

LUMINESZENZSPEKTROSKOPISCHE IDENTIFIZIERUNG SPINVERBOTENER
ÜBERGÄNGE VON Cr^{3+} ALS VORAUSSETZUNG ZUR ANWENDUNG DES
“SUPERPOSITION MODEL” (SM) AUF UWAROWITE

von

M. Andrut & M. Wildner

Institut für Mineralogie und Kristallographie
Universität Wien, Geozentrum, Althanstrasse 14, A-1090 Wien

Das Konzept des Kristallfeldes hat bei der Interpretation physikalischer und chemischer Eigenschaften von Übergangsmetall-führenden Mineralen bisher eine breite und durchaus erfolgreiche Anwendung erfahren. Dazu zählen z.B. die Erklärung von Farbe und Pleochroismus, das inter- und intrakristallinem Verteilungsverhalten von Übergangsmetallionen oder der Einfluß der Kristallfeldstabilisierungsenergie CFSE auf thermodynamische Eigenschaften. Allerdings lag den bisherigen Kristallfeldberechnungen mit wenigen Ausnahmen die Annahme einer idealen oktaedrischen bzw. tetraedrischen Geometrie des lokalen Kristallfeldes als Näherung zugrunde. Diese ideale O_h - bzw. T_d -Symmetrie stellt im Vergleich mit den tatsächlichen Koordinationsverhältnissen zumeist eine grobe Vereinfachung dar.

Das ‘Superposition Model of Crystal Fields’ (SM) wurde von NEWMAN [1] entwickelt, um die geometrische und physikalische Information, welche durch verschiedene Kristallfeldparameter beschrieben wird, zu trennen. Seither wurde das SM erfolgreich für Verbindungen mit Lanthaniden eingesetzt, während es bisher nur einige wenige Anwendungen für die geowissenschaftlich relevanteren $3d^N$ Ionen gibt [2, 3, 4].

Ziel der gegenwärtigen Untersuchungen ist die Bestimmung verlässlicher, sog. intrinsischer SM-Parameter verschiedener $3d^N$ Übergangsmetallionen für zukünftige Anwendungen in den Geowissenschaften. Erste Untersuchungen wurden an Cr^{3+} -führenden Phasen durchgeführt. Dazu wurden Einkristalle von Uwarowit bei $1000^\circ C$ aus einer Mischung von 80 % Oxiden und 20 % Flux der Zusammensetzung $Na_2O K_2O 1.3 B_2O_3$ synthetisiert [5]. Zur Kristallstrukturverfeinerung wurden Röntgenbeugungsintensitäten bis $100^\circ 2\theta$ an einem Nonius Kappa CCD Diffraktometer gemessen.

Lumineszenzspektren wurden mit einem Renishaw RM 1000 Ramanspektrometer mit gekoppeltem Leica-Mikroskop DMLM aufgenommen. Die Spektren wurden mit der $6328\text{-}\text{Å}$ Linie eines He-Ne-Lasers angeregt. Aus den Lumineszenzspektren wurden die Lagen der durch Spin-Bahn Kopplung und trigonale Kristallfeldsymmetrie aufgespaltenen Folgeterme der spinverbotenen Übergänge $^4A_{2g} \rightarrow ^2E_g$ und $^4A_{2g} \rightarrow ^2T_{1g}$ bestimmt.

Die Kenntnis der Lage dieser Energierterme ist Voraussetzung für die richtige Zuordnung der entsprechenden Banden im Absorptionsspektrum und somit für die Bestimmung der Racah-Parameter B_{55} und C , sowie für die Abschätzung des Spin-Bahn Kopplungsparameters ζ . Polarisierte Einkristall-spekten wurden im Bereich 32000 cm^{-1} bis 10000 cm^{-1} an einem Bruker IFS66v/S FT-Spektrometer mit IRScopeII Mikroskop gemessen. Die Absorptionsbanden [cm^{-1}] wurden folgenden dd-Übergängen von Cr^{3+16l} zugeordnet: $14272 ({}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g, 'R_1')$, $14375 ({}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g, 'R_2')$, $15905 ({}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g})$, $20905 ({}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{2g}, 'B')$ und $22775 ({}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g})$. Weiters zeigt sich im Spektralbereich zwischen 14400 und 15000 cm^{-1} eine Bandenfeinstruktur, in der 'phonon sidebands' das sehr schwache und daher schwer beobachtbare ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{1g}$ Niveau überlagern. Mittels der Lumineszenzmessungen konnte schließlich ein Detail der Bandenstruktur bei 14575 cm^{-1} als ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{1g} 0''-0''$ Übergang identifiziert werden. In den nachfolgenden SM-Berechnungen wurde der Geometrie und Symmetrie des Ligandenfeldes durch die Polarkoordinaten der Liganden Rechnung getragen, welche aus der Strukturverfeinerung gewonnen wurden. Dadurch konnten die notwendigen 14 Kristallfeldparameter auf zwei intrinsische \bar{B}_k und zwei Exponentialparameter t_k reduziert werden, welche durch Anpassung an die optischen Absorptionsspektren gewonnen wurden. Die Berechnung der Energieniveaus aus den gewonnenen Parametern erfolgte mit dem HCFLDN2 Kristallfeld-Programmpaket von YEUNG [6]. Die beste Übereinstimmung fand sich für folgende Parameter: $\bar{B}_4 = 9525\text{ cm}^{-1}$, $t_4 = 7$, $\bar{B}_4 = 4650\text{ cm}^{-1}$, $t_2 = 3$, Racah $B_{35} = 714\text{ cm}^{-1}$, $B_{55} = 740\text{ cm}^{-1}$ und $C = 2980\text{ cm}^{-1}$. Diese Werte der SM-Parameter \bar{B}_k und t_k , welche an dem Uwarowit-Endglied bestimmt wurden, sollen nun in weiteren Untersuchungen als Startwerte für Cr^{3+} -haltige Mischkristalle der Granatreihe eingesetzt werden.

Literatur

- [1] NEWMAN, D. J. (1971): Theory of lanthanide crystal fields. - *Adv Phys*, 20, 197-256.
- [2] YEUNG, Y. Y., QIN, J., CHANG, Y. M. & RUDOWICZ, C. (1994): Correlation of spectroscopic properties and substitutional sites of Cr^{3+} in aluminosilicates: I. Kyanite. - *Phys Chem Min*, 21, 526-531.
- [3] QIN, J., RUDOWICZ, C., CHANG, Y. M. & YEUNG, Y. Y. (1994): Correlation of spectroscopic properties and substitutional sites of Cr^{3+} in aluminosilicates: II. Andalusite and sillimanite. - *Phys Chem Min*, 21, 532-538.
- [4] WILDNER, M. & ANDRUT, M. (1999): Crystal structure, electronic absorption spectra, and crystal field superposition model analysis of $\text{Li}_2\text{Co}_3(\text{SeO}_3)_4$. - *Z Kristallogr*, 214, 216-222.
- [5] LOWELL, J., NAVROTSKY, A., & HOLLOWAY, J. R. (1971): Synthesis of Uvarovite using a sodium-potassium borate flux. - *J Ceram Soc*, 54, 466.
- [6] CHANG, Y. M., RUDOWICZ, C. & YEUNG, Y. Y. (1994): Crystal field analysis of the $3d^n$ ions at low symmetry sites including the "imaginary" terms. - *Computers in Physics*, 8, 583-588.