

# 晶体场理论的矿物学应用

〔英〕R. G. 伯恩斯 著

科学出版社

# 晶体场理论的 矿物学应用

[美] R. G. 伯恩斯 著

任 觉 郭其悌 译

科 学 出 版 社

1 9 7 7

## 内 容 简 介

本书详细论述了晶体场理论在矿物学和地球化学中的应用，共分十章。前三章对晶体场模型和过渡金属光谱理论做了非数学的概述。四到七章介绍了矿物吸收光谱的测量和应用，系统地综述了矿物的吸收光谱，解释了原子间距离、亚恩-特勒畸变、过渡金属离子在矿物中的择位以及过渡金属的水合热和过渡金属化合物的晶格能的变化等，讨论了矿物的颜色和多色性，还讨论了过渡金属离子在共生硅酸盐矿物间的分馏。八到九章讨论了过渡元素在地壳中的分布和地幔的性质。第十章引入了分子轨道理论，讨论了过渡元素的硫化物矿物学。

本书论述较通俗，解释了矿物和地球化学领域中的一些理论问题，但不足的是涉及有关生产实践的问题较少。

本书适于地质、矿物、岩石和地球化学方面的科研、生产和教学人员阅读，对光谱化学工作者也有参考价值。

CAMBRIDGE EARTH SCIENCE SERIES  
Roger G. Burns  
MINERALOGICAL APPLICATIONS OF  
CRYSTAL FIELD THEORY  
Cambridge University Press

### 晶体场理论的矿物学应用

[英] R. G. 伯恩斯 著

任 觉 郭其梯 译

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1977年4月第一版 开本：787×1092 1/32

1977年4月第一次印刷 印张：7 1/2 插页：1

印数：0001—4,250

字数：167,000

统一书号：13031·537

本社书号：785·13-14

定 价：0.80 元

## 译者的话

晶体场理论是化学键的一种模型，对研究过渡元素尤为有用。近十多年来，应用晶体场理论和现代的实验技术，如磁化率测量、电子顺磁共振波谱、光学吸收光谱和穆斯鲍尔谱等，深入研究过渡元素在矿物中的存在形式、价态和占位情况，进而解释元素在地壳和地球的演化中的地球化学行为和矿物的晶体化学、热力学以及其他物理化学性质，已经取得并正在进一步取得显著的成功。尽管这一方面的研究历史很短，但发展却很迅速。可以认为，这类研究成果，将使我们更深入地认识元素在地质过程中的运动和产生这些运动的原因，也将有助于我们对各种地质过程本身的发展和变化的认识及理解。因此，这类研究无论在理论上还是在实践中都具有重要的价值。

本书是把晶体场理论应用于矿物学和地球化学研究的第一部专著，论述的问题比较复杂，难度也较高。但原著者基本上能把问题写得较通俗，而且，避免了繁杂的数学推导，立意于阐明各概念的物理意义。因此，本书特别适合于地质工作者。此外，本书对晶体场理论在矿物学和地球化学中的应用这一整个领域进行的综述和对有关文献的归纳，也是很宝贵的。

但是，也应该指出本书的一些不足之处。第一，由于学科发展水平所限，本书只论述了第一过渡系元素，所能成功解释的问题还很有限，而且，这些解释最多只是半定量的，因此，显然是初步的。第二，原著者的兴趣主要集中在矿物学和地球

化学中的理论问题,对于与生产实践有关的问题涉及较少。第三,书中某些符号,如埃( $\text{\AA}$ )和厘米 $^{-1}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )的互换,以及偏振吸收光谱纵坐标上的 $\varepsilon$ ,  $\alpha$ ,  $O. D.$ ,  $A$ 和 $T$ 等的互换,应用也较乱,前后不统一。书中少数地方论述上也有些重复。

尽管存在上述缺点,本书对于矿物学和地球化学工作者以及其他有关学科的研究和技术人员来讲,仍然不失为一本有参考价值的书,因为它涉及了一个引人注目的生长中的研究领域。译者希望,本书的翻译出版将对我国地质、矿物、岩石和地球化学的生产、科研和教学工作有所裨益。

本书最初是任觉同志着手翻译的。他故去后,在中国科学院贵阳地球化学研究所领导和同志们的委托与支持下,我将此书译完。我们在从事翻译过程中始终都受到党组织和所领导同志的关怀。在全书翻译工作中,得到顾雄飞、蔡秀成、富毓德、林传易等同志的具体帮助。书译成后,又蒙陈光远同志仔细校阅了全文,谨趁此书付印之机,在此表示深切的谢意。

由于译者水平所限,译文中错误在所难免,望各方面同志批评指正。

郭其悌

一九七五年三月于贵阳

# 目 录

第一章 引言	1
1.1 晶体场理论的历史	3
1.2 晶体场理论的研究范围	3
第二章 晶体场理论概述	5
2.1 引言	5
2.2 轨道	5
2.2.1 主量子数 $n$	6
2.2.2 角量子数 $l$	6
2.2.3 磁量子数 $m_l$	7
2.2.4 自旋量子数 $m_s$	7
2.3 轨道的形状和对称性	8
2.4 过渡元素	10
2.5 正八面体配位中的晶体场分裂	11
2.6 正四面体配位中的晶体场分裂	15
2.7 立方体配位中的晶体场分裂	18
2.8 $\Delta$ 的求出	18
2.9 非立方环境中的晶体场	22
2.10 亚恩-特勒效应	22
2.11 畸变配位位置中的稳定能	25
2.12 小结	28
第三章 过渡金属离子的能级图与光谱	31
3.1 引言	31
3.2 八面体环境的能级图	33
3.3 四面体环境的能级图	40
3.4 低对称性环境的能级图	40

3.5 选律与吸收带强度 .....	42
3.5.1 自旋多重性选律 .....	42
3.5.2 拉波特选律 .....	43
3.6 吸收带的偏振依赖性 .....	45
3.7 吸收带带宽 .....	49
3.8 小结 .....	50
第四章 矿物吸收光谱的测量 .....	53
4.1 引言 .....	53
4.2 矿物光谱的测量技术 .....	54
4.3 吸收光谱中所用的单位 .....	56
4.3.1 用于吸收的术语 .....	56
4.3.2 波长和能量的单位 .....	58
4.4 用吸收光谱鉴定氧化状态和配位对称性 .....	58
4.4.1 含钛辉石和云母中钛的价态 .....	59
4.4.2 锰在绿帘石和云母中的稳定性 .....	60
4.4.3 十字石中铁的配位对称性 .....	65
4.5 鉴定硅酸盐矿物中的阳离子有序化 .....	67
4.6 颜色和多色性产生的原因 .....	70
4.6.1 颜色的概念 .....	70
4.6.2 多色性和二色性 .....	70
4.6.3 可见光和不可见光的多色性 .....	70
4.7 矿物颜色和多色性的起因 .....	72
4.7.1 内电子跃迁 .....	72
4.7.2 元素间电子跃迁或电荷转移 .....	76
4.7.3 晶体结构缺陷引起的电子跃迁 .....	83
4.7.4 带隙跃迁 .....	83
4.8 小结 .....	84
第五章 硅酸盐矿物中过渡金属离子的电子光谱 .....	86
5.1 引言 .....	86
5.2 矿物吸收光谱的分类 .....	87
5.3 正硅酸盐光谱 .....	88
5.3.1 橄榄石族 .....	88

5.3.2	石榴石族	93
5.3.3	其它各种正硅酸盐和类质同象矿物	95
5.4	链状硅酸盐的光谱: 辉石族	96
5.4.1	斜方辉石系列	96
5.4.2	易变辉石系列	102
5.4.3	透辉石-钙铁辉石系列	102
5.4.4	其它各种辉石	105
5.5	链状硅酸盐的光谱: 角闪石族	105
5.5.1	镁铁闪石-铁闪石系列	105
5.5.2	阳起石系列	110
5.5.3	其它各种角闪石	113
5.6	环状硅酸盐的光谱	113
5.7	层状硅酸盐的光谱	114
5.8	架状硅酸盐的光谱	115
5.9	小结	115
第六章	过渡金属化合物和矿物的晶体化学	117
6.1	引言	117
6.2	过渡金属化合物中的原子间距离	117
6.3	晶体结构中的亚恩-特勒畸变	120
6.4	尖晶石的晶体化学	121
6.5	硅酸盐结构中的占位情况	124
6.6	晶体结构中离子占位度的测量	125
6.6.1	X射线衍射技术	125
6.6.2	红外技术	125
6.6.3	穆斯鲍尔技术	127
6.6.4	电子光谱技术	127
6.7	硅酸盐中离子的占位度	127
6.7.1	镁铁闪石-铁闪石系列的角闪石	127
6.7.2	直闪石系列的角闪石	128
6.7.3	阳起石系列的角闪石	128
6.7.4	硷性角闪石	128
6.7.5	斜方辉石	129



6.7.6	易变辉石 .....	130
6.7.7	橄榄石 .....	130
6.7.8	绿帘石 .....	130
6.7.9	其它矿物结构 .....	131
6.8	对铁镁硅酸盐中亚铁离子有序化的解释 .....	131
6.8.1	位置畸变判据 .....	131
6.8.2	晶体场稳定能 .....	133
6.8.3	讨论 .....	134
6.9	硅酸盐结构中过渡金属离子富集的预测 .....	135
6.10	小结 .....	139
<b>第七章 热力学性质 .....</b>		<b>142</b>
7.1	引言 .....	142
7.2	硅酸盐矿物中理想溶液行为 .....	145
7.2.1	理想溶液行为的判据 .....	145
7.2.2	混合熵的判据 .....	146
7.2.3	混合热的判据 .....	148
7.3	共生铁镁硅酸盐的铁-镁比 .....	151
7.4	过渡金属离子在共生铁镁硅酸盐之间的分配 .....	152
7.5	过渡金属离子在共生矿物间的分离 .....	154
7.6	过渡元素在晶体和岩浆间的分离 .....	156
7.7	小结 .....	157
<b>第八章 微量元素地球化学和地壳中过渡元素的分布 .....</b>		<b>159</b>
8.1	引言 .....	159
8.2	微量元素 .....	159
8.3	对微量元素分布规律的认识发展史 .....	160
8.3.1	戈尔德施密特定律 .....	161
8.3.2	林伍德对戈尔德施密特定律的修正 .....	162
8.3.3	讨论 .....	163
8.4	对控制元素分布的因素的评述 .....	163
8.4.1	离子半径判据 .....	163
8.4.2	均匀性判据 .....	165
8.4.3	负电性判据 .....	165

8.4.4	熔点判据 .....	166
8.4.5	相平衡判据 .....	168
8.4.6	热力学判据 .....	169
8.5	过渡元素的火成地球化学 .....	171
8.5.1	镍的难题 .....	177
8.6	过渡元素的沉积地球化学 .....	179
8.6.1	离子的淋滤和硅酸盐的破坏 .....	179
8.6.2	沉积过程中离子的氧化 .....	184
8.7	变质过程中过渡金属离子的分离 .....	185
8.8	小结 .....	188
<b>第九章 晶体场理论对地幔性质研究的应用 .....</b>		<b>191</b>
9.1	引言 .....	191
9.2	温度对吸收光谱的影响 .....	191
9.3	压力对吸收光谱的影响 .....	192
9.4	地幔的矿物学 .....	195
9.5	地幔的化学组成 .....	197
9.6	光谱数据在地幔研究中的应用 .....	197
9.6.1	由过渡金属离子中自旋配对引起的同质多形转变 .....	197
9.6.2	地幔中自旋配对的地球物理结果 .....	200
9.6.3	过渡金属离子在地幔中的分布 .....	201
9.6.4	地幔中辐射的吸收 .....	202
9.7	小结 .....	203
<b>第十章 分子轨道理论与过渡元素的硫化物矿物学 .....</b>		<b>205</b>
10.1	引言 .....	205
10.2	分子轨道理论概述 .....	206
10.2.1	分子轨道 .....	206
10.2.2	$\pi$ 分子轨道的形成 .....	207
10.3	矿物中 $\pi$ 键的形成 .....	209
10.4	原子间距离与 $\pi$ 键的形成 .....	210
10.5	过渡金属二硫化物和有关矿物的结构稳定性 .....	212
10.6	元素在共生矿物间的分配 .....	213

10.7 小结 .....	213
附录 1 宇宙、地球和地壳的组成 .....	216
附录 2 光谱态命名 .....	217
附录 3 群论命名 .....	218
参考文献 .....	219



过渡元素化学是很复杂的，曾提出过几种理论模型来解释过渡元素化合物的物理性质和化学性质。这些理论模型包括静电理论、晶体场理论、价键理论、分子轨道理论和配位场理论。晶体场理论和分子轨道理论代表了化学键的两个极端。作为静电理论的一个分支的晶体场理论，认为过渡金属离子和其周围的阴离子或偶极分子(配位体)之间的作用力只是单纯的静电力，并把配位原子当作负点电荷来处理。在分子轨道理论中，考虑了金属轨道与配位体轨道的重叠对过渡金属化合物的能级的影响。价键理论也涉及到共价键的形成，在这一点上它是同分子轨道理论相似的。在以上两个极端之间，可以应用因考虑分子轨道而进行了某些修正的晶体场理论。有些作者把这两种理论的复合称为配位场理论。在这些理论模型中，晶体场理论的概念最为简单，其计算和实验最易进行。

对过渡元素的矿物学和地球化学进行详细的研究由于两个原因而令人感到兴趣。第一，在地质过程中每个过渡金属离子的行为经常明显地不同于具有相同价数和大小的非过渡金属离子。第二，多种实验技术容易应用于过渡金属的研究，而不能普遍地应用于其它元素。这些实验技术有磁化率测量、电子吸收光谱、电子自旋共振\*以及适用于铁的化合物的穆斯鲍尔谱<sup>1)</sup>。对过渡金属离子在简单的和复杂的化学体系中的行为的测量和解释，为了解这些离子和其它离子在复杂的地质介质中的性质和行为提供了一种方法。

---

\* 电子自旋共振也称电子顺磁共振。——译者注

1) 也曾观察到  $\text{Ni}^{2+}$  的穆斯鲍尔效应，但对镍的化合物只进行过很少的测量。

## 1.1 晶体场理论的历史

1929年贝特(Bethe)将群论和量子力学应用于静电理论而发展出晶体场理论。在三十年代和四十年代,物理学家们应用和发展了这个理论,主要用于解释过渡金属和镧系元素化合物的磁学性质与吸收光谱。1952年奥格尔(Orgel)指出如何用晶体场理论来解释第一过渡系金属离子的水合热的变化趋势(见第7.1节)。1952年之后,晶体场理论便被应用于过渡金属化学的许多方面,曾用它解释和预测过渡金属化合物的晶体化学、动力学与反应机理、磁学与光谱学性质以及热力学数据。

1959年,晶体场理论第一次用于地质问题,威廉斯(Williams)解释了舍尔哥尔德(Skaergaard)侵入体\*中岩浆分异结晶时过渡金属离子的相对富集问题(见第8.5节)。从此以后,晶体场理论便被大量应用于地球化学和矿物学问题的研究中。对这些应用中的一些方面1964年和1967年曾作过述评(Burns, Clark & Fyfe, 1964; Burns & Fyfe, 1967 a)。

## 1.2 晶体场理论的研究范围

论证一下在过渡金属地球化学研究中应用晶体场理论而不用更广泛的配位场理论与分子轨道理论的正确性,可能是合适的。“晶体场理论”这个名称来自贝特最初的理论(Bethe, 1929),它除了相信配位体产生一个稳定的“结晶场”(crystalline field)之外,没有考虑配位体的其它作用。一般假设镁

---

\* 在格陵兰。——译者注

和铝的硅酸盐和氧化物具有离子结构，并假设氧原子携带一些形式负电荷 (Verhoogen, 1958; Elyfe, Turner & Verhoogen, 1958, p. 47)。过渡金属地球化学大多涉及硅酸盐结构中少量过渡金属离子对主体  $Mg^{2+}$  与  $Al^{3+}$  离子的取代。因此，基于静电力的晶体场理论是适用于硅酸盐矿物中的过渡金属的，本书第一章到第九章就是用的这个理论。

但是，在硫化物和有关的矿物中，共价键的影响是主要的，必须考虑轨道重叠的影响。因此，在第十章中应用了分子轨道理论的概念来解释过渡元素硫化物矿物学的一些问题。在这里要注意到，晶体场理论的基本参数  $\Delta$  或称晶体场分裂，在分子轨道理论中得到了相同的解释。

## 第二章 晶体场理论概述

### 2.1 引言

晶体场理论描述一个过渡金属离子的环境同它的轨道能级相互作用的起因与结果。这些作用是静电场作用，起源于带负电荷的阴离子与偶极子基团(或称配位体)。在晶体场理论中，我们把这些阴离子和偶极子基团当作处于过渡金属离子周围晶格上的负点电荷来处理。结晶场有两种效应是人所共知的，即静电场的对称性和静电场的场强，在过渡金属中所引起的变化取决于周围配位体的类型、位置 and 对称性。

### 2.2 轨道

围绕原子核的每一个电子的位置和能量用波函数来描述，它代表薛定谔(Schrödinger)波动方程的一个解。波函数表示原子核周围的电子密度的空间分布，并与某一瞬间在某一特定点上找到电子的几率有关。每个电子的波函数 $\Psi(r, \theta, \phi)$ ，都可以写成为四个因子的乘积，取决于图 2.1 所示的电子的极坐标。这四个因子为：径向函数 $R(r)$ ，它只取决于离原子核的径向距离 $r$ ；两个角度函数 $\theta(\theta)$ 与 $\phi(\phi)$ ，它们只取决于 $\theta$ 角与 $\phi$ 角；以及一个自旋函数 $\Psi_s$ ，它与空间坐标 $r, \theta$ 和 $\phi$ 无关。因此，总波函数可以写为

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r)\theta(\theta)\phi(\phi)\Psi_s. \quad (2.1)$$

可以把包络角波函数的幅度的曲面画出来。这些界面就



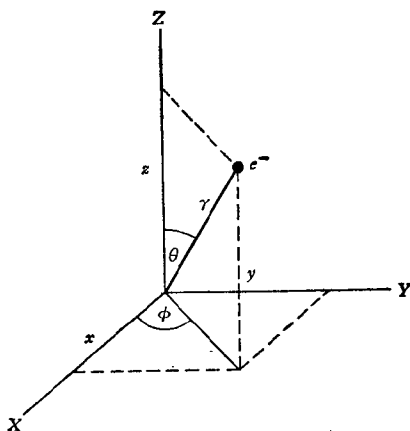


图 2.1 电子在空间中的极坐标

是原子的轨道,每个轨道的瓣不具有正的即具有负的符号。

总波函数及其每一个组成因子是用称为量子数的某些参数来表示的。量子数共有四个,用  $n, l, m_l$  和  $m_s$  来表示。

### 2.2.1 主量子数 $n$

主量子数关系到电子距原子核的平均距离。因此,它只决定波函数的径向部分  $R(r)$  的性质。 $n$  能取由 1 到无穷的全部正整数。主量子数是决定一个电子的能量的最重要的因素。在其它因素相同的情况下, $n$  值越低、能量越低。

### 2.2.2 角量子数 $l$

角量子数或称轨道角动量子数  $l$  与轨道的形状有关,它出现在波函数的  $\theta(\theta)$  因子中。可以把它想象成代表一个电子在一个轨道中旋转的角动量。 $l$  也只能取正整数,但它的极大值受轨道的  $n$  值所限制。因此, $l$  可取  $0, 1, 2, \dots, (n-1)$ 。例如,在第一壳层中  $n=1$ , 只存在一个  $l=0$  的波函数。