



You have downloaded a document from
RE-BUŚ
repository of the University of Silesia in Katowice

Title: Luminescencja jonów chromu w naturalnych krzemianach

Author: Maria Czaja

Citation style: Czaja Maria. (2002). Luminescencja jonów chromu w naturalnych krzemianach. Katowice : Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego



Uznanie autorstwa - Użycie niekomercyjne - Bez utworów zależnych Polska - Licencja ta zezwala na rozpowszechnianie, przedstawianie i wykonywanie utworu jedynie w celach niekomercyjnych oraz pod warunkiem zachowania go w oryginalnej postaci (nie tworzenia utworów zależnych).



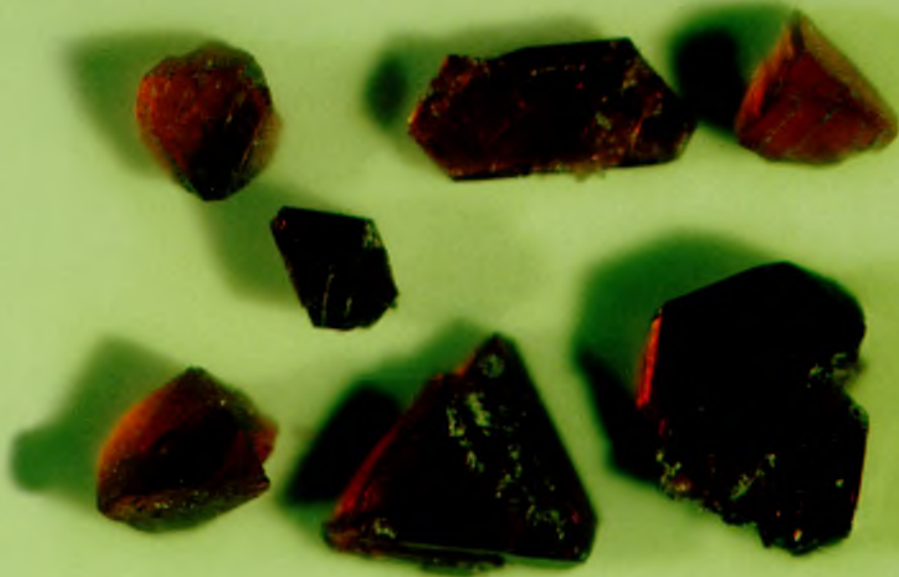
UNIwersYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego



MARIA CZAJA

Luminescencja jonów chromu w naturalnych krzemianach

Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego



Katowice 2002

Luminescencja jonów chromu w naturalnych krzemianach

Prace Naukowe
Uniwersytetu Śląskiego
w Katowicach
nr 2058

MARIA CZAJA

Luminescencja jonów chromu w naturalnych krzemianach



Redaktor serii: Nauki o Ziemi
ANDRZEJ T. JANKOWSKI

Recenzenci
WALTER WOJCIECHOWSKI
WITOLD ŻABIŃSKI

Treść

Wprowadzenie	7
------------------------	---

ROZDZIAŁ 1

Zjawisko absorpcji i luminescencji jonów chromu	11
1.1. Terminy jonu swobodnego	12
1.2. Energia jonu w polu krystalicznym ligandów	13
1.3. Reguły wyboru spektroskopii optycznej	18
1.4. Oddziaływanie spin-orbita	19
1.5. Luminescencja jonów chromu Cr^{3+}	20
1.5.1. Luminescencyjny czas życia poziomu wzbudzonego	20
1.5.2. Silne i słabe pole krystaliczne wokół jonu Cr^{3+}	21
1.5.3. Oddziaływanie jonu centralnego z fononami sieci	24
1.5.4. Koncentracyjne wygaszanie luminescencji	26
1.5.5. Przekazywanie energii między jonem Cr^{3+} a jonami innych pierwiastków przejściowych	27
1.6. Metody badań i opis stosowanej aparatury	27

ROZDZIAŁ 2

Zależność właściwości luminescencyjnych jonów chromu Cr^{3+} w badanych krzemianach od parametrów krystalochemicznych	29
2.1. Związek między charakterem mierzonej luminescencji a siłą pola krystalicznego ligandów	30
2.2. Związek między realną symetrią pola krystalicznego wokół jonu Cr^{3+} a jego właściwościami luminescencyjnymi	48
2.2.1. Obliczenie wartości energii poziomów wzbudzonych jonów chromu w Cr-grossularze	48
2.2.2. Obliczenia wartości poziomów energetycznych jonów Cr^{3+} w wezuwianie	50

2.2.3. Obliczenia wartości poziomów energetycznych dla pól krystalicznych niskiej symetrii	51
2.3. Oddziaływanie przejść promienistych z drganiami sieci	53
2.4. Zależność właściwości luminescencyjnych jonów Cr^{3+} od pierwszej i drugiej strefy koordynacyjnej	56

ROZDZIAŁ 3

Zmiana właściwości luminescencyjnych jonów chromu w obecności innych centrów luminescencji w kryształach	59
3.1. Luminescencja jonów chromu zajmujących nierównoważne pozycje sieciowe	59
3.2. Właściwości luminescencyjne w kryształach z wysoką zawartością jonów chromu	62
3.3. Wpływ innego emitującego jonu na luminescencję jonu chromu	65

ROZDZIAŁ 4

Charakterystyka właściwości luminescencyjnych jonów Cr^{3+} w badanych minerałach	69
--	----

ROZDZIAŁ 5

Wnioski	75
Literatura	78
Summary	81
Резюме	82

Wprowadzenie

Żyjąc we współczesnym świecie, otoczeni przedmiotami wykorzystującymi zjawisko wymuszonej luminescencji, często nie pamiętamy, że pierwsze obserwacje luminescencji, jakie zostały przeprowadzone, odnosiły się do minerałów — fluorytu, willemitu czy sfalerytu. Zjawisko luminescencji minerałów przez wiele lat nie było jednak w centrum zainteresowania mineralogii. Właściwości fotoluminescencji licznych minerałów znalazły zastosowanie natomiast w geologii złożowej, zwłaszcza w poszukiwaniach złóż pierwiastków ziem rzadkich i złota.

W 1960 roku skonstruowano pierwszy laser na bazie substancji krystalicznej. Wykorzystywał on emisję jonów chromu w syntetycznym korundzie. Od tej pory prace nad poznaniem natury zjawiska fotoluminescencji w ciałach stałych i jego wykorzystaniem są prowadzone bardzo intensywnie. Spośród wielu różnych centrów luminescencji znaczącą rolę w dalszym ciągu odgrywają te, które wiążą się ze stanami wzbudzonymi pierwiastków przejściowych wbudowanych w ciało stałe. Badania dotyczą głównie materiałów syntetycznych. Od materiału laserowego wymaga się spełnienia określonych właściwości. Poszukuje się wydajnych źródeł emisji o stałej długości fali — od ultrafioletu po bliską podczerwień (lasery monochromatyczne), a także kryształów wykazujących emisję szerokopasmową, które służą jako lasery przestrajalne. Substancje będące osnową krystaliczną, w którą w trakcie syntezy zostają wbudowane jony pierwiastków przejściowych, to najczęściej złożone tlenki lub fluorki, rzadziej związki z anionami kompleksowymi, jak na przykład fosforany czy wolframiany. Synteza krzemianów zawierających jony przejściowe i wykazujących nowe właściwości luminescencyjne została wykonana do tej pory dla jonów Cr^{3+} (GLYNN i in., 1991), Fe^{3+} (WALKER, GLYNN, 1992) i Ni^{2+} (WALKER i in., 1994), wbudowanych w strukturę forsterytu.

Badania fotoluminescencji minerałów, a zwłaszcza krzemianów wykonuje się rzadko. Przyczyn takiej sytuacji jest wiele. Podstawowa to trudności w uzyskaniu kryształów o wysokiej jakości optycznej. Kryształy minerałów są często optycznie niejednorodne, występuje w nich strefowa zmiana składu chemicznego lub wzrostki innych minerałów. Ponadto skład chemiczny naturalnych kryształów jest w porównaniu z materiałami syntetycznymi bardziej złożony, choćby z powodu obecności więcej niż jednego jonu z grupy pierwiastków przejściowych, czy też występowania danego jonu w stężeniach nie zawsze optymalnych dla możliwości obserwacji wymuszonej emisji. Wymienione właściwości naturalnych kryształów sprawiają, że zjawiska luminescencji często nie można zaobserwować, lub też że zmierzone widma mają jedynie charakter ilustracji określonego, jednostkowego okazu minerału i nie mogą być podstawą do głębszej analizy. Tym niemniej wytrwałe poszukiwania i badania prowadzone nad dużą liczbą okazów minerałów pozwalają znaleźć materiał badawczy będący podstawą analizy spektroskopowej.

W niniejszej pracy posłużono się metodą fotoluminescencji, która jest jedną z wielu odmian luminescencji. Luminescencję, czyli emisję światła powstającą inaczej niż w lampach żarowych można uzyskać kilkoma sposobami, a źródło wywołujące świecenie nadaje nazwę stosowanej metodzie. Znana jest chemo-luminescencja — gdzie reakcje chemiczne zachodzące w materiale są przyczyną emisji światła w zakresie widzialnym, triboluminescencja — gdy świecenie zachodzi pod wpływem oddziaływań mechanicznych, termoluminescencja — kiedy podgrzewanie kryształów lub substancji pobudza je do świecenia, czy katodoluminescencja — gdy źródłem energii wywołującej wtórne świecenie obiektu jest lampa elektronowa emitująca promienie katodowe, takie jak w mikroskopach elektronowych. Kiedy do wzbudzenia stosuje się wiązkę światła z zakresu widzialnego lub ultrafioletu, generowaną w lampie kwarcowej, ksenonowej lub za pomocą lasera, to mówi się wówczas o fotoluminescencji. Niemal wszystkie wyniki prezentowane w książce, poza rezultatami otrzymanymi dla spodumenu, uzyskano metodą fotoluminescencji, dlatego w dalszej części publikacji termin fotoluminescencja skrótowo będzie nazywany luminescencją.

W badanych kryształach minerałów jony chromu znajdowały się na 3+ stopniu utlenienia i otoczone były najczęściej sześcioma anionami, zwanymi ligandami. Ligandami były jony tlenu, a w pewnych przypadkach grupy wodorotlenowe. Jakkolwiek rzeczywista symetria punktowa wielościanu koordynacyjnego wokół jonu Cr^{3+} była niższa, to rozważano ją jako pochodzącą od oktaedrycznej. Jest to zgodne ze znaną dla tego jonu preferencją obsadzania pozycji oktaedrycznej w strukturach ciał stałych. W polach krystalicznych o takiej symetrii w zależności od siły pola krystalicznego można rozpatrzeć dwa przypadki porządku energetycznego stanów wzbudzonych. W przypadku zwanym silnym polem krystalicznym, znanym dla przykładu

w korundzie i spinelu, emisja zachodzi ze stanu wzbudzonego 2E_g na podstawowy ${}^4A_{2g}$ i ma charakter wąskich linii R odznaczających się długimi, milisekundowymi czasami zaniku. Taki typ emisji nazywany jest fosforescencją. Gdy niżej położonym stanem wzbudzonym jest poziom ${}^4T_{2g}$, wówczas obserwuje się szeroką linię emisji o mikrosekundowych czasach zaniku. Jest to przypadek słabego pola krystalicznego i tzw. fluorescencji, znanej na przykład dla szkieł (BRAWER, WHITE, 1977; ANDREWS i in., 1981). W niniejszej pracy przedstawiono przykłady słabych i silnych pól krystalicznych. Pod pojęciem charakterystyki właściwości luminescencyjnych jonów chromu w poszczególnych kryształach autorka rozumie określenie rodzaju luminescencji, wyznaczenie wartości siły pola krystalicznego, podanie schematu porządku energetycznego poziomów wzbudzonych i przedziału energii rozdzielającej te poziomy, pomiar czasu zaniku luminescencji i jego zmiany z temperaturą. Rozważa się także takie zjawiska, jak oddziaływanie stanu wzbudzonego z fononami sieci i dyskutuje przypadek słabego i silnego sprzężenia przejść promienistych z polem fononów i innych jonów absorbujących emisję pochodzącą od przejść jonów chromu, a wykorzystujących tę energię na bezpromieniste przejścia do stanu podstawowego. Jony te znane są badaczom luminescencji jako „pożeracze” efektu świecenia (*quencher*s, *poisoners*, jak określa to M. ROBBINS (1983), lub *killers* według R.C. POWELLA (1998), lub ekrany — w polskich publikacjach), powodujące tłumienie lub gaszenie efektu świecenia. Najbardziej znanymi jonami tego rodzaju są jony żelaza, niklu i kobaltu.

Zamierzeniem autorki było zbadanie właściwości luminescencyjnych jonów chromu w naturalnych krzemianach. Przyjęto, że cel ten można osiągnąć, rozwiązując zagadnienia, które sformułowano następująco:

1. W jaki sposób właściwości luminescencyjne jonu chromu zależą od otoczenia krystalicznego:

- a) od siły pola krystalicznego ligandów,
- b) od symetrii punktowej centrum luminescencji,
- c) od występowania jonu chromu na kilku nierównoważnych pozycjach sieciowych,
- d) od rodzaju pierwszej i drugiej strefy koordynacyjnej wokół jonów chromu.

2. Jak zmienia się luminescencja jonów chromu ze względu na jego koncentrację w mineralu.

3. W jaki sposób inny jon, wykazujący właściwości luminescencyjne, wpływa na luminescencję jonów chromu.

W rozdziale pierwszym przedstawiono podstawy teoretyczne zjawiska absorpcji i emisji światła, ze szczególnym uwzględnieniem właściwości jonu chromu (3+). Zawarto w nim także podstawowe informacje o warunkach pomiarowych. W rozdziale drugim zaprezentowano wyniki badań własnych, nowych oraz zawartych we wcześniejszych publikacjach, pokazujących za-

ležność właściwości luminescencyjnych od parametrów krystalochemicznych centrum luminescencji. Wpływ innych jonów-luminoforów na właściwości luminescencyjne chromu omówiono w rozdziale trzecim, a charakterystykę właściwości luminescencyjnych jonów Cr^{3+} w badanych minerałach zawarto w rozdziale czwartym. W rozdziale piątym podano wnioski.

Praca obejmuje wyniki badań własnych, które były wcześniej publikowane, oraz takie, które przedstawiono po raz pierwszy. Do wyników badań własnych należą prace o: Cr-grossularze, Cr,V-grossularze, zwanym tsaworytem, Cr,V-zoisycie, zwanym tanzanitem, Cr-diopsydzie, spodumenach, uwarowicie i cyanicie. Natomiast zagadnieniem nowym jest przedstawienie właściwości luminescencyjnych jonów Cr^{3+} w kryształach wezuwianu, muskowitu (fuchsytu) oraz dwóch chlorytów — koczubeitu i kämmererytu. Na temat luminescencji chromu w minerałach, poza pracami autorki, ukazały się jedynie publikacje dotyczące szmaragdu (WODD, 1963), spodumenu (TARASZCZAN, KUZNIECOW, 1979) i cyanitu (WÓJTOWICZ, 1991).

Pragnę serdecznie podziękować wielu osobom, których pomoc i życzliwość pozwoliły na przygotowanie tej pracy.

Przede wszystkim chciałabym podziękować Panu prof. dr. hab. Walterowi Wojciechowskiemu i Panu prof. dr. hab. Witoldowi Żabińskiemu za cenne, krytyczne uwagi. Panu prof. dr. hab. Januszowi Janeczkowi dziękuję za pomoc w przygotowaniu pracy do druku.

Składam także podziękowania Panu dr. Zbigniewowi Mazurakowi i Panu prof. dr. hab. Andrzejowi Suchockiemu z Polskiej Akademii Nauk oraz Panu prof. dr. Grahamowi Walkerowi z University of Manchester Institute of Science and Technology za zainteresowanie mnie badaniami nad luminescencją.

Kolegom z Katedry Geochemii, Mineralogii i Petrografii Wydziału Nauk o Ziemi — prof. dr. hab. Łukaszowi Karwowskiemu, dr Irinie Gałuskinie i dr. Eugeniuszowi Gałuskinowi oraz dr Grażynie Bzowskiej serdecznie dziękuję za udostępnienie wielu okazji do badań.

Serdeczną pamięcią pragnę też przywołać postać mojego dawnego przełożonego, Pana prof. dr. hab. Kazimierza Kozłowskiego, który przed prawie dziesięć laty zachęcił mnie do podjęcia samodzielnych badań z dziedziny fizyki minerałów.

W pracach eksperymentalnych wiele pomógł mi nieżyjący już przyjaciel z Polskiej Akademii Nauk dr Stanisław Gołąb, którego w ten sposób chcę zachować w pamięci.

Paniom mgr Ewie Teper i mgr Marcie Kowalik dziękuję za pomoc w przygotowaniu rysunków.

ROZDZIAŁ 1

Zjawisko absorpcji i luminescencji jonów chromu

Zjawisko luminescencji wiąże się bezpośrednio ze zjawiskiem absorpcji optycznej, a reguły wyboru przejść elektronowych są w spektroskopii absorpcyjnej i emisyjnej takie same. Właściwości spektroskopowe kryształów zawierających jon chromu lub jony innych pierwiastków przejściowych wyjaśnia się na gruncie teorii pola krystalicznego lub teorii pola ligandów. Teoria ta podaje rozwiązania hamiltonianów dla poziomów energetycznych elektronów walencyjnych tych jonów, wbudowanych w wielościany koordynacyjne o określonej symetrii. Hamiltonian jonu w polu krystalicznym ligandów może być przedstawiony jako:

$$H = H_0 + H_e + H_{SO} + H_c, \quad (1)$$

$$H_{SO} = \sum_i \xi_i(r) \cdot \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i, \quad (1a)$$

gdzie pierwszy człon H_0 opisuje oddziaływanie każdego elektronu z jądrem przez energię potencjalną i kinetyczną, drugi człon H_e przedstawia energię oddziaływania kulombowskiego elektronów między sobą, trzeci — H_{SO} opisuje oddziaływanie orbitalnego i spinowego momentu pędu każdego elektronu, a ostatni — H_c opisuje oddziaływanie elektronów z polem krystalicznym. Pierwsze dwa człony stanowią hamiltonian jonu swobodnego. Sposób rozwiązania hamiltonianu, wyrażonego wzorami (1) i (1a), zależy od tego, które z oddziaływań można przyjąć jako zaburzenie. Dla pierwiastków przejściowych grupy żelaza przyjęto, że oddziaływanie pola krystalicznego jest słabsze

od wzajemnego oddziaływania kulombowskiego, ale silniejsze od oddziaływania spin-orbita.

Dla jonów tych przyjmuje się zatem, że $H_{SO} < H_c < H_e$. Pole krystaliczne jest więc perturbacją rozszczepiającą poziomy energetyczne jonu swobodnego, oddziaływanie zaś spin-orbita stanowi dodatkowe zaburzenie.

1.1. Termy jonu swobodnego

Przybliżenie jonu swobodnego obejmuje energię potencjalną i kinetyczną elektronów, energię oddziaływania kulombowskiego oraz energię oddziaływania wzajemnego elektronów. Dla jonów pierwiastków przejściowych pierwszej grupy prawdziwe jest przybliżenie sprzężenia Russella—Saundersa między orbitalnymi i spinowymi momentami pędu elektronów $3d^n$. Jon o konfiguracji $3d^n$ jest charakteryzowany przez wypadkowy moment spinowy S , wypadkowy moment orbitalny L i wypadkowy moment całkowity J . Funkcje własne i energie własne zespołu elektronów równoważnych muszą trzymać się określonych reguł. Elektronom $3d$ i ich funkcjom własnym dla stanu podstawowego i stanów wzbudzonych można przypisać odpowiadający im zespół stanów własnych ^{2S+1}L , czyli termów. Powszechnie stosuje się następującą notację termów: S, P, D, F ($L = 0, 1, 2, 3\dots$). Jeśli uwzględnimy oddziaływania między wypadkowymi momentami orbitalnym i spinowym, to każdy term rozszczepia się na podpoziomy scharakteryzowane wypadkową całkowitą liczbą kwantową J i ostatecznie zapis termu przybiera postać $^{2S+1}L_J$.

Energie stanów własnych $3d$ elektronów swobodnych, czyli nie wbudowanych w sieć krystaliczną, zależne od kulombowskiego i wymiennego oddziaływania między tymi elektronami, wyznaczane są najczęściej w postaci sparametryzowanych wielomianów Legendre'a. Wartości własne energii przedstawia się często w formie sparametryzowanej przez parametry Racaha A , B i C lub całki Condon—Shortleya F_0 i F_4 . Dla jonów pierwiastków przejściowych niezerowe rozwiązania całek Condon—Slatera po ortogonalizacji wielomianów Legendre'a pozwalają na korzystanie z następującej zależności: $A = F_0 - 49F_4$, $B = F_2 - 5F_4$ i $C = 35F_4$.

Kolejność energetyczna termów zaś rządzi się regułami Hunda:

- najniższą energię mają termy opisywane najwyższą multipletowością spinową i najwyższą wartością wypadkowego momentu orbitalnego
- $$\mu_L = h/2\pi\sqrt{L(L+1)},$$
- gdy $n \leq 5$, wówczas z termów spełniających powyższe warunki energię niższą mają termy o mniejszej liczbie J ,

- przeciwna zasada obowiązuje, gdy podpowłoka $3d$ jest zajęta więcej niż w połowie. Dla jonu chromu Cr^{3+} (konfiguracja $3d^3$) możliwe są następujące termy: ${}^4\text{F}$, ${}^4\text{P}$, ${}^2\text{H}$, ${}^2\text{G}$, ${}^2\text{F}$ i $2 \times {}^2\text{D}$. Dla swobodnego jonu chromu Cr^{3+} wartości parametrów Racaha wynoszą: $B = 918 \text{ cm}^{-1}$, $C = 4133 \text{ cm}^{-1}$, a $C/B = 4,50$.

1.2. Energia jonu w polu krystalicznym ligandów

Energia układu elektronów $3d$ w polu krystalicznym zależy od symetrii tego pola oraz od potencjału pola elektrostatycznego wytwarzanego przez otaczające dany jon przejściowy ligandy. Zależność tę dla pojedynczego elektronu $3d$ przedstawiają wzory:

- dla pola o symetrii oktaedrycznej, czyli dla punktowej grupy symetrii O_h :

$$V_C^{O_h}(\vec{r}_i) = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{6}{a} + \frac{7r_i^4}{2a^2} \left\{ C_0^{(4)}(\theta_i, \varphi_i) + \sqrt{\frac{5}{14}} (C_4^{(4)}(\theta_i, \varphi_i) + C_{-4}^{(4)}(\theta_i, \varphi_i)) \right\} \right] + \text{człony rzędu } r_i^6 + \dots \text{człony wyższych rzędów,} \quad (2)$$

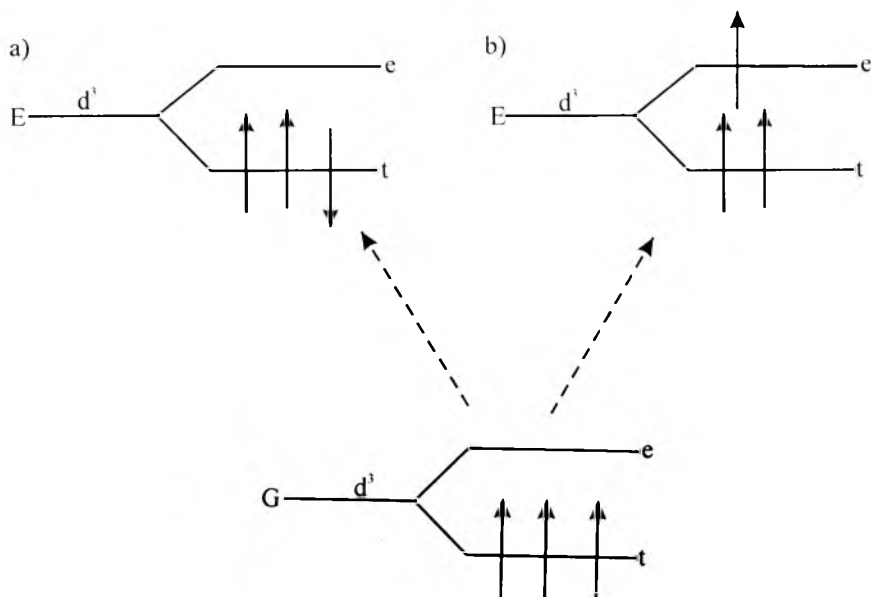
- dla pola o symetrii tetraedrycznej, czyli dla punktowej grupy symetrii T_d :

$$V_C^{T_d}(\vec{r}_i) = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{4}{a\sqrt{3}} - i \frac{\sqrt{40}}{3} \frac{r_i^3}{(\sqrt{3}a)} (C_2^{(3)}(\theta_i, \varphi_i) - C_{-2}^{(3)}(\theta_i, \varphi_i)) \right] - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{14}{9} \frac{r_i^4}{(a\sqrt{3})^5} \left\{ C_0^{(4)}(\theta_i, \varphi_i) + \sqrt{\frac{5}{15}} (C_4^{(4)}(\theta_i, \varphi_i) + C_{-4}^{(4)}(\theta_i, \varphi_i)) \right\} \right] + \text{człony wyższych rzędów,} \quad (3)$$

gdzie \vec{r}_i to współrzędna i -tego elektronu w sieci krystalicznej, a to odległość kation–anion, oraz $C_i^{(k)}(\theta_i, \varphi_i)$ to harmoniczne sferyczne funkcje falowe elektronu.

W przypadku pola o symetrii oktaedrycznej warto zauważyć parzystą parzystość, która jest konsekwencją istnienia środka symetrii w polu O_h . Pomijając urojone człony z nieparzystym wykładnikiem potęgi przy r_i , jako nie dające wkładu do energii potencjalnej, można zauważyć, że wzory (2) i (3) różnią się znakiem i wartościami współczynników liczbowych. Proste porównanie tych energii daje znaną zależność: $Dq_{O_h} = -\frac{9}{4} Dq_{T_d}$. Konsekwencją znaku minus w równaniu (3) jest odwrócony porządek energetyczny orbitali i termów w polu tetraedrycznym względem pola oktaedrycznego.

Trójwartościowy jon chromu (konfiguracja $3d^3$) jest we wszystkich kryształach naturalnych i syntetycznych otoczony sześcioma, a nie czterema ligandami znajdującymi się w narożach mniej lub bardziej odkształconego oktaedru. Energia orbitali $3d$, pięciokrotnie zdegenerowanych w przypadku jonu swobodnego lub pola krystalicznego o symetrii sferycznej, zostaje w takim polu zróżnicowana na dwie grupy: niżej energetyczne orbitale d_{xy} , d_{xz} i d_{yz} , tworzące podgrupę orbitali t_{2g} , i wyżej energetyczne orbitale $d_{x^2-y^2}$ i d_{z^2} , stanowiące grupę orbitali e_g . Wielkość rozszczepienia w polu krystalicznym — odstęp energetyczny między orbitalami t_{2g} i e_g — wynosi $\Delta = 10 Dq$, a wartość Dq to parametr charakteryzujący siłę tego pola. Jeśli jon $3d$ jest wbudowany w pole o symetrii tetraedrycznej lub kubicznej, to porządek orbitali jest odwrotny niż dla pola o symetrii oktaedrycznej, a wielkość rozszczepienia pola krystalicznego dla koordynacji tetraedrycznej lub kubicznej jest równa $4/9$ lub $8/9$ wielkości $10 Dq$ dla przypadku pola oktaedrycznego. Stanowi podstawowemu jonu chromu odpowiada konfiguracja elektronowa t_{2g}^3 z trzema elektronami o równoległe zorientowanych spinach. Stany wzbudzone natomiast mogą odpowiadać zmianie konfiguracji elektronowej, na przykład na $t_{2g}^2 e_g^1$, lub zmianie orientacji spinu jednego elektronu (rys. 1).



Rys. 1. Orientacja spinów konfiguracji jonu $Cr^{3+} - d^3$ dla stanu podstawowego ${}^4A_{2g}$ stanów wzbudzonych 2E_g i ${}^4T_{2g}$

a) przejście ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$, b) przejście ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$; G — ground — poziom podstawowy, E — excited — poziom wzbudzony (e — orbital typu e, t — orbital typu t)

Dla jonu Cr^{3+} można wyznaczyć numerycznie wartości energii termów odpowiadające konfiguracjom t_{2g}^3 i $t_{2g}^2e_g^1$. Obliczenia te, podobnie jak dla jonu swobodnego, podaje się najczęściej w postaci sparametryzowanej przez wielkości parametrów Dq oraz parametrów Racaha B i C . Wcześniej należy rozważyć wpływ symetrii pola krystalicznego na termy. Jakościowo jest to wpływ na orbitalne liczby kwantowe. Stosując teorię grup punktowych można wykazać, że obliczone dla jonu swobodnego termy ulegają rozszczepieniu w polu krystalicznym o niesferycznej symetrii, podobnie jak następuje rozkład reprezentacji przywiedlonej grupy punktowej symetrii na reprezentacje nieprzywiedlone. Siedmiokrotnie zdegenerowany podstawowy term 4F w polu krystalicznym o symetrii O_h ulega rozszczepieniu na pojedynczy term podstawowy ${}^4A_{2g}$ i na dwa termy potrójnie zdegenerowane ${}^4T_{2g}$ i ${}^4T_{1g}$.

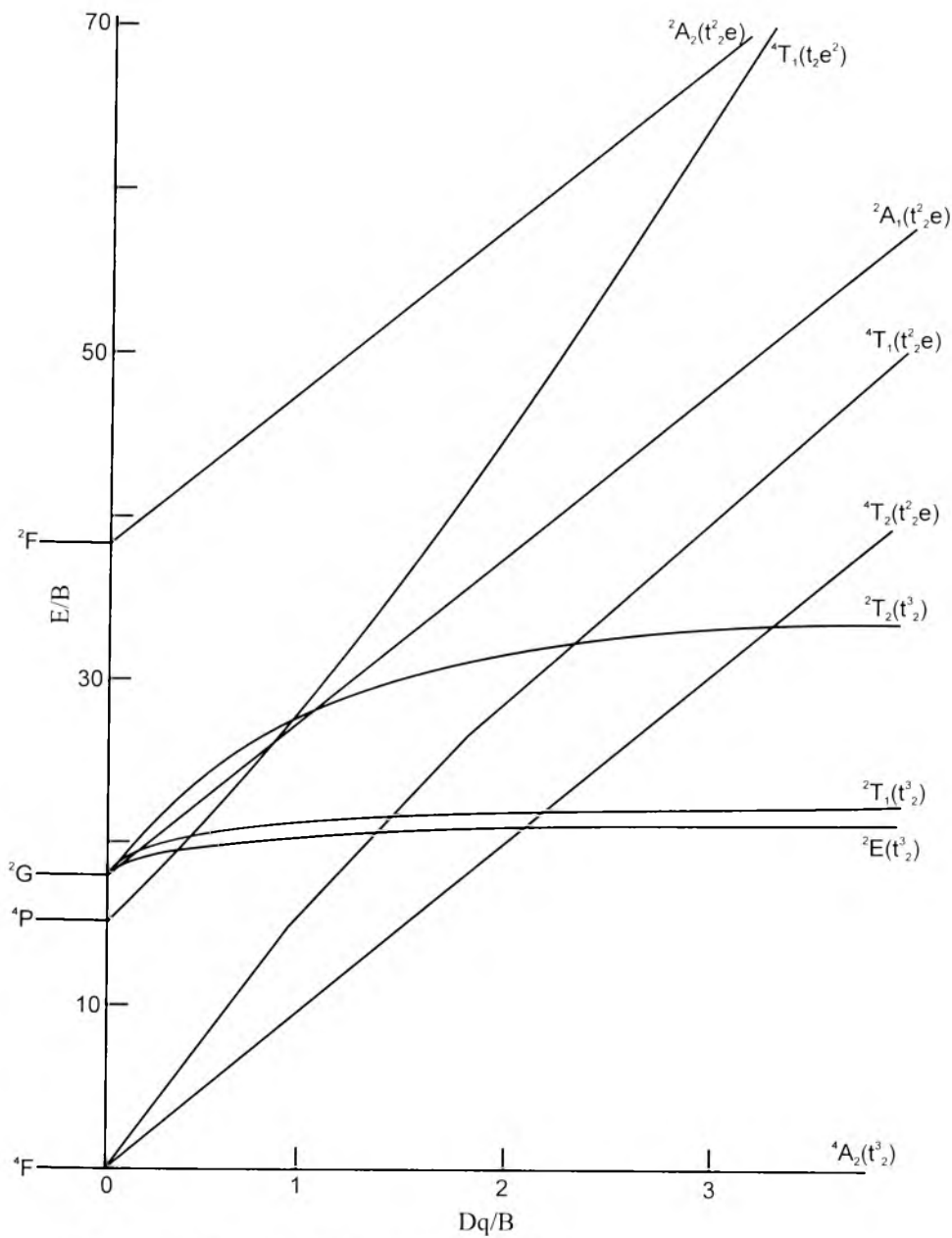
Wyniki obliczeń energii termów dla różnych konfiguracji $3d^n$ zostały stabelaryzowane (SUGANO i in., 1970) oraz przedstawione w postaci diagramów znanych pod nazwą diagramów Tanaby Sugana. Diagramy te dla pól krystalicznych o symetrii oktaedrycznej pokazują zależność energii poszczególnych termów w funkcji siły pola krystalicznego Dq/B , z założeniem, że $C/B = 4,50$. Schemat takiego diagramu dla jonu Cr^{3+} ilustruje rys. 2.

Zależność wartości energii poszczególnych termów przedstawiają równania (4).

Energia stanu podstawowego $E({}^4A_{2g}) = -12Dq - 15F_2 - 72F_4 = -12Dq + 3A - 15B$, więc podobnie jest dla stanów wzbudzonych:

konfiguracja t_{2g}^3	konfiguracja $t_{2g}^2e_g$	
$E({}^4A_2) = 3A - 15B - 12Dq$	$E({}^2A_1) = 3A - 11B + 3C - 2Dq$	
$E({}^2E) = 3A - 6B + 3C - 12Dq$	$E({}^4T_2) = 3A - 15B - 2Dq$	(4)
$E({}^2T_1) = 3A - 6B + 3C - 12Dq$	$E({}^4T_1) = 3A - 3B - 2Dq$	
$E({}^2T_2) = 3A + 5C - 12Dq$		

Energie dalszych termów położonych w dalekim ultrafioletcie nie mają wpływu na właściwości luminescencyjne tego jonu. Analiza wzorów (4) oraz diagramu Tanaby—Sugana (rys. 2) pozwala zauważyć, że energie termów ${}^4T_{2g}$ i ${}^4T_{1g}$ względem energii stanu podstawowego ${}^4A_{2g}$ zależą od siły pola krystalicznego Dq , natomiast energie termów 2E_g i 2T_g niemal nie zależą od tego parametru. Różnica energii stanu podstawowego ${}^4A_{2g}$ i stanu ${}^4T_{2g}$ jest równa wartości $10 Dq$. Wielkość tę często określa się rozszczepieniem w polu krystalicznym i w pierwszym przybliżeniu stanowi ona głównie funkcję odległości r metal—ligand $10 Dq = f(r^{-5})$.



Rys. 2. Diagram Tanaby—Sugana dla jonu Cr^{3+}

Znając wartości przejść energetycznych z termu podstawowego na poziomy ${}^4T_{2g}$, ${}^4T_{1g}$ i 2E_g , można wyznaczyć parametry Racaha B i C . Jeśli oznaczyć energie tych przejść kolejno jako E_1 , E_2 i E_3 (w cm^{-1}), to:

$$B [\text{cm}^{-1}] = \frac{1}{3} (2 E_1 - E_2) (E_2 - E_1) / (9 E_1 - 5 E_2), \quad (5)$$

$$C [\text{cm}^{-1}] = \frac{1}{3,05} (E_3 - 7,9 B + 1,8 B^2) / Dq. \quad (5a)$$

Wartość parametru B Racaha w pewien sposób charakteryzuje wiązanie między jonem przejściowym a ligandem. Im bardziej kowalencyjny jest charakter tego wiązania, tym znacznie parametr B różni się od wartości dla jonu swobodnego. W obliczeniach numerycznych bardziej użyteczny okazuje się inny zapis hamiltonianu jonu swobodnego oraz hamiltonianu pola krystalicznego. Hamiltonian jonu swobodnego ma postać:

$$H_{FI} = F^{(2)}g_2 + F^{(4)}g_4 + \alpha L(L+1) + \xi_d \sum l_i \cdot s_i, \quad (6)$$

gdzie

$$g_k = \sum_{i \geq j} \sum_{m=k}^k C_{k,m}(\hat{r}) C_{k,m}^+(i) C_{k,m}(j), \text{ a } C_{k,m}(\hat{r}) = \left[\frac{4\pi}{2k+1} \right]^{1/2} Y_{k,m}(\theta, \phi). \quad (7)$$

Wartości całek g_k zależą do radialnej składowej orbitalu d , ładunku ligandów i od ich odległości od jądra atomu centralnego, $C_{k,m}$ jest nieprzywiedlnym tensorem sferycznym sprzęgającym pojedyncze stany elektronowe. Wielkość ξ_d stanowi parametr sprzężenia spinowo-orbitalnego, α jest parametrem Treesa, natomiast $F^{(k)}$ są parametrami Slatera. Rzeczywiste wartości parametrów Slatera uzyskuje się na drodze transformacji: $F_k = F^{(k)}d^{-2}_k$. Często zamiast parametrów Slatera używa się wyznaczonych z widm absorpcji parametrów Racaha B i C . Zależność między parametrami Slatera i Racaha jest następująca:

$$F^{(2)} = 7(7B + C), \quad F^{(4)} = \left(\frac{63}{5} \right) \cdot C. \quad (8)$$

Hamiltonian pola krystalicznego

$$H_{CEF} = \sum_{k,m} B_{k,m}^+ \sum_i C_{k,m}(\hat{r}_i),$$

a $B_{k,m}^+$ są parametrami pola krystalicznego uściślonymi w modelu elektrostatycznym. Parametry te nie uwzględniają oddziaływania wymiennego między

elektronami jonu centralnego oraz oddziaływania odpowiedzialnego za kowalencyjną naturę wiązania. Dlatego w obliczeniach numerycznych traktuje się je jako parametry zmienne, dopasowywane numerycznie do wielkości spektroskopowych uzyskanych z pomiarów.

1.3. Reguły wyboru spektroskopii optycznej

Przejścia absorpcyjne ze stanu podstawowego do stanów wzbudzonych, a także przejścia emisyjne ze stanów wzbudzonych na stan podstawowy lub niżej leżące stany wzbudzone muszą spełniać określone reguły wyboru. Reguły wyboru w spektroskopii elektronowej są następujące:

1. Reguła Laporte'a stwierdzająca, że dozwolone są przejścia między stanami o różnej parzystości względem środka symetrii, czyli pomiędzy stanami opisanymi parzystymi a nieparzystymi funkcjami falowymi. Funkcje falowe orbitali $3d$ są parzyste, natomiast orbitali $4p$ — nieparzyste. Przejścia między termami wywodzącymi się z tych orbitali są dozwolone, natomiast nie są dozwolone przejścia między termami wywodzącymi się z orbitali $3d$. Gdyby reguła ta była zawsze spełniona, wówczas dla jonów grupy $3d$ nie obserwowano by żadnych przejść elektronowych. Zniesienie reguły Laporte'a dla tych jonów może być spowodowane następującymi czynnikami:

- Zajęciem przez jon $3d$ pozycji niecentrosymetrycznej — na przykład obsadza on środek tetraedru. Możliwa jest hybrydyzacja orbitali $3d$ i $4p$, dzięki czemu przejścia absorpcyjne stają się dozwolone, a ich intensywność zależy od stopnia mieszania się orbitali. Przejścia absorpcyjne mają charakter dipola elektrycznego (ED).
- Przyjęciem założenia, że na skutek oscylacji jon centralny przez pewien skończony czas nie znajduje się w pozycji środka symetrii wielościanu koordynacyjnego. Także wtedy mieszanie się orbitali jest możliwe. Obserwowane przejścia mają charakter dipola magnetycznego (MD) i są 10–100 razy słabsze od przejść ED.

2. Reguła multipletowości spinowej, zgodnie z którą dozwolone są jedynie przejścia między poziomami o tej samej wypadkowej liczbie spinowej S . Przejścia pomiędzy stanami różniącymi się tą liczbą są wzbronione. Na skutek efektu sprzężenia orbitalnego i spinowego momentu pędu (L-S), zwanego sprzężeniem spin-orbita, przejścia te mogą być dozwolone, lecz ich prawdopodobieństwo jest 2, 3 rzędy mniejsze od przejść spinowo dozwolonych.

Dla jonu Cr^{3+} znajdującego się w krystalicznym polu ligandów o symetrii oktaedrycznej wnioski ze spełnienia wymienionych reguł są następujące:

- w spektroskopii absorpcyjnej obserwuje się dwa umiarkowanie intensywne, spinowo dozwolone przejścia z poziomu podstawowego: ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ i ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$.
- w niektórych przypadkach zarejestrować można także słabsze przejścia absorpcyjne na poziomy 2E_g , ${}^2T_{1g}$ lub ${}^2T_{2g}$; mają one postać klasycznych pasm absorpcji pojawiających się na zboczach pasma ${}^4T_{2g}$ i między nim a pasmem ${}^4T_{1g}$ albo postać zagłębień na paśmie ${}^4T_{2g}$ („dip”) wywołanych efektem Fano (STRĘK i in., 1983).

Obniżenie symetrii pola krystalicznego z oktaedrycznej (O_h) do trygonalnej lub niższej powoduje rozszczepienie poziomów energetycznych ${}^4A_{2g}$, 2E_g , ${}^4T_{2g}$ i ${}^4T_{1g}$. Rezultatem tego rozszczepienia jest obserwowana w świetle spolaryzowanym anizotropia pasm absorpcji. Na widmach absorpcyjnych zmierzonych w świetle nie spolaryzowanym obniżenie symetrii pola ligandów wokół jonu Cr^{3+} przejawia się tym, że absorpcyjne pasmo ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ ma intensywność zbliżoną do intensywności pasma ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$. Dla symetrii oktaedrycznej przejście na niższy poziom ${}^4T_{2g}$ daje w świetle nie spolaryzowanym intensywniejsze pasmo absorpcji (POWELL, 1998).

1.4. Oddziaływanie spin-orbita

Słabszym oddziaływaniem od pola krystalicznego jest oddziaływanie typu spin-orbita. Ilościowe obliczenia wielkości tego oddziaływania, wyrażonego stałą sprzężenia spin-orbita, są możliwe z pomiarów spektroskopii spinowego rezonansu paramagnetycznego. W spektroskopii optycznej wielkość sprzężenia spin-orbita traktowana jest parametrycznie i wyznaczana podczas obliczeń dopasowujących wartości teoretyczne energii poziomów energetycznych do wartości eksperymentalnych.

Dla jonów Cr^{3+} występujących w silnych polach krystalicznych ($Dq \gg 2,3$) oddziaływanie spin-orbita nie powoduje rozszczepienia stanu podstawowego ${}^4A_{2g}$ ani najniższego stanu wzbudzonego 2E_g . Jeśli pole krystaliczne jest takie, że Dq/B ma wartość bliską 2,3, tj. w przypadku gdy wartości energii poziomów ${}^4T_{2g}$ i 2E_g są zbliżone, sprzężenie spin-orbita powoduje mieszanie się konfiguracji elektronowej poziomów ${}^4T_{2g}$, 2E_g , ${}^2T_{1g}$ i ${}^2T_{2g}$ (WÓJCIWICZ i in., 1991; YAMAGA i in., 1992) i jest przyczyną efektu tunelowego przejścia między tymi poziomami.

Obliczenia pokazują, że dla większości badanych kryształów zawierających jon Cr^{3+} parametr spin-orbita ma wartość 100–200 cm^{-1} .

1.5. Luminescencja jonów chromu Cr^{3+}

Przejścia emisyjne zachodzą przy powrocie układu ze stanu lub stanów wzbudzonych do stanu o niższej energii, często do stanu podstawowego. Warunkiem koniecznym możliwości obserwacji zjawiska luminescencji jest istnienie chociaż jednego poziomu metastabilnego o energii wyższej od energii stanu podstawowego oraz inwersja obsadzenia poziomów. To ostatnie założenie oznacza, że w jakimś skończonym przedziale czasu prawdopodobieństwo obsadzenia poziomu wyżej energetycznego jest większe niż prawdopodobieństwo obsadzenia poziomu o niższej energii. Dla jonów chromu w polu krystalicznym o symetrii O_h emisja może zachodzić ze stanów wzbudzonych ${}^4T_{2g}$ lub 2E_g na stan podstawowy ${}^4A_{2g}$. Linie emisji mogą być szerokie lub wąskie. Pierwszy przypadek ma miejsce wtedy, kiedy energia przejścia ze stanu wzbudzonego na stan podstawowy wyraźnie zależy od siły pola krystalicznego Dq . Emisja szerokopasmowa jonów chromu odpowiada przejściu z poziomu ${}^4T_{2g}$, natomiast wąska linia emisji jest związana z przejściem ze stanu 2E_g na poziom podstawowy.

1.5.1. Luminescencyjny czas życia poziomu wzbudzonego

Istotną informacją o naturze centrum luminescencji jest luminescencyjny czas życia, zwany czasem zaniku luminescencji. Jest on odwrotnie proporcjonalny do kwadratu prawdopodobieństwa elementu macierzowego przejść z możliwego wzbudzonego stanu emisyjnego na niżej leżące poziomy lub na stan podstawowy.

Jeśli źródło wzbudzenia wysyła promieniowanie w sposób impulsowy, to luminescencyjny czas życia może być łatwo zmierzony. W najprostszym przypadku intensywność emisji zanika z czasem od początkowej wartości I_0 do wartości I dla czasu t po zaprzestaniu działania wzbudzenia według funkcji eksponencjalnej

$$I = I_0 \exp(t/\tau), \quad (9)$$

gdzie τ jest czasem zaniku. Czas zaniku luminescencji to czas, w którym intensywność luminescencji zmniejszy się do około 37% początkowej wartości I_0 .

Czas zaniku zależy od prawdopodobieństwa dwóch procesów — zaniku promienistego, czyli emisji fotonów, która daje wkład do luminescencji, oraz od zaniku bezpromienistego, w którym energia wzbudzenia zostaje zamieniona

na drgania sieci, czyli na wytworzenie fononów. Czas zaniku jest czasem wypadkowym czasu promienistego τ_r , oraz bezpromienistego τ_{nr} , podczas którego wytwarzają się fonony:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}}. \quad (10)$$

Prawdopodobieństwo zaniku promienistego jest określone przez natężenie oscylatora przejścia, a ten z kolei zależy od kwadratu momentu dipolowego przejścia. Moment dipolowego przejścia elektrycznego między stanami (ED) ma wartość różną od zera dla przejść dozwolonych i ta dozwoloność przejścia znajduje swoje odbicie w promienistej części czasu zaniku. Krótkie czasy zaniku są bardziej dozwolone niż dłuższe. Mierzona luminescencja charakteryzująca się takimi czasami życia — od nanosekundowych do mikrosekundowych — nosi nazwę fluorescencji. Bardzo długie czasy życia rzędu kilku milisekund świadczą o tym, że mierzone przejście emisyjne jest wzbronione. Obserwowana luminescencja o długim czasie zaniku jest nazywana fosforescencją. Jeśli stan wzbudzony ma inną multipletowość spinową niż stan podstawowy, to przejście emisyjne będzie zachodzić z dłuższym czasem życia niż przejście ze stanu wzbudzonego o multipletowości spinowej takiej, jaką ma stan podstawowy.

1.5.2. Silne i słabe pole krystaliczne wokół jonu Cr^{3+}

Najistotniejszym czynnikiem dla jonów chromu, decydującym o rodzaju mierzonej luminescencji, jest kolejność energetyczna poziomów: poziomu 2E_g o odmiennym spinie niż poziom podstawowy ($\Delta S \neq 0$), i poziomu ${}^4T_{2g}$, posiadającego spin zgodny ze spinem poziomu podstawowego ($\Delta S = 0$). Analizując diagram Tanaby – Sugana, można rozważyć dwa zasadnicze przypadki:

a. Niżej energetycznym poziomem wzbudzonym jest poziom ${}^4T_{2g}$. Emisję z tego poziomu mierzy się jako szerokie pasmo (do kilku tysięcy cm^{-1} w temperaturze pokojowej) z centrum leżącym w podczerwieni (750 – 850 nm). Przejście emisyjne ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ jest dozwolone i jest to fluorescencja. Przykład takiej emisji stanowi fluorescencja jonów Cr^{3+} w szklach i w niektórych związkach ceramicznych (BRAWER, WHITE, 1977; ANDREWS i in., 1981; REISFELD, 1988). Czas zaniku ze stanu ${}^4T_{2g}$ (τ_T) jest krótki i zazwyczaj wynosi kilka lub kilkadziesiąt mikrosekund. Przypadek ten nazywa się przypadkiem słabego pola krystalicznego i występuje wówczas, gdy $Dq/B < 2,3$.

b. Poziom 2E_g leży poniżej poziomu ${}^4T_{2g}$. Linia emisji jest wtedy wąską linią, w literaturze określaną jako linia R. W polach krystalicznych o idealnej

symetrii oktaedrycznej linia ta jest pojedyncza. Natomiast gdy symetria ulega nieznacznemu odkształceniu, wówczas w niskich temperaturach możliwe staje się zmierzenie rozszczepienia poziomu 2E_g przez pomiar dwóch linii R — linii R_2 o wyższej energii i linii R_1 o niższej energii. Dla naturalnego spinelu zawierającego domieszki jonów Cr^{3+} rozszczepienie to wynosiło 2 cm^{-1} w $T = 4\text{ K}$ (CZAJA, MAZURAK, 1993). W przypadku zaś naturalnego lub syntetycznego korundu dotowanego chromem, w którym postuluje się efektywne pole krystaliczne o symetrii trygonalnej C_{3v} , rozdzielenie to wynosi 29 cm^{-1} (POWELL, 1998). Wielkość rozszczepienia poziomu 2E_g oznaczana jest jako ΔE_d . Emisja z poziomu (poziomów) 2E_g to fosforescencja, a czas zaniku (τ_E) wynosi od ułamka milisekund do kilku milisekund. Przypadek ten jest nazywany przypadkiem silnego pola krystalicznego. Występuje wtedy, gdy $Dq/B \gg 2,3$.

Często jon chromu znajduje się jednak w takim polu krystalicznym, w którym wartość Dq/B jest zbliżona do 2,3, a różnica energii oddzielająca poziom 2E_g i ${}^4T_{2g}$, oznaczana jako ΔE_q , ma niewielką wartość. Wcześniej przypadek taki opisywano dla aleksandrytu, gdzie ΔE_q wynosi 800 cm^{-1} (POWELL, 1998). W temperaturze pokojowej obserwuje się zarówno fosforescencyjne linie R_1 i R_2 , jak i szerokie pasmo fluorescencji. Obniżenie temperatury powoduje, że prawdopodobieństwo obsadzenia poziomu ${}^4T_{2g}$ staje się coraz mniejsze i w niskich temperaturach dominuje fosforescencja. Bliskość poziomu ${}^4T_{2g}$ wobec poziomu 2E_g powoduje także, że mierzony efektywny czas zaniku luminescencji nie jest już „czystym” czasem zaniku fosforescencji i często sprawdza się wzór półempiryczny (DONNELLY i in., 1988):

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{\tau_E^{-1} + \tau_T^{-1} \exp(-\Delta E_q/kT)}{1 + \exp(-\Delta E_q/kT)} \quad (11)$$

W niskiej temperaturze czas zaniku dla aleksandrytu, gdzie mierzono jedynie fosforescencję, wynosił 2,5 ms, w temperaturze pokojowej zaś, gdzie dominuje fluorescencja, wynosił 0,5 ms. Chociaż w temperaturze pokojowej tylko około 6% z całej populacji jonów Cr^{3+} znajduje się na poziomie wzbudzonym ${}^4T_{2g}$, to emisja z tego właśnie poziomu ma większą intensywność. Przyczynę należy upatrywać w tym, że przejście ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ oprócz linii ZPL (*zero-phono line*) ma charakter dipola elektrycznego (ED), w odróżnieniu od emisji z poziomu 2E_g , która ma charakter dipola magnetycznego.

Uwzględniając degenerację poziomów 2E_g i ${}^4T_{2g}$ oraz możliwą różnicę czasów zaniku z podpoziomów dubletowych 2E_g , przyjmuje się, że mierzony efektywny czas życia poziomów wzbudzonych można przedstawić zależnością:

$$\tau_{eff} = [2 + 2 \exp(-\Delta E_d/kT) + 12 \exp(-\Delta E_q/kT)] \times \{2/\tau_{E1} + (2/\tau_{E2}) \exp(-\Delta E_d/kT) + 12/\tau_T \exp(-\Delta E_q/kT)\}^{-1}, \quad (12)$$

gdzie τ_T to czas zaniku z poziomu ${}^4T_{2g}$, a τ_{E1} i τ_{E2} to czasy zaniku z odpowiednio niższego i wyższego energetycznie podpoziomu 2E_g .

Na podstawie wzoru (12) można pokazać, że w bardzo niskich temperaturach, bliskich 4 K, efektywny czas zaniku jest niemal równy czasowi zaniku fosforescencji τ_E lub τ_{E1} .

Jeśli różnica energii między poziomami 2E_g i ${}^4T_{2g}$ jest jeszcze mniejsza niż w szmaragdzie, na przykład $50 - 100 \text{ cm}^{-1}$ — jak dla syntetycznych pseudogranatów $\text{La}_3\text{Lu}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ lub $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ — i jest porównywalna z wielkością parametru sprzężenia spin-orbita, to między tymi poziomami występuje przejście energetyczne o charakterze tunelowym, najczęściej w wyniku sprzężenia z wibronem lub z wibronami sieci. Poziomy energetycznie ${}^4T_{2g}$ i 2E_g mieszają się ze sobą. M. YAMAGA i in. (1992) pokazali, że w temperaturze tak niskiej jak 10 K rejestrowane są zarówno fosforescencja, jak i fluorescencja, a efektywne czasy zaniku dla tych związków wynoszą odpowiednio 68 μs i 115 μs . Stosunek intensywności rejestrowanej fluorescencji do intensywności fosforescencji zależy nie tylko od różnicy energii (ΔE_q) między poziomami 2E_g i ${}^4T_{2g}$, promienistych czasów zaniku z tych poziomów (τ_E i τ_T), degeneracji tych poziomów (g_E i g_T), lecz także od stosunków domieszania się funkcji falowych poziomu ${}^4T_{2g}$ do funkcji falowych poziomu 2E_g (β) oraz funkcji falowych poziomu 2E_g do funkcji falowych poziomu ${}^4T_{2g}$ (α). M. YAMAGA i in. (1989) określili to wzorem:

$$\frac{I_T}{I_E} = \frac{\beta^2 g_T \tau_T + a^2 \exp\left(-\frac{\Delta E_q}{kT}\right)}{a^2 g_E \tau_E + \beta^2 \exp\left(-\frac{\Delta E_q}{kT}\right)}. \quad (13)$$

W przypadku tak niewielkich różnic energii ΔE_q , jakie obserwowano u syntetycznych pseudogranatów, stosując wzory (11) i (12) oraz przybliżenie mieszania się elektronowo-wibronowych poziomów ${}^4T_{2g}$ i 2E_g (DONNELLY i in., 1988), nie uzyskuje się dla niskich temperatur wartości τ_{eff} rzędu mikrosekund. Słuszniejsze jest więc przybliżenie Yamagi.

Możliwość obserwacji luminescencji może być poważnie ograniczona lub wręcz niemożliwa wskutek:

- wygaszania spowodowanego przekazaniem energii sieci, czyli dominacji przejść bezpromienistych,
- koncentracyjnego wygaszania polegającego na tym, że w przypadku wysokiego stężenia jonów luminescencyjnych występuje migracja energii wzbudzenia, a więc przekazanie energii emisji innym jonom obecnym w układzie.

1.5.3. Oddziaływanie jonu centralnego z fononami sieci

Jony wbudowane w ciało krystaliczne lub szkło nigdy nie znajdują się w spoczynku. Ruchy termiczne tych jonów odbywające się przez zmianę odległości r metal–ligand mogą modulować pole krystaliczne w pozycji optycznie aktywnego centrum, na przykład jonu Cr^{3+} . Powodować to może zmianę wartości rozszczepienia pola krystalicznego $10 Dq$, a następnie poszerzenie pasma absorpcji ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ i ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ oraz pasm emisji.

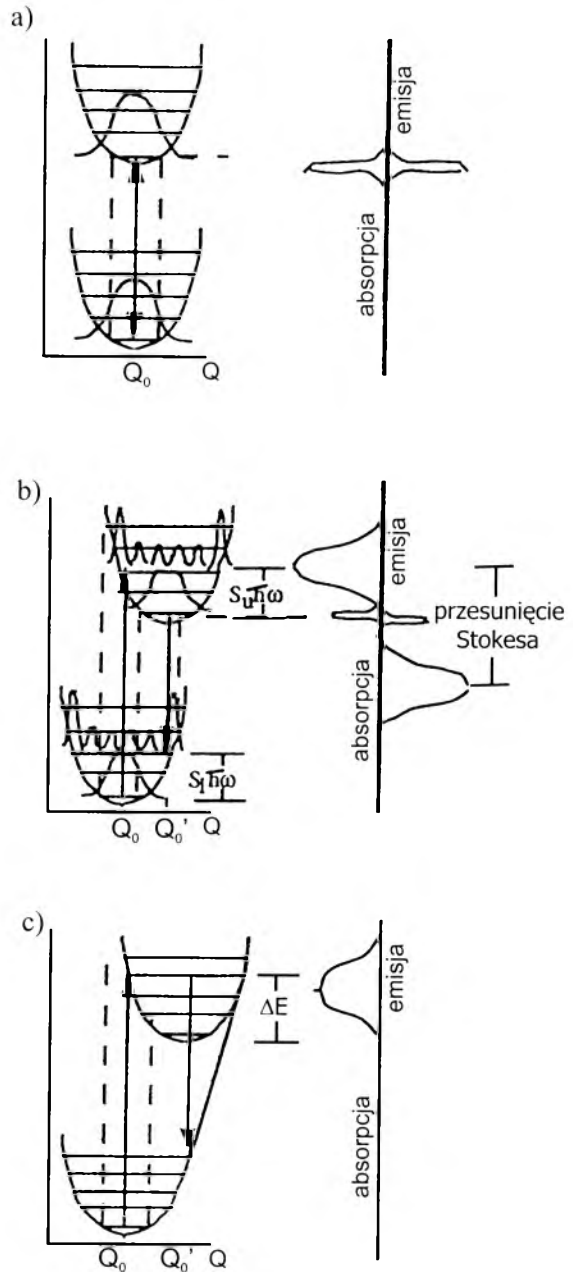
Przed wszystkim jednak zarówno stany elektronowe, jak i wibronowe jonu Cr^{3+} sprzęgają się. W uproszczonej analizie przyjmuje się przybliżenie ruchu harmonicznego drgającej sieci reprezentowanej przez jeden fonon $h\nu$ oraz przedstawienie krzywych energii potencjalnych w zależności od jednej współrzędnej położenia jonu w sieci Q . Jest to model konfiguracyjno-koordynacyjny, schematycznie ukazany na rys. 3. W ogólnym przypadku położenie równowagi stanu podstawowego G i wzbudzonego E może być różne (Q_0 i Q_1 na rys. 3). Przyjmuje się też, że przejścia elektronowe między dwoma stanami zachodzą tak szybko, iż położenia te nie zmieniają się w owym czasie w znaczący sposób. Dlatego przejścia na rys. 3 zaznaczono jako linie pionowe. Rozważyć można trzy przypadki:

a. Między stanem podstawowym G a stanem wzbudzonym E nie ma różnic współrzędnych, $Q_0 = Q_1$, w takim przypadku zarówno przejście emisyjne, jak i absorpcyjne mają charakter czysto promienisty – obserwujemy wąską linię.

b. Gdy różnica między Q_0 i Q_1 nie jest znaczna, wówczas absorpcji towarzyszy przejście na wyższy poziom wibronowy i emisja może zachodzić jako wąska linia (w literaturze anglojęzycznej nazywana *zero-phonon line ZPL*) oraz mniej lub bardziej szerokie pasmo emisji o energii pomniejszonej o fonon lub fonony sieci. W przypadku przejścia emisyjnego ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ linia emisyjna *ZPL* ma charakter przejścia dipola magnetycznego (MD) (MAZURAK, CZAJA, 1996), w przypadku zaś emisji ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$, gdy jon zajmuje pozycję centrosymetryczną, linia *ZPL* też ma charakter przejścia MD, a wielofononowe szerokie pasmo o mniejszej energii ma charakter dipola elektrycznego (ED). Natomiast w sytuacji jonu Cr^{3+} obsadzającego pozycję sieciową nie wykazującą środka symetrii linia *ZPL* zwykle jest związana z przejściem ED. Różnica energii między maksimum absorpcji a maksimum emisji E_{dis} to przesunięcie Stokesa. Owa wartość wyraża wielkość sprzężenia stanów elektronowych z fononem o energii $h\nu$ za pomocą wzoru

$$E_{\text{dis}} = 2 S h\nu, \quad (14)$$

gdzie S jest parametrem Huanga–Rhysa. Gdy wartość parametru jest niewielka ($S \leq 1$), linia emisji jest wąska, a od strony niższych energii pojawiają się dodatkowe pasma, tzn. pasma poboczne (*side-bands*). Obraz pasm wibrono-



Rys. 3. Model konfiguracyjny energii potencjalnej poziomu podstawowego z poziomów wzbudzonych jonów chromu (Q — współrzędna położenia jonu w sieci, przypadki a)–c) przedstawione jak w rozdziale 1.5.3)

wych jest czytelniejszy w niskich temperaturach. Pasmom tym można przypisać poszczególne drgania sieciowe (CZAJA, MAZURAK, 1993). Dla większych wartości parametru S linia emisji staje się coraz szersza, a układ pobocznych pasm wibronowych jest mniej czytelny. Linie ZPL obserwuje się w niskich

temperaturach. Prawdopodobieństwo przejść promienistych jest w omawianym przypadku większe niż przejść bezpromienistych.

c. Q_0 i Q_1 różnią się znacznie. Poziom końcowy będzie poziomem wyżej wibronowym. Emisji do stanu podstawowego towarzyszy więcej przejść bezpromienistych. Przejścia typu ED mają parzystość nieparzystą, mogą więc sprzęgać się z fononami sieci, co może prowadzić do zmniejszenia intensywności luminescencji lub wręcz do jej zaniku. Poziom wzbudzony ${}^4T_{2g}$, dla którego jeden z elektronów znajduje się na orbitalu z grupy e_g (dz^2 lub $d_{x^2-y^2}$), czyli znajduje się na wprost ligandów, silniej oddziałuje z drganiami sieci. Dlatego dla emisji z poziomu ${}^4T_{2g}$ obserwuje się wyraźniejsze efekty fononowe niż dla emisji z poziomu 2E_g , czyli linię ZPL oraz linie poboczne.

Jeśli poziomy energetyczne jonu metalu przejściowego leżą blisko siebie, tak że energia przejścia między nimi jest porównywalna z energią fononu lub fononów, przejście między tymi poziomami może mieć charakter wyłącznie bezpromienisty. Zanik luminescencji może zachodzić na drodze bezpośredniej absorpcji i emisji fononów, procesu Ramana lub Orbacha (POWELL, 1998).

1.5.4. Koncentracyjne wygaszanie luminescencji

Zaobserwowano, że w przypadku gdy stężenie jonu emitującego jest większe od pewnej wartości, obraz emisji zaczyna być bardziej złożony. Pojawiają się linie od nowych centrów emisji, jakimi stają się sąsiadujące z sobą jony, tworzące pary. Jeśli stężenie jonów jeszcze wzrasta, tworzą się klastery tych jonów. Zjawisko to odnośnie do kryształów syntetycznych zbadano jak dotąd najpełniej dla jonów Cr^{3+} wbudowanych w sieć korundu Al_2O_3 (POWELL, DiBARTOLO, 1972), pseudospinelu $LiGa_5O_8$ (SZYMCZAK i in., 1975; MacCRAITH i in., 1982) oraz aleksandrytu $AlBe_2O_4$ (POWELL, 1998). Oprócz linii R na widmie emisji pojawiają się też wąskie linie N od par Cr-Cr oraz szerokie pasmo od klasterów. Dla kryształów tych obserwowano zjawisko przekazywania energii między izolowanym jonem a parą jonów. Ze wzrostem stężenia (zazwyczaj około 0,9% dla korundu) linie N od par zaczynają dominować nad liniami R od jonów izolowanych. Czasy zaniku linii N miały tę samą wartość, co czasy zaniku od jonu izolowanego, $\tau \sim 2$ ms. Dla syntetycznego korundu zawierającego 5% Cr mierzono linie R , N i pasmo od klasterów. Jedynie czas zaniku tego pasma był nieco krótszy i wynosił 0,3 ms. Jeśli natomiast transfer energii przenosi wzbudzenie do wyraźnie odmiennego centrum, to energia ta może zostać zamieniona na drgania sieci. Silnie oddziałujące klastery jonów domieszkowych często pełnią funkcję ośrodków wygaszających luminescencję. Widać wtedy, że jej wydajność znacznie się zmniejsza, a czas zaniku ulega skróceniu.

Tworzenie się par jonów-luminoforów i ich klasterów obserwowano dla różnych kryształów i substancji bezpostaciowych dotowanych różnorodnymi jonami przejściowymi, jakkolwiek nie zostały wskazane wartości stężeń tych jonów, dla których wygaszenie luminescencji jest całkowite. Możliwość obserwacji luminescencji bowiem w pewnym stopniu zależy od czułości detekcji luminescencji.

1.5.5. Przekazywanie energii między jonem Cr^{3+} a jonami innych pierwiastków przejściowych

Kiedy poziomy energetyczne jonów przejściowych nie różnią się zbytnio i oba te jony są wbudowane we wspólną matrycę (krystaliczną lub bezpostaciową), wtedy energia z jednego jonu może być przekazana innemu jonowi. Odbiorca tej energii z kolei wykorzystuje ją na przejścia promieniste lub bezpromieniste. Przejścia promieniste są zauważalne na przykład w substancjach dotowanych jonami chromu i prazeodymu. Transferowi energii towarzyszą przejścia bezpromieniste, powodując skrócenie czasu zaniku luminescencji. Przejścia bezpromieniste, czyli drgania sieci mogą prowadzić do wygaszenia luminescencji. Efekt ten występuje w substancjach, w których jonom chromu towarzyszą jony żelaza.

1.6. Metody badań i opis stosowanej aparatury

Pomiary absorpcji elektronowej w zakresie widzialnym i bliskiej podczerwieni wykonano dla wszystkich minerałów badanych w niniejszej pracy. Kryształy przygotowano w formie obustronnie polerowanych, równoległościennych płytek. Pomiary wykonano na spektrofotometrze Cary-Varian model 2300 zarówno w temperaturze pokojowej, jak i w temperaturach 77 K i 4 K. Pomiary widm luminescencyjnych przeprowadzono na aparaturze składającej się z monochromatora GDM-1000 wraz ze źródłem detekcji fononowej: do wzbudzenia używano lasera argonowego ILA-120 (Carl-Zeiss, Jena), a do niskotemperaturowych pomiarów luminescencji stosowano kriostat helowy (Oxford Instruments), umożliwiający regulację temperatury próbek w zakresie 4–300 K. Widma luminescencji rejestrowano ponadto na spektrofluorymetrze Fluorolog 3–12 firmy Spex-Jobin-Yvon z podwójnym monochromatorem emisji.

Do pomiarów czasu zaniku luminescencji użyto układu składającego się z następujących elementów: źródła wzbudzenie – laser barwnikowy pompo-

wany impulsowym laserem azotowym, monochromatora GDM-1000 produkcji Zeiss, oraz układu detekcji złożonego z fotopowielacza z katodą S1 i wielokanałowego analizatora widma.

Pomiary wykonywano na Wydziale Nauk o Ziemi Uniwersytetu Śląskiego oraz w Instytucie Niskich Temperatur PAN we Wrocławiu, w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie, na Wydziale Fizyki Uniwersytetu w Manchesterze (Wielka Brytania) oraz na Wydziale Fizyki Uniwersytetu w Galway (Irlandia).

ROZDZIAŁ 2

Zależność właściwości luminescencyjnych jonów chromu Cr^{3+} w badanych krzemianach od parametrów krystalochemicznych

W obecnym rozdziale przedstawiono wyniki własne badań absorpcji i luminescencji następujących krzemianów zawierających chrom:

Pirop $\text{Mg}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3:\text{Cr}^{3+}$ z Jakucji, zawierający 1,83% Cr i 11,8% Fe.

Uwarowit $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ z Uralu, zawierający 11,2% Cr i 5,6% Fe.

Cr-grossular $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3:\text{Cr}^{3+}$ z RPA o barwie szmaragdowej, zawierający 0,02% Cr.

Tsaworyt, czyli chromowo-wanadowy grossular $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3:\text{Cr}^{3+}, \text{V}^{3+}$ z Kenii, zawierający 0,2% Cr i 0,15% V.

Niebieski Cr-cyanit $\text{Al}_2[\text{O}|\text{SiO}_4]:\text{Cr}^{3+}$ z półwyspu Kola, zawierający 0,2% Cr i 0,01% Fe.

Tanzanit, czyli wanadowo-chromowy zoisyt $\text{Ca}_2\text{Al}_3[\text{O}|\text{OH}|\text{SiO}_4|\text{Si}_2\text{O}_7]:\text{V}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$, pleochroiczny w barwach niebieskich i morskich, z Tanzanii — 0,1% V i 0,08% Cr.

Szmaragdowy Cr-wezuwian $\text{Ca}_{10}(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Al}_2[(\text{OH})_4|(\text{SiO}_4)_5|(\text{Si}_2\text{O}_7)_2]:\text{Cr}^{3+}$ z Rosji, zawierający 0,6% Cr.

Szmaragd Cr-beryl $\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]:\text{Cr}^{3+}$ z Brazylii — 0,1% Cr.

Cr-diopsyd $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]:\text{Cr}^{3+}$ o głęboko zielonej barwie z Rosji, zawierający 0,5% Cr i 1,5% Fe.

Dwie odmiany **spodumenu** — kunzyt i hiddenit $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]:\text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ — bladnoróżowa i jasnozielona z Ameryki Płd. i Pamiru, dla których metodą XRF stwierdzono jedynie obecność Mn — 0,04% w kunzycie i 0,03%

w hiddenicie oraz Fe — odpowiednio 0,04% i 0,03%, zawartość natomiast Cr była mniejsza od granicy wykrywalności stosowanej metody XFD, czyli 0,0003%.

Smaragdyt, czyli Cr-aktynolit $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_5[\text{OH}|\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2$ o barwie szmaragdowej z Rosji, zawierający 4% Cr i 8,2% Fe.

Fuchsyt, czyli Cr-muskowit $\text{KAl}_2[(\text{OH}, \text{F})_2|\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]:\text{Cr}^{3+}$ zielony z Rosji i szmaragdowy z Brazylii zawierające odpowiednio 1,8% Cr i 2,6% Cr oraz śladowe ilości Fe.

Purpurowy kämmereryt $(\text{Mg}, \text{Al})_3[(\text{OH})_2|(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_{10}] \times (\text{Mg}, \text{Cr}, \text{Fe})_3(\text{OH})_6$ z Turcji, składający się z 6% Cr i 1% Fe, 98 ppm Mn i 98 ppm V.

Głęboko zielony **koczubeit** $(\text{Mg}, \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe})_3[(\text{OH})_2|\text{AlSi}_3\text{O}_{10}] \times \text{Mg}_3(\text{OH})_6$ z Rosji o składzie: 1,7% Cr, 1,42% Fe, 98 ppm Mn i 98 ppm V.

Nie dla wszystkich badanych prób zarejestrowano luminescencję. Nie wykazywał jej purpurowy pirop, jak również szmaragdowy chromowy amfibol (smaragdyt). Próbę wyjaśnienia tego zjawiska przedstawiono w rozdziale 3.

2.1. Związek między charakterem mierzzonej luminescencji a siłą pola krystalicznego ligandów

Z diagramu Tanaby—Sugana odnośnie do jonu Cr^{3+} (rys. 2) wynika, co rozważono już w rozdziale 1.5.1, że o rodzaju luminescencji jonu Cr^{3+} w określonym polu krystalicznym ligandów decyduje kolejność energetyczna poziomów wzbudzonych ${}^2\text{E}_g$ i ${}^4\text{T}_{2g}$, ta zaś zależy od siły pola ligandów. Istotnym miejscem na diagramie Tanaby—Sugana jest punkt przecięcia się termów ${}^2\text{E}_g$ i ${}^4\text{T}_{2g}$, który dla stosunku $C/B = 4,50$ przyjmuje wartość $Dq/B = 2,30$. Dlatego w większości rozważanych dotąd przypadków luminescencji jonów Cr^{3+} w substancjach syntetycznych przyjęto rozdział na silne pole krystaliczne ($Dq/B > 2,3$) i słabe pole krystaliczne ($Dq/B < 2,3$). Nie uwzględniano różnic w parametrze C Racaha odnoszącego się do różnych substancji i w efekcie możliwości różnych wartości Dq/B , dla których następuje równość energii obu poziomów wzbudzonych.

Wartości Dq i B wyznacza się z pomiarów absorpcji w sposób określony wzorami (4) i (5). Natomiast siła pola krystalicznego Dq zgodnie ze wzorem (2) jest funkcją odległości metal—ligand $Dq = f(r^{-5})$. Wyznaczone przez autorkę parametry Dq , B i Dq/B oraz znane z literatury wartości r przedstawiono w tab. 1. Są to najczęściej odległości Al-O, jako że jon chromu najczęściej podstawią w sieciach krystalicznych jon glinu. Jeśli w strukturze danego

minerału możliwych jest kilka położeń dla trójwartościowego jonu, różniących się odległością Me-O (tanzanit, cyanit, wezuwian, k ammereryt), to w niniejszym opracowaniu wybierano te, dla których wyznaczona wartośc Dq wydaje się odpowiedniejsza, także w wyniku porównania z kryształami opracowanymi wcześniej.

Porównanie wartości Dq oraz Dq/B badanych minerałow ze średnią odlegliwo ci  Cr-O, postulowaną dla nich, pokazuje, że relacja $Dq \sim f(r^{-5})$ nie zawsze jest spełniona. Odstępstwa są wyraźne zw szcza wtedy, gdy tanzanit porówna się z k ammererytem, dwa granaty — Cr-grossular i tsaworyt oraz fuchsyt — z koczubeitem (tab. 1).

W przypadku k ammererytu należy raczej przyja , że średnia odlegliwo c Cr-O jest mniejsza niż wyznaczona w pracy G. Calas i in. (1984) i wynosi 0,1855 nm, co wyliczono z grubości mi dzyopakietowej warstwy oktaedrycznej w chlorytach. Z kolei dla tsaworytu podano w tabeli odlegliwo c taką, jak dla Al-O w grossularach. Tsaworyt zawiera  więcej jonow chromu ni  badany wcześniej Cr-grossular (0,2% wobec 0,02%), można się więc spodziewa , że d ugo c wiązania Cr-O w tsaworycie będzie większa niż w Cr-grossularze. Podobnie było w przypadku koczubeitu, dla ktorego przyjęto wartośc Cr-O taką, jak dla fuchsytu (a właściwie dla Al-O w muskowiecie). Przyczyny przypuszczalnej r wnicy odlegliwo ci Cr-O w kryształach fuchsytu i koczubeitu można także szuka  w r wnicy zawartości jonow chromu w obu tych minerałach. Rozmiary geometryczne warstwy oktaedrycznej w muskowiecie (fuchsycie) i trioktaedrycznych chlorytach (jak koczubeit) wskazują natomiast, że średnia odlegliwo c metal—ligand w muskowiecie jest mniejsza niż w chlorytach. Z czysto geometrycznych przesłanek wynika, że pole krystaliczne wok l chromu w fuchsycie powinno być silniejsze niż w koczubeicie — przeciwnie niż to zaobserwowano w niniejszej pracy. R wnica wartości Dq i Dq/B obu porównywanych kryszta ow nie jest znaczna, ale występuje przy Dq/B bliskim 2,3. Sprawia to, że widma emisji obu tych krzemianow zdecydowanie się r wni . Inne wyjaśnienie r wnicy między polem krystalicznym i obserwowaną dla fuchsytu i koczubeitu luminescencj  podano w rozdziale 2.4.

Porównanie wyznaczonych wartości Dq/B z rodzajem luminescencji, zw szcza tej zmierzonej w $T < 77$ K, wykazuje na ogól zɡodno c oczekiwaną z omowion  wyżej relacj . Przypadek silnego pola według wskaźnika $Dq/B \gg 2,3$ wykazały: k ammereryt, tanzanit, Cr-grossular, tsaworyt, hiddenit oraz dwie pozycje sieciowe jonow Cr^{3+} w cyanicie. Wartości Dq/B dla tych minerałow mieszczą się w przedziale od 2,79 do 2,40. Szmaragd, koczubeit i wezuwian są przykładami kryszta ow z silnym polem krystalicznym o wartości $Dq/B \sim 2,3$. S bne pole krystaliczne występuje natomiast w fuchsycie i Cr-diopsydzie (Dq/B wynosi odpowiednio 2,29 i 2,07) oraz w jednej z pozycji chromu w cyanicie ($Dq/B = 2,03$). W kryształach uwarowitu jony chromu znajdują się w s bym polu krystalicznym, gdyż $Dq/B = 2,19$,

Właściwości luminescencyjne jonu chromu w

Minerał	Dq [cm^{-1}]	B [cm^{-1}]	Dq/B	Luminescencja [cm^{-1}] w $T = 293 \text{ K}$
Kämmereryt	1865	667	2,79	$R_1 = 14\ 510$ i $R_2 = 14\ 672$ oraz fluorescencja ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ 13 814
Pirop	1760	640	2,75	brak
Hiddenit (Cr-spodumen) Kunzyt (Mn, Cr-spodumen)	1680	630	2,67	$R_1 = 14\ 500$ i $R_2 = 14\ 590$ na tle emisji Mn^{2+} oraz fluorescencji ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ 14 100
Tanzanit (Cr, V-zoisyt)	1850	705	2,62	$R_1 = 14\ 110$ i $R_2 = 14\ 450$ oraz pasma wibronowe
Cr-grossular	1746	670	2,60	$R_1 = 14\ 286$ i $R_2 = 14\ 346$ oraz szeroka emisja wibronowa
Tsaworyt (Cr, V-grossular)	1690	670	2,52	$R_1 = 14\ 278$ i $R_2 = 14\ 343$ oraz szeroka emisja wibronowa
Cr-cyanit	Cr_I 1720 Cr_{II} 1640 Cr_{III} 1530	B_I 659 B_{II} 681 B_{III} 754	2,61 2,40 2,03	$R_1 = 14\ 190$ i $R_2 = 14\ 545$ $R_1 = 14\ 218$ i $R_2 = 14\ 507$ fluorescencja ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ 12 960
Szmaragd (Cr-beryl)	1618	647	2,50	$R_1 = 14\ 643$ i $R_2 = 14\ 708$ oraz silna fluorescencja
Koczubeit	1751	744	2,35	$R_1 = 14\ 650$ i $R_2 = 14\ 752$ oraz fluorescencja ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ 14 235
Wezuwian	1642	706	2,32	$R_1 = 14\ 406$ i $R_2 = 14\ 538$ oraz fluorescencja ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ 13 922
Fuchsyt	1623	707	2,29	szeroka fluorescencja ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ przy 13 000 (słaba linia 14 535 R_1)
Uwarowit	1575	718	2,19	brak
Cr-diopsyd	1525	736	2,07	fluorescencja ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ 12 960
Smaragdyt (Cr-aktynolit)	1527	746	2,05	brak

Objaśnienia:

¹⁾ CALAS i in. (1984),

²⁾ PHILLIPS i in. (1980),

³⁾ NOVAK GIBB (1971),

⁴⁾ KHOMENKO PLATONOW (1985),

⁵⁾ GHOSE TSANG (1971),

⁶⁾ WOJCIWICZ (1991),

⁷⁾ WOOD (1963),

⁸⁾ ARMBRUSTER i GROS (2000),

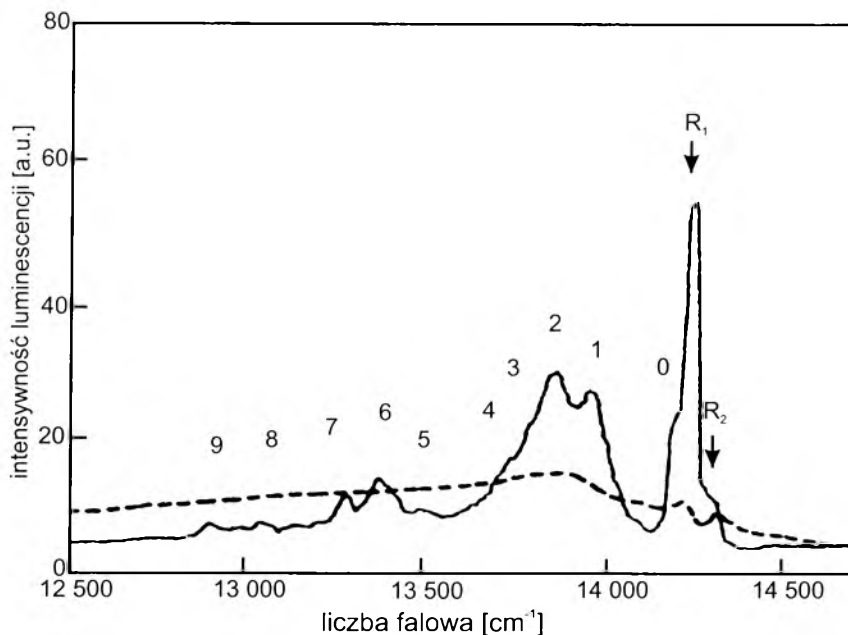
⁹⁾ PLATONOW (1976).

krzemianach w funkcji siły pola krystalicznego

Luminescencja [cm^{-1}] w niskich temperaturach	Średnia odległość Cr-O [nm]	Dodatkowe informacje
$R_1 = 14\ 510$, linia N od par Cr-Cr przy $14\ 095$ oraz fluorescencja $13\ 650$ z pasmami wibronowymi	$0,1963\text{--}0,1970^{1)}$ $0,1855^{2)}$	
brak	$0,1890^{1)}$	wygaszanie luminescencji przez jony Fe i wysokie stężenie jonów Cr
$R_1 = 14\ 500$ oraz dodatkowe linie R_1 , emisja od Mn^{2+} — $16\ 850$	$0,1919^{4)}$	dodatkowe linie emisji Cr związane z defektami Mn^{2+}
$R_1 = 14\ 115$ i $R_2 = 14\ 450$	$0,1890^{5)}$	dodatkowa emisja od V^{3+} $900\text{--}1600$ nm
R_1 , ZPL = $14\ 265$ od przejścia ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ oraz pasma wibronowe	$0,1972^{3)}$	
w $T = 77$ K — linie R_1 , R_2 oraz pasma wibronowe, w $T = 5$ K — linia R_1 i słabe wibrony	$0,1972^{3)}$	emisja od V^{3+} : silna dla $T = 6$ K przy 8250 , słabsza dla $T = 77$ K przy 8800
jak dla $T = 293$, linie R_2 — słabsze	Cr_I — $0,1902^{6)}$ Cr_{II} — $0,1913$ Cr_{III} — $0,1919$	
jedynie R_1 i R_2 (słabsze)	$0,1950^{7)}$	
linia od par Cr-Cr przy $14\ 565$, linia R_1 oraz fluorescencja przy $13\ 965$	$0,195\text{--}0,197^{1)}$	
R_1 , ZPL od ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ przy $14\ 300$ oraz szerokie pasmo $13\ 965$	$0,1972^{6)}$	
tylko fluorescencja ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ przy $11\ 900$	$0,1950\text{--}0,197^{1)}$	
ZPL od ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ $13\ 250$, linia magnonu $13\ 000$ oraz pasmo wibronowe $12\ 800$	$0,1985^{3)}$	koncentracyjne wygaszanie luminescencji
jak dla $T = 293$ K	$0,2077^{4)}$	
brak	$0,211^{9)}$	wygaszanie przez jony Fe

ale ze względu na wysoką ich koncentrację nie występują jako jony izolowane. Zmierzone widmo emisji nie odpowiada ani przypadkowi fluorescencji, ani fosforescencji, lecz jest emisją magnonową, jak to zostało objaśnione w rozdziałach 3.2 i 4.

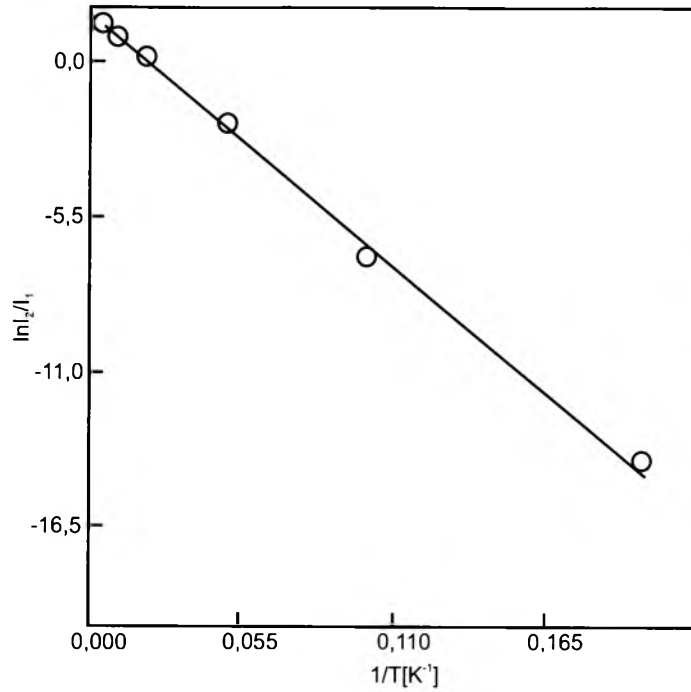
Przykładem silnego pola krystalicznego jest kryształ Cr-grossularu. Widmo luminescencji jonów Cr^{3+} w niskiej temperaturze (rys. 4) przedstawia trzy



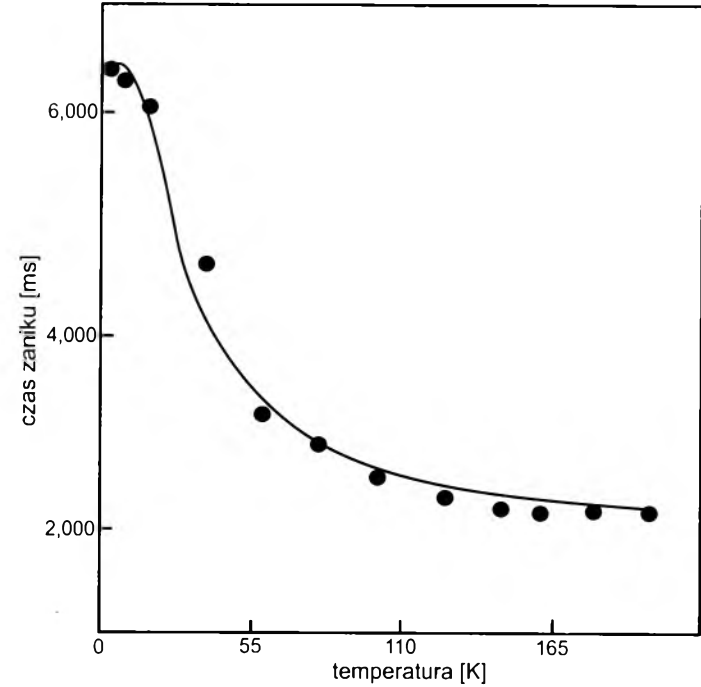
Rys. 4. Widmo luminescencji jonów chromu w Cr-grossularze; linia przerywana dla temperatury $T = 293$ K, linia ciągła dla temperatury $T = 4$ K

wąskie linie przy $14\,346\text{ cm}^{-1}$, $14\,286\text{ cm}^{-1}$ i $14\,265\text{ cm}^{-1}$ oraz dobrze rozdzielone pasma wibronowe. Wymienione linie to odpowiednio: R_2 , R_1 oraz ZPL. Poprawność przypisania tych linii przejściom z rozszczepionego podpoziomu 2E_g sprawdzono, mierząc stosunek ich intensywności w funkcji temperatury (rys. 5). Z widma wynika, że wielkość ΔE_d tego rozszczepienia wynosi 60 cm^{-1} , a najlepsze dopasowanie do zmierzonych wartości stosunku intensywności uzyskuje się, gdy $\tau_{E1}/\tau_{E2} = 6,0 \pm 0,1$. Pozostałe linie przypisano pasmom wibronowym (MAZURAK, 1994).

Mierzono czas zaniku luminescencji w różnych temperaturach i stwierdzono, że zależność ta ma charakter eksponencjalny (rys. 6). Czas życia zmierzony w $T = 4,2$ K wynosi $6450\text{ }\mu\text{s}$ i jest to czas zaniku z niżej energetycznego podpoziomu dubletowego $A'E$. Czas τ_{E2} przyjęto jako $1075\text{ }\mu\text{s}$. Stosując



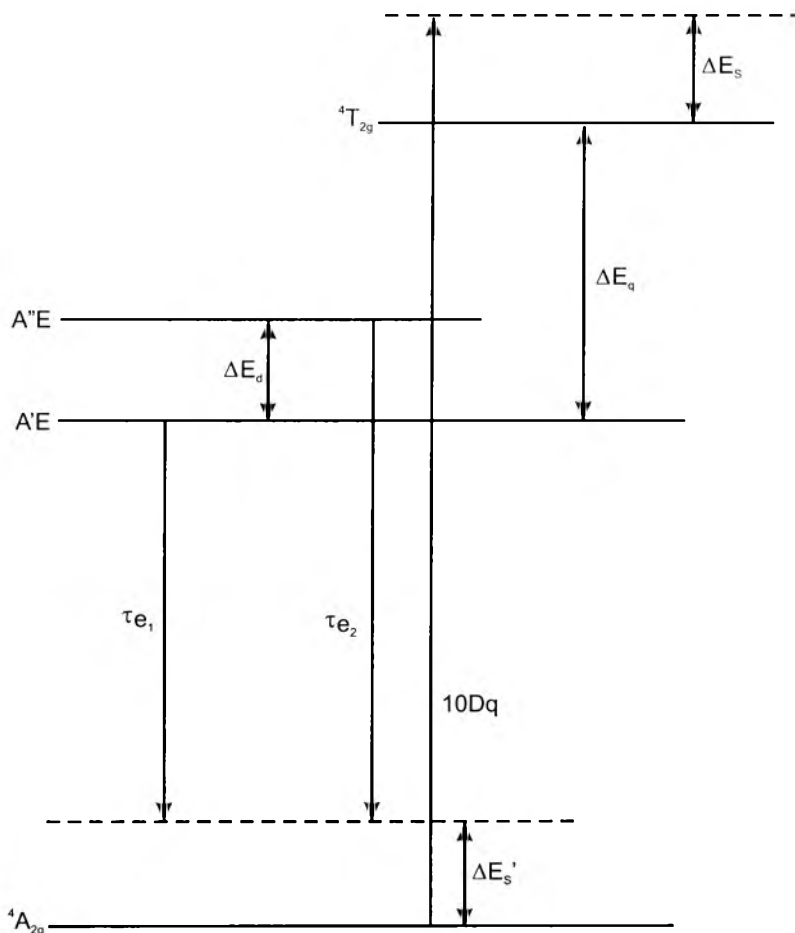
Rys. 5. Zależność intensywności linii R od temperatury na widmach Cr-grossularu (kółkami zaznaczono punkty pomiarowe)



Rys. 6. Zależność czasu zaniku luminescencji chromu od temperatury w Cr-grossularze (kółkami zaznaczono punkty pomiarowe)

wzór (12), uzyskano najlepsze dopasowanie punktów pomiarowych do krzywej teoretycznej dla wartości $\Delta E_q = 1670 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$ oraz $\tau_T = 30 \mu\text{s}$.

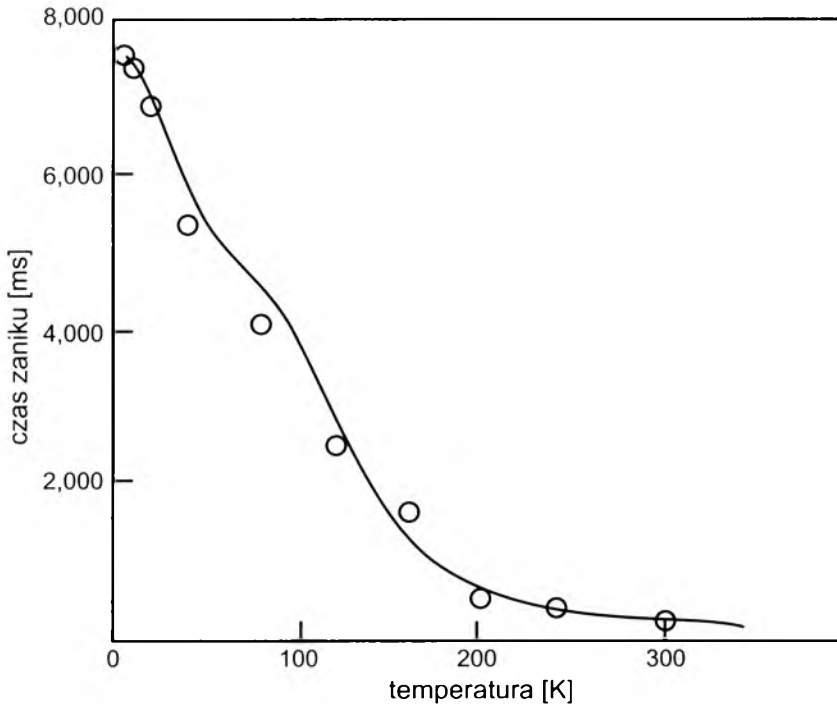
Uznano, że energia stabilizacji poziomu ${}^4T_{2g}$ i ${}^4A_{2g}$ (czyli ΔE_s oraz $\Delta E'_s$ z rys. 7) jest jednakowa i została wyznaczona jako $1500 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$, przesunięcie Stokesa zatem wynosi $2 \times \Delta E_s = 3000 \text{ cm}^{-1}$.



Rys. 7. Uproszczony diagram konfiguracyjny poziomu podstawowego i poziomów wzbudzonych jonów chromu

Innym przykładem silnego pola krystalicznego jest tsaworyt, czyli grossular zawierający domieszki jonów Cr^{3+} i V^{3+} . Widmo emisji tego granatu jest podobne do widma Cr-grossularu (MAZURAK, CZAJA, 1996). Wyznaczono rozszczepienie poziomu 2E_g , czyli że ΔE_d wynosi 65 cm^{-1} . Ze stosunku intensywności linii R_1 i R_2 wynika, że $\tau_{E1}/\tau_{E2} = 3,0$, a $\tau_{E1} = 7500 \mu\text{s}$.

Zależność czasu zaniku luminescencji od temperatury dla tego kryształu przedstawia rys. 8. Dopasowanie punktów doświadczalnych jest najlepsze dla wartości $\Delta E_q = 650 \text{ cm}^{-1}$ i $\tau_T = 55 \text{ }\mu\text{s}$.



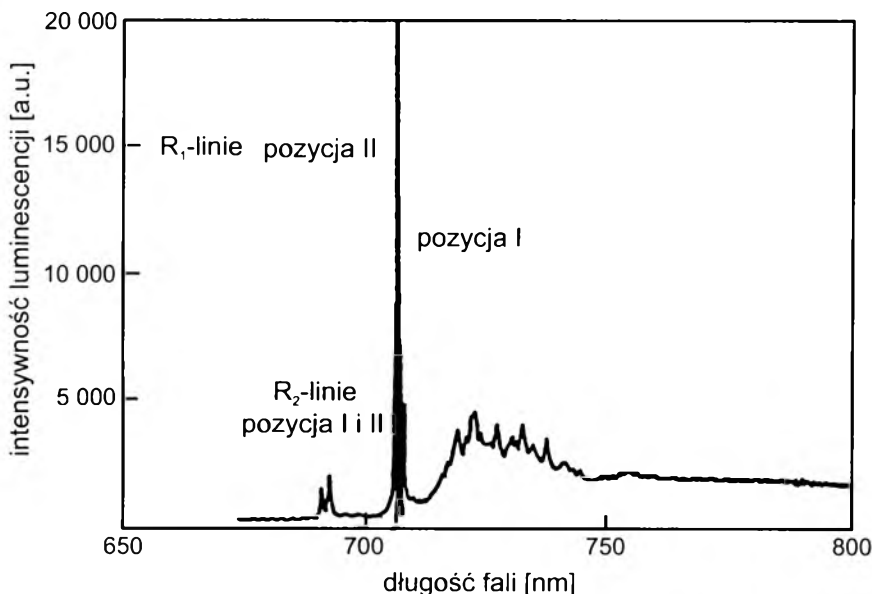
Rys. 8. Zależność czasu zaniku luminescencji jonów chromu od temperatury w tsaworycie (kółkami zaznaczono punkty pomiarowe)

Porównanie zmierzonych wielkości, a szczególnie $10 Dq$, ΔE_d i τ_{E1} , potwierdza, że w pierwszym przybliżeniu pole krystaliczne jest w obu kryształach grossularów podobne. Podobny jest także zespół pasm wibronowych. Zasadnicza różnica między właściwościami luminescencyjnymi obu granatów polega na tym, że czas zaniku maleje ze wzrostem temperatury szybciej dla tsaworytu niż dla Cr-grossularu. W wyniku tego wartość rozdzielania poziomów 2E_g i ${}^4T_{2g}$, czyli ΔE_q wyznaczona z temperaturowej zależności czasu zaniku luminescencji, jest dla tsaworytu mniejsza niż dla Cr-grossularu. Siła pola krystalicznego w tsaworycie również jest nieco mniejsza niż w Cr-grossularze ($Dq = 1746 \text{ cm}^{-1}$ w Cr-grossularze i odpowiednio $Dq = 1690 \text{ cm}^{-1}$ w tsaworycie), a $Dq/B = 2,60$ w Cr-grossularze i odpowiednio $Dq/B = 2,52$ w tsaworycie. Trudno jednak przyjąć, że te niewielkie różnice stanowią przyczynę kilka razy mniejszego rozdzielania obu poziomów wzbudzonych. Inny charakter luminescencji w tym kryształce powoduje obecność drugiego jonu V^{3+} .

Kolejnym kryształem, w którym jon Cr^{3+} znajduje się w silnym polu krystalicznym, jest tanzanit--zoisyt zawierający jony chromu i wanadu. Dla tego kryształu znaleziono znaczne rozszczepienie poziomu 2E_g , $\Delta E_d = 335 \text{ cm}^{-1}$. Mimo tego, że pole krystaliczne wokół jonów Cr^{3+} jest silne ($Dq = 1850$, a $Dq/B = 2,62$), czas zaniku luminescencji w temperaturze 10 K wynosi tylko 675 μs , a w temperaturze 293 K jest równe 260 μs (KOZIARSKA i in., 1994). Można wykazać, że z uwagi na dużą odległość energetyczną między poziomami wzbudzonymi 2E_g i ${}^4T_{2g}$ i zanedbując wpływ krótkiego czasu zaniku τ_T na efektywny czas zaniku, uwzględnia się jedynie różne czasy τ_{E1} i τ_{E2} z podpoziomów 2E_g . W takim przypadku najlepsze dopasowanie uzyskuje się dla $\Delta E_d = 600 \text{ cm}^{-1}$, co jest wartością znacznie różniącą się od eksperymentalnej 335 cm^{-1} . Z kolei przyjęcie założenia, że $\tau_T = 50 \mu\text{s}$, a $\Delta E_q = 650 \text{ cm}^{-1}$ (jak dla tsaworytu) lub 1700 cm^{-1} (jak dla Cr-grossularu), także nie poprawiło dopasowania wypadkowej krzywej τ_{eff} według wzoru (12) do punktów eksperymentalnych.

Zarówno tanzanit, jak i tsaworyt w temperaturze pokojowej i niskiej wykazywały luminescencję z poziomu wzbudzonego 2E_g . Emisji tej towarzyszyły linia ZPL oraz pasma wibronowe. Są to, podobnie jak Cr-grossular, przykłady krzemianów, w strukturach których jony Cr^{3+} znajdują się w silnym polu krystalicznym. Emisja tych jonów z poziomu 2E_g jest w nich jednak zmieniona z prostej fosforescencji w bardziej złożoną emisję. Świadczą o tym zmierzone czasy zaniku luminescencji i ich temperaturowe zależności oraz wyznaczone wartości ΔE_q lub ΔE_d . Przyczyną jest oddziaływanie jonów chromu z jonami wanadu, współwystępującymi z nimi w sieci tych kryształów.

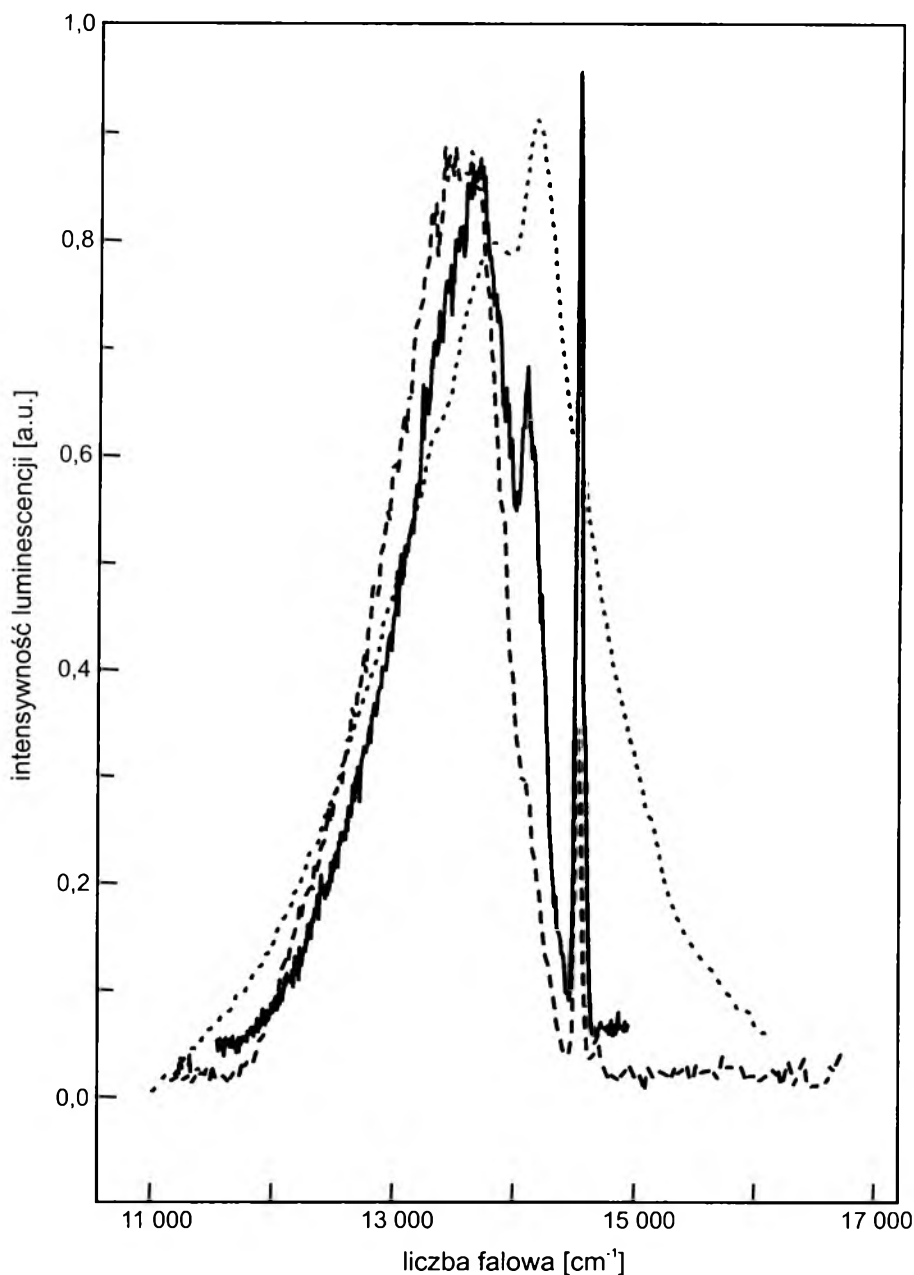
Kolejny przykład silnego pola krystalicznego wokół jonów chromu znaleziono w cyanicie. Struktura tego minerału dysponuje czterema pozycjami dla jonów Me^{3+} , z czego (jak wykazał WÓJTOWICZ, 1991) trzy są możliwe do obsadzenia przez jony Cr^{3+} . W pracy (CZAJA i in., 1995b) obserwowano luminescencję złożoną z trzech pozycji sieciowych (rys. 9), z których dwie są przykładami silnego pola krystalicznego ligandów. Dla pozycji sieciowej I wyznaczono: $R_2 = 14\,545 \text{ cm}^{-1}$, $R_1 = 14\,190 \text{ cm}^{-1}$, czyli $\Delta E_d = 355 \text{ cm}^{-1}$, $\tau_{E1} = 480 \mu\text{s}$, $\tau_{E2} = 170 \mu\text{s}$, natomiast dla pozycji sieciowej II: $R_2 = 14\,507 \text{ cm}^{-1}$, $R_1 = 14\,218 \text{ cm}^{-1}$, czyli $\Delta E_d = 289 \text{ cm}^{-1}$, $\tau_{E1} = 1200 \mu\text{s}$, $\tau_2 = 160 \mu\text{s}$. Stosując wzór (12) definiujący efektywny czas zaniku w funkcji temperatury wyznaczono odległość między stanami wzbudzonymi 2E_g i ${}^4T_{2g}$ wynoszącą dla tych pozycji odpowiednio 370 cm^{-1} i 300 cm^{-1} . Uwagę zwraca duża wartość rozszczepienia poziomu 2E_g (podobna jak w tanzanicie) oraz bliskość poziomu ${}^4T_{2g}$ do 2E_g . Na krzywych czasu zaniku rejestrowano często początkowy wzrost intensywności luminescencji spowodowany zapewne przekazywaniem energii między centrami luminescencji.



Rys. 9. Widmo emisji jonów Cr^{3+} w cyanicie w temperaturze $T = 4 \text{ K}$.

W klasycznym przypadku silnego pola krystalicznego wokół jonu Cr^{3+} emisja zachodzi tylko z poziomu 2E_g w formie dwóch linii R, którym od strony niższej energii może towarzyszyć linia ZPL oraz pasmo wibronowe. Ponadto czas zaniku luminescencji wynosi od ułamka do kilku milisekund, jak przedstawiono to w rozdziale 1.5.2. Z takim obrazem emisji niezupełnie zgadza się widmo k ammererytu (rys. 10). Parametry pola krystalicznego wokół jonów chromu w tym mineralu były następuj ace: $Dq = 1865 \text{ cm}^{-1}$, $B = 667 \text{ cm}^{-1}$, $Dq/B = 2,79$. W temperaturze pokojowej widoczne jest pasmo emisji rozciągaj ace si e od $12\,000 \text{ cm}^{-1}$ do $16\,000 \text{ cm}^{-1}$. Obniżenie temperatury spowodowało, że w $T = 77 \text{ K}$ z pasma tego wyodr ebniły si e linie $R_1 = 14\,510 \text{ cm}^{-1}$ i $R_2 = 14\,672 \text{ cm}^{-1}$, w temperaturze 15 K za wyraźnie wyodr ebniła si e linia przy $14\,095 \text{ cm}^{-1}$, a pozostała cz eść pasma wyraźniej dała si e rozdzielić na linie składowe. Zmierzono efektywny czas zaniku luminescencji dla linii R_1 i linii $14\,095 \text{ cm}^{-1}$, który w $T = 15 \text{ K}$ wynosił $60 \mu\text{s}$. Można przedstawić trzy przyczyny obserwowanych efektów:

a. W k ammererycie jony chromu wyst epuj  w dwóch r oznych pozycjach: pozycji słabego pola krystalicznego, z której obserwuje si e szerokie pasmo emisji, oraz w pozycji silnego pola, z której emisja ma postać linii R. Przeciw temu świadczy jednak wyznaczony z badań rentgenowskich wysoki parametr asymetrii obsadzeń warstw oktaedrycznych ($-0,62$). Wartość ta oznacza, że wszystkie jony podstawiaj ace magnez znajdują si e w warstwie brucytowej (PETRUK, 1964).



Rys. 10. Widmo emisji jonów chromu w kāmmererycie

linia kropkowana — $T = 293$ K, linia przerywana — $T = 77$ K, linia ciągła — $T = 15$ K

b. Jony chromu znajdują się w k ammererycie w jednej pozycji sieciowej w silnym polu krystalicznym, lecz poziomy wzbudzone 2E_g i ${}^4T_{2g}$ s a po ozone blisko siebie. Widmo przedstawia wi ec emisj e ze stan ow 2E_g i ${}^4T_{2g}$. Linia przy $14\,095\text{ cm}^{-1}$ jest ZPL dla przej scia ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$. R oznica energii mi edzy poziomem 2E_g a ${}^4T_{2g}$ wynosiłaby w tym przypadku 415 cm^{-1} . Sprawdzone jednak, że wielkośc ta nie spe lnia relacji (11) i (12), czyli obliczeń efektywnego czasu zaniku luminescencji dla jon ow w polach krystalicznych bliskich przecie ciu poziom ow 2E_g i ${}^4T_{2g}$. Ponadto, jak to b edzie przedstawione w rozdziale 3., parametr Huang a–Rhysa świadczyły o sprz ezeniu przej sc promienistych z fononami sieci jest bardzo duży ($S = 7,46$), a w takich przypadkach nie obserwuje si e linii przej scia bezfononowego *zero-phonon line*.

c. Jony chromu znajduj y si e w badanym chlorycie w silnym polu krystalicznym. Ponieważ wyst epuj y jednak w wysokim ste zeniu, obserwowane szerokie pasmo emisji nie jest fluorescencj  z poziomu ${}^4T_{2g}$, lecz emisj  od klaster ow chromowych. Natomiast w aska linia o energii $14\,095\text{ cm}^{-1}$ może by c lini  od par Cr-Cr. Przemawia za tym trudno c pobudzenia tego kryształu do świecenia oraz w pewnym stopniu kr otki czas życia tych centr ow emisji. Jony chromu w badanym chlorycie nie mogły by c uważane za izolowane. Nieustannie zachodzi mi edzy nimi emisja i wt orna absorpcja emitowanego promieniowania. Wyjaśnienia wymaga jeszcze kr otki efektywny czas zaniku luminescencji — niezwykle dla przypadku silnego pola krystalicznego. W kryształach korundu dotowanych 5% Cr nie stwierdzono skr ocenia czasu życia centr ow luminescencji aż do kilkudziesięciu mikrosekund. Dla k ammererytu należy wi ec szuka c drugiej przyczyny zmierzonej wartości. Jest ni  prawdopodobnie znaczący udział przej sc bezpromienistych.

Dla hiddenitu i kunzytu zmierzono słabo wydajną emisj  jon ow Cr^{3+} na tle intensywnej emisji od jon ow Mn^{2+} . Parametry pola krystalicznego jonu Cr^{3+} wynoszą tu: $Dq = 1680\text{ cm}^{-1}$, $B = 630\text{ cm}^{-1}$, $Dq/B = 2,67$. W temperaturze pokojowej szerokie pasmo luminescencji miało maksimum przy $14\,100\text{ cm}^{-1}$ i towarzyszyły mu linie $R_1 = 14\,500\text{ cm}^{-1}$ i $R_2 = 14\,590\text{ cm}^{-1}$, natomiast w niskiej temperaturze wyst epuje jedynie linia R_1 . Czas zaniku luminescencji dla $T = 16\text{ K}$ wynosi  $430\text{ }\mu\text{s}$, a w temperaturze pokojowej — $20\text{ }\mu\text{s}$ (WALKER i in., 1997). Gdyby przyj c, że szerokopasmowa emisja pochodzi od przej scia ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$, w owczas r oznica energii oddzielająca oba poziomy wzbudzone ΔE_q wynosiłaby tylko 400 cm^{-1} . Dopuszcza oby to możliwośc wp lywu poziomu ${}^4T_{2g}$ na efektywny czas zaniku luminescencji. Zmierzone wartości ΔE_d , ΔE_q i τ_{eff} nie spe lniaj y jednak wzor ow (11) i (12). Przyczyna kr otkiego czasu zaniku luminescencji musi by c dla tego kryształu bardziej z ozona.

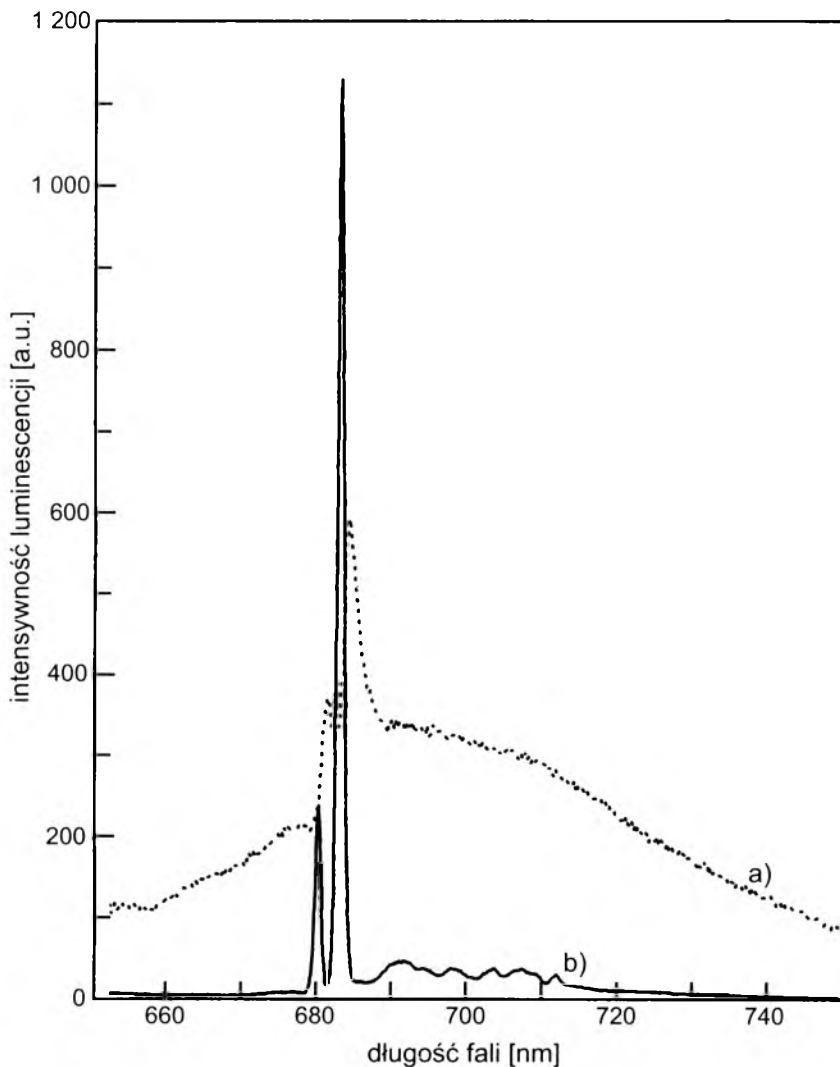
Zar owno wartośc Dq , jak i Dq/B dla spodumen ow może by c nieco zawy zona, zostały one bowiem w tej pracy wyznaczone z widm ekscytacji, a nie absorpcji. Na widmie absorpcji badanych spodumen ow nie zarejestrowano w og ole pasm absorpcji od chromu, zapewne z powodu bardzo niskiej

jego zawartości. Dla kryształu spodumenu zawierającego 0,001–0,0003% chromu (TARASZCZAN, KUZNIECOW, 1979) z widma absorpcji wyznaczono $Dq = 1640 \text{ cm}^{-1}$ i $B = 762 \text{ cm}^{-1}$, co daje $Dq/B = 2,15$. Wartość ta nie odpowiada przypadkowi silnego pola i nie jest oczekiwana dla kryształów wykazujących linie R , jak przedstawił to A.N. TARASZCZAN i G.W. KUZNIECOW (1979). W obecnej pracy zatem nie przyjęto wartości Dq z pracy A.N. TARASZCZANA, lecz tę wartość, która została wyznaczona z widma ekscytacji.

Najbardziej złożone i trudne do interpretacji były widma luminescencji szmaragdu, koczubeitu i wezuwianu, czyli minerałów, dla których wartość Dq/B była bliska wartości 2,3. Widmo luminescencji szmaragdu ($Dq/B = 2,50$) w temperaturze pokojowej i ciekłego azotu przedstawia rys. 11. W temperaturze pokojowej obserwuje się emisję zarówno z poziomu 2E_g jako linie $R_1 = 14\ 643 \text{ cm}^{-1}$ i $R_2 = 14\ 706 \text{ cm}^{-1}$ oraz bardzo intensywne pasmo fluorescencji z poziomu ${}^4T_{2g}$ z maksimum $14\ 285 \text{ cm}^{-1}$. W temperaturze 77 K intensywność luminescencji wzrosła (około 100 razy) i przedstawiała się jako emisja z poziomu 2E_g . Z obniżeniem temperatury zmniejszyło się prawdopodobieństwo termicznej populacji wyżej położonego poziomu wzbudzonego ${}^4T_{2g}$. Zmniejszył się także wpływ drgań sieci na emisję. Oba pasma R przesunęły się w stronę wyższych energii (krótszych fal); $R_1 = 14\ 665 \text{ cm}^{-1}$ i $R_2 = 14\ 730 \text{ cm}^{-1}$. Rozszczepienie poziomu 2E_g , czyli ΔE_d wynosi tu 65 cm^{-1} . Przedział energii ΔE_d między niżej energetycznym poziomem wzbudzonym 2E_g a położonym nad nim poziomem ${}^4T_{2g}$ był równy 358 cm^{-1} . Zmierzony efektywny czas zaniku luminescencji w temperaturze pokojowej wynosił $60 \mu\text{s}$, a w $T = 77 \text{ K} - 1010 \mu\text{s}$. Uzyskane wartości spełniają zależność przedstawioną w równaniu (11).

Widma luminescencji koczubeitu dla wybranych temperatur przedstawia rys. 12. W temperaturze pokojowej zmierzono luminescencję ze stanu 2E_g : $R_1 = 14\ 650 \text{ cm}^{-1}$ i $R_2 = 14\ 752 \text{ cm}^{-1}$ oraz szerokie pasmo z centrum przy $14\ 235 \text{ cm}^{-1}$. W miarę obniżania temperatury położenie linii R nieznacznie przesunęło się w stronę wyższych energii, a intensywność linii R_2 względem R_1 zmniejszała się, lecz przede wszystkim z szerokiego pasma fluorescencji wyodrębniła się bardzo intensywna i wąska linia przy $14\ 565 \text{ cm}^{-1}$ i od około 65 K dominowała na widmach emisji. W temperaturze pokojowej efektywny czas zaniku luminescencji wynosił $4 \mu\text{s}$, a dla $T = 20 \text{ K}$ czas zaniku luminescencji mierzony dla linii R_1 i dla linii $14\ 565 \text{ cm}^{-1}$ był jednakowy i wynosił $40 \mu\text{s}$. Należałoby wytłumaczyć pochodzenie tej linii oraz wartość czasu zaniku luminescencji. Można wysunąć cztery hipotezy:

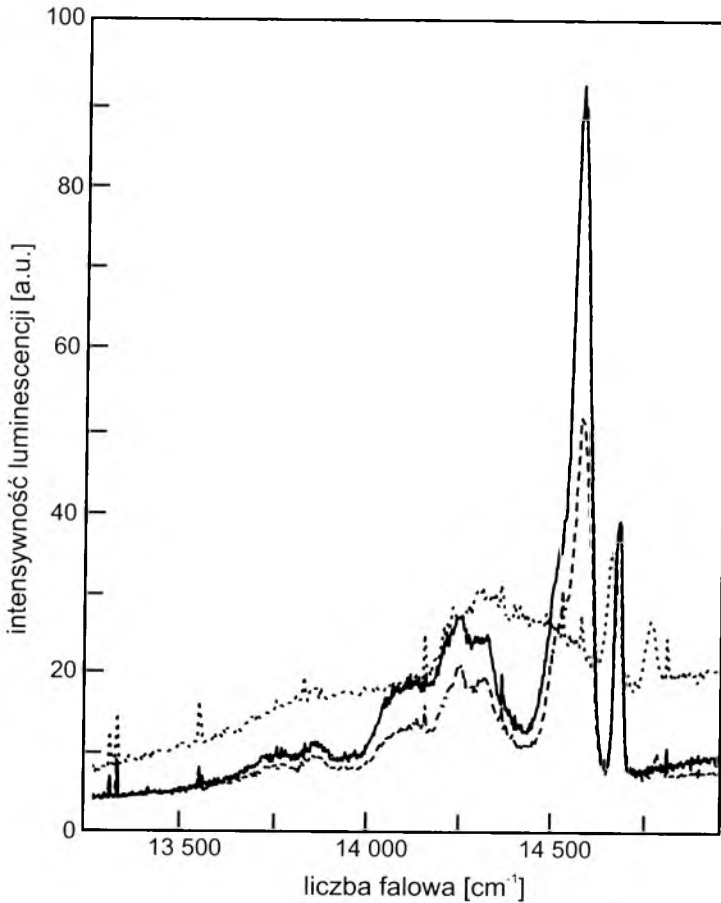
a. Jony Cr^{3+} znajdują się w dwóch pozycjach: silnego pola krystalicznego i słabego pola krystalicznego. Linia o częstotliwości $14\ 565 \text{ cm}^{-1}$ odpowiada bezfononowemu przejściu z poziomu ${}^4T_{2g}$ na poziom podstawowy (ZPL). Mierzony efektywny czas życia jest czasem fluorescencyjnego przejścia. Tezy tej nie potwierdzają jednak wyniki uzyskane z dyfrakcji rentgenowskiej,



Rys. 11. Widmo emisji jonów chromu w Cr-berylu (szmaragdzie)
 a) $T = 293\text{ K}$, b) $T = 77\text{ K}$

według której parametr asymetrii wynoszący $+0,4$ oznacza, że jony podstawiające magnez znajdują się głównie w warstwie oktaedrycznej wewnątrz pakietu. Ponadto parametr Huanga—Rhysa S wyznaczony dla koczubeitu wynosi $3,8$. Dla takiej wartości obserwuje się linię *ZPL*, lecz nie stwierdzono, by jej intensywność tak znacznie przewyższała intensywność pozostałej części widma, jak ma to miejsce w koczubeicie. Ponadto, przyjęte na początku założenie nie tłumaczy, dlaczego emisja od centrum słabego pola krystalicznego

przy obniżeniu temperatury staje się intensywniejsza od emisji z drugiego centrum.



Rys. 12. Widmo emisji jonów chromu w koczubeicie
linia kropkowana — $T = 293$ K, linia przerywana — $T = 65$ K, linia ciągła — $T = 20$ K

b. Wszystkie jony chromu są obecne w polu krystalicznym słabym, ale poziom 2E_g leży około 100 cm^{-1} powyżej poziomu ${}^4T_{2g}$. Założenie takie tłumaczy jedynie mierzony krótki czas życia. Intensywność emisji ze spinowo dozwolonego poziomu ${}^4T_{2g}$ na poziom podstawowy jest 100 razy większa niż intensywność emisji ze stanu 2E_g . Gdyby stan 2E_g był wyżej położonym stanem energetycznym, wówczas w temperaturze pokojowej, a zwłaszcza w niskiej, emisja z tego stanu nie byłaby w ogóle mierzalna.

c. Wszystkie jony chromu znajdują się w silnym polu krystalicznym. Poziom ${}^4T_{2g}$ leży około 400 cm^{-1} powyżej poziomu 2E_g i z emisji tej przy

obniżeniu temperatury wyodrębnia się linia *ZPL* przy $14\,558\text{ cm}^{-1}$. Bliskość energetyczna tych poziomów wpływa na efektywny czas luminescencji. Sprawdzano, czy spełnione są założenia o wpływie blisko położonego poziomu ${}^4T_{2g}$ na czas zaniku z poziomu 2E_g , przyjęte we wzorach (11) i (12). W obliczeniach przyjęto, że $\Delta E_q = 100\text{ cm}^{-1}$, $\Delta E_d = 172\text{ cm}^{-1}$, $\tau_T = 4\text{ }\mu\text{s}$, a $\tau_E = 1000\text{ }\mu\text{s}$. Obliczony efektywny czas zaniku dla 300 K wynosił $22\text{ }\mu\text{s}$, a dla 20 K — $270\text{ }\mu\text{s}$, a więc znacznie więcej, niż zmierzono. Jeśli przyjąć, że ΔE_q powinna być liczona od centrum szerokiej emisji i wynosić 415 cm^{-1} , to niezgodność obliczeń z eksperymentem jest jeszcze większa.

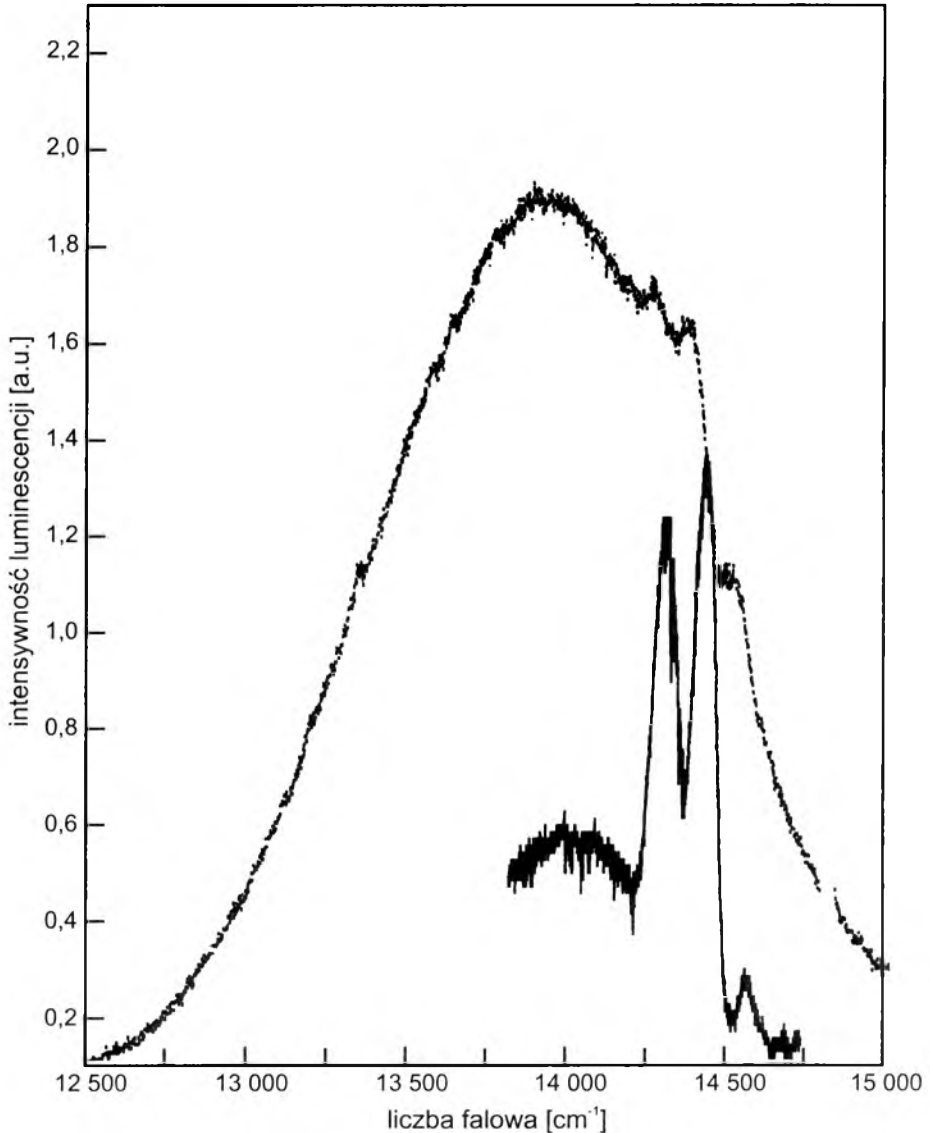
Stosunek intensywności niskotemperaturowych emisji z poziomu ${}^4T_{2g}$ i poziomu 2E_g umożliwia obliczenie stosunku mieszania się tych poziomów (YAMAGA i in., 1989). Porównując intensywności przejść emisyjnych ze stanu kwartetowego oraz dubletowego przy znanej degeneracji tych poziomów oraz zmierzonych czasach zaniku i podstawiając do wzoru (13) wartości g , τ oraz I , stwierdzono, że stosunek $\beta^2 : \alpha^2$ wynosi $0,277 : 0,722$. Jest to wielokrotnie więcej niż u syntetycznych granatów. Wysoka wartość parametru β względem α oznacza duży stopień domieszania funkcji falowej elektronu z poziomu ${}^4T_{2g}$ do funkcji falowej elektronu na poziomie 2E_g . Wartości β^2 uzyskane dla koczubeitu są o wiele większe od tych, jakie w przypadku syntetycznych granatów uzyskał M. Yamaga i in. (1989) dla mniejszej różnicy energii między poziomem ${}^4T_{2g}$ a 2E_g w tych granatach (70 cm^{-1}), czyli $\beta^2 = 0,9$ i $\alpha^2 = 0,1$.

Prace Yamagi pokazały, że mieszanie się tych stanów jest możliwe dzięki tunelowemu przejściu i sprzężeniu spin-orbita. Ponadto w syntetycznych pseudogranatach ($\Delta E_q = 100$ lub 70 cm^{-1}) linie *R* były w temperaturze pokojowej całkowicie przesłaniane szerokopasmową emisją z poziomu ${}^4T_{2g}$. W badanym chlorycie taka sytuacja nie występuje, co przemawia za mniejszym stopniem mieszania się funkcji falowych tych poziomów.

Wysoka wartość obliczonego czynnika β dla koczubeitu przede wszystkim jest spowodowana tym, że wartości czasów zaniku τ_T i τ_E tego minerału różnią się od siebie mniej niż miało to miejsce u granatów badanych w pracach Yamagi, gdzie ΔE_q była tam tego samego rzędu lub wyniosła mniej ($70\text{--}100\text{ cm}^{-1}$). Z tego powodu przypuszczenie o większym stopniu mieszania się „fluorescencyjnego” poziomu ${}^4T_{2g}$ z „fosforescencyjnym” poziomem 2E_g w kryształach koczubeitu należy traktować jako hipotezę nie najbardziej prawdopodobną.

d. Wszystkie jony chromu znajdują się w koczubeicie w obrębie silnego pola krystalicznego, a linia $14\,565\text{ cm}^{-1}$ (oraz być może inne o niższych energiach) może być interpretowana jak linia pochodząca od par Cr-Cr. Przemawia za tym zmiana intensywności tych linii z temperaturą, jak to szerzej przedstawiono w rozdziale 3. Krótki czas zaniku luminescencji w tym kryształach może być spowodowany dużym udziałem przejść bezpromienistych lub przekazywaniem energii między emitującymi jonami.

Ostatni przykład krystalicznego pola wokół jonów chromu, którego wartość Dq/B jest bliska 2,3, stanowi kryształ chromowego wezuwianu. Widmo emisji (rys. 13) jest podobne do omówionego wcześniej widma koczubeitu. Linia o częstotliwości $14\,300\text{ cm}^{-1}$, wyodrębniająca się wraz z obniżeniem się temperatury z szerokiego pasma emisji, może być albo linią pochodzącą od

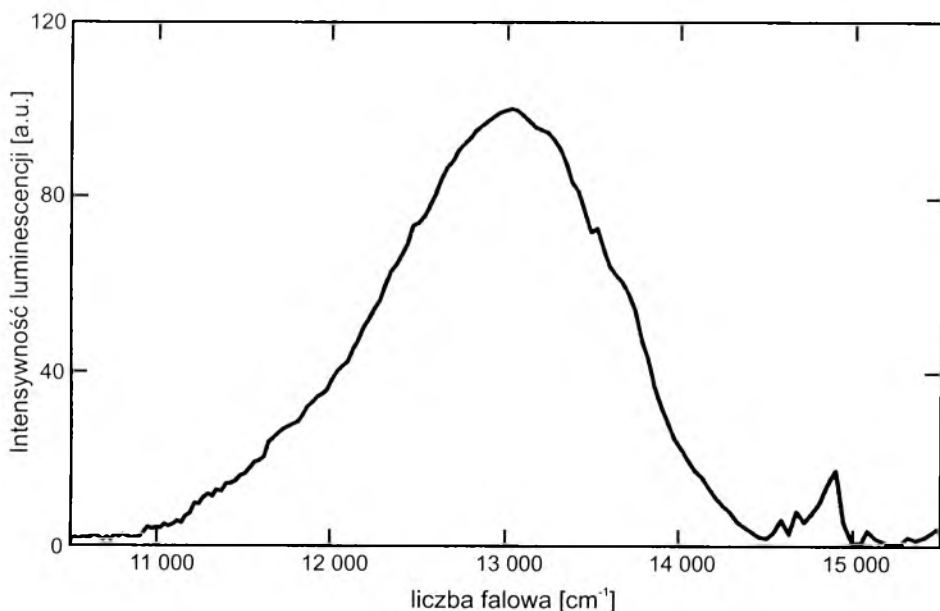


Rys. 13. Widmo emisji jonów Cr^{3+} w wezuwianie

linia kropkowana — $T = 293\text{ K}$, linia ciągła — $T = 77\text{ K}$

par Cr-Cr, albo linią ZPL spowodowaną przejściem ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$. W rozdziale 2.2.2 pokazano, że jony chromu zajmują w wezuwianie pozycję sieciową bez środka symetrii (C_{4v}). Linie ZPL mają w tym przypadku charakter przejść dipola elektrycznego, więc ich intensywność jest duża. Ponadto hipoteza o występowaniu w wezuwianie par Cr-Cr jest także bardzo prawdopodobna. Niestety, małe rozmiary kryształu uniemożliwiły wykonanie pomiaru widma luminescencji w temperaturach niższych niż 77 K i uzyskanie jednoznacznej odpowiedzi na pytanie o pochodzenie tej linii.

Przykładem minerału, w którym jony chromu znajdują się w słabym polu krystalicznym, jest Cr-muskowit, czyli fuchsyt, oraz Cr-diopsyd (ŁUKOWIAK i in., 1993). W kryształach fuchsytu brazylijskiego i rosyjskiego obserwowano szerokie pasmo emisji ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ z centrum $13\,000\text{ cm}^{-1}$ oraz słabe linie R (rys. 14). Obniżenie temperatury do 77 K spowodowało przesunięcie pozycji maksimum do $11\,900\text{ cm}^{-1}$. Przesunięcie Stokesa (między maksimum absorpcji a maksimum emisji) wynosiło dla fuchsytu 3230 cm^{-1} . Czas zaniku luminescencji w temperaturze 77 K wynosił $20\ \mu\text{s}$. Podobnie dla Cr-diopsydu obserwowano głównie fluorescencję, jej maksimum natomiast przesunęło się w stronę wyższych energii po obniżeniu temperatury, a przesunięcie Stokesa wynosiło 2550 cm^{-1} . Czasy zaniku luminescencji w temperaturze pokojowej i w temperaturze 77 K były typowymi czasami fluorescencji i wynosiły odpowiednio $10\ \mu\text{s}$ i $25\ \mu\text{s}$. Dla kryształów tych, z obniżeniem temperatury,



Rys. 14. Widmo emisji Cr^{3+} w fuchsyecie; $T = 293\text{ K}$

zaobserwowano przesunięcie maksimum emisji w stronę wyższych energii, przeciwnie niż dla szkieł (ŁUKOWIAK i in., 1993). Można to wytłumaczyć większym uporządkowaniem dalekiego zasięgu.

Słabe pole krystaliczne istnieje także wokół jednej pozycji sieciowej w cyanicie. Zarówno w temperaturze pokojowej, jak i w niskiej temperaturze mierzono pasmo fluorescencji, którego maksimum z obniżeniem temperatury przesunęło się z $12\,960\text{ cm}^{-1}$ do $12\,987\text{ cm}^{-1}$. W temperaturze 16 K dość wyraźnie zaznaczyła się także linia przejścia bezfononowego z poziomu ${}^4T_{2g}$ przy $13\,966\text{ cm}^{-1}$ (rys. 9).

2.2. Związek między realną symetrią pola krystalicznego wokół jonu Cr^{3+} a jego właściwościami luminescencyjnymi

Jak wspomniano w rozdziale 1.2, w przypadku symetrii pola krystalicznego ulegającej obniżeniu z oktaedrycznej O_h , termy (poziomy) rozszczepiają się na podpoziomy zgodnie z regułami rządzącymi rozkładem przywiedlnej reprezentacji odpowiadającej punktowej grupie symetrii O_h na reprezentacje nieprzywiedlne. Zmniejszenie symetrii do trygonalnej, tetragonalnej lub niższych jest traktowane jako zaburzenie. Następujące w jego konsekwencji rozszczepienie poziomów ${}^4A_{2g}$, 2E_g , 2T_g , ${}^4T_{2g}$ i ${}^4T_{1g}$ można wyznaczyć numerycznie. W niniejszej pracy będzie to przedstawione dla Cr-grossularu, wezuwianu, tanzanitu i dwóch pozycji Cr w cyanicie. Obliczenia wykonano, używając programu opracowanego przez Y. Y. YEUNGA i C. RUDOWICZA (1992).

Wielkość rozszczepienia poziomu 2E_g na podpoziomy zależy od realnej symetrii pola krystalicznego. Należy oczekiwać, że im niższa jest symetria pola krystalicznego, tym wartość ΔE_d będzie większa.

2.2.1. Obliczenie wartości energii poziomów wzbudzonych jonów chromu w Cr-grossularze

Odnośnie do Cr-grossularu założono obniżenie symetrii z oktaedrycznej do trygonalnej C_{3i} . Dla tej symetrii należy wyznaczyć 3 parametry B_{nm} . Razem z parametrami swobodnego jonu $F^{(k)}$ oraz parametrem Treesa α całkowita liczba parametrów wynosi 6. Aby rozwiązanie hamiltonianu było możliwe,

należy dysponować nie mniejszą liczbą danych doświadczalnych. Hamiltonian pola krystalicznego dla jonu o konfiguracji elektronowej $3d^3$ ma postać:

$$H_{CEF} = B_{20}^{\text{cubic}} \Sigma \{C_{40}(i) + \sqrt{10/7} [C_{43}(i) - C_{4-3}(i)]\}, \quad (15)$$

gdzie dla symetrii trygonalnej $B_{40}^{\text{cubic}} = -14 Dq$. Przy pierwszych krokach obliczeń numerycznych zaniebija się oddziaływanie spin-orbita i wprowadza wartości eksperymentalne Dq , B , Dq/B , z których uzyskuje się parametr $B_{40} = -24\,444 \text{ cm}^{-1}$. Jako początkowe parametry wyznaczono $F^{(2)} = 55\,377 \text{ cm}^{-1}$, $F^{(4)} = 40\,610 \text{ cm}^{-1}$ i $B_{40} = -24\,444 \text{ cm}^{-1}$ oraz $\xi = 0$ i $\alpha = 25 \text{ cm}^{-1}$, a parametr $B_{20} = 209 \text{ cm}^{-1}$ (CZAJA, MAZURAK, 1994). W następnym kroku obliczeń numerycznych dopasowano parametr spin-orbita $\xi = 125 \text{ cm}^{-1}$. Najlepsze dopasowanie uzyskano dla następujących parametrów pola krystalicznego: $F^{(2)} = 55\,377 \text{ cm}^{-1}$, $F^{(4)} = 40\,610 \text{ cm}^{-1}$, $B_{40} = -28\,790 \text{ cm}^{-1}$, $B_{43} = 28\,450 \text{ cm}^{-1}$, $B_{20} = 230 \text{ cm}^{-1}$, i trygonalności parametrów $\nu = 2044 \text{ cm}^{-1}$, $\nu' = -800 \text{ cm}^{-1}$. Porównanie obliczonych numerycznie wartości energii poziomów jonu Cr^{3+} z wynikami eksperymentalnymi przedstawia tab. 2. Dla uwarowitu S. V. I. LAKSHMAN i B. J. REDDY (1974) wyznaczyli: $\nu = -2044 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta E_d = 59 \text{ cm}^{-1}$ i $\lambda = 59 \text{ cm}^{-1}$.

Tabela 2
Poziomy energetyczne jonów chromu w Cr-grossularze

Poziom energetyczny	Energia zmierzona [cm^{-1}]	Energia obliczona [cm^{-1}]
2E_g	14 286	14 285
	14 346	14 346
${}^2T_{1g}$	—	14 951
	14 970	14 976
	15 298	15 307
${}^4T_{2g}$	17 460	17 463
	17 525	17 464
	—	18 063
	—	18 093
	18 100	18 122
${}^2T_{2g}$	—	18 152
	22 580	21 686
	—	22 573
${}^4T_{1g}$	—	22 585
	23 740	23 732
	—	23 734
	25 360	25 345
	—	25 356
—	25 366	
—	25 375	

Założono symetrię C_3 pola krystalicznego.

Kryształem o podobnej do grossularu symetrii realnej i podobnej wartości ΔE_d (58 cm^{-1}) jest szmaragd. Trygonalne pole krystaliczne wokół jonów Cr^{3+} w tym kryształe opisywane jest parametrem $\nu = -1550 \text{ cm}^{-1}$ i $\nu' = +1380 \text{ cm}^{-1}$, natomiast w badanym grossularze $\nu = 2044 \text{ cm}^{-1}$ i $\nu' = -800 \text{ cm}^{-1}$. Realne pole o symetrii trygonalnej C_{3v} , wyznaczone dla jonów d^3 w sieci korundu ma dodatni parametr ν , który dla jonu Cr^{3+} w korundzie wynosi 1425 cm^{-1} . Tak więc pole krystaliczne o tej samej symetrii, wywołujące takie samo rozszczepienie poziomu 2E_g , ale o różnej sile, nie jest opisywanym tymi samymi parametrami, np. parametrami „trygonalności” ν i ν' . Parametry te są cechą indywidualną każdego kryształu.

2.2.2. Obliczenia wartości poziomów energetycznych jonów Cr^{3+} w wezuwianie

W wezuwianach jony Me^{3+} zajmują pozycje Y o koordynacji oktaedrycznej, takie jak pozycje Y w strukturach granatów lub położone w kanałach tej struktury, wzdłuż osi czterokrotnej, pozycje Y', w których kationy są otoczone pięcioma anionami, a wielościan koordynacyjny ma symetrię piramidy dytetragonalnej C_{4v} . Wykonano obliczenia wartości poziomów energetycznych realnej symetrii trygonalnej, jak dla Cr-grossularu, czyli pozycji Y oraz realnej symetrii tetragonalnej, czyli pozycji sieciowej Y'. Zadowolającą zgodność uzyskano dla tego drugiego założenia (tab. 3).

Hamiltonian pola krystalicznego ma w tym przypadku postać:

$$H_{CEF} = B_{40}^{cubic} (C_0^{(4)} \pm \sqrt{5/14} (C_4^{(4)} + C_{-4}^{(4)})) + \sum_{kq} B'_{kq} C_q^{(4)}. \quad (16)$$

Dla pola krystalicznego o symetrii tetragonalnej należy wyznaczyć parametry B_{20} , B_{40} , $B_{4,4}$ i $B_{4,-4}$. W pierwszym przybliżeniu pola o symetrii regularnej wyliczono $B_{40} = 21 Dq$ oraz $B_{4,4} = B_{4,-4} \pm 3\sqrt{35/2} Dq$, następnie wprowadzono tetragonalne parametry B_{20} i B_{40} (według Ballhausena $B'_{20} = -7Ds$, $B'_{40} = -21Dt$), parametr Treesa α i parametr sprzężenia spin-orbita ξ . Obliczenia wartości energii poziomów wzbudzonych i parametrów pola krystalicznego jonu Cr^{3+} , przedstawione w niniejszej pracy (tab. 3), to pierwszy wśród minerałów przykład, w którym metody matematyczne wspierające luminescencję udowodniły mniej typową dla jonów chromu koordynację L.K. = 5 oraz to, że efektywne pole krystaliczne ma symetrię tetragonalną. Znaczenie mineralogiczne powyższego rezultatu może być zaś takie, że jakkolwiek Cr-grossular i wezuwian często współwystępują ze sobą w rodingitach, to w granacie jony Cr^{3+} uczestniczą w wiązaniach o silniejszym kowalencyjnym charakterze ($B = 670 \text{ cm}^{-1}$), a w podobnym do niego wezu-

wianie wybierają odmienną pozycję sieciową, taką, w której udział wiązania kowalencyjnego jest mniejszy ($B = 706 \text{ cm}^{-1}$).

Tabela 3

Wartości energii poziomów jonu Cr^{3+} w wewzwanie
wyznaczone dla pola krystalicznego o symetrii D_{4v}

Poziom energetyczny	Energia obserwowana [cm^{-1}]	Energia obliczona [cm^{-1}]	Podpoziom energetyczny
4A_2	—	0,008	—
2E	14 406	14 410	B_1
	14 538	14 532	A_1
${}^2T_1({}^2G)$	15 040	14 719	$B_2(E)$
		14 704	$B_1(E)$
		15 128	A_1
4T_2	16 420	16 246	$B_2(E)$
		16 250	$B_1(E)$
		16 253	A_1
${}^2T_2({}^2G)$	—	21 766	$B_2(E)$
		21 876	$B_1(E)$
		22 427	$A_1(E)$
4T_1	23 800	22 438	$B_2(E)$
		22 448	$B_1(E)$
		25 173	$A_1(E)$

Objasnienia: Wartości poziomów energetycznych wyznaczono dla następujących parametrów: parametry Racaha: $A = 0$, $B = 706 \text{ cm}^{-1}$, $C = 3080 \text{ cm}^{-1}$; parametry pola krystalicznego: $B_{20} = 4233 \text{ cm}^{-1}$, $B_{40} = 34 482 \text{ cm}^{-1}$, $B_{44} = 20 607 \text{ cm}^{-1}$; parametr sprzężenia spin-orbita $\lambda = 50 \text{ cm}^{-1}$, parametr Treeca $\alpha = 10 \text{ cm}^{-1}$

Innym kryształem, w którym jony chromu znajdują się w polu o symetrii D_{4h} , jest syntetyczny MgO. Dla tego związku wyznaczono parametry Racaha $A = 0$, $B = 570 \text{ cm}^{-1}$, $C = 3165 \text{ cm}^{-1}$ i parametr Treeca $\alpha = 70 \text{ cm}^{-1}$. Najlepsze dopasowanie wartości eksperymentalnych i wyliczonych uzyskano dla następujących parametrów: $B_{20} = 4550 \text{ cm}^{-1}$, $B_{40} = 37 065 \text{ cm}^{-1}$, $B_{4,4} = B_{4,-4} = 20 645 \text{ cm}^{-1}$ (YEUNG, RUDOWICZ, 1992).

2.2.3. Obliczenia wartości poziomów energetycznych dla pól krystalicznych niskiej symetrii

Pozostałe kryształy, dla których wykonano numeryczne obliczenia wartości energii poziomów to cyanit (dwie pozycje silnego pola krystalicznego) oraz tanzanit. Dla kryształów tych stwierdzono bardzo dużą wartość rozszczepienia poziomu 2E_g . Realną symetrię pola krystalicznego wokół jonów

chromu w tych kryształach można przyjąć na podstawie widm EPR dla jonów V^{3+} , Fe^{3+} i Cr^{3+} . Stwierdzono (GHOSE, TSANG, 1971), że dobrą zgodność wyników doświadczalnych z obliczeniami uzyskuje się dla pola o symetrii punktowej rombowej. Symetria położenia jonów Al^{3+} , czyli możliwa symetria położenia Cr^{3+} w strukturach tych kryształów też była bardzo niska — C_1 (pozycja sieciowa ogólna) lub C_s (pozycja na płaszczyźnie symetrii). Ponieważ dla tej symetrii liczba parametrów pola krystalicznego, które należy wyznaczyć, jest bardzo duża (17), a eksperyment nie dostarcza większej liczby danych, przyjęto przybliżenie pola o symetrii rombowej C_{2v} . Hamiltonian takiego pola krystalicznego ma postać:

$$H_{CEF} = B_{20} \sum_i C_{20}(i) + B_{22} \sum_i [C_{22}(i) - C_{2-2}(i)] + B_{40} \sum_i C_{40}(i) + B_{42} \sum_i [C_{42}(i) - C_{4,-2}(i)], \quad (17)$$

gdzie wszystkie parametry B_{nm} (a jest ich 8) są liczbami rzeczywistymi. Przybliżenie pola kubicznego ma postać:

$$H_{CEF} = B_{40}^{cubic} \cdot \sum_i \{C_{40}(i) + \sqrt{5/14} [C_{44}(i) - C_{4,-4}(i)]\}, \quad (18)$$

a $B_{40}^{cubic} = 21 Dq$. Tak jak poprzednio, sprzężenie spin-orbita traktowano jako zaburzenie.

Przedstawione założenia przyjęto dla jonów chromu w tanzanie i w cyanie — są to 2 pozycje sieciowe (CZAJA i in., 1995a; CZAJA i in., 1995b). Do obliczeń początkowych dla tanzanitu użyto wartości Dq , B , C , $B_{40} = 38\,850 \text{ cm}^{-1}$, $F^{(2)} = 55\,260 \text{ cm}^{-1}$, $F^{(4)} = 36\,670 \text{ cm}^{-1}$, α (arbitralnie) — 25 cm^{-1} , oraz $B_{20} = -4800 \text{ cm}^{-1}$. W końcowych przybliżeniach przyjęto, że parametr α wynosi 50 cm^{-1} , a parametr spin-orbita $\xi_d = 250 \text{ cm}^{-1}$. Dla cyanitu $F^{(2)} = 57\,130 \text{ cm}^{-1}$, $F^{(4)} = 36\,670 \text{ cm}^{-1}$, z tym że dla pozycji I wyznaczono B_{20} jako -9500 cm^{-1} , a dla pozycji II jako -4700 cm^{-1} . Parametr α wyznaczono jako równy 65 cm^{-1} , a parametr ξ jako równy 350 cm^{-1} . Parametry B_{nm} pola krystalicznego obliczone dla jonów chromu w tych kryształach zawierają prace: CZAJA i in. (1995a) oraz CZAJA i in. (1995b). Porównanie wartości obliczonych z doświadczalnymi omawianych przykładów przedstawia tab. 4.

Parametry B_{nm} wyznaczone dla tych kryształów i zaprezentowane w cytowanych wcześniej pracach transformują się kowariantnie jako tensory rzędu n , wartości B_{nm} zaś zależą od arbitralnie wybranej orientacji lokalnego układu współrzędnych, dobieranego na przykład dla kyanitu, niezależnie dla każdej pozycji sieciowej jonu Cr^{3+} . Z tego powodu nie można dokonywać bezpośredniego porównania wartości tych parametrów.

Poziomy energetyczne jonów chromu dla pozycji I i II w cyanicie oraz dla tanzanitu

Poziomy energetyczne	Energia zmierzona dla Cr ³⁺ w pozycji I; cyanit [cm ⁻¹]	Energia obliczona dla Cr ³⁺ w pozycji I; cyanit [cm ⁻¹]	Energia zmierzona dla Cr ³⁺ w pozycji II; cyanit [cm ⁻¹]	Energia obliczona dla Cr ³⁺ w pozycji II; cyanit [cm ⁻¹]	Energia zmierzona dla Cr ³⁺ ; tanzanit [cm ⁻¹]	Energia obliczona dla Cr ³⁺ ; tanzanit [cm ⁻¹]
⁴ A ₂	0 1,3	0 1,0	0 1,07	0 1,1	0 —	0 0,55
³ E	14 190 14 545	14 054 14 442	14 218 14 507	14 216 14 528	14 115 14 450	14 115 14 430
² T ₁	— — 15 100	14 609 14 774 15 306	— — 15 100	14 641 14 774 15 317	14 530 — 15 120	14 546 14 635 15 144
⁴ T ₂	— — 17 200 — — —	16 178 16 215 18 716 18 745 21 825 21 884	16 400 — — — — —	16 560 16 59 19 098 19 126 21 854 21 891	— — 18 500 — — —	16 380 16 380 18 542 15 550 18 930 18 944

Objaśnienia: Założono symetrię C₂, pola krystalicznego.

2.3. Oddziaływanie przejść promienistych z drganiami sieci

W minerałach, których jon chromu znajduje się w silnym polu krystalicznym, obserwowano wąskie linie *R* i sprzężone z tą emisją pasma poboczne. Ten typ luminescencji występował w grossularze, tsaworycie, tanzanicie, spodumencie oraz w dwóch pozycjach sieciowych cyanitu. Parametr Huanga – Rhysa w wymienionych minerałach można określić jako bliski 1.

Dla kryształu grossularu zidentyfikowano pasma poboczne: linię *ZPL* o charakterze oddziaływania magnetycznego dipolu, odległą od linii *R*₁ o 21 cm⁻¹, oraz drgania sieciowe, z którymi linia *R* oddziałuje. Były to drgania: $\nu_s(\text{CrO}) = 424 \text{ cm}^{-1}$, $\delta(\text{OCrO}) = 195 \text{ cm}^{-1}$ i 230 cm^{-1} , $\nu_s(\text{SiO}) = 841 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_s(\text{AlO}) = 828 \text{ cm}^{-1}$, $\delta(\text{OSiO}) = 462 \text{ cm}^{-1}$ i 372 cm^{-1} . Zarejestrowano także oddziaływanie z drugą strefą koordynacyjną (jony Ca²⁺) jako drganie lokalne 125 cm⁻¹ (MAZURAK, 1994). Dla tsaworytu pokazano także, że linie *R*₁ i *R*₂ oraz linie poboczne mają charakter oddziaływań elektryczno-dipolowych, linia *ZPL* zaś to linia dipola magnetycznego (MAZURAK, CZAJA, 1996).

Silniejsze oddziaływanie emisji jonów chromu z siecią występuje w kryształach szmaragdu. Wartość parametru S wyznaczono na 2,4, a wartość drgania sieciowego sprzęgającego się z emisją ze stanu ${}^4T_{2g}$ wynosi $h\nu = 420 \text{ cm}^{-1}$.

Jonom Cr^{3+} w cyanicie wyznaczono energie stabilizacji E_S i $E_{S'}$ (rys. 7) dla trzech pozycji: dwóch pozycji silnego pola krystalicznego i jednej pozycji słabego pola krystalicznego (CZAJA i in., 1995b). Dla pozycji słabego pola krystalicznego $E_{S'}$ było równe 979 cm^{-1} , a E_S wynosiło 1334 cm^{-1} . Wartości energii stabilizacji E_S i $E_{S'}$ dla dwóch pozycji silnego pola są różne. Główną przyczyną odmiennych wartości energii $E_{S'}$ w przypadku trzech pozycji może być różnica w średniej odległości Cr-O. Poziomy wzbudzone ${}^4T_{2g}$ stabilizowane są tym wyższą energią fononową, im silniejsze jest pole krystaliczne. Stosunek energii fononów do trzech pozycji jest następujący: 4 : 3 : 2. Energie stabilizacji E_S i $E_{S'}$ trzech pozycji jonów chromu w cyanicie obliczono dla dwóch wariantów (tab. 5):

Tabela 5

Charakterystyka centrów luminescencji w cyanicie

Energia / Parametr		Pozycja I [cm^{-1}]	Pozycja II [cm^{-1}]	Pozycja III [cm^{-1}]
${}^2E_1(\alpha {}^2E)$		14 190 ¹⁾	14 218 ¹⁾	14 201 ²⁾
${}^2E_2(\beta {}^2E)$		14 545 ¹⁾	14 507 ¹⁾	—
${}^4T_2 = E_m$ — energia max. emisji	a)	13 581 ²⁾	13 539 ²⁾	
	b)	11 920 ²⁾	12 636 ²⁾	
${}^4T_2 = ZPL$		14 560 ²⁾	14 518 ²⁾	13 966 ¹⁾
$10 Dq$		17 200 ¹⁾	16 400 ¹⁾	15 300 ¹⁾
$E_{S'}$ — energia stabilizacji		2 640 ¹⁾	1 882 ²⁾	1 334 ²⁾
E_S — energia stabilizacji	a)	979 ²⁾	979 ²⁾	979 ¹⁾
	b)	2 640 ²⁾	1 882 ²⁾	979 ¹⁾
ΔE_q		370 ³⁾	300 ³⁾	— 235 ³⁾
ΔE_d		355 ¹⁾	289 ¹⁾	—
W — parametr sprzężenia spin-orbita	dla 2E_1	122 ⁴⁾	192 ⁴⁾	—
	dla 2E_2	355 ⁴⁾	288 ⁴⁾	—

Objaśnienia:

¹⁾ Wartości uzyskane z pomiarów.

²⁾ Wartości oszacowane z modelu konfiguracyjnego (patrz rys. 8) i wzorów: $(ZPL) - {}^4T_2 = E_m + E_{S'}$;
 $E_m = 10 Dq - E_S - E_{S'}$; $E_S = 10 Dq - E(\alpha {}^2E) - \Delta E_q$.

³⁾ Wartości uzyskane z dopasowania czasów zaniku — wzór (12).

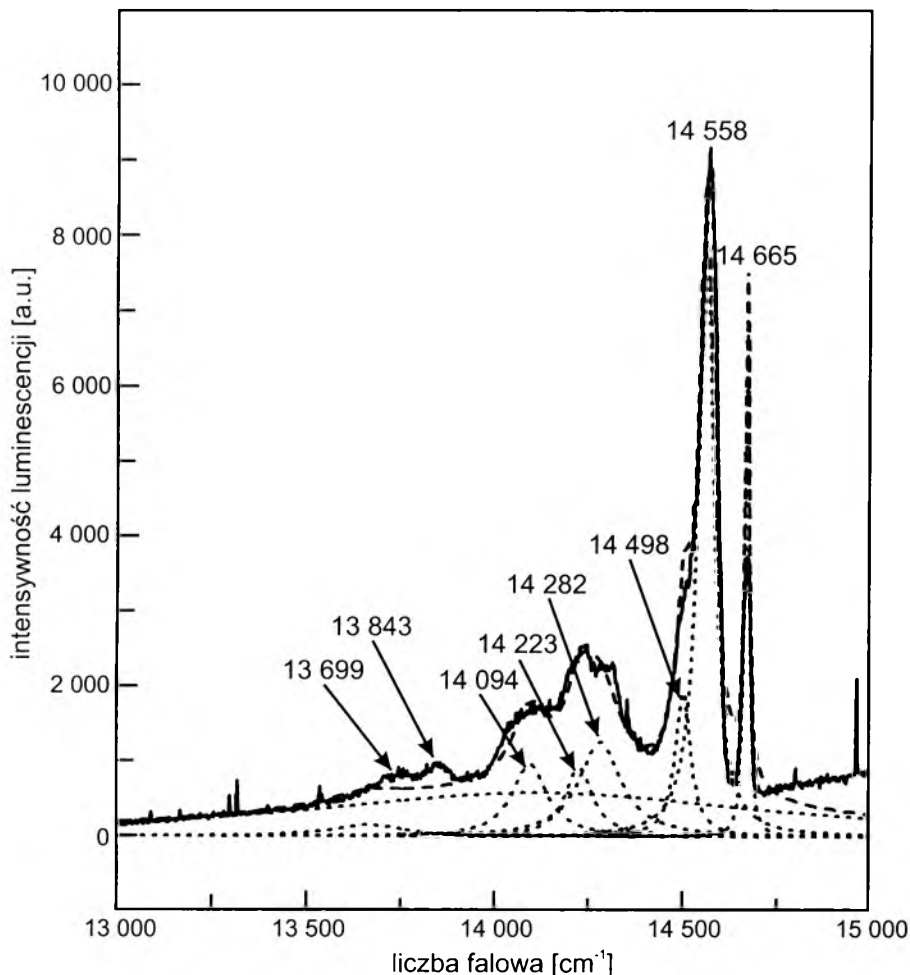
⁴⁾ Wartości oszacowane na podstawie WOJCIWCZA i in., 1991.

a. Dla wszystkich pozycji mamy jednakową wartość energii $E_{S'}$, równą 979 cm^{-1} , a wtedy energie stabilizacji E_S wyraźnie się różnią; wyznaczone z modelu wartości E_m , czyli maksimum emisji z poziomu ${}^4T_{2g}$ obu pozycji, leżą w zakresie zmierzonego szerokiego pasma fluorescencji.

b. Jeśli dla każdej pozycji założyć, że $E_S = E_{S'}$, to piki energii E_m leżą daleko poza zasięgiem zmierzonego szerokiego pasma emisji. Oznacza to, że emisja z poziomów ${}^4T_{2g}$ jest dla obu tych pozycji zupełnie nieistotna. Znalaziona zależność czasu zaniku od wartości ΔE_q pozostaje w sprzeczności z tym wnioskiem.

Pozycjom słabego pola krystalicznego w cyanicie wyznaczono parametr Huanga—Rhysa $S = 5,7$, a $h\nu = 234 \text{ cm}^{-1}$.

W poprzednim rozdziale dyskutowano, czy na widmach k ammererytu, koczubeitu i wezuwianu szerokie pasma i linie o energii mniejszej niż energia



Rys. 15. Widmo emisji jonów chromu w koczubeicie w temperaturze $T = 20 \text{ K}$ z linią R_1 $14\,665 \text{ cm}^{-1}$, linią N $14\,558 \text{ cm}^{-1}$ oraz rozkładem niskoczęstotliwościowego pasma na składowe wibronowe

linii R_1 odpowiadają przejściu ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$. Parametr Huanga—Rhysa S wyliczony z przesunięcia stokesowskiego między pasmem absorpcji a pasmem emisji wynosi dla kämmererytu 7,56, co odpowiada fononowi $h\nu = 344 \text{ cm}^{-1}$ i szerokości linii emisji $W = 2281 \text{ cm}^{-1}$ (ZUNDU, YIDONG, 1993). Jak pokazały modele matematyczne i badania prowadzone nad różnymi substancjami syntetycznymi, tak duża wartość parametru S wyklucza możliwość rejestracji przejścia bezfononowego ZPL (IMBUSH, 1987). Oddziaływanie emitowanego fononu z drganiami sieci jest silne. Jon chromu obecny w tym chlorycie w warstwie brucytowej otoczony jest sześcioma grupami OH. Silne oddziaływanie z czwartym nadtonem drgań wibracyjnych OH, bliskie energii emisji linii R ($4 \times 3600 \text{ cm}^{-1} = 14\,400 \text{ cm}^{-1}$), może prowadzić do bardzo wydajnego bezpromienistego wygaszania luminescencji oraz skrócenia czasów życia centrów emisji w tych kryształach.

Sprężenie emisji z drganiami sieci koczubeitu jest mniejsze niż w kämmererycie, a parametr Huanga—Rhysa $S = 3,8$. W temperaturze $T = 15 \text{ K}$ niskoenergetyczne pasmo może być rozdzielone na kilka pasm składowych (rys. 15). Linia o częstotliwości $14\,558 \text{ cm}^{-1}$ (rys. 12) nie może być linią ZPL spowodowaną przejściem ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$, ponieważ linie te dzieli zbyt duża różnica energii (107 cm^{-1}). Omawiana linia nie może być także linią ZPL pochodzącą od przejścia ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$, ponieważ wraz z obniżeniem temperatury prawdopodobieństwo tych przejść, czyli intensywność odpowiadających im pasm emisji, powinna maleć. Poziom ${}^4T_{2g}$ bowiem jest w tym kryształcie wyższym poziomem wzbudzonym i prawdopodobieństwo jego obsadzenia zmniejsza się z obniżeniem temperatury. Z kolei otoczenie jonów chromu przez dwie grupy hydroksylowe powoduje, że sprężenie drgań grup OH z emisją fotonów jest silne i prowadzi do skrócenia czasu życia centrum luminescencji.

2.4. Zależność właściwości luminescencyjnych jonów Cr^{3+} od pierwszej i drugiej strefy koordynacyjnej

W krzemianach badanych w niniejszej pracy jony chromu występują w bardzo podobnych otoczeniach krystalicznych. Pierwszymi rozważanymi przykładami będą grossular i wezuwian.

Analizując strukturę grossularu, okazuje się, że oktaedry AlO_6 , a więc i CrO_6 są zniekształcone w stopniu o wiele mniejszym niż tetraedry SiO_4 czy sześciiany CaO_6 . Z wielościanami tymi oktaedr ma wspólnych 6 krawędzi z 12 krawędzi O-O. W grossularach rodzaj kationu znajdującego się w sąsiednim dla CrO_6 wielościanie koordynacyjnym, a przez to także efektywny ładunek na

wspólnych tlenach, jest stabilny. Fakty te pozwalają przyjąć założenie, że realna symetria pola krystalicznego wokół jonu Cr^{3+} niewiele się różni od O_h , obserwowane zaś efekty zmiany właściwości optycznych i luminescencyjnych dla badanego szeregu wapniowych granatów zawierających Cr^{3+} (Cr-grossularu, tsaworytu i uwarowitu) są związane bądź to z obecnością innego jonu domieszkowego, bądź z wysokim stężeniem jonów chromu.

W strukturze wezuwianu jony trójwartościowe mogą wybierać dwie pozycje sieciowe: Y — oktaedryczną i Y' — piramidy tetragonalnej o liczbie koordynacyjnej 5 (ARMBRUSTER, GROS, 2000). W innych pracach (PŁATONOW i in., 1993) pozycję określa się jako $Y(3)$ lub pozycję oktaedrów Al, Fe. Średnia odległość metal—tlen dla pozycji Y' jest większa (0,1955 nm) niż dla pozycji Y (0,1898 nm). Pozycja sieciowa Y' znajduje się w kanałach sieci wezuwianu. Wcześniejsze prace (PŁATONOW i in., 1995; DYREK i in., 1992) wykazały, że jony Cu^{2+} , Mn^{3+} i Fe^{3+} wybierają pozycje Y' . Przedstawione przeze mnie obliczenia pokazały, że w wezuwianie jony Cr^{3+} zajmują pozycje Y' . Większa odległość Cr-O w wezuwianie niż w grossularach spowodowała mniejszą wartość siły pola krystalicznego Dq . Jednocześnie luźniejsze połączenia między wielościanami koordynacyjnymi dla pozycji Y' w wezuwianie spowodowały, że parametr B Racaha jest tu większy (706 cm^{-1}) niż w Cr-grossularze — 670 cm^{-1} , a wiązanie chrom—tlen ma bardziej jonowy charakter.

Należy także porównać luminescencję chromu występującą w dwóch jednoskośnych piroksenach — diopsydzie i spodumenie. W diopsydzie — w drugiej strefie koordynacyjnej jonów $(\text{Ca,Cr})\text{O}_6$ — znajdują się dwuwartościowe kationy magnezu, w strukturze spodumenów zaś wielościany koordynacyjne $(\text{Al,Cr})\text{O}_6$ sąsiadują z oktaedrami LiO_6 . W tym drugim przypadku efektywny ładunek ujemny na ligandach tlenowych jest większy niż w pierwszym przypadku. Może to stanowić dodatkową przyczynę tego, że siła pola krystalicznego w spodumenach jest większa niż w diopsydach. Przyczyną dodatkową dlatego, że w tym przypadku podstawowa różnica w polu krystalicznym obu tych piroksenów wiąże się z różnicą długości wiązania Cr-O.

Na koniec porównano emisję chromu w fuchsycie i w koczubeicie. Minerale te należą do krzemianów warstwowych, a jony chromu są obecne w obu kryształach w warstwie oktaedrycznej wewnątrz pakietu. Koordynacja wokół nich jest jednakowa $\{\text{O}_4(\text{OH})_2\}$. Można także przyjąć, że odległość Cr—ligand jest dla obu tych kryształów jednakowa i wynosi 0,197 nm. Efektywny ładunek na ligandach jest taki sam, ponieważ warstwa tetraedryczna dla obu rozważanych krzemianów jest jednakowa — $[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$. Kryształy te różnią się natomiast tym, że jeden jest krzemianem warstwowym trioktaedrycznym (koczubeit), a drugi jest krzemianem warstwowym dioktaedrycznym (fuchsyt). Dla koczubeitu oznacza to występowanie w drugiej strefie koordynacyjnej

głównie dwuwartościowych jonów magnezu, w kryształach fuchsytu zaś w drugiej strefie koordynacyjnej jonów chromu znajdują się trójwartościowe jony glinu. Efektywny ładunek na tlenie jest w pierwszym z omawianych przypadków większy niż w drugim. Rezultatem jest większa wartość siły pola krystalicznego dla koczubeitu — $Dq = 1751 \text{ cm}^{-1}$ niż dla fuchsytu — $Dq = 1623 \text{ cm}^{-1}$. Spostrzeżenia takie dla innych krzemianów warstwowych zawierających domieszkowe jony chromu sformułowali A. N. PŁATONOW i in. (1996).

ROZDZIAŁ 3

Zmiana właściwości luminescencyjnych jonów chromu w obecności innych centrów luminescencji w kryształach

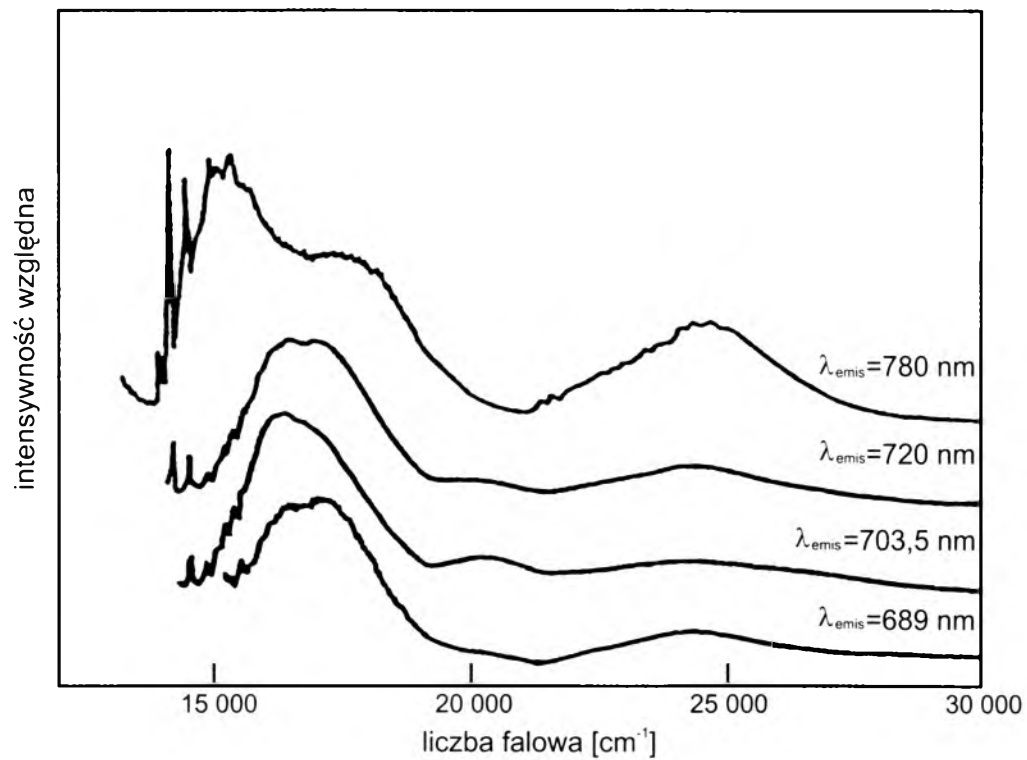
3.1. Luminescencja jonów chromu zajmujących nierównoważne pozycje sieciowe

Przykładem minerału, w którym jony chromu zajmowały kilka pozycji sieciowych, był Cr-cyanit. Widmo luminescencji (rys. 9) było złożonym układem linii R_1 i R_2 od dwóch pozycji sieciowych, szerokim pasmem fluorescencji oraz lepiej widocznymi w niskiej temperaturze pasmami wibrowymi. Przypuszczenie o luminescencji z trzech różnych centrów emisji potwierdzono pomiarem ekscytacji (rys. 16). Na tej podstawie wyznaczono trzy wartości Dq . Stosując model konfiguracyjny (rys. 7), wyznaczono wartości ZPL od przejścia ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ oraz energię stabilizacji E_S , a następnie oszacowano parametr sprzężenie spin-orbita (CZAJA i in., 1995b).

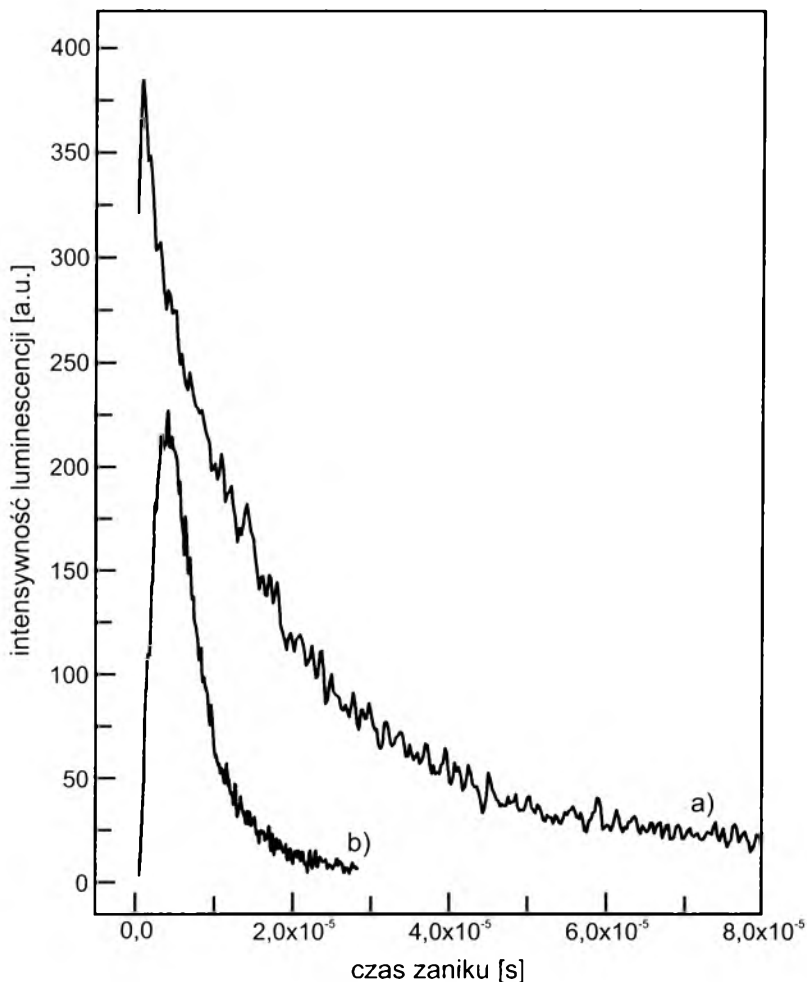
Dwie pozycje silnego pola krystalicznego różnią się nie tylko wartością Dq , lecz także zmierzoną wartością ΔE_d i wyznaczoną wartością ΔE_q (tab. 5).

Na krzywych zaniku obserwowano w niskich temperaturach, w początkowym fragmencie, narastanie intensywności (*built up* — rys. 17). Ponadto czas zaniku luminescencji emisji linii R_1 jonu chromu znajdującego się w pozycji II jest bardzo krótki — 480 μs .

Intensywność luminescencji z pozycji sieciowej I jest w niskich temperaturach mniejsza niż z pozycji sieciowej II. Może to być wywołane mniejszą liczbą obsadzeń tej pozycji przez jony chromu. Można jednak założyć, że



Rys. 16. Widma ekscytacji jonów chromu w cyanidzie dla emisji jak na rys. 9



Rys. 17. Efekt *built up* przekazywania energii zarejestrowany na krzywej zaniku luminescencji w cyanicie dla pozycji sieciowej II (pozycja II z rys. 11)

a) temperatura 16 K, b) temperatura 150 K

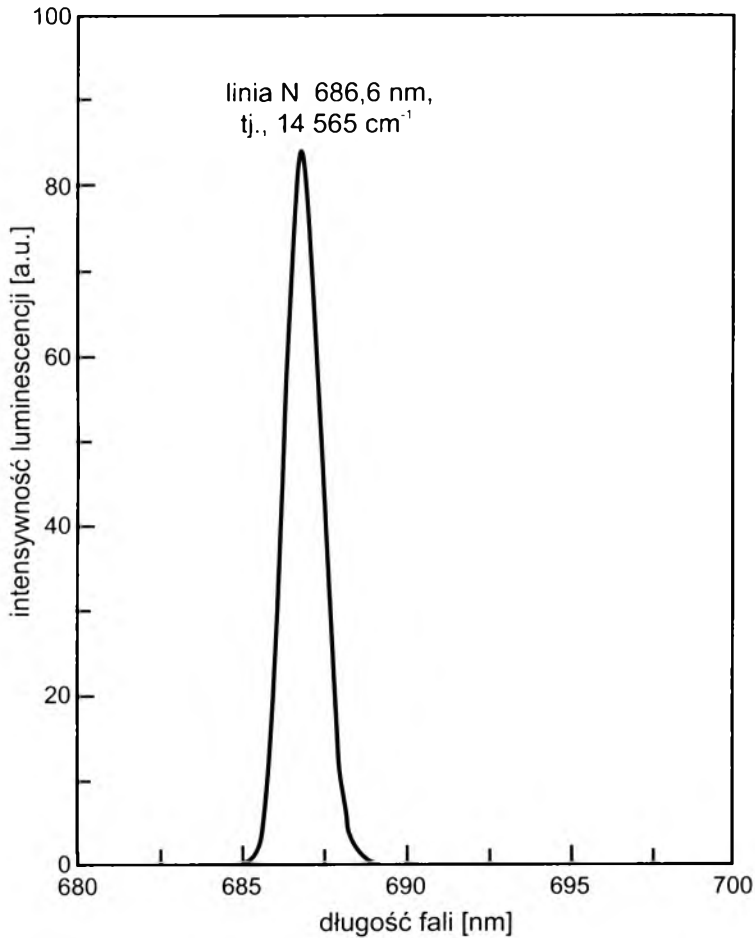
między jonami chromu w tych pozycjach zachodzi przekazywanie energii. Energia emisji od centrum II ($14\,218\text{ cm}^{-1}$) jest przekazywana do centrum I ($14\,190\text{ cm}^{-1}$). Pozycja sieciowa II jest sensybilizatorem luminescencji, a pozycja sieciowa I — aktywatorem. Wiadomo, że intensywność emisji sensybilizatora jest większa od intensywności emisji aktywatora ($I_s > I_a$) bez względu na mechanizm transferu energii (POWELL, 1998).

3.2. Właściwości luminescencyjne w kryształach z wysoką zawartością jonów chromu

W większości kryształów dających silną luminescencję zawartość jonów pierwiastków przejściowych nie jest wysoka. Dla jonu chromu wbudowanego w sieć korundu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, aleksandrytu Al_2BeO_4 oraz pseudospinelu LiGa_5O_8 (POWELL, DiBARTOLO, 1972; SZYMCZAK, in., 1975; BARTHEM i in., 1982) pokazano, że w zakresie stężeń 0,3–3% na widmach emisji prócz linii R_1 i R_2 pojawiają się także linie od oddziałujących wymiennie par Cr-Cr, nazywane w literaturze liniami N . Intensywność tych linii wzrasta ze wzrostem stężenia jonów chromu. Liniom tym odpowiadają energie mniejsze od energii poziomów 2E_g o około 100 cm^{-1} do kilkuset cm^{-1} . Między nowymi centrami emisji a pojedynczymi jonami chromu następuje wymiana energii. Emisja z obu podpoziomów stanu 2E_g zostaje przekazana do podpoziomów pary Cr-Cr. W przypadku kryształów korundu zauważono, że gdy stężenie jonów chromu wzrasta powyżej 3%, luminescencja jest coraz silniej tłumiona, linie R i N mają coraz mniejszą intensywność, natomiast w obszarze dłuższych fal pojawia się szerokie pasmo interpretowane jako pasmo od klasterów chromowych.

Omawiany w rozdziale 2. przykład luminescencji koczubeitu odpowiada przypadkowi korundu czy spinelu LiGa_5O_8 dotowanego jonami chromu w ilości 2,1% lub 0,9%. Gdy temperatura kryształu koczubeitu była niższa niż 105 K, intensywność linii N o energii $14\,565\text{ cm}^{-1}$ była większa niż intensywność linii R_1 ($14\,650\text{ cm}^{-1}$), (rys. 12). Jednocześnie w całym zakresie pomiarowym 20–300 K stosunek intensywności linii N do linii R_1 nie wykazywał zależności od temperatury według funkcji $\exp(-1/T)$, podobnie jak dla silnie dotowanego korundu. Potwierdzeniem pochodzenia linii N od linii R w korundzie było rezonansowe wzbudzenie linii N do świecenia energią linii R . Podobny w zamyśle pomiar wykonano dla koczubeitu — wzbudzono linię $14\,565\text{ cm}^{-1}$ linią R_1 — $14\,665\text{ cm}^{-1}$ (rys. 18). Wynik tego eksperymentu jest przekonującym dowodem na pochodzenie linii $14\,565\text{ cm}^{-1}$ od emisji z poziomu 2E_g . Kolejnym dowodem na to, że w koczubeicie obserwuje się efekty wywołane istnieniem par Cr-Cr i oddziaływaniem wymiany byłaby zmiana intensywności linii N ze zmianą stężenia jonów Cr. Niestety, dysponowano tylko jednym okazem tego chlorytu, o określonym stężeniu. Nie można więc było ilościowo zbadać wpływu zawartości jonów chromu na właściwości luminescencyjne.

Bardzo prawdopodobne jest także występowanie par Cr-Cr w chromowym wezuwianie. Badany minerał zawierał 0,6% chromu. Podobnie, jak zmierzono to dla koczubeitu, w niskiej temperaturze, po długofalowej stronie linii $R_1 = 14\,406\text{ cm}^{-1}$ pojawiło się dość wąskie pasmo $14\,300\text{ cm}^{-1}$.



Rys. 18. Linia N — emisja od par Cr-Cr wzbudzona linią R_1 w koczubeicie; $T = 77$ K

Intensywność tej linii w temperaturze ciekłego azotu była niemal równa intensywności linii R_1 . Z powodu małych wymiarów liniowych tego kryształu nie było możliwe wykonanie pomiarów w niższych temperaturach i sprawdzenie zmian I_N/I_R z temperaturą. Tym niemniej porównanie widma wezuwianu z widmami koczubeitu i korundu pozwala przypuszczać, że także w tym przypadku występują pary Cr-Cr i linie emisyjne pochodzące od ich poziomów energetycznych.

Przykładem krzemianu o wysokiej koncentracji jonów chromu jest kāmmereryt zawierający 6% Cr. Jon ten jest obecny w strukturze tego chlorytu w warstwie brucytowej. Jeśli przyjąć, że zajmuje w niej z jednakowym prawdopodobieństwem każdą z 3 pozycji, oznacza to, że na komórkę ele-

mentarną przypada 0,22 atomów chromu, czyli w co 6. komórce elementarnej w warstwie brucytowej znajduje się jon Cr^{3+} . Odległość między sąsiadującymi jonami chromu w kierunku osi Y może więc wynosić około 5,5 nm. Natomiast jeśli się przyjmie, że chrom wybiera tylko jedną z tych trzech pozycji, to na komórkę elementarną przypada 0,11 jonów chromu — a więc powtarzają się co 9 komórek elementarnych, a najmniejsza odległość Cr-Cr wynosi około 8,3 nm. Jony trójwartościowe w warstwie brucytowej lokalizują się dokładnie pośrodku pozycji T_d sąsiadujących z nią warstw tetraedrycznych i odgrywają rolę kompensacji niedoboru ładunku dodatniego w tych warstwach. Można zatem przyjąć, że jony te raczej rozmieszczają się w sposób równomierny, a nie tworzą skupień. Na niskotemperaturowym widmie emisji można wyodrębnić linię typu N od par Cr-Cr — $14\,095\text{ cm}^{-1}$.

W mocno dotowanym korundzie zawierającym 5% Cr, przy równomiernie rozmieszczonych jonach domieszkowych, jony chromu są obecne w co 5. komórce elementarnej. Odległość jonów Cr-Cr dla najczęściej występującej pary, zwanej N_2 , wynosi 0,354 nm. W tym syntetycznym kryształcie wraz z obniżeniem temperatury wzrasta intensywność linii od 745 nm ($13\,425\text{ cm}^{-1}$) do 780 nm ($12\,820\text{ cm}^{-1}$), natomiast linie R_2 i R_1 w $T = 88\text{ K}$ nie pojawiają się (BARTHEM i in., 1982). Czas zaniku luminescencji ze wzrostem stężenia skrócił się i dla stężenia 5% wynosił 310 μs .

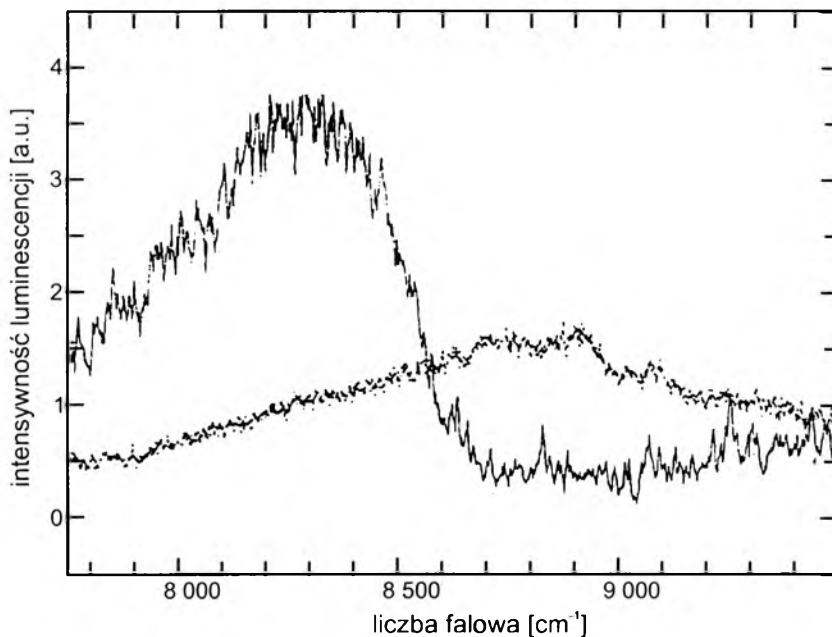
Wysokie stężenie jonów chromu w k ammererycie powoduje skrócenie czasu zaniku luminescencji, a wymiana energii między nimi, której towarzyszy emisja fononów, jest dodatkową przyczyn  skrócenia czasu życia.

Innym przykładem kryształu o wysokiej zawartości jonów chromu by  uwarowit. W mineralu tym oznaczono 11,2% chromu oraz znaczny zawarto c żelaza (5,6%). Emisj  jonów Cr^{3+} zmierzono jedynie w temperaturze helowej jako wąskie linie przy $13\,250\text{ cm}^{-1}$ i $13\,000\text{ cm}^{-1}$, którym towarzyszy szeroka emisja z centrum przy $12\,800\text{ cm}^{-1}$ (MAZURAK i in., 1988). To szerokie pasmo może być tłumaczone jako pasmo wibronowe albo jako pochodzące od klasterów jonów chromu. Natomiast wąskie pasma nie mogą by  związane z parami jonów Cr-Cr oddziałujących z izolowanymi jonami, ponieważ przy tak wysokim st zeniu trudno mówić o parach jonów. Ponadto linie te są odległe od rejestrowanych przej c absorpcyjnych ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ o ponad 1000 cm^{-1} , gdy tymczasem linie typu N pochodzące od par mają energi  mniejszą niż linie R najwyżej o $300\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. Można zatem przyj c, że linie te są związane z magnetycznym uporządkowaniem spinów jonów chromu w obrębie komórki elementarnej uwarowitu i z powstającą fal  magnonow .

3.3. Wpływ innego emitującego jonu na luminescencję jonu chromu

W kryształach badanych minerałów oprócz jonów chromu występowały czasem i inne jony z grup metali przejściowych. Emisja z ich stanów wzbudzonych również została zmierzona. Jednym z tych jonów był jon wanadu obecny w kryształach tsaworytu i tanzanitu.

Widmo emisji jonów V^{3+} w granacie przedstawia rys. 19. Poziomym podstawowym jonu V^{3+} jest poziom ${}^3T_{1g}$, najniższym zaś poziomem wzbudzo-



Rys. 19. Widmo emisji jonów wanadu V^{3+} w tsaworycie

linia kropkowana — $T = 77$ K, linia ciągła — $T = 6$ K

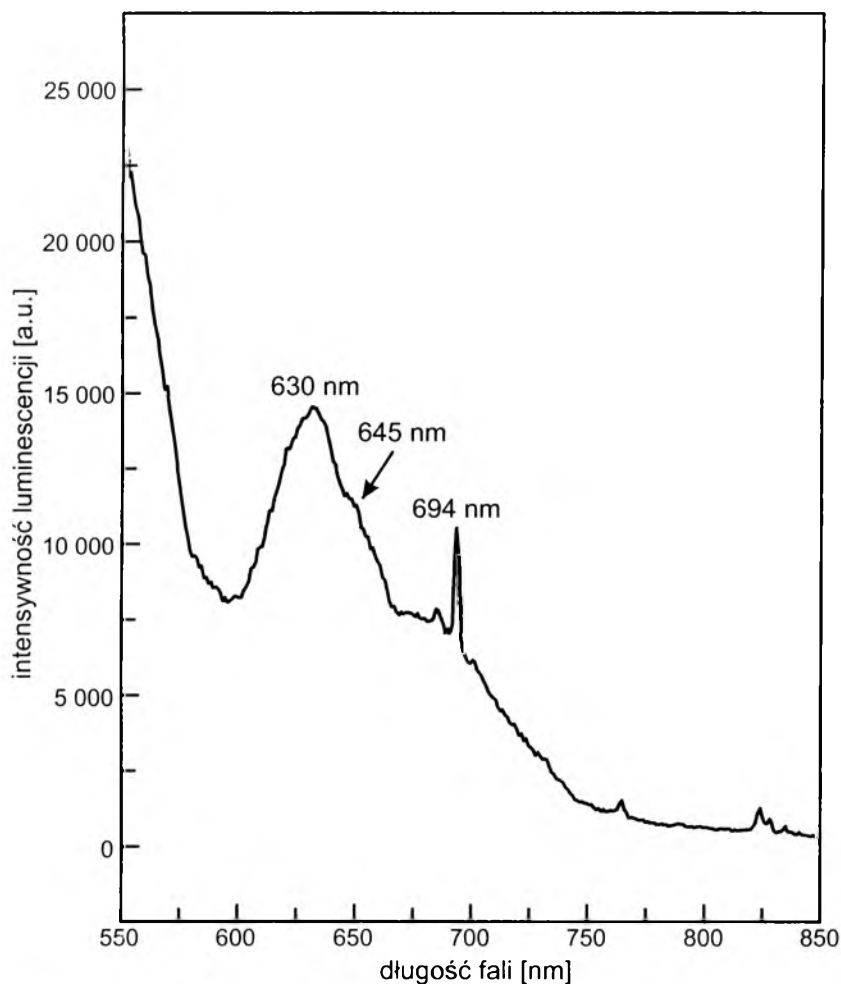
nym jest ${}^3T_{2g}$. Między tymi poziomami występuje przejście emisyjne o bardzo krótkim czasie zaniku — $\tau < 1$ μ s. Stwierdzono, że jony wanadu w badanym granacie są obecne w dwóch nierównoważnych centrach. W temperaturze ciekłego azotu szerokie pasmo fluorescencji ma centum przy 8800 cm^{-1} , natomiast w niższej temperaturze (6 K) dla innej energii wzbudzenia zarejestrowano intensywną fluorescencję z maksimum przy 8250 cm^{-1} . Emisja ta wraz ze wzrostem temperatury była silnie wygaszana (MAZURAK, CZAJA, 1996). Jak przedstawiono to w rozdziale 2.1, widma luminescencji jonów chromu

w grossularze zawierającym chrom (Cr-grossularze) i w grossularze zawierającym wanad i chrom (tsaworycie) są prawie identyczne. Linie emisji R_1 i R_2 pojawiają się niemal w tych samych położeniach, a rozszczepienie między nimi jest także niemal identyczne. Tym, co różni właściwości luminescencyjne obu kryształów, jest temperaturowa zależność czasu zaniku luminescencji (rys. 6 i rys. 8). Z dopasowania do tej zależności wartości różnicy energii poziomów wzbudzonych wyznaczono: dla Cr-grossularu $\Delta E_q = 1670 \text{ cm}^{-1}$, a dla tsaworytu $\Delta E_q = 650 \text{ cm}^{-1}$. Można by wnioskować, że to właśnie bliskość poziomu ${}^4T_{2g}$ do poziomu 2E_g powoduje skrócenie czasu zaniku w tsaworycie. Oznaczałoby to jednak, że jon chromu obecny w dwóch jednakowych kryształach i obsadzający w nich identyczne pozycje sieciowe znajduje się w polach krystalicznych o różnej sile. Wniosek taki należy odrzucić, pamiętając, że wartość ΔE_q uzyskano z dopasowania zmian czasu zaniku luminescencji z temperaturą według wzoru (12). Model prowadzący do tego wzoru nie uwzględnia innych czynników wpływających na czas zaniku luminescencji. Skrócenie czasu zaniku może być spowodowane również wzrostem udziału przejść bezpromienistych lub przekazaniem energii do innego centrum luminescencji. W przypadku tsaworytu można przyjąć przekazanie energii od jonu Cr^{3+} jako sensybilizatora do jonu V^{3+} jako aktywatora. Czas zaniku luminescencji jonów wanadu zmierzono w $T = 6 \text{ K}$ $\tau < 1 \text{ }\mu\text{s}$. Kolejnym przykładem, w którym energia emisji od jonów chromu zostaje przekazana do jonów wanadu, jest tanzanit. Emisję jonów wanadu w niskich temperaturach rejestrowano jako szerokie pasmo rozciągające się od 900 nm ($11\,110 \text{ cm}^{-1}$) do 1400 nm (7143 cm^{-1}), z centrum przy 9520 cm^{-1} . Podobnie jak w tsaworycie, także w tanzaniecie czas zaniku ulega skróceniu i w niskich temperaturach wynosi tylko 675 μs . Jest duże prawdopodobieństwo przekazywania energii do jonów wanadu, spowodowane wzrostem pokrywania się widma emisji chromu i widma absorpcji jonów wanadu oraz wzrostem wibronowej części luminescencji. Ponadto podwyższenie temperatury powoduje wzrost prawdopodobieństwa przejść bezpromienistych i w efekcie dalsze skrócenie czasu zaniku. Mierzony w $T = 9 \text{ K}$ czas zaniku luminescencji jonów wanadu w tym kryształach był mniejszy od 1 μs .

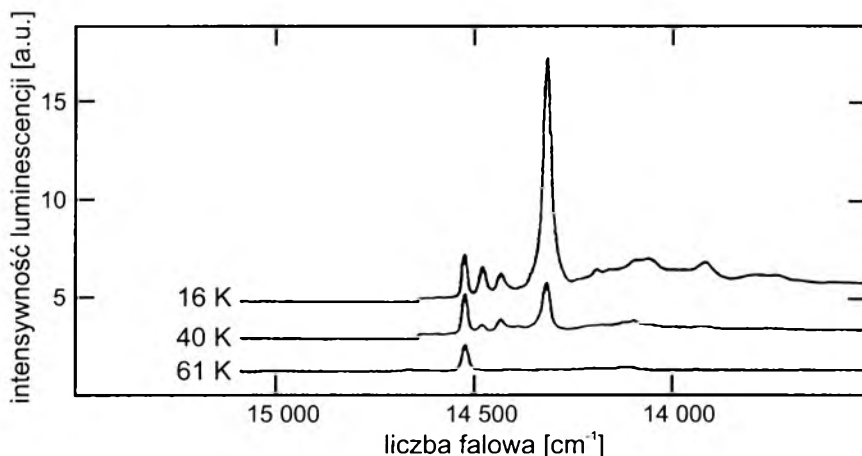
W wielu minerałach najpowszechniejszym aktywatorem jest jon manganu. Spośród badanych w zakresie tej pracy minerałów wyraźną luminescencję od jonów Mn^{2+} zmierzono dla kämmererytu. Emisję od jonów manganu łatwo zmierzono już w temperaturze pokojowej (rys. 20). Kolejnym przykładem oddziaływania jonów manganu sąsiadujących z jonami chromu na luminescencję Cr^{3+} jest kryształ kunzytu — Mn, Cr-spodumenu. W tym kryształach jony chromu występowały na kilku pozycjach. W niskich temperaturach aż do 60 K prócz emisji przy $\lambda = 689 \text{ nm}$ zarejestrowano inne linie typu R przy 691 nm, 693 nm i 698 nm (rys. 21), których czas zaniku mierzony w $T = 13 \text{ K}$ wynosił 160—200 μs . Linie te, o krótkich czasach zaniku, pochodzą od pozycji

krystalicznych zajmowanych przez jony chromu, w których pobliżu znajdują się defekty punktowe związane z obecnością jonów Mn^{2+} . Defekty te mają ładunek dodatni, by zapewnić zbilansowanie ładunku elektrycznego sieci krystalicznej.

Innym jonem przejściowym często współwystępującym z chromem w strukturach wielu krzemianów jest żelazo. W minerałach badanych w niniejszej pracy zawartość żelaza była mniejsza od granicy wykrywalności metody XFD (Cr-grossular, tsaworyt, tanzanit i szmaragd) bądź pierwiastek ten występował w niewielkich ilościach (fuchsynt, Cr-diopsyd, spodumeny, koczubeit i kämmereryt), bądź też jego zawartość była wysoka, często większa od zawartości chromu (uwarowit, szmaragd i pirop). Żelazo może być obecne



Rys. 20. Widmo emisyjne jonów Mn^{2+} (pasmo 630 nm i 645 nm) w kämmererycie



Rys. 21. Widmo emisyjne jonów chromu w spodumenie

jako Fe^{2+} lub Fe^{3+} . Absorpcyjne widma badanych minerałów pokazują, że głównie jest ono obecne na drugim stopniu utlenienia, tylko w piropie występuje jako jon Fe^{3+} . Jony żelaza, czy to o konfiguracji d^6 , czy d^5 , mają dużą liczbę wzbudzonych poziomów energetycznych, zwłaszcza leżących w bliskiej podczerwieni, do których może być przekazywana na drodze bezpromienistej energia z wzbudzonego poziomu jonu chromu. Przejścia emisyjne w obrębie jonów żelaza mogą mieć charakter bezpromienisty lub promienisty. Te drugie zachodzą w zakresie bliskiej podczerwieni i rejestracja ich jest bardzo trudna. Jak sprawdzono dla kryształów syntetycznych, silniejsze tłumienie luminescencji jonów chromu zachodzi z powodu obecności bardziej jonów Fe^{3+} niż Fe^{2+} . Zawartość tego jonu w kryształach kämmererytu, koczubeitu czy Cr-diopsydu nie wygasa jednak całkowicie emisji od jonów chromu. Tym niemniej biorąc pod uwagę luminescencję obu chlorytów, można przypuszczać, że transfer energii od Cr^{3+} do Fe^{2+} mógł być jedną z przyczyn skrócenia czasu zaniku emisji centrów chromowych. Znaczna zawartość jonów Fe^{2+} w sieci uwarowitu mogła się przyczynić do utrudnienia obserwacji widma emisji jonów chromu, z kolei w smaragdycie, w którym stężenie jonów chromu było mniejsze niż jonów żelaza, nie udało się zarejestrować widm emisji nawet w temperaturze helowej.

ROZDZIAŁ 4

Charakterystyka właściwości luminescencyjnych jonów Cr^{3+} w badanych minerałach

Pirop (1,83% Cr i 11,8% Fe): na jego widmach absorpcji widoczne są wyraźne pasma od jonu Cr^{3+} . Jony znajdują się w silnym polu krystalicznym: $Dq = 1770 \text{ cm}^{-1}$, $B = 640 \text{ cm}^{-1}$, a $Dq/B = 2,75$. Wartość parametru Racaha B tak znacznie różni się od wartości dla jonu swobodnego (918 cm^{-1}) świadczy o dużym wkładzie kowalencyjnym w wiązanie chrom–tlen. Na widmach absorpcji obserwowano przejścia na poziomy wzbudzone 2E_g , ale nie zmierzono emisji. Przyczyną jest wysoka zawartość jonów Fe^{3+} (co stwierdzono na podstawie widm absorpcji) w tych kryształach. Obecność zaś tych jonów skutecznie wygasza luminescencję jonów chromu.

Uwarowit (11,2% Cr i 5,6% Fe): pole krystaliczne wokół jonów Cr^{3+} można uznać za słabe: $Dq = 1575 \text{ cm}^{-1}$, $B = 718 \text{ cm}^{-1}$, $Dq/B = 2,19$. Bardzo trudno było wzbudzić ten minerał do świecenia. Dopiero obniżenie temperatury do 4 K i użycie lasera argonowego jako źródła wzbudzenia umożliwiło rejestrowanie emisji. Nie była to ani fluorescencja, ani fosforescencja, ani tzw. linie N_i od par, mierzone dla wysoko dotowanych syntetycznych kryształów, lecz linie magnonowe związane z ferromagnetycznym uporządkowaniem jonów Cr^{3+} w podsieci kationów Y. Dla tego kryształu charakterystyczna jest także mniejsza wartość Dq , a większa wartość B w porównaniu z innymi badanymi minerałami z szeregu grossular–uwarowit. Różnica ta może mieć związek z większą długością wiązania Cr–O w uwarowicie oraz ze wzrostem sił odpychających Cr–Cr.

Cr-grossular — jony chromu w tym kryształcie znajdują się w silnym polu krystalicznym $Dq = 1746 \text{ cm}^{-1}$, $B = 670 \text{ cm}^{-1}$, $Dq/B = 2,60$. Luminescencja jonów chromu, niezbyt wydajna w temperaturze pokojowej, w temperaturze helowej staje się wydajną fosforescencją z bardzo dobrze wyodrębnionymi pasmami wibronowymi. Poziomem energetycznym niżej leżącym jest poziom 2E_g , a poziom ${}^4T_{2g}$ jest od niego oddzielony przedziałem energii $\Delta E_q = 1670 \text{ cm}^{-1}$. Lokalne pole krystaliczne ma symetrię trygonalną C_{3i} , jest więc dość wysoko symetryczne. Wskutek tego rozszczepienie poziomu 2E_g , czyli ΔE_d , jest niewielkie i wynosi 60 cm^{-1} . Jest to najmniejsza wartość spośród wszystkich zmierzonych w obecnej pracy. Można tu jednak zauważyć, że rozszczepienie poziomu 2E_g w korundzie, także polem o symetrii trygonalnej, jest o wiele mniejsze i wynosi 29 cm^{-1} . Zmierzone wartości poziomów energetycznych dobrze się zgadzają z obliczonymi, gdy w obliczeniach przyjęto następujące parametry, nie wyznaczone bezpośrednio z pomiarów: spin-orbita $\xi = 125 \text{ cm}^{-1}$, parametr Treesa $\alpha = 25 \text{ cm}^{-1}$ i parametr trygonalności pola $\nu = 2044 \text{ cm}^{-1}$. Czas zaniku luminescencji linii R_1 w temperaturze 4 K wynosił 6,45 ms, zależność zaś czasu zaniku luminescencji w funkcji temperatury ma przebieg pojedynczej linii eksponencjalnej. Oddziaływanie centrum luminescencji z polem fononów można uznać za słabe (S bliskie 1), dzięki czemu widmo wibronowe było bardzo czytelne i pasma wibronowe udało się dopasować do odpowiednich fononów sieci.

Tsaworyt — chromowo-wanadowy grossular. Jony chromu znajdują się w tym krzemianie w polu krystalicznym o podobnej sile jak w poprzednim grossularze ($Dq = 1690 \text{ cm}^{-1}$). Różnicę wartości Dq obu granatów można tłumaczyć obecnością jonów V^{3+} , którego pasma absorpcyjne: 570 nm, 590 nm i 630 nm, odpowiadające przejściom ze stanu podstawowego ${}^3T_{1g}$ na podpoziomy stanów ${}^3T_{2g}$ i ${}^1T_{2g}$, leżą blisko pasma ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ chromu, głównie od strony dłuższych fal. Wartość parametru B Racaha jest dla obu grossularów taka sama, co świadczy o jednakowym stopniu kowalencyjności wiązania Cr-O. Niżej położonym poziomem wzbudzonym jest tu także poziom 2E_g . W polu krystalicznym poziom ten zostaje rozszczepiony na podpoziomy różniące się energią o 65 cm^{-1} . Wartość ta jest nieco większa niż dla Cr-grossularu. Efektywny czas zaniku luminescencji linii R_1 jonów chromu w temperaturze 4 K wynosił 7,5 ms. Jak przedstawiono to w rozdziale 2.1, dopasowanie się do krzywej eksperymentalnej $\tau = f(T)$ wartością ΔE_q doprowadziło do wniosku, że poziom ${}^4T_{2g}$ jest oddzielony od poziomu 2E_g przedziałem energii 650 cm^{-1} . Obrazowo można powiedzieć, że znajduje się 2,5 razy bliżej poziomu ${}^4T_{2g}$ niż ma to miejsce dla Cr-grossularu. Niezgodność wyznaczonej w ten sposób wartości 650 cm^{-1} z oczekiwaną, bliską tej dla Cr-grossularu (1670 cm^{-1}), prowadzi do stwierdzenia wpływu jonów wanadu V^{3+} na luminescencję jonów chromu.

Zmierzony czas zaniku luminescencji nie ma tu charakteru czysto promienistego, lecz znaczny jest udział przekazania energii jonom wanadu przez wzbudzenie bezpromieniste. W niskich temperaturach obserwowano również widmo emisji jonów wanadu w zakresie bliskiej podczerwieni.

Cyanit był przykładem kryształu o bardzo złożonym widmie luminescencji. Stwierdzono, że jony chromu są w nim obecne na dwóch pozycjach silnego pola krystalicznego i jednej pozycji słabego pola. Między tymi centrami następuje przekazywanie energii, co przejawiało się skróceniem czasu zaniku dla jednej z nich oraz efektem *built up*. Centra luminescencji różniły się parametrami B Racaha oraz energią stabilizacji przekazywaną przez poziomy wibronowe (E_s i $E_{s'}$). Wyróżniającą cechą centrów luminescencji stanowiła jednak niska symetria pola krystalicznego — C_1 i C_i . Była ona przyczyną największego z dotychczas zmierzonych rozszczepienia poziomu 2E ($\Delta E_d = 355 \text{ cm}^{-1}$). Dla obu pozycji silnego pola krystalicznego różnica energii oddzielająca poziom 2E od 4T_2 , wyznaczona ze wzoru (12), nie jest duża, ΔE_q są równe 370 cm^{-1} i 300 cm^{-1} , ale poziom 4T_2 ma dla obu pozycji wysoką energię stabilizacji E_s . Obliczenia wartości energii poziomów przy założonej symetrii C_{2v} , wyższej od realnej, przyniosły gorszą niż dla grossularu, ale w sumie niezłą, zgodność z wartościami eksperymentalnymi.

Tanzanit — wanadowo-chromowy zoisyt — stanowił kolejny przykład złożonej luminescencji. Niska symetria pola krystalicznego przyczyniła się do bardzo dużego rozszczepienia poziomu 2E ($\Delta E_d = 335 \text{ cm}^{-1}$). Obecność jonów wanadu V^{3+} spowodowała, podobnie jak w tsaworycie, zauważalny wpływ na czas zaniku luminescencji. Oprócz emisji jonów chromu w postaci linii R_1 i R_2 rejestrowano, silną zwłaszcza w niskich temperaturach, szerokopasmową emisję od jonów V^{3+} .

Wezuwian chromowy to przykład minerału, w którym jony Cr^{3+} znajdują się w polu krystalicznym o następujących parametrach: $Dq = 1642 \text{ cm}^{-1}$, $Dq/B = 2,32$, $B = 705,8 \text{ cm}^{-1}$, oraz o średnim stopniu kowalencyjności wiązania Cr-O. Niżej położonym poziomem wzbudzonym jest poziom 2E , natomiast poziom 4T_2 leży tuż nad nim. Różnica energii między tymi poziomami (ΔE_q), liczona od środka szerokiego pasma emisji, wynosi 400 cm^{-1} , natomiast liczona od ZPL tylko 106 cm^{-1} . Jest to przyczyna silnego mieszania się tych poziomów. Widmo emisji jonów chromu w wezuwianie jest podobne do widma obserwowanego dla koczubeitu. Można też przyjąć, że linia uważana za ZPL od przejścia ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ może pochodzić od par Cr-Cr.

Jon Cr^{3+} znajduje się w tym kryształcie w polu krystalicznym o symetrii C_{4v} , bez środka symetrii, w koordynacji pięciokrotnej, otoczony tlenami, z których tlen wierzchołkowy piramidy bierze udział w wiązaniu wodorowym z grupami OH. Obliczenia wartości energii poziomów rozstrzygnęły o tym,

że jon chromu znajduje się właśnie w tej koordynacji, a nie w oktaedrycznej. Przejścia emisyjne jonów chromu są w wezuwanie dość silnie sprzężone z fononami sieci; parametr Huanga – Rhysa wynosi 3,8 i jest niemal taki sam jak w koczubeicie ($S = 3,7$).

Szmaragd, czyli chromowy beryl, był badany intensywnie, najczęściej jako kryształ syntetyczny (FAIRBANK i in., 1975; FONGER, STRUCK, 1975; BUCHERT i in., 1983 oraz prace cytowane przez POWELLA, 1998). Zainteresowanie wykorzystaniem tego kryształu jest spowodowane jego wysoką wydajnością luminescencji, a przede wszystkim tym, że w temperaturze pokojowej może on pracować jako szerokopasmowy laser przestrajalny. Poziom wzbudzony 4T_2 leży powyżej poziomu 2E i $\Delta E_q = 358 \text{ cm}^{-1}$ (400 cm^{-1} dla syntetycznych szmaragdów). Zmianę czasu zaniku luminescencji z temperaturą dobrze opisuje wzór (12). Badany kryształ prócz jonów chromu nie zawierał innych jonów przejściowych, a zawartość ich nie powodowała dodatkowych efektów, jak tworzenie się par Cr-Cr lub klasterów. Pole krystaliczne ligandów otaczających jony Cr^{3+} ma symetrię trygonalną C_{3v} . Pole to powoduje rozszczepienie poziomu 2E i ΔE_d wynosi 65 cm^{-1} , a więc niemal tyle samo co dla innych krzemianów o podobnej symetrii pola, czyli granatów grossularu i tsaworytu.

Cr-diopsyd, jeden z badanych piroksenów zawierających jony chromu, był natomiast przykładem krzemianu, w którym jony chromu zajmując strukturalne pozycje Ca, znajdują się w słabym polu krystalicznym ligandów — $Dq = 1525 \text{ cm}^{-1}$, $B = 736 \text{ cm}^{-1}$, $Dq/B = 2,07$. Luminescencja jonów jest szerokopasmową, wydajną fluorescencją o czasie zaniku równym $25 \mu\text{s}$, w temperaturze 14 K. W porównaniu z innymi, znanymi z literatury, materiałami dotowanymi chromem, zwłaszcza szklami krzemowymi, linia emisji jonów Cr^{3+} jest węższa, a wielkość przesunięcia stokesowskiego mniejsza niż dla szkieł (odpowiednio 2550 cm^{-1} i 3240 cm^{-1}). Z obniżeniem temperatury maksimum emisji dla Cr-diopsydu przesuwa się w stronę wyższej energii. Świadczy to nie tylko o oczywistej różnicy uporządkowania dalekiego zasięgu w substancjach szklistych i diopsydie. Analiza stochastyczna (łańcuchy Markowa drugiego rzędu) zaniku luminescencji jonów Cr^{3+} w badanym kryształe Cr-diopsydu wykazała możliwość *quasi*-periodyczności rozmieszczenia jonów chromu (ŁUKOWIAK i in., 1994).

Spodumeny: hiddenit i kunzyt to kryształy, dla których zmierzono emisję zarówno od jonów chromu, jak i manganu. Jony chromu znajdują się w tych minerałach w silnym polu krystalicznym ($Dq/B = 2,67$). Między jonami chromu a manganu, obecnymi w kryształach w większym stężeniu, zachodzi przekazywanie energii. Czas zaniku luminescencji od jonów chromu jest krótki (w $T = 13 \text{ K}$, $\tau = 160\text{--}200 \mu\text{s}$). Pole krystaliczne według danych literaturowych ma symetrię C_{2v} , a zmierzone rozszczepienie poziomu 2E wynosi: $\Delta E_d = 90 \text{ cm}^{-1}$.

Smaragdyt — okazał się kryształem, w którym wysokie stężenie jonów Fe^{2+} skutecznie stłumiło emisję od jonów Cr^{3+} (4% Cr i 8,2% Fe). Z wartości $Dq = 1527 \text{ cm}^{-1}$ i $Dq/B = 2,05$ można było oczekiwać szerokopasmowej emisji, podobnej do tej zarejestrowanej dla Cr-diopsydu.

Fuchsyt jest przykładem krzemianu, w którego strukturze jony chromu znajdują się w słabym polu krystalicznym ($Dq = 1623 \text{ cm}^{-1}$, $B = 707,6 \text{ cm}^{-1}$, $Dq/B = 2,29$). Niżej energetycznym poziomem wzbudzonym jest poziom 4T_2 , a $\Delta E_q = -2635 \text{ cm}^{-1}$. W porównaniu z Cr-diopsydem fuchsyt wykazuje silniejszy udział kowalencyjnego wiązania, gdyż parametr B jest dla tej miki znacznie mniejszy niż dla Cr-diopsydu.

Kämmereryt i koczubeit to dwa trioktaedryczne chloryty (polityp IIB) badane w niniejszej pracy. Wykonana analiza rentgenowska pokazała, że atomy metali, takich jak Cr, Fe, Mn i innych zajmują w tych kryształach odmienne pozycje strukturalne. W kämmererycie te jony metali znajdują się w międzypakietowej warstwie brucytowej, natomiast w koczubeicie — w warstwie oktaedrycznej wewnątrz pakietu. Świadczą o tym wartości współczynnika asymetrii, który dla kämmererytu wynosi $(-0,5)$, a dla koczubeitu $(+0,4)$. Przedstawiając związek między rodzajem mierzonej luminescencji a siłą krystalicznego pola ligandów zwrócono uwagę, że dla jonów chromu znajdujących się w warstwie brucytowej (kämmereryt) należy przyjąć krótszą niż dla muskowitu (a więc i koczubeitu) długość wiązania Cr-O. Poza tym lokalizacja jonów Mg (a więc i Cr) w warstwie brucytowej jest taka, że leżą one na wprost kationów warstwy tetraedrycznej. Siła odpychania $\text{Si}^{4+}\text{-Cr}^{3+}$ powoduje, że parametr B Racaha w przypadku kämmererytu jest większy niż w przypadku fuchsytu. Oba czynniki — różnica długości wiązania Cr-O i wpływ drugiej strefy koordynacyjnej — powodują, że jony chromu znajdują się w omawianych minerałach w polach krystalicznych o różnej sile. Dla kämmererytu $Dq/B = 2,79$ i $B = 667 \text{ cm}^{-1}$, a dla koczubeitu $Dq/B = 2,35$ i $B = 744 \text{ cm}^{-1}$. Emisja jonów chromu w obu tych chlorytach była silnie sprzężona z drganiami sieci. Parametr S Huanga — Rhysa dla kämmererytu wynosił 7,46. Jest to wielkość, dla której — jak pokazują obliczenia G. F. IMBUSA (1987) — nie obserwuje się struktury wibronowej pasma emisji. Silne sprzężenie przejść promienistych z drganiami otaczających jon Cr^{3+} grup hydroksylowych było zapewne jedną z przyczyn krótkiego czasu zaniku luminescencji. W kryształach koczubeitu sprzężenie emitujących jonów z wibronami sieci było mniejsze ($S = 3,8$) i w niskiej temperaturze z widma emisji można było wyodrębnić strukturę wibronową. Na oba te krzemiany warto zwrócić uwagę także dlatego, że znaczne stężenie jonów chromu w koczubeicie spowodowało powstanie par Cr-Cr i przekazywanie energii między izolowanymi jonami chromu oraz parami. Natomiast w kämmererycie zawierającym więcej jonów chromu obserwowano słabszy efekt od par w po-

staci jednej węższej linii oraz szerokie pasmo od klasterów. Wysokie stężenie jonów chromu nie spowodowało jednak całkowitego wygaszenia luminescencji. Nie dysponując całym szeregiem próbek tego minerału o zmiennym składzie chemicznym, nie da się określić, jaki ilościowy wpływ na skrócenie czasu zaniku luminescencji ma stężenie jonów Cr^{3+} , sprzężenie z wibronami OH oraz oddziaływanie z innymi centrami luminescencji — jonami Mn i Fe.

ROZDZIAŁ 5

Wnioski

Zaprezentowane w rozdziałach 2. i 3. wyniki badań oraz przeprowadzona nad nimi dyskusja potwierdzają przypuszczenie o złożonej naturze centrów luminescencji jonów Cr^{3+} w minerałach. Dysponowanie ograniczonym zespołem badanych próbek, głównie o określonej zawartości chromu i innych pierwiastków przejściowych, spowodowało, że ilościowe wyznaczenie udziału tych czynników w efektywnym obrazie luminescencji było niemożliwe. Charakterystyka centrów luminescencji jonów chromu w badanych krzemianach ma więc często charakter jakościowy. Na podstawie wykonanych badań, przeprowadzenia analizy i dyskusji uzyskanych wyników można przedstawić następujące wnioski.

1. Właściwości luminescencyjne jonu chromu w badanych minerałach zależą od siły pola krystalicznego. Słabe pole krystaliczne występowało w krzemianach, w których: $Dq < 1600 \text{ cm}^{-1}$, a $Dq/B < 2,30$. Przykładami są uwarowit, fuchsyt i Cr-diopsyd. Zauważono, że w pozostałych kryształach rodzaj zmierzonej luminescencji nie zależał wprost od wartości Dq/B , ale od zmierzonej lub obliczonej wartości ΔE_q . Gdy wielkość ta ma wartość tego rzędu co obliczona dla Cr-grossularu, czyli 1670 cm^{-1} , wówczas pole krystaliczne ma charakter silnego pola krystalicznego, a luminescencja ma charakter fosforescencji. Przykładami takich kryształów są granaty Cr-grossular i tsaworyt oraz tanzanit, kämmereryt i spodumen. Gdy różnica energii poziomów ${}^4\text{T}_2$ i ${}^2\text{E}$ była mniejsza i wynosiła około 400 cm^{-1} , a $Dq/B \sim 2,3$ (w szmaragdzie, wezuwianie i kocubeicie), udział fluorescencji w mierzonej luminescencji był znaczący w temperaturze pokojowej i wyraźny w niskich temperaturach.

2. Symetria wielościanu koordynacyjnego wokół jonu Cr^{3+} decyduje o tym, czy poziom ${}^2\text{E}_g$ rozszczepia się na dwa podpoziomy. Zauważono,

że gdy wielościan koordynacyjny jest ośmiościanem o symetrii trygonalnej, wówczas rozszczepienie to jest stosunkowo niewielkie i dla symetrii C_{3i} w Cr-grossularze, uwarowicie, tsaworycie i szmaragdzie wynosi odpowiednio: 60 cm^{-1} , 60 cm^{-1} , 65 cm^{-1} i 65 cm^{-1} . Dla kryształów spodumenu z lokalną symetrią rombowa C_{2v} , ΔE_d wynosi 90 cm^{-1} , a dla koczubeitu, w którym jony chromu znajdując się w koordynacji $\text{CrO}_4(\text{OH})_2$, symetria zaś jest rombowa, wielkość ta ma wartość 106 cm^{-1} . Dla kämmererytu, w którym ośmiościan $\text{Cr}(\text{OH})_6$ jest silniej odkształcony niż wielościan koordynacyjny z pakietu chlorytowego $\Delta E_d = 162\text{ cm}^{-1}$, jest większa niż dla koczubeitu. Jeśli natomiast pole krystaliczne wokół jonów Cr^{3+} ma symetrię tetragonalną bez środka symetrii C_{4v} — jak dla Cr-wezuwianu, to rozszczepienie jest większe niż dla symetrii trygonalnej i wynosi 132 cm^{-1} . Największe rozszczepienie określono dla symetrii lokalnej C_i lub C_1 pozycji sieciowych glinu w cyanicie oraz dla tanzanitu. Wartość ΔE_d wynosiła wtedy odpowiednio: 289 cm^{-1} i 370 cm^{-1} oraz 335 cm^{-1} .

3. Występowanie jonów chromu na kilku nierównoważnych pozycjach sieciowych było przyczyną obserwowanego skrócenia czasu zaniku luminescencji linii R oraz przeniesienia energii między tymi centrami. Zmierzono luminescencję z trzech nierównoważnych pozycji sieciowych w funkcji temperatury (15—293 K) dla cyanitu i spodumenu.

4. Druga strefa koordynacyjna jonu chromu w sieciach badanych krzemianów wpływała na charakter luminescencji. Większy ładunek ujemny na ligandach tlenowych powoduje silniejsze pole krystaliczne, jak pokazano to dla koczubeitu, w porównaniu z siłą pola krystalicznego fuchsytu. Natomiast luźniejsze powiązanie w wielościany koordynacyjne w wezuwianie w porównaniu z silniejszym powiązaniem oktaedrow w granatach spowodowało mniej kowalencyjny charakter wiązania Cr-O oraz mniejszą siłę pola krystalicznego.

5. W badanej grupie krzemianów, w których pole krystaliczne było silne, dla stężeń jonów Cr^{3+} od około 0,6% do 2% zaobserwowano tworzenie się par Cr-Cr. Linie (lub linie) od par chromowych zarejestrowano dla koczubeitu, kämmererytu i prawdopodobnie wezuwianu. Poziom (poziomy) odpowiadający tym parom absorbował energię emitowaną przez izolowane jony chromu.

6. W kryształach, w których stężenie jonów chromu było wysokie (kämmereryt i uwarowit), obserwowano słabo wydajną luminescencję lub emisję odpowiadającą uporządkowaniu ferromagnetycznemu.

7. Jon wanadu V^{3+} towarzyszący jonowi chromu pobiera energię z przejść emisyjnych jonów chromu. Jest to tym bardziej prawdopodobne, że przejścia absorpcyjne tych jonów w znacznym stopniu nakładają się. Zanik luminescencji z temperaturą nie zachodzi według pojedynczej eksponenty. Ignorowanie wpływu jonów wanadu na luminescencję chromu może prowadzić do niewłaściwego oszacowania wartości ΔE_q (w tanzanicie i tsaworycie).

8. Jony Mn^{2+} podstawiające jony Al^{3+} w strukturze spodumenu $LiAlSi_2O_6$ są defektami sieci, w których sąsiedztwie lokują się kolejne defekty obdarzone ładunkiem (1+). Takie miejsca w pobliżu jonów Cr^{3+} powodują, że energia przejścia emisyjnego jonu chromu ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ różni się nieco od linii emisji R jonu chromu w miejscu nie zdefektowanym oraz przyczyniają się do tego, że czas zaniku luminescencji ulega skróceniu.

9. Jony żelaza dwu- lub trójwartościowego spowodowały wygaszanie luminescencji w amfibolu (smaragdycie) oraz w piropie. Obecność jonów w sieci koczubeitu i kãmmeryty mogła przyczynić się dodatkowo do skrócenia czasów zaniku luminescencji w tych minerałach.

W niniejszej pracy po raz pierwszy przeprowadzono analizę widm luminescencji jonów Cr^{3+} w następujących minerałach: Cr-grossularze, tsaworycie, uwarowicie, tanzanie, wezuwianie, diopsydzie, fuchsycie, koczubeicie i kãmmerycie. W publikacjach innych autorów omówiono jedynie widma spodumenu, cyanitu i szmaragdu. Po raz pierwszy również dla jonu chromu w minerałach wykonano obliczenia energii poziomów wzbudzonych w Cr-grossularze, cyanicie, tanzanie i wezuwianie.

Przedstawione rezultaty badań i ich dyskusja wskazują, że zagadnienie właściwości luminescencyjnych jonów chromu w naturalnych krzemianach nie jest zamknięte. Należy dołożyć starań, aby pozyskać jeszcze szersze spektrum krysztalów o dobrej jakości optycznej, najlepiej różniących się zawartością jonów chromu, o minimalnej zawartości innych metali przejściowych z grupy 3d.

Literatura

- ANDREWS L. J., LEMPICKI A., MCCOLLUM B. C., 1981: *Spectroscopy and photokinetics of chromium (III) in glasses*. J. Chem. Phys., **74**, s. 5526—5538.
- ARMBRUSTER T., GROS E., 2000: *P4/n and P4nc long-range ordering in low-temperature vesuvianites*. Am. Mineral., **85**, s. 563—569.
- BARTHEM R. B., ABRITTA Y., EICHLER J. P. F., DESOURA BARRO F., 1982: *Some properties of the fluorescence spectra of heavily doped ruby*. J. Luminescence, **27**, s. 231—235.
- BRAWER S. A., WHITE W. B., 1977: *Optical properties of trivalent chromium in silicate glasses: A study of energy levels in the crossing region*. J. Chem. Phys., **67**, s. 2043—2055.
- BUCHERT J., KATZ A., AFLAND R. R., 1983: *Laser Action in Emerald*. J. Quantum Electron., **QE-19**, s. 1477—1478.
- MCCRAITH B. D., GLYNN T. J., IMBUSH G. F., REMEIKI J. P., WOOD D. L., 1982: *Exchange interaction in nearest-neighbour Cr³⁺ ion pairs in LiGa₅O₈:Cr³⁺*. Phys. Rev. B, **25**, s. 3572—3575.
- CALAS G., MANCEAU A., NOVIKOFF A., BOUKILI H., 1984: *Comportement du chrome dans les minéraux d'altération du gisement de Campo Formoso (Bahia, Brésil)*. Bull. Minéral., **107**, s. 755—766.
- CZAJA M., MAZURAK Z., 1993: *Vibrational structure of luminescence spectrum of Cr³⁺ in MgAl₂O₄*. Phys. Chem. Minerals, **20**, s. 120—122.
- CZAJA M., MAZURAK Z., 1994: *Crystal-field analysis of Cr³⁺ in grossular Ca₃Al₂(SiO₄)₃*. Optical Mater., **3**, s. 95—98.
- CZAJA M., MAZURAK Z., GODLEWSKI M., 1995 a: *Crystal-field analysis of the Cr³⁺ at monoclinic symmetry (C₂) in Ca₃Al₃Si₃O₁₂(OH) zoisite from Tanzania*. J. Applied Spectroscopy, **62**, s. 38—43.
- CZAJA M., MAZURAK Z., ŁUKOWIAK E., 1995 b: *Spectroscopic properties and crystal-field analysis of Cr³⁺ ions in kyanite Al₂SiO₅*. J. Applied Spectroscopy, **62**, s. 44—52.
- DONNELLY C. J., HEALY S. M., GLYNN T. J., IMBUSH G. F., MORGAN G. P., 1988: *Spectroscopic effects of small ⁴T₂–²E energy separations in 3d³⁺-ion systems*. J. Luminescence, **42**, s. 119—125.
- DYREK K., PŁATONOW A. N., SOJKA Z., ŻABIŃSKI W., 1992: *Optical absorption and EPR study of Cu²⁺ ions in vesuvianite („cypriine”) from Sauland, Telemark, Norway*. Eur. J. Mineral., **4**, s. 1285—1289.
- FAIRBANK W. M., KLAUMINZER G. K., SCHAWLOW A. L., 1975: *Excited-state absorption in ruby, emerald and MgO: Cr³⁺*. Phys. Rev. B, **11**, s. 60—78.

- FONGER W. H., STRUCK C. W., 1975: *Temperature dependences of Cr³⁺ radiative and nonradiative transitions in ruby and emerald*. Phys. Rev. B, **11**, s. 3251—3260.
- GHOSE S., TSANG T., 1971: *Ordering of V²⁺, Mn²⁺ and Fe³⁺ Ions in zoisite Ca₃Al₃Si₁₂(OH)*. Science, **171**, s. 374—376.
- GLYNN T. J., IMBUSH G. F., WALKER G., 1991: *Luminescence from Cr³⁺ centers in forsterite (Mg₂SiO₄)*. J. Luminescence, **48 & 49**, s. 541—544.
- IMBUSH G. F., 1987: *Radiative and nonradiative processes on transition metal ions in solids. In Spectroscopy of Solid State Laser-Type Materials*. Plenum Press, New York.
- KOZIARSKA B., GODLEWSKI M., SUCHOCKI A., CZAJA M., MAZURAK Z., 1994: *Optical properties of zoisite*. Phys. Rev. B, **50**, s. 12 297—12 300.
- LAKSHMAN S. V. J., REDDY B. J., 1974: *Optical absorption spectrum of Cr³⁺ in uwarovite garnet*. Physica, **71**, s. 197—203.
- ŁUKOWIAK E., HANUZA J., STREK W., CZAJA M., 1993: *Spectroscopic properties of Cr(III) ions in Cr-diopside crystal*. Bull. Polish Acad. Sci., Chemistry, **41**, s. 189—197.
- ŁUKOWIAK E., KOCHEL B., DEREŃ P., STREK W., 1994: *A stochastic analysis of the luminescence decay of Cr(III) in diopside*. J. Mol. Structure, **325**, s. 155—160.
- MAZURAK Z., 1994: *Luminescence and excited state ²E decay kinetics of Cr³⁺ in grossular Ca₃Al₂(SiO₄)₃*. Optical Mater., **3**, s. 89—93.
- MAZURAK Z., CZAJA M., 1996: *Optical properties of tsavorite Ca₃Al₂(SiO₄):Cr³⁺, V³⁺ from Kenya*. J. Luminescence, **65**, s. 335—340.
- MAZURAK Z., CZAJA M., HANUZA J., JEZOWSKA-TRZEBIATOWSKA B., 1988: *The spectroscopy of Cr³⁺ doped natural garnets as well as synthetic alexandrite and corundum*. In: *Proceedings of the First International School of ESTE, Wrocław*. World Scientific. Singapore.
- PETRUK W., 1964: *Determination of heavy atom content in chlorite by means of the X-ray diffractometer*. Am. Mineral., **49**, s. 61—71.
- PLATONOW A. N., 1976: *Priroda okraszki mineralow*. Nauka, Moskwa.
- PLATONOW A. N., TARAN M. N., MACIUK S. S., 1993: *Opticzeskij spiekt rjonow Cr³⁺ w wezuwanie*. Mineralogiczeskij Żurnal, **15**, s. 55—59.
- PLATONOW A. N., ŻABIŃSKI W., SACHANBIŃSKI M., 1995: *Optical absorption spectra of Mn³⁺ ions in vesuvianites from Lower Silesia, Poland*. Eur. J. Mineral., **7**, s. 1345—1352.
- PLATONOW A. N., LANGER K., ANDRUT M., CALAS G., 1996: *Cr³⁺ in phyllosilicates: Influence of the nature of coordinating ligands and their next cationic neighbors on the crystal field parameters*. Mineral Spectroscopy: A Tribute to Roger G. Burns. The Geochemical Society, Special Publication, No 5. Eds.: DYAR M. D., McCAMMON C., SCHEFER M. W.
- POWELL R. C., DiBARTOLO B., 1972: *Optical properties of heavily doped ruby*. Phys. Stat. Solidi (a), **10**, s. 316—357.
- POWELL R. C., 1998: *Properties of solid-state laser materials*. AIP Press. Springer-Verlag. New York.
- REISFELD R., 1988: *Spectroscopic properties of Cr(III) in transparent glass-ceramics and energy transfer from Cr(III) to Nd(III)*. In: *Proceedings of the First International School of ESTE*. World Scientific. Wrocław. Singapore.
- ROBBINS M., 1983: *The Collector's Book of Fluorescent Minerals*. Van Nostrand Reinhold Company Inc. New York.
- STREK W., ŁUKOWIAK E., JEZOWSKA-TRZEBIATOWSKA B., 1983: *Observation of antiresonance in fluorescence spectra of Cr³⁺ and Nd³⁺ doped glasses*. Z. Naturforsch., **38a**, s. 587—588.
- SUGANO S., TANABE Y., KAMIMURA H., 1970: *Multiplets of transition-metal ions in crystals*. Academic Press. New York.
- SZYMCZAK H., WARDZYŃSKA M., MYLNIKOVA I. E., 1975: *Optical spectrum of Cr³⁺ in the spinel LiGa₅O₈*. J. Physics C, **8**, s. 3937—3943.

- TARASZCZAN A. N., KUZNIECOW G. W., 1979: *Luminescencja jonow Cr^{3+} i Mn^{2+} w przyrodnych spodumenach*. Konstitucja i swojstwa minerałow, **13**, s. 97—102.
- WALKER G., GLYNN T. J., 1992: *Infra-red luminescence of iron-doped synthetic forsterite*. J. Luminescence, **52**, s. 131—137.
- WALKER G., KAMALUDDIN B., GLYN T. J., SHERLOCK R., 1994: *Luminescence of Ni^{2+} centers in forsterite (Mg_2SiO_4)*. J. Luminescence, **60**, s. 212—215.
- WALKER G., JAER EL., SHERLOCK R., GLYNN T. J., CZAJA M., MAZURAK Z., 1997: *Luminescence spectroscopy of Cr^{3+} and Mn^{2+} in spodumene $LiAlSi_2O_6$* . J. Luminescence, **72**, s. 278—280.
- WOOD D. L., 1963: *Absorption, fluorescence and Zeeman effect in emerald*. J. Chem. Physics, **42**, s. 3404—3410.
- WÓJTOWICZ A. J., 1991: *Luminescence of Cr^{3+} in kyanite*. J. Luminescence, **50**, s. 221—230.
- WÓJTOWICZ A. J., GRINBERG M., ŁEMPICKI A., 1991: *Spin-orbit coupling in Cr^{3+} ion in solid state materials*. Acta Phys. Polon. A, **79**, s. 235—237.
- YAMAGA M., HENDERSON B., O'DONELL K. P., 1989: *Tunnelling between excited 4T_2 and 2E states of Cr^{3+} ions with small energy separation—the case of GSGG*. J. Phys. Condens. Matter., **1**, s. 9175—9182.
- YAMAGA M., HENDERSON B., O'DONELL K. P., 1992: *Line shape of the Cr^{3+} luminescence in garnet crystals*, Phys. Rev. B, **46**, s. 3273—3281.
- YEUNG Y. Y., RUDOWICZ C., 1992: *Ligand field analysis of the $3d^n$ ions at orthorhombic or higher symmetry sites*. Computer Chem., **15**, s. 207—216.
- ZUNDU L., YIDONG H., 1993: *A direct calculation method for spectral parameters of the transitions between 4T_2 and 4A_2 in chromium-doped crystals*. J. Phys. Condens. Matter., **5**, s. 9411—9416.

MARIA CZAJA

Luminescence of chromium Cr^{3+} ions in natural silicates

Summary

This work presented here results of electron absorption and luminescence investigations of 14 natural silicates, which have contained chromium Cr^{3+} ion. The contents of it was from 0,02% and less (kunzite) to 11,2% (uvarovite). Many of minerals had also manganese, vanadium and iron admixture. Luminescence measurement as well as decay time were taken at room temperature and 77 K—4 K. The luminescence dependence on ligand crystal-field was analysed. Examples of strong and weak ligand crystal fields were demonstrated. Kämmererite, pyrope, Cr-grossular, tsavorite, tanzanite, spodumene, emerald, Cr-idocrase, kotchubeite and two crystal sites in kyanite were include to the first group. Weak crystal-field was found for uwarowite, one crystal site in kyanite, fuchsite diopside and Cr-amphibole. The dependence of the ${}^2\text{E}$ level splitting on ligand crystal field symmetry was mentioned. The smallest splitting (65 cm^{-1}) was found for trigonal crystal field C_{3i} in grossulars and emerald. For comparison in Cr-doped corundum the R -lines splitting is 29 cm^{-1} . For tetragonal C_{4v} crystal field in idocrase the splitting is 132 cm^{-1} and the biggest are for triclinic and monoclinic symmetry in tanzanite and kyanite up to 335 cm^{-1} . The influence of the first and next-neighbour coordination on crystal field parameters was discussed for fuchsite and kotchubeite, diopside and spodumene and grossular and idocrase. The influence of other transition elements on chromium luminescence was found, too. In kyanite the chromium ions were presented in different crystal sites and among them the energy transfer was very probable. Vanadium ions were presented in tsavorite and tanzanite and the energy from chromium ions was passed on to them. It was the cause of unexpected short decay time. Because of manganese ions in spodumene the several different chromium sites were created and their decay time were short, either. For pyrope and Cr-amphibole the chromium luminescence were completely quenched for reason of iron high content. For two chromium chlorites-kämmererite and kotchubeite — the clusters and Cr-Cr pairs were found. It was because of low luminescence intensity and short decay time of them.

The influence of other transition ions presented in studied crystals and the high chromium content on luminescence properties was detected only qualitatively. Author had not enough examples of each kind of minerals with different contents of doped ions to discuss this problem quantitatively. The electronic and vibronic energy levels — strong and weak — were discussed.

In this work for the first time the luminescence of Cr^{3+} ions in Cr-grossular, tsavorite, uvarovite, tanzanite, idocrase, diopside, fuchsite, kotchubeite and kämmererite were presented and discussed. For the first time for chromium ions in minerals the energies of excited levels and crystal-field parameters were calculated for Cr-grossular, kyanite, tanzanite and idocrase.

МАРИЯ ЧАЯ

Люминесценция хрома в натуральных силикатах

Резюме

В работе представлены результаты исследований с помощью электронной спектроскопии и люминесценции 14 минералов из группы силикатов, содержащих ион Cr^{3+} . Содержание этого иона колеблется в пределах от 0,02% и меньше (кунцит) до 11,2% (уваровит). Многие из этих минералов содержат также примеси марганца, ванадия и железа. Люминесцентный анализ и измерение времени жизни центров люминесценции выполнялись при низкой (температура жидкого азота или температура жидкого гелия) и комнатной температурах. Была проанализирована зависимость типа люминесценции от силы кристаллического поля лигандов. Исследуемые минералы охватывают примеры сильного и слабого кристаллического поля. К первой группе относятся: кеммерерит, пироп, хромовый и хром-ванадиевый гроссуляр, танзанит, сподумены, хром-содержащий берилл (изумруд), Cr-везувиан, кочубейт и кианит с двумя позициями алюминия в кристаллической решетке. Примеры слабого кристаллического поля лигандов представлены в Cr-амфиболе, диопсиде, Cr-мусковите (фуксите), уваровите и в одной позиции алюминия в кристаллической решетке кианита. Преслежено влияние симметрии кристаллического поля на величину расщепления энергетического уровня 2E_g . Самая низкая величина расщепления дублета линии R (65 см^{-1}) обнаружена для поля с симметрией C_{3i} в гроссуляре и изумруде. Для сравнения в тригональном поле вокруг ионов Cr^{3+} в корунде расщепление линии R составляет только 29 см^{-1} . Большая величина расщепления уровня 2E обнаружена для поля с симметрией C_{4v} везувиана (132 см^{-1}), а максимальная — для моноклинной и триклинной симметрии кианита или танзанита — до 335 см^{-1} . Сравнивая свойства люминесценции фуксита и кочубейта, диопсида и сподумена, а также гроссуляра и везувиана обсуждается влияние первой и второй координационной сферы. В работе рассматривается влияние других центров люминесценции на испускание световых фотонов ионами хрома. В кианите ионы хрома занимают неравномерные позиции в кристаллической решетке и между энергетическими уровнями этих ионов отмечен переход энергии. В тсаворите и танзаните присутствуют ионы ванадия, которым передается энергия энергетических переходов ионов хрома. Этот эффект является причиной уменьшения времени затухания люминесценции. Подобным образом ионы марганца, присутствующие в кристаллической решетке сподуменов, вызывают возникновение нескольких неравномерных позиций хрома, и также уменьшение времени затухания люминесценции. Высокие содержания железа в пиропе и Cr-амфиболе полностью тушат люминесценцию ионов Cr^{3+} . Для двух хромовых хлоритов — кеммерерита и кочубейта — подтвердилось образование хромовых кластеров и пар Cr-Cr. Эти эффекты были причиной малой интенсивности эмиссии этих кристаллов и также уменьшения времени затухания люминесценции. Описание влияния других ионов и высокого содержания Cr на проявление люминесценции хрома в этой работе представлено только

качественно. Количественное наблюдение этих явлений было невозможно так, как автор не обладал представительной коллекцией образцов определенного минерала, отличающегося составом примесей. В работе обсуждается взаимодействие электронных уровней с осцилляционными, обнаружены примеры сильного и слабого упругого взаимодействия между ними.

В данной работе впервые представлены спектры люминесценции ионов Cr^{3+} следующих минералов: Cr-гроссуляра, тсаворита, уваровита, танзанита, везувиана, диопсида, фуксита, кочубеита и кеммерерита. В работах других авторов были опубликованы только спектры сподумена, кианита и изумруда. Также впервые были рассчитаны энергии возбужденных уровней иона хрома для Cr-гроссуляра, кианита, танзанита и везувиана.

Redaktor
GRAZYNA WOJDAŁA

Redaktor techniczny
BARBARA ARENHÖVEL

Korektor
MIROSLAWA ŻŁOBIŃSKA

Copyright © 2002
by Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego
Wszelkie prawa zastrzeżone

ISSN 0208-6336
ISBN 83-226-1159-5

Wydawca
Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego
ul. Bankowa 12B, 40-007 Katowice
www.wydawnictwo.us.edu.pl
e-mail: wydawus@us.edu.pl

Wydanie I. Nakład: 200 + 50 egz. Ark. druk 5,25. Ark.
wyd. 6,5. Przekazano do składu w marcu 2002 r. Podpisano
do druku w czerwcu 2002 r. Papier offset. kl. III, 80 g.

Cena 9 zł

Łamanie: Pracownia Składu Komputerowego
Wydawnictwa Uniwersytetu Śląskiego
Druk i oprawa: „GOLDPRESS” s.c.
ul. Płonów 24, 41-200 Sosnowiec

MARIA CZAJA
Luminescencja jonów chromu w naturalnych krzemianach

Wykaz ważniejszych błędów dostrzeżonych w druku

Strona	Wiersz		Jest	Powinno być
	od góry	od dołu		
14	9		orbitami	orbitalami
22		15	1 τ_{eff}	1 τ_{eff}
23	14		68 μ s	115 μ s
23	15		115 μ s	68 μ s
38	14		τ_{eff}	τ_{eff}
53		15	W minerałach, których	W minerałach, w których

nr inw.: BG - 309458



BG 309458

ISSN 0208-6336
ISBN 83-226-1159-5