру фианита – синтетического кубического ZrO_2 . На рис. 11.14 приведен спектр поглощения кристалла фианита.

Группы линий в области 440-460 нм и 480-490 нм обусловлены переходами ${}^3H_4 - {}^3P_{0,1,2}$ ионов Pr^{3+} . В поглощение при 440-460 нм дополнительный вклад может давать Tb^{3+} (переход ${}^7I_6 - {}^5D_4$). Примесь Er^{3+} приводит к появлению полос поглощения в области 542-544 нм (переход ${}^4I_{15/2} - {}^4S_{3/2}$), 650-658 нм (переход ${}^4I_{15/2} - {}^4F_{9/2}$) и, возможно, 790 нм (переход ${}^4I_{15/2} - {}^4I_{9/2}$). Линии поглощения в диапазоне 646-648 нм обусловлены примесью Ho^{3+} (переход ${}^5I_8 - {}^5F_8$). Интерпретация остальных линий требует проведения дополнительных исследований. Приведенный спектр поглощения позволяет показать, что линии поглощения, обусловленные трехвалентными редкоземельными ионами, очень узкие с полушириной не более 5 нм. Полуширина линии двухвалентного самария

существенно превышает полуширину линий трехвалентных примесных ионов, по крайней мере, на порядок, что и приводит к появлению заметной окраски.

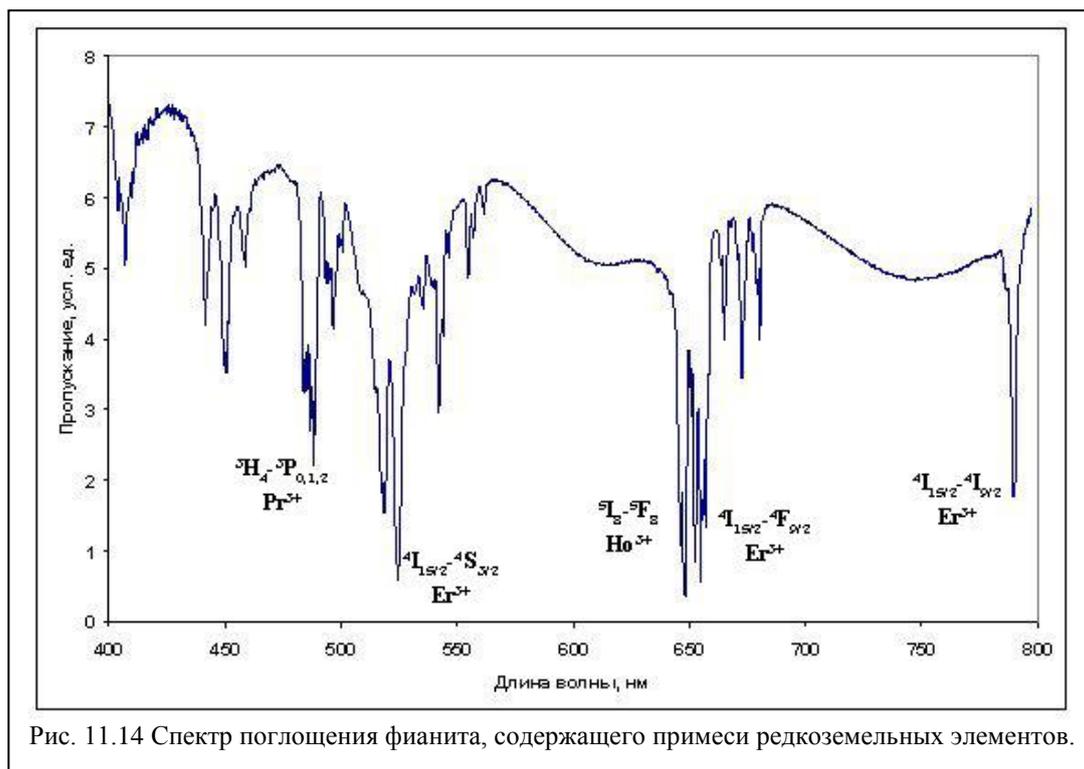


Рис. 11.14 Спектр поглощения фианита, содержащего примеси редкоземельных элементов.

По спектрам люминесценции Eu^{3+} удалось уточнить локальную симметрию в боратах со структурой хантита. Спектр люминесценции Eu^{3+} в $\text{EuGa}_3(\text{BO}_3)_4$ состоит из трех групп линий (рис. 11.15): 589 и 594; 610, 613 и 618 нм; 696 нм, обусловленные переходами из возбужденного 5D_0 состояния в состояние 7F_1 , 7F_2 , 7F_4 . Таким образом, в спектрах люминесценции Eu^{3+} происходят не только магнитодипольные переходы $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, но и электродипольные $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$. Переход $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$

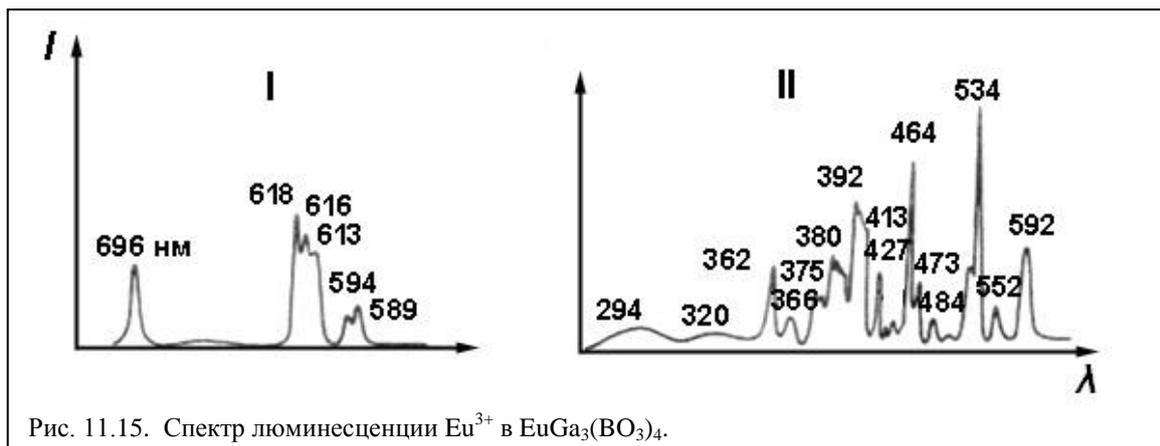


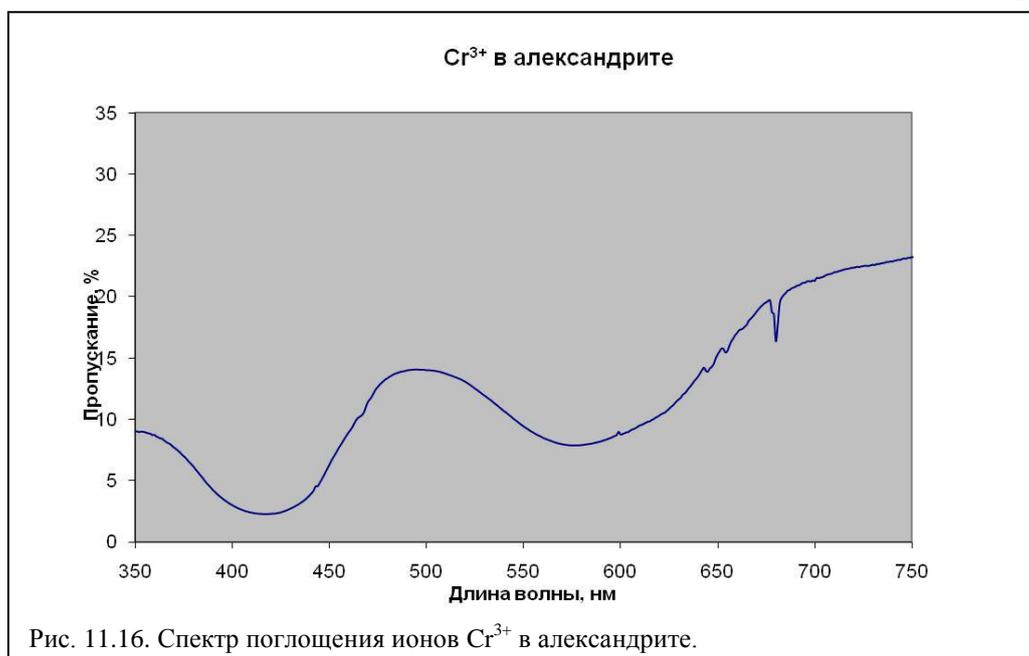
Рис. 11.15. Спектр люминесценции Eu^{3+} в $\text{EuGa}_3(\text{BO}_3)_4$.

запрещен. В спектрах, снятых как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота, наблюдаются две линии, соответствующие $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ -переходу, и три линии $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -переходу, что свидетельствует лишь о частичном снятии вырождения трехкратно вырожденного 7F_1 - и пятикратно вырожденного 7F_2 -состояний. Это возможно в кристаллических полях с симметрией средних сингоний. Полученные

результаты позволяют сделать заключение, что ион Eu^{3+} в решетке $\text{EuGa}_3(\text{BO}_3)_4$ расположен именно в таком кристаллическом поле.

Наиболее широко распространенными хромофорами являются двух- и трехвалентные $3d$ -ионы: Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} . Менее распространены титан, ванадий, кобальт. Марганец входит в структуру минералов чаще всего в двухвалентном состоянии, электронная конфигурация которого d^5 , поэтому переходы из основного состояния связаны с изменением полного спинового момента и запрещены по спину. Вероятность таких переходов мала и коэффициенты поглощения малы, что обуславливает бледно-розовую окраску соединений, содержащих октаэдрические комплексы Mn^{2+} , даже при высокой их концентрации (например, родохрозит и триплит).

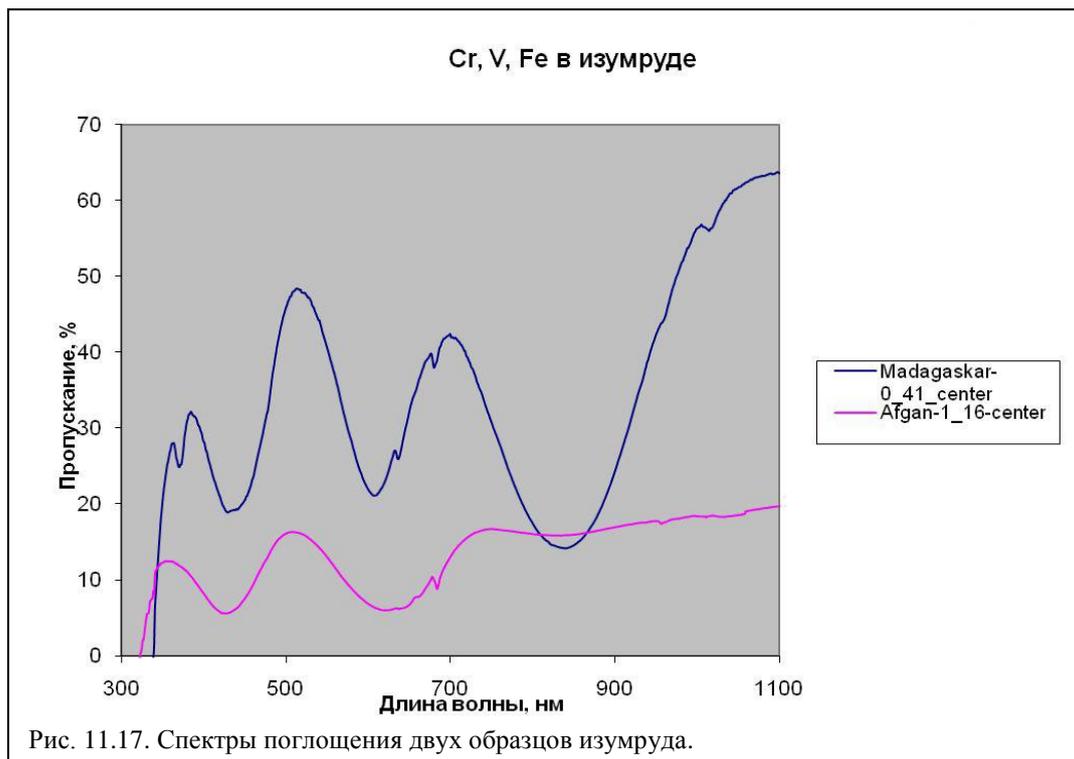
Вхождение в структуру минералов ионов Cr^{3+} приводит к появлению достаточно сильной окраски. Энергия разрешенных по спиновой мультиплетности переходов ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ и ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ часто попадает в видимый диапазон электромагнитного излучения, что и приводит к окраске. Например, в александрите полосы поглощения с максимумами около 420 и 580 нм (рис. 11.16) обусловлены переходами ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ и



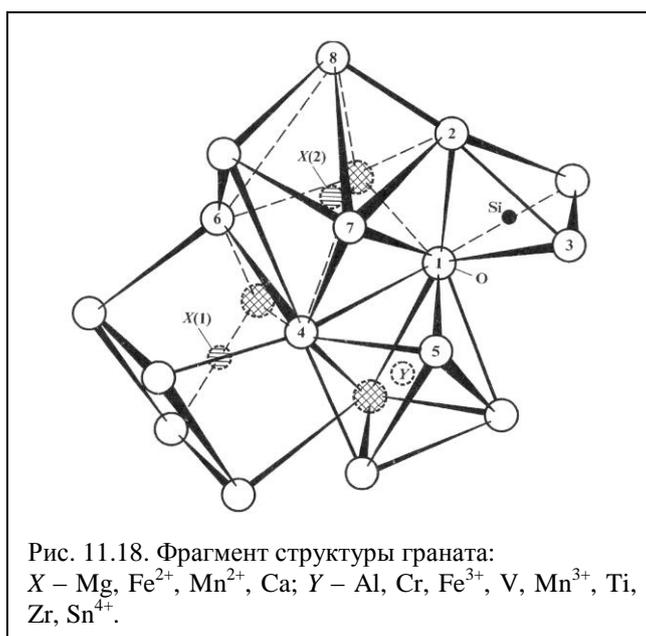
${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$, соответственно. Положение полос пропускания света в области 500 нм и выше 650 нм приводит к необычной смене окраски александрита в зависимости от типа освещения, что будет рассмотрено ниже.

Вхождение ионов хрома в структуру берилла является причиной изумрудной окраски. На рис. 11.17 спектры поглощения двух образцов изумруда. В образце из Афганистана полосы поглощения с максимумами 420 нм и 610 нм связаны с указанными выше переходами. Небольшое смещение этих полос в красную область по сравнению с александритом объясняется более слабым кристаллическим полем в изумруде. Зеленый цвет изумруда обусловлен высоким пропусканием в диапазоне около 515 нм. В спектре поглощения образца с о. Мадагаскар помимо этих полос поглощения есть широкая полоса поглощения с максимумом около 845 нм, обусловленная запрещенными по спину переходами с уровня 6S_1 на слабо расщепленные уровни 4G ионов Fe^{3+} . Сильное поглощение при длинах волн менее 340 нм вероятнее всего связано с Fe^{2+} . Полосы поглощения, связанные с ионами железа, лежат вне видимого диапазона и не дают существенного вклада в формирование

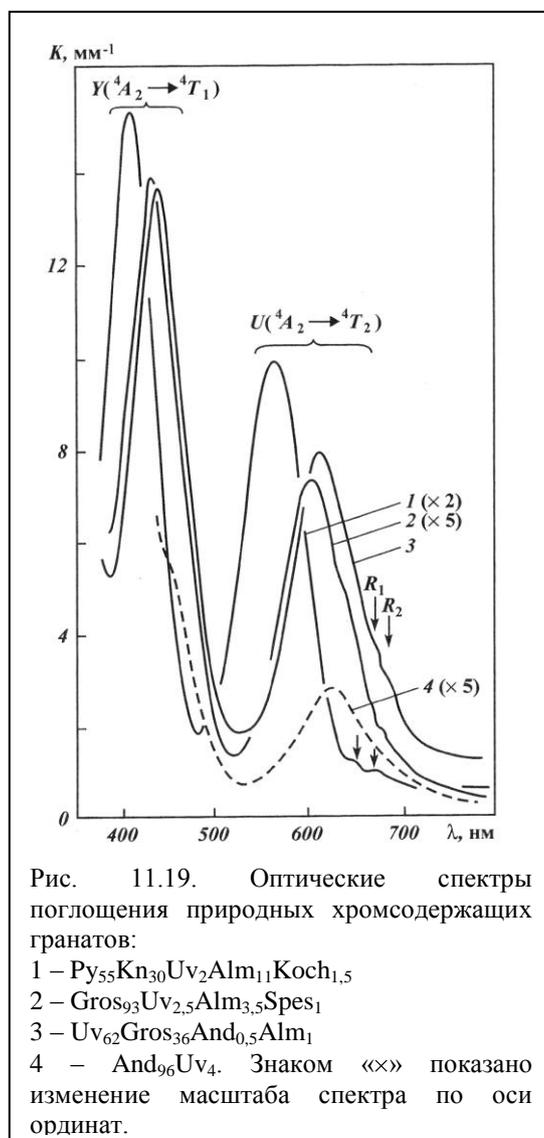
окраски кристаллов. Запрещенные по спину переходы ${}^4A_2 \rightarrow {}^2T_1, {}^2T_2, {}^2A_1$ в ионах хрома проявляются в виде слабых узких полос поглощения на рис. 11.17.



Ионы Cr^{3+} оказывают большое влияние на окраску минералов группы гранатов. Изменение расстояния металл-лиганд в гранатах переменного состава позволяет продемонстрировать зависимость положения полос поглощения от силы кристаллического поля. В минералах группы гранатов Cr^{3+} может быть образующим элементом (как в уваровите – $Ca_3Cr_2[SiO_4]_3$ и кноррингите – $Mg_3Cr_2[SiO_4]_3$), либо являться примесным элементом, изоморфно замещающим алюминий (в гроссуляре или пиропе), реже – железо (в андрадите). Во всех случаях ионы Cr^{3+} располагаются в октаэдрических позициях Y гранатовой структуры (рис. 11.18). Параметры оптических спектров поглощения Cr^{3+} будут зависеть от симметрии и размеров октаэдров. В



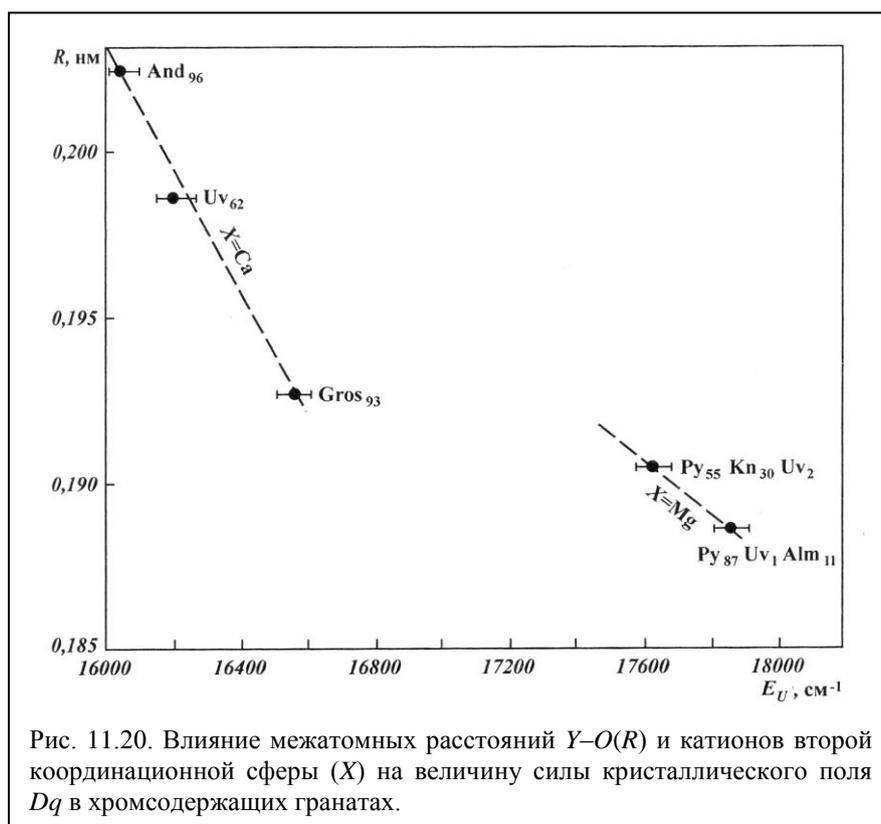
оптических спектрах хромсодержащих магнизиально-кальциевых гранатов различного состава присутствуют две широкие интенсивные полосы поглощения в областях 16060-17860 см^{-1} (U -полоса) и 22200-24540 см^{-1} (Y -полоса) (рис. 11.19), соответствующие разрешенным по спину электронным переходам ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ и ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ ионов Cr^{3+} .



Кроме указанных полос в спектрах некоторых образцов проявляются две слабые узкие линии поглощения в области 14300-14900 см^{-1} , обусловленные запрещенными переходами ${}^4A_2 \rightarrow {}^2E$ и ${}^4A_2 \rightarrow {}^2T_1$, (R -линии). Положение U - и Y -полос меняется от образца к образцу, отражая особенности их состава. Наиболее коротковолновым положением U - и Y -полос поглощения характеризуются гранаты ряда пироп – кноррингит, а наиболее длинноволновым – гранаты, приближающиеся по составу к уваровиту и андрадиту.

Спектральное положение максимума U -полосы поглощения ионов Cr^{3+} в оптических спектрах гранатов определяется размерами Y -октаэдрических позиций. На рис. 11.20, показана зависимость положения U -полосы от межатомных расстояний Me-O в Y -позициях гранатовой структуры. Уменьшение расстояния Me-O приводит к

увеличению силы кристаллического поля и увеличению разности энергии уровней ${}^4A_{2g}$



и ${}^4T_{2g}$. В связи с этим U -полоса смещается в область больших волновых чисел.

Присутствие ионов Cr^{3+} в гранатах является причиной «александритового эффекта» их окраски. Полоса поглощения перехода ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ ионов Cr^{3+} в спектрах гранатов с александритовой окраской лежит в области «критических» значений 17100-17300 cm^{-1} и обуславливает изменение их цвета в зависимости от освещения (рис. 11.21). Александритовый эффект обусловлен двумя полосами пропускания – в сине-зеленой и красной области спектра. При естественном солнечном освещении, в спектре которого интенсивность сине-зеленого излучения велика, в спектре пропускания интенсивность света этих длин волн также будет велика, что приведет к сине-зеленым оттенкам окраски. В спектре искусственных источников света (лампы накаливания) интенсивность излучения сине-зеленого диапазона мала и окраска минерала будет обусловлена прошедшим излучением красного диапазона.

Полосы поглощения в спектрах бледно-зеленых и желтых разновидностей демантоида (рис. 11.22), не содержащих примеси хрома, обусловлены электронными переходами ионов Fe^{3+} (табл. 11.8), которые являются минералообразующими для этих гранатов.

Таблица 11.8. Полосы поглощения в оптических спектрах разноокрашенных демантоидов и гроссуляров.

Положение полосы поглощения, cm^{-1}				Хромофор- ный ион	Электронный переход
Ярко- зеленый демантоид	Светло- зеленый демантоид	Бледно- зеленый гроссуляр	Оранжевый гессонит		

11700	11700	11500	11800	Fe_6^{3+}	${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$
16100	-	-	-	Cr_6^{3+}	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$
-	16200	15800	-	} Fe_6^{3+}	${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$
-	17400	17100	-		
-	-	-	19000	Fe_4^{3+}	${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$
-	-	-	21000	Fe_4^{3+}	${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$
22500	22500	23000	23000	$\text{Fe}_6^{3+} (\text{Fe}_4^{3+})$	${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}, {}^4E_g$
-	-	-	24500	Fe_4^{3+}	${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2 ({}^4D)$
-	-	24800	24800	Fe_6^{3+}	${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g} ({}^4D)$

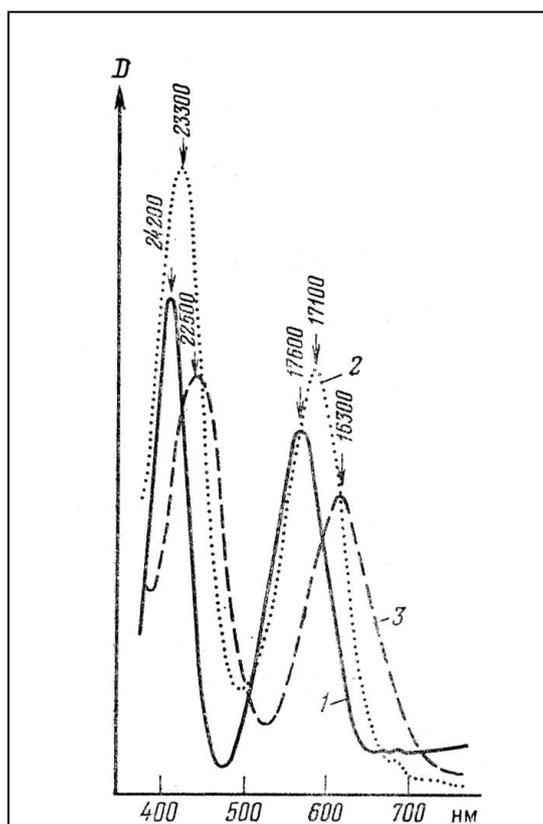
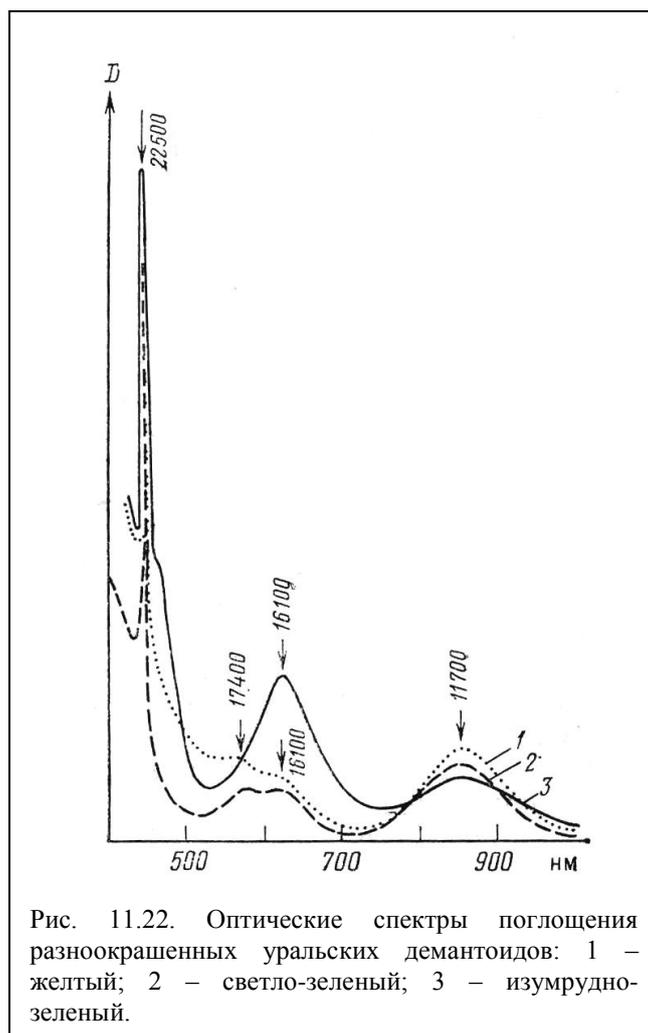


Рис. 11.21. Оптические спектры поглощения разноокрашенных гранатов: 1 – пироп с сине-пурпурным александритовым эффектом; 2 – гранат с красно-зеленым александритовым эффектом; 3 – зеленый уваровит.

Окраска хромсодержащих (до 1.04 вес. % Cr_2O_3) ярко-зеленых и изумрудно-зеленых разновидностей демантоида обусловлена совместным хроморфным действием ионов Fe^{3+} и Cr^{3+} (рис. 11.22, 3), последние изоморфно входят в структуру андрадита,

замещающие ионы Fe^{3+} (примесь уваровитового минерала). Энергия длинноволновой полосы

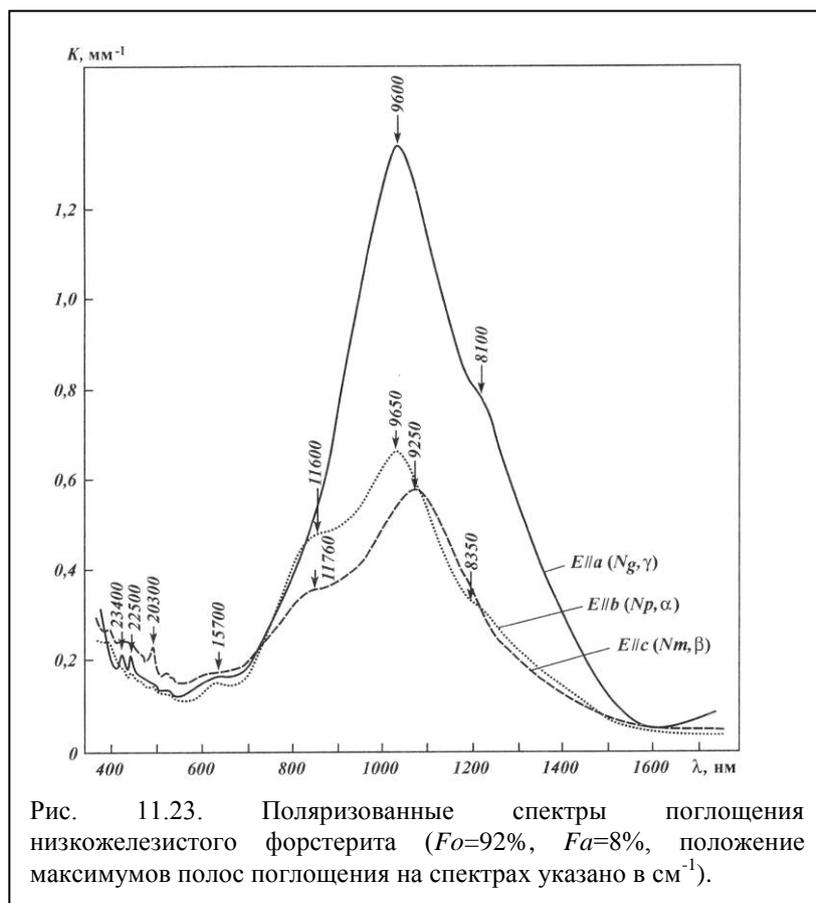


поглощения ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ ионов Cr^{3+} в демантоиде ($\sim 16100 \text{ см}^{-1}$) близка к энергии соответствующего перехода в уваровите ($\sim 16250 \text{ см}^{-1}$). Присутствие полосы ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ (Cr^{3+}) в спектрах демантоидов отмечается в виде искажения коротковолнового края поглощения.

Зависимость параметров полос поглощения от ориентации поляризации оптического излучения можно продемонстрировать на примере оливинов. На рис. 11.23 приведены типичные поляризованные спектры поглощения низкожелезистого оливина. Основная особенность спектров – широкие интенсивные полосы поглощения в ближней ИК-области: спектры, снятые при $E \parallel b$ и $E \parallel c$, содержат три перекрывающиеся полосы поглощения с максимумами между 800 и 1300 нм, а при $E \parallel a$ спектр состоит из интенсивной полосы с максимумом в области $\sim 1040 \text{ нм}$ (9600 см^{-1}), с четко выраженными "плечами" поглощения как с коротковолновой, так и с длинноволновой стороны.

Интенсивность, спектральное положение и ширина полос поглощения в области 800-1300 нм соответствуют разрешенным по спине электронным переходам ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ ионов Fe^{2+} в октаэдрической координации. Наличие трех четко выраженных полос поглощения в этой области спектра свидетельствует о том, что вклад в поглощение

дают ионы Fe^{2+} , находящиеся в обеих неэквивалентных структурных позициях – $M1$ и



$M2$ (рис. 11.24).

Разные авторы по-разному интерпретируют полосы поглощения в спектрах оливинов в области 800-1300 нм. Согласно Р.Бернсу, самая интенсивная поляризованная полоса поглощения около 9600 см^{-1} обусловлена разрешенными по спину электронными переходами ионов Fe^{2+} в позиции $M2$, а более слабые по интенсивности полосы в области 11600 и 8250 см^{-1} – разрешенными переходами в ионах Fe^{2+} в позиции $M1$. Повышенная интенсивность полосы 9600 см^{-1} при равновероятном распределении ионов Fe^{2+} по позициям $M1$ и $M2$ объясняется отсутствием центра симметрии в октаэдре $M2$, что приводит к частичному снятию запрета по четности на электронные переходы ионов Fe^{2+} в этой позиции. Схемы энергетических уровней ионов Fe^{2+} , находящихся в неэквивалентных октаэдрических позициях структуры оливина, приведены на рис. 11.25 (несовпадение значений волновых чисел полос поглощения указанным на схеме энергетических уровней обусловлено наложением полос поглощения, снятым при различной ориентировке поляризации света).

Узкие полосы поглощения в области 380-600 нм оптических спектров форстерита обусловлены запрещенными по спину электронными переходами ионов Fe^{2+} . Слабая полоса в области 630 нм ионов Fe^{2+} нередко может быть осложнена полосой поглощения, связанной с ионами Cr^{3+} .

В редких случаях ванадий является единственным хромоформным ионом. В частности, синяя окраска танзанита обусловлена V^{3+} , электронная конфигурация которого $3d^2$. Для данной электронной конфигурации в высоко симметричных

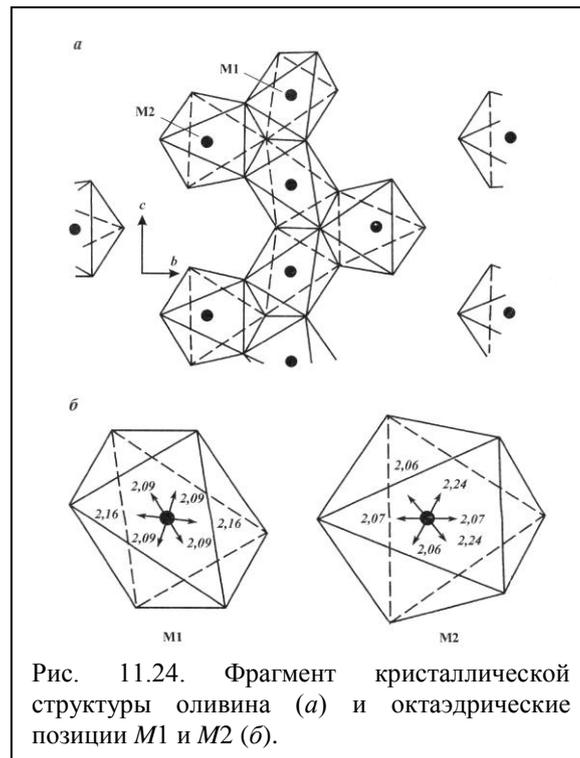


Рис. 11.24. Фрагмент кристаллической структуры оливина (а) и октаэдрические позиции M1 и M2 (б).

кристаллах возможны переходы с основного уровня ${}^3T_{1g}$ на возбужденные ${}^3T_{2g}$ и ${}^3A_{2g}$,

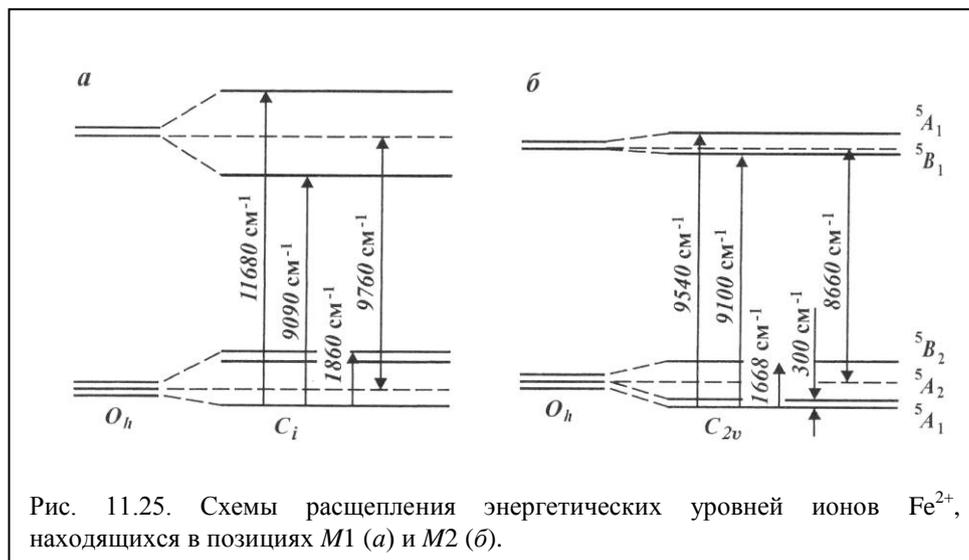


Рис. 11.25. Схемы расщепления энергетических уровней ионов Fe^{2+} , находящихся в позициях M1 (а) и M2 (б).

обуславливающие две полосы поглощения (рис.11.26). При понижении симметрии и снятии вырождения триплетных уровней должны появиться дополнительные полосы поглощения, но из-за большой ширины полос и их существенного перекрытия структура линий поглощения не проявится, а приведет к уширению линий. Термически неустойчивая желто-коричневая окраска танзанита вероятно обусловлена радиационными центрами.

Ионы Cu^{2+} являются основной причиной окраски бирюзы. По химическому составу бирюза – основной водный фосфат меди и алюминия: ее идеальная химическая

формула $\text{CuAl}_6[\text{PO}_4]_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Природная бирюза характеризуется, однако, значительными отличиями химического состава от приведенной формулы.

Структура бирюзы представляет собой каркас из PO_4 -тетраэдров и $(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})$ -

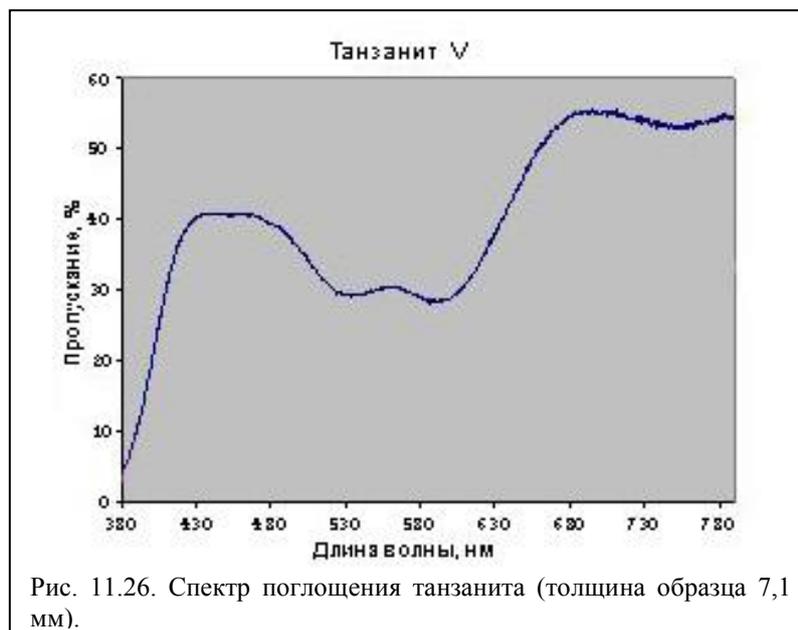


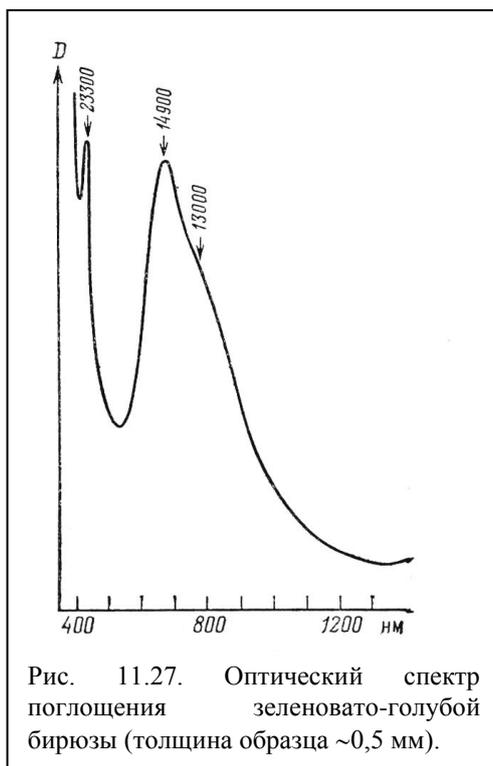
Рис. 11.26. Спектр поглощения танзанита (толщина образца 7,1 мм).

октаэдров, связанных друг с другом общими вершинами. Две трети $(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})$ -октаэдров соединены попарно общими ребрами. В крупных полостях структуры в виде centrosymmetric octahedra, consisting of four hydroxyl ions OH^- and two water molecules H_2O , are located the Cu^{2+} ions. The color of natural turquoise varies from intense blue to greenish-brown through all possible intermediate shades. Variations in color are determined primarily by the intensity of short-wavelength (ultraviolet) absorption, which is manifested in the spectra of diffuse reflection in the form of very intense broad bands of complex shape with maxima in the $28000\text{--}29000\text{ cm}^{-1}$ and 35000 cm^{-1} regions. The long-wavelength wing of these bands falls into the blue-cyan region of the visible spectrum and affects the color of turquoise. Thus, blue color is characteristic for samples with reduced intensity of ultraviolet absorption bands, and the appearance of green and brown shades is associated with an increase in their intensity. The intensity of absorption bands in the near-infrared region remains practically unchanged for different samples.

A broad intense band of complex shape in the near-infrared region (Fig. 11.27) is conditioned by allowed transitions of Cu^{2+} ions. The presence of two strongly overlapping components of the absorption band ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ of Cu^{2+} ions testifies to the fact that although the point symmetry of the crystal field of these ions in the structure is very low (C_i), the main contribution to the crystal field is made by a more highly symmetric component, most likely tetragonal, as in two vertices of Cu^{2+} -octahedra there are water molecules H_2O , and in the other four – hydroxyl groups OH^- .

In a tetragonal crystal field (point group D_{4h}) the excited ${}^2T_{2g}$ -level splits into two components – 2E_g and ${}^2B_{2g}$. Electronic transitions to these energy levels and condition absorption bands at 13000 and 14900 cm^{-1} in the optical spectra of turquoise. The appearance of green and brown shades in natural turquoise is associated, according to chemical analysis, with an increase in the concentration of iron ions, which enter the structure primarily in the trivalent form in

октаэдрические позиции на место ионов Al^{3+} . В оптических спектрах ионы Fe^{3+}



проявляются в виде узкой линии поглощения 23300 см^{-1} (переход ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}, {}^4E_g$). Иногда в спектрах бирюзы появляются и другие электронные переходы ионов Fe^{3+} : ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ ($\sim 14500\text{ см}^{-1}$) и $\rightarrow {}^4T_{2g}$ ($\sim 21000\text{ см}^{-1}$). Основное влияние на характер окраски оказывает при этом, как уже отмечалось, коротковолновое поглощение, усиливающееся с увеличением концентрации примеси Fe^{3+} . По мнению Л.В.Никольской и М.И.Самойловича, полоса поглощения в области 35000 см^{-1} обусловлена переносом заряда типа лиганд – металл в комплексах Fe_6^{3+} (на месте ионов Al_6^{3+}), а полосы $28000\text{--}29000\text{ см}^{-1}$ в спектрах высокожелезистых образцов – переносом заряда $L \rightarrow M$ в комплексах $Fe^{3+}(OH)_4(H_2O)_2$, где ионы Fe^{3+} занимают позиции ионов Cu_6^{2+} .

Контрольные вопросы

1. Почему энергия электронов на одинаковых орбиталях в ионе, находящемся в твердом теле, не одинакова?
2. Чем отличается расщепления орбиталей в октаэдрическом поле от расщепления в тетраэдрическом?
3. Каково соотношение величины расщепления орбиталей в октаэдрическом, тетраэдрическом и кубическом полях?
4. Что такое характер неприводимого представления?
5. От чего зависит величина расщепления орбиталей кристаллическим полем?
6. Какие бывают «термы кристаллического поля», т.е. термы ионов, находящихся в кристалле?
7. Соотношение каких величин определяет силу (слабое, среднее и сильное) взаимодействия кристаллического поля и иона?
8. Каковы термы основных состояний d^n -элементов?
9. Какими параметрами характеризуется состояние иона в кристаллическом поле?
10. Что такое правила отбора?

11. Являются ли переходы между уровнями кристаллического поля разрешенными?
12. У каких d -элементов может проявляться эффект Яна-Теллера?
13. Какие d -элементы могут находиться в высокоспиновом и низкоспиновом состоянии?
14. К каким изменениям спектра поглощения приводит понижение симметрии позиции, в которой находится катион?