

М. Л. ГАФТ, Б. С. ГОРОБЕЦ, И. С. НАУМОВА и др.

24. Nisbet E. G., Bickle M. I., Martin A. The mafic and ultramafic lavas of the Belingwe Greenstone Belt, Rhodesia.—J. Petrol., 1977, 18, N 4, p. 521—566.
25. Ryke D. R., Naldrett A. J., Eckstond O. K. Archaean ultramafic flows in Munro Township, Ontario.—Bull. Geol. Soc. Amer., 1973, 84, N 3, p. 955—977.
26. Segnit E. The section $\text{CaSiO}_3\text{—MgSiO}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$.—Miner. Mag. 31, 1956, p. 218—226.
27. Sun S.-S., Nesbitt R. W. Petrogenesis of Archaean ultrabasic and basic volcanics; evidence from rare earth elements.—Contrib. Mineral. and Petrol., 1978, 65, N 3, p. 301—325.
28. Villaume J. F., Rose A. W. The geochemistry of some Archean ultramafic lavas. Chim. Geol., 1977, 19, N 1, p. 43—60.
29. Wilkinson I. Ultramafic inclusions and high pressure megacrysts from a nepheline sill Nandewar Mountains, North-Eastern New South Wales, and their bearing on the origin of certain Ultramafic inclusions in alkaline volcanic rocks.—Contrib. Miner. Petrol. 1975, 51, N 4, p. 235—262.

Всесоюзный научно-исследовательский
геологический институт, Ленинград

Поступила в редакцию
17.VI 1980 г.

УДК 549:535.37

Связь люминесцентных свойств с кристаллохимическими особенностями минералов марганца

М. Л. Гафт, Б. С. Горобец, И. С. Наумова, Н. А. Миронова, Г. А. Гринвальд

Установлена люминесценция ионов Mn^{2+} в 12 минералах марганца: гельвине, родоните, рурохрозите, трипилите, джимбоните, Mn -апатите, севергините, Mn -миларите, Mn -курчатовите, Mn -кальците и карфолите. Показано, что люминесцентные свойства марганцевых минералов определяются их кристаллохимическими особенностями. Рассмотрены механизмы переноса энергии возбуждения.

Ряд соединений Mn^{2+} обнаруживает красную люминесценцию, обусловленную излучательными ($d-d$)-переходами в Mn^{2+} . Такое свечение установлено в MnF_2 [14], MeMnHal_3 , где Me—Na, K, Rb, Cs, $(\text{CH}_3)_4\text{N}$, Hal—F, Cl, Br [15, 16, 19], и некоторых других веществах. Люминесцентные характеристики соединений существенно зависят от их структуры. Особенно четко различаются температуры тушения люминесценции (T_q). По T_q можно выделить два принципиальных случая. В первом при температурах выше 100 К свечение полностью погашено даже в чистых солях, содержащих не более $10^{-3}\%$ примесей (MnF_2 , RbMnF_3 , KMnF_3 , NaMnF_3 , CsMnF_3 , BaMnF_4), что обусловлено передачей энергии возбуждения по соседним ионам Mn^{2+} (движение экситона) с последующим ее попаданием на какой-либо центр тушения, который либо рассеивает энергию в виде фононов, либо излучает фотоны в ИК-области (например, Fe^{2+} , Ni^{2+}). Центрами излучения при этом являются чаще всего ионы Mn^{2+} , расположенные рядом с оптически неактивными дефектами, способными локализовать экситон в потенциальной яме. С позиций кристаллохимии сильное влияние различного рода дефектов на тушение и люминесценцию связывается с наличием цепочек Mn —анион— Mn в двух или трех направлениях с близкими межатомными расстояниями в цепочке. При этом вероятность попадания экситона в ловушку относительно велика [19]. Во втором случае в чистых солях интенсивность свечения практически одинакова при комнатной и низкой температурах: $\text{Mn}_4\{(\text{CH}_3)_4\text{NH}_4\text{Cl}_3\}$ [19], NaMnCl_3 [3], ряд комплексных соединений Mn^{2+} [11]. В последних центрами люминесценции

являются невозмущенные ионы Mn^{2+} . Свечение релаксированных экситонов, связанных с околодефектными ионами Mn^{2+} , проявлено крайне слабо. Это объясняется наличием обменно-связанных цепочек Mn — анион — Mn только в одном направлении. Миграция экситонов вдоль такой цепочки запрещена, так как в противном случае переход возбуждения с узла на узел сопровождался бы большим изменением проекции спина [3]. Передача возбуждения между цепочками запрещена из-за слабого взаимодействия. При искусственном введении центров тушения (Cu^{2+}, Ni^{2+}) T_g резко понижается. Эти ионы замещают Mn^{2+} в цепочках Mn — анион — Mn , вследствие чего возрастает вероятность локализации экситона и его безызлучательного распада в центре тушения. В комплексных соединениях Mn^{2+} [11] его молярная доля приближается к содержаниям примесного Mn в люминофорах ($\sim n\%$) и различия в люминесцентных свойствах тех и других нивелируются.

Указанные исследования относились только к синтетическим соединениям Mn^{2+} , о свечении же марганцевых минералов до последнего времени ничего не было известно. Недавно нам удалось установить люминесценцию пяти таких минералов: родонита, родохрозита, джимбоита, триплита и Mn -танталита. Характеристики их свечения и краткое объяснение особенностей его механизма были даны в работе [4]. В настоящей статье приведены детальные результаты изучения люминесценции указанных минералов, а также еще семи, исследованных впервые. Это собственно марганцевые минералы: севергинит, карфолит, гельвин, Mn -миларит (синтетический), а также марганецсодержащие минералы: Mn -курчатовит (4,6 % MnO), Mn -кальцит (4 %), Mn -апатит (2 %). Ниже рассмотрена связь их люминесцентных свойств с кристаллохимическими особенностями и качественный механизм возбуждения, переноса энергии и излучения в марганцевых минералах.

В структурах большинства рассмотренных минералов марганца атомы Mn , связываясь через кислород, образуют цепочки, ленты, слои, каркасы.

Исследованные Mn -минералы можно подразделить на четыре подгруппы соответственно различным возможным путям сочленения Mn -полиэдров (рис. 1): 1) «одиночные» ионы Mn^{2+} , связь между которыми осуществляется только через два кислорода (карфолит); 2) одномерные цепочки ионов Mn^{2+} , в которых они связаны через один кислород (Mn -апатит); 3) ленты (слои) ионов Mn^{2+} , связанные через один кислород (родонит, триплит, Mn -миларит); 4) трехмерное сочленение (каркасы) ионов Mn^{2+} , связанных через один кислород (родохрозит, Mn -кальцит, джимбоит).

Техника эксперимента

Измерения производились при температуре 77 и 300 К. Родонит, родохрозит и триплит исследовались также при 4,2 К. Фотoluminesценция (ФЛ) возбуждалась ртутно-кварцевым осветителем ОИ-18 со светофильтром УФС-2, совмещенным с кюветой, содержащей водный 30 %-ный раствор $NiSO_4$. Спектры излучения определялись с помощью монохроматора МДР-2. Приемником служил фотоумножитель ФЭУ-106 (иногда ФЭУ-62). Сигнал с ФЭУ поступал на самопишущий потенциометр КСП-4. Рентгенлюминесценция (РЛ) возбуждалась на установке УРС-55а с трубкой БСВ-2 (Мо, сила тока 10—12 мА, напряжение 55 кВ). Спектры возбуждения ФЛ определяли на установке со скрещенными монохроматорами ДМР-4 и МДР-2, источником возбуждения служила ксеноновая лампа ДКсШ-1000. В измеренные спектры внесены

поправки, учитывающие неравномерную спектральную чувствительность аппаратуры. Истинное распределение энергии в спектре излучения лампы ДКсШ определено с помощью стандартного красного люмоген-энергетический выход которого практически не зависит от $\lambda_{\text{возб}}$. Межатомные расстояния в минералах рассчитывались на ЭВМ на основе опубликованных литературных данных [2].

Обсуждение экспериментальных результатов

1. Идентификация центров первичного поглощения (возбуждения). Спектры ФЛ и возбуждения представлены на рис. 2, а спектры РЛ — на рис. 3. Спектры возбуждения минералов имеют полосы ($d-d$)-пере-

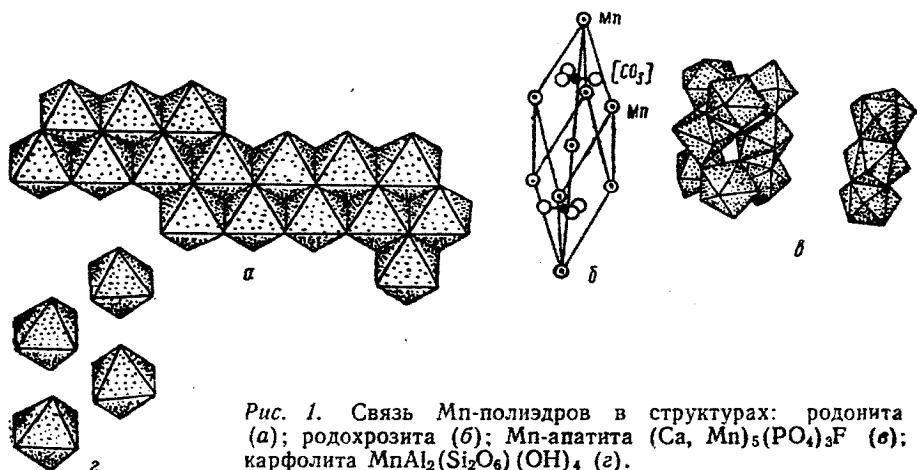


Рис. 1. Связь Mn-полиэдров в структурах: родонита (а); родохрозита (б); Mn-апатита $(\text{Ca}, \text{Mn})_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ (в); карфолита $\text{MnAl}_2(\text{Si}_2\text{O}_6)(\text{OH})_4$ (г).

ходов, которые удается надежно интерпретировать. Их четкое проявление и хорошее соответствие полосам возбуждения Mn^{2+} в ранее изученных соединениях, содержащих примесь Mn [8], однозначно доказывают, что красная люминесценция возбуждается в видеообразующих ионах Mn^{2+} . Последние входят: 1) в искаженные кислородные тетраэдры (гельвин); 2) в тетраэдры и октаэдры (Mn-миларит); 3) в октаэдры (другие исследованные минералы).

Спектральное положение полос возбуждения оказалось, как и следовало ожидать, весьма близким к расположению соответствующих полос в спектрах поглощения [7]. Полосы, наблюдаемые в спектрах возбуждения, соответствуют термам 4_G , 4_P , 4_D и 4_F конфигурации $3d^5$ иона Mn^{2+} , которые расщеплены кристаллическим полем (КП) [6, 8]. Отчетливо наблюдается значительно большее сжатие полос возбуждения $\text{Mn}^{2+}_{\text{тетр}}$ в гельвине по сравнению с $\text{Mn}^{2+}_{\text{окт}}$ в других минералах (рис. 2). У Mn-миларита, содержащего как $\text{Mn}^{2+}_{\text{окт}}$, так и $\text{Mn}^{2+}_{\text{тетр}}$, в спектре люминесценции наблюдаются две полосы: при 605 и 650 нм.

Полоса излучения при 605 нм не возбуждается в полосе, связанной с поглощательным электронным переходом на уровень ${}^4T_1(G)$. Положение и количество остальных полос возбуждения для обеих полос люминесценции одинаково. Таким образом, наличие двух полос излучения у Mn-миларита связано не с возбуждением различных центров Mn^{2+} в октаэдре и тетраэдре, а с различными переходами в пределах одного центра $\text{Mn}^{2+}_{\text{тетр}}$ на уровня ${}^4T_1(G)$ и ${}^4T_2(G)$.

Для тех минералов, в спектрах возбуждения которых четко проявились переходы на уровни 4A_1 , $^4E(G)$ и $^4E(D)$ с энергией, не зависящей от силы КП (D_q), оказалось возможным рассчитать по известным формулам [6] параметры Рака B и C , а также оценить D_q , используя измеренные частоты переходов (см. таблицу). Они оказались характерными для Mn^{2+} в октаэдрической координации [6—8] и показы-

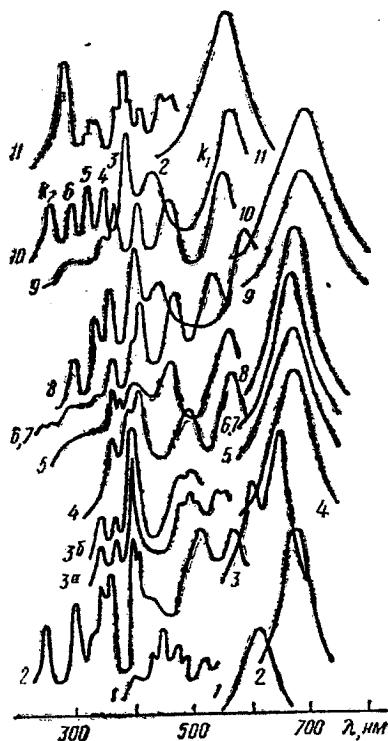


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции марганцевых минералов при 77 К: 1 — гельвин; 2 — севергинит; 3 — Mn-миларит (а — спектр возбуждения полосы люминесценции при 650 нм; б — при 605 нм); 4 — триплит; 5 — родохрозит; 6 — Mn-кальцит; 7 — Mn-курчатовит; 8 — Mn-танталит; 9 — джимбоит; 10 — апатит.

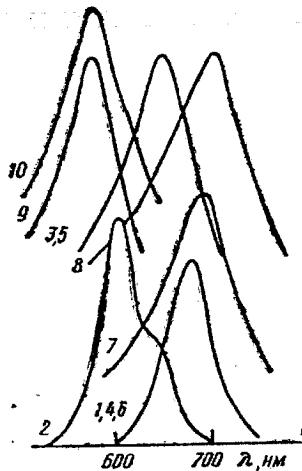


Рис. 3. Спектры рентгенолюминесценции марганцевых минералов при 77 К: 1 — севергинит; 2 — Mn-миларит; 3 — триплит; 4 — родонит; 5 — родохрозит; 6 — Mn-кальцит; 7 — Mn-курчатовит; 8 — джимбоит; 9 — карфолит; 10 — апатит.

вают, что первичное поглощение и возбуждение марганцевых минералов действительно происходит в ионе $Mn^{2+}_{\text{окт}}$.

2. Механизмы передачи энергии между центрами поглощения и излучения или тушения. В большинстве марганцевых минералов свечение наблюдается лишь при $T < 100$ К (рис. 4). Кроме того известно, что для примесных ионов Mn^{2+} температура их полного тушения (~ 800 К) всегда существенно выше. Рассмотрим подробнее причины, обусловливающие различие температурных характеристик люминесценции собственного и примесного Mn^{2+} .

Сопоставление люминесцентных характеристик с кристаллохимическими особенностями марганцевых минералов показывает, что для объяснения резких различий T_q наиболее приемлема «модель ловушек», предложенная Р. Грином [14] и дополненная Х. Ямamoto [19] и Р. Брон [3]. Усиление миграции энергии возбуждения по кристаллу резко повышает вероятность попадания ее на центры тушения, различные типы которых всегда имеются в реальном кристалле. Этим объясняется резкое понижение T_q в большинстве марганцевых минералов по срав-

нению с T_g одиночных примесных центров Mn^{2+} (до их концентрации $\sim n \cdot 10^{-2} \%$ MnO).

В то же время необычным является отсутствие тушения в собственно марганцевом минерале карфолите и в Mn -апатите. В отличие от большинства других исследованных минералов, имеющих цепочки $Mn-O-Mn$, расположенные в двух или трех направлениях, в структуре Mn -апатита такая цепочка образуется лишь в одном направлении. В структуре карфолита таких цепочек вообще нет, а существуют только цепочки

$Mn-O-O-Mn$. Наличие «лишнего» кислорода, как известно [18], резко снижает величину обменного взаимодействия между соседними ионами Mn^{2+} , а следовательно, и эффективность переноса энергии между ними по этому механизму. В результате и тушение люминесценции проявляется слабо вплоть до 300 К и даже выше.

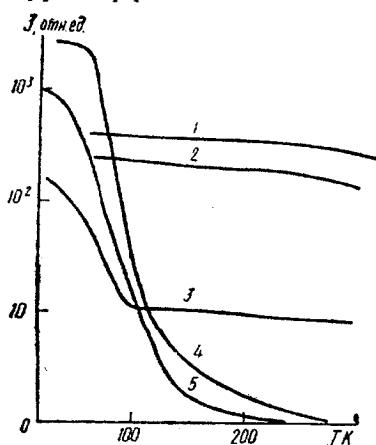


Рис. 4. Зависимость интенсивности люминесценции марганцевых минералов от температуры: 1 — карфолит; 2 — Mn -апатит; 3 — родонит; 4 — родохрозит; 5 — трипилит.

Вероятно, в Mn -апатите вследствие наличия лишь одномерных цепочек происходит автолокализация экситона, как и в $CsMnCl_3 \cdot 2H_2O$ [3]. При этом отсутствует миграция возбуждения, а значит, и тушение.

Спектроскопические характеристики фотoluminesценции Mn^{2+} в марганцевых минералах

Энергии уровней, параметры Mn^{2+}	Гельвин	Севергинит	Трипилит	Родохрозит	Родонит	Mn -курчатовит	Mn -танталит	Джимбоит
Центр возбуждения, см⁻¹								
${}^4T_{1g}(G), \kappa_1$	20100	17390	17550	17540	17400	16350	17250	17240
${}^4T_{2g}(G), \kappa_2$	21700	23600	21050	21000	21720	21740	21720	22220
${}^4E_g, {}^4A_{1g}(G), \kappa_3$	22800	24200	—	—	—	—	—	—
${}^4E_g, {}^4A_{1g}(D), \kappa_4$	22200	24100	23520	23500	24400	24100	23520	24400
${}^4T_{2g}(D), \kappa_5$	25800	28350	27040	27020	26650	26670	26680	27400
		28500	—	—	29000	—	—	—
${}^4E_g(D), \kappa_6$	Не обн.	28600	Не обн.	28570	29250	28570	28650	29230
${}^4T_{1g}(P), \kappa_7$	»	30230	»	»	Не обн.	32100	32260	Не обн.
${}^4A_{1g}(F), \kappa_8$	»	40000	»	»	»	Не обн.	Не обн.	»
B	Не опр.	635	Не опр.	720	690	640	730	730
C	»	3560	»	3270	3500	3540	3240	3240
C/B	»	5,6	»	4,5	5,1	5,5	4,4	4,4
D_g	—	820	—	880	970	990	880	880
Центр излучения, нм								
${}^4T_1(G,I)-{}^6A_1$	610	655	680	680	680	680	705	705
Полуширина	55	60	75	75	75	75	100	100

Одномерные цепочки Mn—O—Mn образуются, согласно структурным данным, также и в севергините и Mn-танталите, в которых, тем не менее, наблюдается сильное температурное тушение люминесценции уже выше 100 К. Для Mn-танталита это можно попытаться объяснить большей неупорядоченностью структуры, что может приводить к «квазидвухмерному» обмену между ионами Mn²⁺. Для севергинита столь раннее тушение мы объяснить пока не можем.

Анализ особенностей температурного тушения минералов марганца с кристаллохимических позиций позволяет качественно оценить роль механизмов, определяющих миграцию энергии по цепочкам Mn—O—Mn и ее передачу на центры свечения — околодефектные ионы Mn, либо на центры тушения, например Fe²⁺.

Известны следующие механизмы передачи энергии в кристаллах: излучательно-реабсорбционный, электрон-фононный, резонансный (диполь-дипольный, диполь-квадрупольный, квадруполь-квадрупольный, электрические, магнитодипольный) и обменный. Сразу можно исключить из рассмотрения реабсорбционный механизм: эффект миграции энергии не изменяется при истирании материала в порошок, что резко снижает реабсорбцию. Отпадает и диполь-дипольный механизм, поскольку d—d-переходы в ионе Mn²⁺ запрещенные. Как известно, по величине преенебрежимо мал и магнитодипольный механизм для Mn²⁺ [12]. Остальные механизмы нуждаются в более или менее детальном разборе. Рассмотрим последовательно два этапа переноса энергии: 1) эстафетная передача энергии по цепочке Mn—O—Mn—O... — движение экситона, 2) его локализация и передача энергии от иона Mn²⁺ в цепочке на центр свечения или центр тушения.

Взаимодействие ионов Mn²⁺ между собой исследовалось многими авторами. Из теории Д. Декстера [12] следует, что при содержании Mn²⁺ ≥ 2 % существенны только диполь-квадрупольный или обменный механизмы переноса энергии по марганцевым центрам, различить которые трудно. В работе [1] сделан важный вывод о преобладании обменного механизма над электрон-фононным для Mn²⁺ в KZnF₃ и KMgF₃ при содержании 0,5–10 мол. % Mn²⁺. Экспериментальные доказательства наличия существенного обменного взаимодействия Mn—O—Mn в марганцевых минералах найдены также в работах [13, 17]. Если преенебречь, согласно работе [1], электрон-фононным взаимодействием, то решить вопрос о преобладании обменного или диполь-квадрупольного механизма в конкретных случаях позволяет иногда следующий критерий. Вероятность индуктивного электрического резонансного взаимодействия зависит только от расстояния между центрами, а эффективность обменного взаимодействия, обусловленного перекрытием волновых функций соседних атомов, должна зависеть еще и от структуры кристалла [9], т. е. от числа соседей и их расположения.

В настоящей работе вывод о преобладании обменной миграции энергии возбуждения по ионам Mn²⁺ сделан на основании данных, полученных при изучении люминесценции карфолита, для которого характерна высокая T_q, свидетельствующая об отсутствии миграции энергии. Расстояние Mn—Mn в карфолите, равное 0,51 нм, меньше, чем в севергините (0,712 нм), в котором перенос энергии приводит к тушению уже при ~ 100 К. Если бы тушение было следствием миграции энергии за счет диполь-квадрупольного резонанса, то в карфолите оно было бы проявлено сильнее, чем в севергините. Поскольку зависимость обратная, то объяснение было найдено в уникальной особенности структуры карфолита, в котором ионы Mn связаны между собой во всех трех направлениях не через один, а через два кислорода. Известно, что раз-

деление парамагнитных ионов через два диамагнитных иона решетки (кислород) уменьшает обменное взаимодействие примерно в два раза [18]. В сочетании со сравнительно большим расстоянием Mn—Mn это и приводит к отсутствию миграции энергии возбуждения в карфолите. Именно предположение об отсутствии обменного взаимодействия между ионами Mn²⁺ позволяет объяснить еще и тот необычный факт, что карфолит — единственный из исследованных марганцевых минералов, в котором РЛ ионов Mn²⁺ наблюдалась, а ФЛ — нет. Это, по-видимому связано с тем, что одиночные ионы Mn вследствие сильной запрещенности (*d*-*d*)-переходов практически не возбуждаются по внутрицентровому механизму (ФЛ). Возбуждение Mn²⁺ этим путем становится эффективным лишь при образовании обменно-связанных пар, в которых существенно снимается запрет на переход [13]. Снятие запрета реализуется почти во всех минералах Mn, структуры которых (кроме карфолита) допускают образование сильно связанных обменным взаимодействием ионов Mn²⁺. Эти минералы хорошо люминесцируют при фотовозбуждении в полосах поглощения Mn²⁺. Приведенные экспериментальные факты говорят о том, что эстафетная миграция энергии возбуждения по Mn²⁺, скорее всего, обусловлена обменным (точнее, сверхобменным) механизмом, хотя нельзя пренебречь и потенциальной ролью электронно-колебательного взаимодействия.

Рассмотрим конечный этап передачи энергии возбуждения на околовадефектный ион Mn²⁺ или на центр тушения. Односторонний характер передачи энергии при низких температурах (т. е. энергия возбуждения или экситон попадает в ловушку и затем не передается опять в цепочку ионов Mn, а преобразуется в фотоны или фононы) свидетельствует об участии электрон-фононного механизма на этапе релаксации (локализации) экситона. При обменном механизме вероятность попадания энергии возбуждения (экситона) в ловушку и выхода из нее одинаковы. Вероятности же переноса энергии с испусканием и поглощением фона, как известно, различны: при достаточно низких температурах фонон при передаче может только испускаться [5]. Если поглощения фона ионом Mn²⁺ с выходом энергии из ловушки (освобождением экситона) не происходит, то возрастает вероятность девозбуждения за счет испускания центром фотона люминесценции или же фононов и ИК-фотонов тушения. Последний случай реализуется во многих образцах исследованных минералов, которые не обладают собственной низкотемпературной люминесценцией Mn²⁺, так как они содержат более 1 % Fe.

3. Идентификация центров излучения. Спектры возбуждения минералов изоморфного ряда: кальцита, Mn-кальцита, родохрозита, показаны на рис. 5. Положение одноименных полос возбуждения практически одинаково, и, следовательно, очень близки структурные и энергетические характеристики центров возбуждения Mn₃²⁺ в кальците и Mn²⁺ в родохрозите. Между тем излучение иона Mn²⁺ сдвинуто в красную область на ~ 1000 см⁻¹ в Mn-кальците и родохрозите по сравнению с кальцитом. Подобный сдвиг обнаружен и у двух других изоструктурных пар минералов (рис. 6): (Ca, Mg, Mn)-триплита (590 нм [8]) и собственно марганцевого триплита (680 нм); миларита с ~ 10⁻² % Mn (дублет 550, 600 нм) и Mn-миларита (600, 650 нм). Из этого следует, что если внешнее фотовозбуждение способны поглощать любые невозмущенные ионы Mn²⁺ возб., то красное излучение происходит только в некоторых, околовадефектных ионах Mn²⁺_{изл.}, к которым возбуждение поступает обменным путем. Возможно, в таком центре имеется сильное электрон-фононное взаимодействие, сдвигающее $\rho_{\text{макс}}^{\text{изл.}}$ в темно-красную область.

Действительно, в синтетическом карбонате марганца удалось методом фотонного счета при 20 К зафиксировать бесфоновую линию излучения 604 нм на коротковолновом краю широкой интенсивной электронно-колебательной полосы с $\lambda_{\text{макс}} = 680$ нм (Э. В. Матюшкин).

Однако указанная причина, вероятно, не главная и уж во всяком случае не единственная. По диаграмме Танабе—Сугано, чтобы сдвинуть $\lambda_{\text{макс}}$ до 700 нм, сила КП должна соответствовать значению $D_{q_{\text{окт}}} \sim 1500$ см⁻¹ по сравнению с $D_{q_{\text{окт}}} 600$ —800 см⁻¹ для невозмущенного иона $Mn^{2+}_{\text{возд}}$. В октаэдрах с данными лигандами это нереально.

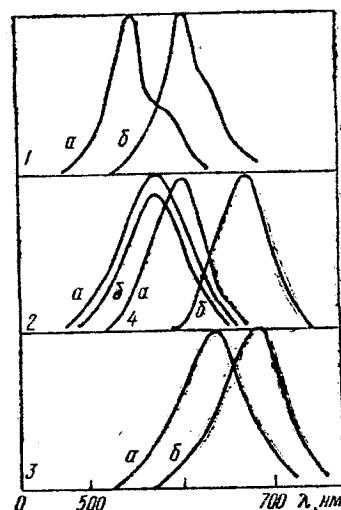
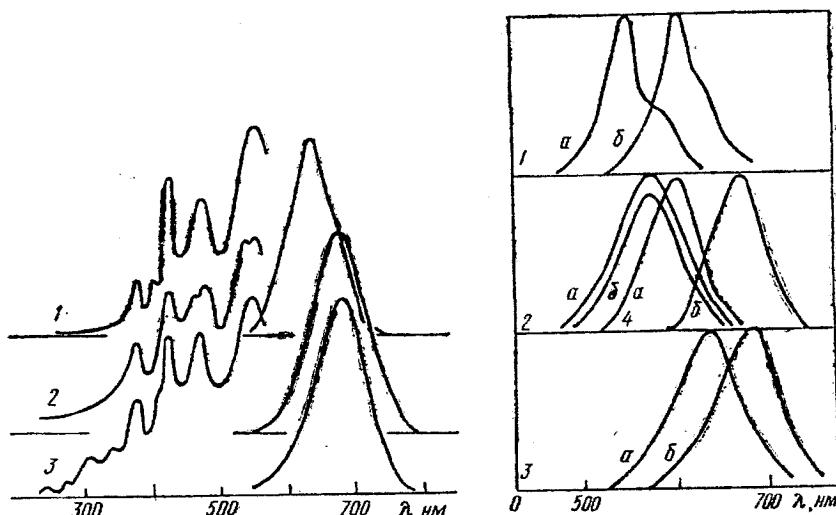


Рис. 5. Спектры возбуждения люминесценции при 77 К в минералах: 1 — $\text{CaCO}_3 : \text{Mn}$ ($\sim 10^{-2} \%$ MnO); 2 — $(\text{Ca}, \text{Mn})\text{CO}_3$ ($\sim 4 \%$ MnO); 3 — MnCO_3 .

Рис. 6. Спектры люминесценции примесного и собственного Mn^{2+} в изоструктурных минералах: 1, *a* — ильменит ($\sim 10^{-2} \%$ MnO) и 1, *b* — Mn-ильменит; 2, *a* — апатит ($\sim 10^{-2} \%$ MnO) и 2, *b* — Mn-апатит ($\sim 2 \%$ MnO); 3, *a* — кальцит ($\sim 10^{-2} \%$ MnO) и 3, *b* — родохрозит; 4, *a* — $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Mn})$ -триплит [8] и 4, *b* — триплит.

Однако вполне возможно, что околодефектный ион $\text{Mn}^{2+}_{\text{изл}}$ находится в иной координации, неизвестный соседний дефект не имеет локальной зарядовой компенсации и потому создает достаточно большое КП. При $D_g \sim 1500$ см⁻¹ наряду с обычным излучательным уровнем ${}^4T_1(G)$ необходимо равноправно учитывать и уровень ${}^4T_1(I)$. Последний в экспериментальных работах по люминесценции Mn^{2+} ранее не рассматривался, поскольку не возникал вопрос об интерпретации столь длинноволновых полос излучения, около 700 нм. Интересно проследить следующую параллель. Ранее А. Н. Таращану [8] удалось удовлетворительно объяснить резкое изменение цвета люминесценции примесного иона Mn^{2+} от зеленого до оранжево-красного в различных минералах, доказав перемену излучательного уровня — ${}^4T_2(G)$ на ${}^4T_1(G)$, тогда как природа лигандов и координационное число влияют гораздо слабее. Так и в рассматриваемом случае: по-видимому, используя принципиально новый излучательный уровень ${}^4T_1(I)$, проявляющийся лишь в значительно более сильном, чем обычно, локальном КП, удается понять почти всеобщий сдвиг люминесценции концентрированных соединений марганца в темно-красную область.

Для пары Mn-апатит (с 2 % MnO) — обычный апатит (с $10^{-1} \%$ MnO) не наблюдается сдвига $\lambda_{\text{макс}}^{\text{изл}} \approx 580$ нм (рис. 6). В апатитах нет

переноса энергии в одномерных цепочках $Mn-O-Mn$, поэтому Mn^{2+} ^{воз} и Mn^{2+} ^{изл} тождественны. Эти ионы изовалентно замещают Ca^{2+} , около них нет дефектов, создающих сильное локальное КП, и последнее характеризуется обычными значениями D_q [8].

Наконец, отметим еще одну особенность. У некоторых минералов полосы РЛ сдвинуты на 40—50 нм в коротковолновую часть относительно полос ФЛ. Это свидетельствует о перераспределении вкладов в излучение с верхнего уровня $^4T_2(G)$ и нижележащего $^4T_1(G)$ или $^4T_1(I)$. Известно, что рекомбинационный механизм возбуждения способствует излучению с верхних уровней, а электрон-фононное взаимодействие стремится перевести электрон на нижние возбужденные уровни. Наложение этих противоположных тенденций приводит иногда к наблюдаемым сдвигам полос РЛ по отношению к ФЛ.

Выводы

1. Обнаружена красная люминесценция ионов Mn^{2+} в минералах: родоните, родохрозите, триплите, джимбоите, Mn-танталите, севергините, Mn-миларите, Mn-курчатовите, Mn-кальците и оранжевая люминесценция в гельвиине, Mn-апатите, карфолите.

2. Люминесцентные свойства марганцевых минералов определяются их кристаллохимическими особенностями. В минералах, структура которых состоит из двух- или трехмерных цепочек $Mn-O-Mn...$, происходит миграция энергии возбуждения Mn^{2+} по решетке. Излучение наступает в околодефектных ионах Mn^{2+} , на которых локализуется и излучательно распадается марганцевый экситон. $\lambda_{\text{изл}}^{\text{макс}}$ смещается в длинноволновую сторону по сравнению с примесным центром Mn^{2+} . Если в структуре минералов имеются только одномерные цепочки $Mn-O-Mn...$, то миграция не происходит из-за запрета по спину. Люминесцируют обычные, регулярные ионы Mn^{2+} , температура тушения которых значительно выше (Mn-апатит). В карфолите ионы Mn^{2+} соединяются во всех трех измерениях только через два кислорода. Это резко снижает взаимодействие ионов Mn^{2+} между собой, что обуславливает отсутствие миграции энергии возбуждения экситона и как следствие — высокую температуру тушения люминесценции.

3. Зависимость люминесцентных свойств марганцевых минералов от особенностей взаимного расположения ионов Mn^{2+} , а не только от расстояния $Mn-Mn$ позволяет заключить, что перенос энергии обусловлен обменным взаимодействием.

Авторы благодарят Э. В. Матюшкина и М. И. Самойловича за обсуждение полученных результатов.

SUMMARY

Luminescence of intrinsic ions Mn^{2+} is observed in 12 manganese minerals, such as helvite, rhodonite rhodochrosite, triplite, jimboite, mangan-tantalite, mangan-apatite, severginit, Mn-milarite, Mn-kurchatovite, mangalcalcite and carpholite. If the mineral contains two or three-dimensional chains $Mn-O-Mn-O$, excitation energy is shown to migrate over the lattice which results in the following distinctions from luminescent properties of impurity Mn^{2+} in isostructural nonmanganese minerals: a) a sharp drop in luminescence quenching temperature due to an enhanced probability of excitation energy to hit quenching centres, b) a long-wave shift λ rad/max., for luminescence proceeds at local levels of almost defective Mn^{2+} where the shift occurs either due to the electron-phonon interaction or due to a strong local crystalline field in which the radia-

tion level in Mn^{2+} varies. If there are only unidimensional chains or Mn ions are linked through two oxygen ions, the energy migration does not take place and the luminescence peculiarities mentioned are not observed. Dependence of luminescent features on peculiarities of Mn mutual arrangement and not only on their spacing permits a statement on energy transfer following the exchange mechanism.

1. Альтшулер Н. С., Еремин М. В. Обменное и спинорбитальное взаимодействие ионов Mn^{2+} в кристаллах $KZnF_3$ и $KMgF_3$.—Физика твердого тела, 1979, 2, вып. 1, с. 181—186.
2. Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии.—М.: Недра, 1976.—344 с.
3. Брон Р. Я., Еременко В. В., Матюшкин Э. В. Локализация электронного возбуждения в квазидномерном антиферромагнетике $CsMnCl_3 \cdot 2H_2O$.—Физика низких температур, 1979, 5, № 6, с. 659—663.
4. Горобец Б. С., Гифт М. Л., Лаверова В. Л. Фотолюминесценция марганцевых минералов.—Журн. прикл. спектроскопии, 1978, 29, вып. 6, с. 1100—1102.
5. Зверев Г. М., Куратев И. И., Онищенко А. Н. Безызлучательная передача энергии возбуждения между трехвалентными редкоземельными ионами в кристаллах.—В кн.: Спектроскопия кристаллов. М., 1975, с. 184—192.
6. Марфунин А. С. Введение в физику минералов.—М.: Недра, 1973.—324 с.
7. Платонов А. Н. Природа окраски минералов.—Киев: Наук. думка, 1976.—264 с.
8. Таращан А. Н. Люминесценция минералов.—Киев: Наук. думка, 1978.—296 с.
9. Толстой М. Н. Безызлучательная передача энергии между редкоземельными ионами в кристаллах и стеклах (обзор).—В кн.: Материалы II симпозиума по спектроскопии кристаллов, содержащих редкоземельные элементы и элементы группы железа. М., 1970, с. 124—138.
10. Щербакова М. Я., Годовиков А. А., Гилинская Л. Г., Васильева З. В. Исследование апатита различного генезиса методом электронного парамагнитного резонанса.—В кн.: Исследование структурных особенностей минералов современными физико-химическими методами. Новосибирск, 1970, с. 71—95.
11. Burić J., Nikolić K., Aleksić A. The effect of ligand on excitation luminescence spectra of some complex compounds of manganese (II).—Czechoslovak. J. Phys., 1977, B27, N 5, p. 583—595.
12. Dexter D. L. A theory of sensitized luminescence in solids.—J. Chem. Phys., 1953, 21, N 5, p. 836—845.
13. Ferguson T., Graggenheim H., Tanaber Y. Exchange effects in the absorption of Mn^{2+} .—J. Appl. Phys., 1965, 36, N 3, p. 1046—1050.
14. Green R. J., Sell D. D., Feigelson R. S. Impurity-induced optical fluorescence in MnF_3 .—Phys. Rev., 1968, 171, N 2, p. 600—610.
15. Holloway W. W., Prokhofsky E. W., Kesingan H. Magnetic ordering and fluorescence of concentrated Mn system.—Phys. Rev., 1965, 139, N 3a, p. 954—961.
16. McPherson G. L. Extensive energy transfer in a one-dimensional crystal: the emission spectrum of $CsMnBr_3$ doped with Nd^{3+} .—Phys. Rev. Lett., 1978, 39, p. 1681—1683.
17. Mohr L., McClure D. Optical spectra of divalent manganese salts. II. The effect of interionic coupling on absorption strength.—J. Chem. Phys., 1968, 49, N 8, p. 3516—3522.
18. Van Uitert L. G., Johnson L. F. Energy transfer between rare-earth ions.—J. Chem. Phys., 1963, 44, N 9, p. 3516—3522.
19. Yamamoto H., McClure D. C., Marzzaccol D. Energy migration in a one-dimensional crystal.—Chem. Phys., 1977, 22, p. 78—87.

Всесоюзный институт минерального сырья, Москва
Институт физики АН ЛатвССР, Рига

Поступила в редакцию
16.VII 1980 г.