

中国科学院地球化学研究所

地球化学集刊

MEMOIRS OF GEOCHEMISTRY

第 4 号

地震出版社

154
4-4
1

中国科学院地球化学研究所

地球化学集刊

MEMOIRS OF GEOCHEMISTRY

第 4 号

地震出版社

1992

(京)新登字095号

内 容 提 要

《地球化学集刊》为中国科学院地球化学研究所不定期的正式出版物,刊登该所取得的重要科研成果。本文集主要汇集了近年来在矿物学方面的部分研究成果,包括矿物谱学(红外光谱、顺磁共振、穆斯堡尔谱)、矿物物理学(电学和热学性质研究)、结构矿物学和成因矿物学等方面的内容。

本刊可供矿物、岩石、地球化学等领域的科技人员及有关院校师生参考。

地 球 化 学 集 刊

MEMOIRS OF GEOCHEMISTRY

第 4 号

中国科学院地球化学研究所

责任编辑:朱向军

版式设计:耿 艳

地质出版社出版

北京民族学院南路9号

北京朝阳展望印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

全国各地新华书店经售

787×1092 1/16 8印张 201千字

1992年6月第一版 1992年6月第一次印刷

印数 001-600

ISBN 7-5028-0574-5/P·386

(963) 定价:5.20元

目 录

矿物中顺磁杂质离子赋存状态的EPR研究	蔡秀成等(1)
人工烧制含 Mn^{2+} 方镁石的电子顺磁共振研究与应用	富毓德等(6)
黑柱石低温磁相变的穆斯堡尔谱研究	阚学敏(12)
铁尖晶橄榄石的正则振动分析	彭文世等(17)
人体结石矿物的红外光谱研究	刘高魁等(24)
叶蜡石及其热物理性能研究	姜泽春等(31)
矿物的介电性质研究	肖金凯(42)
蛇纹石矿物学研究	黄伯钧等(58)
华南花岗岩中锆石的标型特征	高振敏等(74)
新疆某金矿床石英黄铁矿的标型特征及其成因意义	夏 祥等(83)
指纹矿物的离子探针研究	周士涛(91)
镁铝榴石粉晶结构分析特征讨论	王冠鑫等(101)
矿物非理想晶体结构的研究及其在矿物学中的意义	傅平秋(106)
褐钨铋矿族矿物的振动光谱研究	贡伟亮等(115)

矿物中顺磁杂质离子赋存状态的EPR研究

蔡秀成 富毓德 唐荣炳

—

矿物一般或多或少含有杂质组分,其含量虽然很低(往往 $<1\%$),但它们对矿物的微结构和一系列物理性质产生重要影响。而且常作为矿物的标型特征,反映矿物的生成条件和生成后所经历的地质作用。有时杂质还可以成为有用组分加以开发利用。正因为如此,矿物中杂质组分日益引起人们的广泛重视。

随着分析测试技术的革新,人们对矿物中杂质组分的研究内容也在不断丰富。最初仅侧重于分析杂质元素的含量;后来又注重研究它们在矿物中的价态和存在形式等;而现在又利用谱学手段和微探针技术等,广泛开展杂质离子在矿物主体中的分布状态(包括它们所占的位置和在不同位置间的分配)、晶场对称性、晶场参数、化学键性等的深入研究。因此,矿物中过渡族离子杂质已成为矿物EPR(电子顺磁共振)谱学的一个重要研究领域。

关于矿物中杂质离子的赋存状态,首先指的是它们在矿物中的存在形式,例如它们是以类质同象置换形式进入矿物主体的晶格,还是以其独立的矿物微包裹体形式混入矿物主体;其次指的是一种杂质离子在晶格中占有何种位置和它在同种晶格位置中分布的不均匀性,以及在不同位置间的分配情况。

本文就是根据我们工作中所得的实际资料来讨论如何利用EPR研究矿物中顺磁杂质离子赋存状态的问题。

二

有关利用EPR鉴别矿物中顺磁杂质离子的存在形式,已有过报道和评论^[1-5]。A.C.Марфунин 和 М.Я.Щербакова等^[2,3]曾认为:只有类质同象置换形式的离子才会给出分辨好的精细、超精细结构谱,而具高浓度离子的微包裹体给出单根宽谱线;因而“EPR允许单义而简单地分类质同象置换形式和微包裹体”。然而实际上并不那么简单。我们曾对这些看法提出过异议^[6],但现在看来还有必要根据新的资料予以进一步讨论。

固然,矿物中顺磁杂质离子在以类质同象形式出现时具有分辨好的精细结构或超精细结构谱(例如 $\text{MgO}:\text{Mn}^{2+}$,含 Mn^{2+} 约 0.01%)(图1a),但非类质同象形式的顺磁离子(例如 MnCl_2 细分散状与 MgO 粉末形成的均匀混合物,含 $\text{Mn}^{2+}<1\%$)也给出了类似的谱图(图1b)。两者的差别仅在于后者的谱线因 Mn^{2+} 浓度较高而加宽。显然,这类谱图并不是唯一属于类质同象形式的,因而见到这类EPR谱就不能简单地得出某种离子呈类质同象形式的结论。

在矿物EPR谱学的实践中,单晶的情况也许简单些,可以根据这类谱图的特征(g值、晶

— 1 —

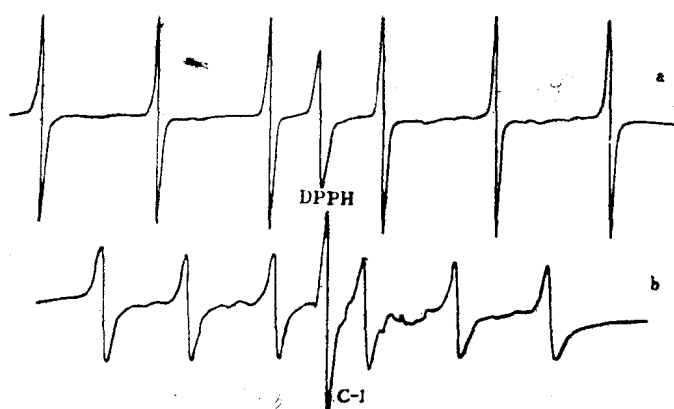


图1 具不同存在形式的 Mn^{2+} 离子给出的同类EPR谱 (DPPH和C-1为插入标样的信号)

a. $MgO: Mn^{2+}$, 含 Mn^{2+} 约0.01%; b. $MnCl_2$ 与 MgO 的混合物, 含 Mn^{2+} <1%

场参数、超精细结构、局部对称性等)来推断顺磁离子的存在形式。然而对于粉末状样品,事情变得复杂些,其中杂质离子有可能呈另外的独立矿物混入其中,也有可能呈类质同象形式进入矿物主体的晶格,更有可能呈吸附离子形式出现。此时,必须作谨慎的分析。例如,采自贵州晴隆锦矿绿色石英岩(‘贵翠’)裂隙或孔洞中的地开石^[6],其EPR谱在高场区的两套八线谱(超精细结构)属四价态钒(图2)。根据它 $A_{\parallel}$ ($185.4 \times 10^{-4}T$) $>$ $A_{\perp}$ ($64.3 \times 10^{-4}T$)和 $g_{\parallel}$ (1.938) $<$ $g_{\perp}$ (1.981),这种谱应归于 VO^{2+} 离子,而不属于 V^{4+} 离子。此外,地开石试样

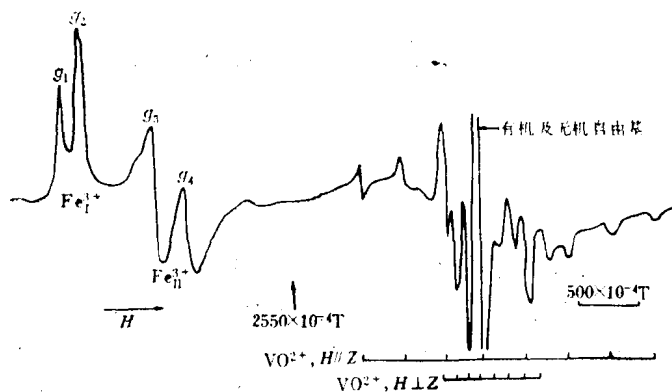


图2 地开石粉末样中 VO^{2+} 的EPR谱

经双氧水和1%草酸溶液近30h处理后,其 VO^{2+} 谱无变化。这就证明, VO^{2+} 离子並不呈吸附状态,而是作为一个结构单元处于地开石的晶格之中。地开石试样在不同温度下热处理结果表明,500℃之前的热处理並未使其晶格破坏, VO^{2+} 的EPR谱未发生重大变化,而在600℃及更高温度下的热处理则使地开石从晶态转为非晶态,同时 VO^{2+} 的EPR谱线明显加宽,原有的两套八线谱分辨不清,到900℃时其超精细结构完全消失^[6]。这就进一步证明, VO^{2+} 离子确实处于地开石的晶格之中,而且 VO^{2+} 从有序转入无序的温度是550—600℃。 VO^{2+} 离子在这

里很可能占据了八面体层中的一种 Al^{3+} 位置,这种不等价类质同象置换使八面体发生畸变。事实上, VO^{2+} 谱的明显轴对称性就是八面体发生轴对称畸变的证据之一。上述例子说明,只有在EPR配以其他方法作综合测试时,才能明确阐明 VO^{2+} 离子的窄而分辨好的EPR谱研究竟体现哪一种存在形式。

还有这样一种情况:矿物杂质离子本身并未引起EPR吸收,但由于它们进入矿物晶格而造成点缺陷,由此形成电子-空穴中心,并给出相当窄的EPR谱线。例如采自湘西金矿的含金黄铁矿和含金毒砂(含金量:前者 $<214g/t$;后者为 $>214g/t$)都显示一根 $g=2.001$ 的窄吸收线。其强度与金的品位呈正相关,在77K时,谱线明显变窄。它是由 Au^+ 替代毒砂和黄铁矿中 Fe^{2+} 而产生的空穴中心引起的^[7]。



图3 $MnCl_2$ 和菱镁矿单晶相混后同时画出的EPR谱

为了确定EPR线的归属和杂质离子在矿物主体中的赋存状态,除了依靠测得的EPR参数以及有关的矿物和地球化学资料之外,给定矿物的掺杂合成试验也可加以利用。例如掺 Fe^{3+} 合成高岭石的EPR谱中 $g \approx 4.3$ 的谱线归于 Fe^{3+} ^[8],将合成刚玉和天然刚玉中 Fe^{3+} 的EPR测试结果进行比较^[9],对于确定这些天然矿物中窄线的归属都很有说服力。

由矿物中微量杂质引起的单线宽谱,一般反映了某种杂质离子呈独立矿物包裹体赋存于矿物主体内或与后者形成混合物。例如把 $MnCl_2$ 和菱镁矿单晶(含 Mn^{2+})相混时,在EPR谱上表现为单线宽谱(ΔB 约 $500 \times 10^{-4}T$)和 Mn^{2+} 的超精细结构的叠加。此处, Mn^{2+} 的超精细结构谱由菱镁矿中类质同象杂质 Mn^{2+} 产生,而单线宽谱归于 Mn^{2+} 的独立化合物 $MnCl_2$ (图3)^[6]。但单线宽谱并不总是单义地归于矿物主体中某种矿物微包裹体。有些杂质由于它们在矿物主体中分布不均匀也可能形成单线宽谱。例如,湖南砂矿金刚石中孤氮原子,由于分布不均匀或浓度较高(10^{19} — 10^{20} 个原子/ cm^3)而形成氮的交换相互作用对,使在孤氮的EPR谱上叠加了一个单线宽谱(图4)。由于受到这种宽谱的叠加影响,孤氮谱的中心线两翼呈不同程度的额外加宽,左右两侧的支线分别向上和向下偏离基线,使整个孤氮谱显得不对称^[10]。因此,对于EPR测试中单线宽谱的归属也要作具体分析,有时须借助于其他物理和化学方法。

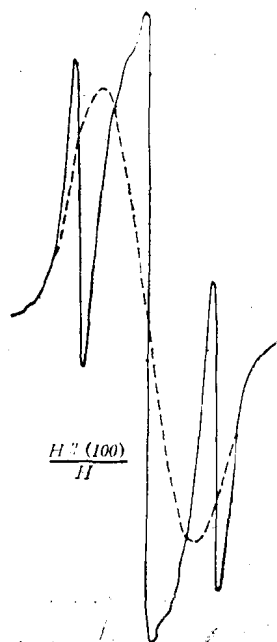


图4 湖南砂矿金刚石的EPR谱(含孤氮 10^{19} — 10^{20} 个原子/ cm^3)
在孤氮的三线谱上叠加了由氮的交换相互作用对引起的单线宽谱(由虚线标出)

三

EPR在室温下所能研究的矿物中杂质离子数目相当有限,其中主要有 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 V^{4+} (VO^{2+})、 Eu^{2+} 和 Gd^{3+} 等。它们也是被EPR研究得较多的一些杂质离子。其中涉及较多的一个基本问题是它们在矿物中的类质同象置换。

在用EPR研究类质同象置换时,除了置换离子的定性(谱线的归属)外,还有一个置换离子的定位问题。当然,矿物的化学组成、结构以及类质同象置换的原则等是考虑该问题的基础,但EPR谱的参数和特点也为此提供十分有益的依据。例如白云石,因为其 $\text{Ca}-\text{O}$ 和 $\text{Mg}-\text{O}$ 八面体层分别近似于方解石和菱镁矿的结构,方解石中置换 Ca 的 Mn^{2+} 的 D 值(零场分裂参数)是 $27.69 \times 10^{-4}\text{T}$,而菱镁矿中置换 Mg 的 Mn^{2+} 的 D 值是 $151.9 \times 10^{-4}\text{T}$,所以白云石中具较小 D 值的 Mn^{2+} 谱应归于 Ca 位置,具较大 D 值的 Mn^{2+} 谱应归于 Mg 位置。因此 D 值的大小在这里可以用来判断被 Mn^{2+} 离子置换的是 Ca 还是 Mg ,或两者兼而有之。磷灰石,其 O^- 心的三线谱特点说明,氧曾经类质同象置换了磷灰石氟链中的氟,后经天然辐照形成空穴心 $\text{F}-\text{O}-\text{F}^{[11]}$ 。萤石,其 Mn^{2+} 谱的每一条超精细结构线又分裂成9根线,形成超超精细结构,从而说明 Mn^{2+} 确实类质同象置换了由8个 F^- 离子配位的立方体中的 Ca^{2+} 离子。

在矿物晶体中,同一杂质离子可置换不同位置上的不同离子,也可以置换不同位置上的同一离子。此时置换离子在不同位置间有个分配问题。EPR在不少情况下对此起到出色的作用。例如,透辉石($\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$)中, Mn^{2+} 离子可以置换 Ca^{2+} 或 Mg^{2+} 。有人利用EPR测定了 Mn^{2+} 在这两个位置间的分配。白云石($\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$)中, Mn^{2+} 离子也可以置换 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 。对于在热液改造和热动力变质过程中形成的白云石, Mn^{2+} 离子优先占据 Mg^{2+} 位置^[12,13]。磷灰石中, Mn^{2+} 离子可以占据 Ca I 位置(CaO_6),也可以取 Ca II 位置(CaO_6F)。据我们以前对不同成因的磷灰石所作的EPR测试结果, Mn^{2+} 离子仅处于 Ca I 位置^[11],但后来对某些变质岩中生成的磷灰石所作的EPR测试表明, Mn^{2+} 离子却占据了两种 Ca 位置,按谱线强度比,它在这两个位置上具有大致相同的占位量。 Ti^{4+} 在金红石中占有两个不等价的位置,当金红石单晶绕 L_4 轴转动时,EPR谱经 90° 出现一个周期;当 $H_{11}[010]$ 或 $[100]$ 时,两个位置在磁性上是等价的。我们曾测量过一些天然金红石,发现置换 Ti^{4+} 的 Fe^{3+} 有二套谱线,而且两者强度相当,它们的磁性轴相隔 90° (即它们的两个轴分别与 $[110]$ 和 $[1\bar{1}0]$ 相重)。由此可见, Fe^{3+} 在这两个位置间的分配大致是平均的。

四

综上所述,尽管由于EPR在室温下所能测定的离子数目有限,谱图解释也比较复杂,其应用范围相对显得不那么宽阔,但它还是不失为研究矿物中顺磁杂质离子赋存状态的有效手段之一。在许多情况下,它是其他物理或化学方法所不能相比或替代的。

实践证明,对于杂质离子在矿物中的赋存状态,特别是有关它们在矿物主体晶格中的存在形式,EPR谱及其参数也不是在所有情况下都能够给出明确答案的,因而在实践中往往需要将EPR配以其他的物理、化学方法进行综合的测试分析。

参 考 文 献

- (1) Fujiwar, S., 1964, Investigation of trace impurities in solids by electron paramagnetic resonance, *Anal.Chem.* vol.36, No.12, pp.2259—2261.
- (2) Марфунин, А.С. и Бершов Л.В., 1964, Применение ЭПР в минералогии, Сборник Геохимия, Минералогия и Петрография, 1962, Москва.
- (3) Щербакowa, М.Я. и др., 1964, Изучение минералов методом радиоспектроскопии, Геология и Геофизика, N8.
- (4) Глазунов, Г.М. и др., 1971, Форма вхождения хрома в оливины, Геохимия, No.6, стр. 746—749.
- (5) 中国科学院地球化学研究所电子顺磁共振实验室, 1974, 利用电子顺磁共振研究矿物中微量杂质分布状态的问题, 地球化学, 3期。
- (6) 蔡秀成等, 1985, 贵翠的电子自旋共振(ESR)研究, 矿物学报, 3期。
- (7) 易闻等, 1984, 晶格金的ESR研究, 金银矿产选集, 第二集。
- (8) Angel, B.R. et al., 1976, ESR of Kaolinite, clays and clay Minerals, v.24, 88—92.
- (9) Troup, G.J. et al., 1983, The use of electron spin resonance spectroscopy to distinguish synthetic from natural gemstones, *J. Gemm.*, 18, pp.5.
- (10) 蔡秀成等, 1987, 湖南砂矿金刚石中杂质氮的存在形式和孤氮的分布特点, 矿物学报, 3期。
- (11) 蔡秀成等, 1981, 磷灰石的电子顺磁共振(EPR)研究结果及其成因意义, 矿物学报, 2期。
- (12) Wildeman, T.R., 1970, The distribution of Mn^{2+} in some carbonates by electron paramagnetic resonance, *Chem. Geol.*, vol.5, No.3, pp.167—177.
- (13) 富毓德等, 1986, 白云石中 Mn^{2+} 及其占位的EPR研究, 矿物学报, 4期。

人工烧制含 Mn^{2+} 方镁石的电子顺磁共振研究与应用

富毓德 蔡秀成 唐荣炳

在电子顺磁共振(EPR)测量和研究中,通常必须配置一套标准样品,用于定期检测仪器的灵敏度,测定被测样品中的顺磁中心浓度,以及在没有磁场测量设备的情况下,可利用标准样品标定顺磁共振信号的磁场位置,从而计算出自旋哈密顿参数。

稳定的自由基(如DPPH、无机碳等)或含顺磁离子的化合物都可以作为合适的顺磁标准样品。对含顺磁离子的化合物,必须考虑磁离子应具有较长的自旋-晶格和自旋-自旋弛豫时间,以便得到能在室温下观测的足够窄的谱线。单胞中只含单个的顺磁离子, g 因子值是各向同性的。作内标准样,最合适的是 Mn^{2+} 或 Cr^{3+} 的化合物。

方镁石(MgO)具有立方结构(NaCl 型),空间群为 $O_h^F-F_{m3m}$ 。每个原子占据一个八面体(O_h)位置, Mg 位置具有六个最近邻的氧原子,形成一个正八面体。另外,方镁石是一种稳定的化合物,化学计算容易,并且在晶体生长时易于掺杂其它离子。由于以上种种优点,方镁石成为较理想的主体物质^[1]。

Mn^{2+} 具有半充满的 $3d^5$ 电子组态,属 S 态离子,电子自旋 $S=5/2$,核自旋 $I=5/2$,基态是 $^6S_{5/2}$ 。在立方晶场中,只能观测到由 ^{55}Mn 的核自旋 $I=5/2$ 引起的特征的六根超精细结构谱线,由于半充满的 $3d$ 电子壳层,所以轨道矩为零,自旋-轨道相互作用很弱,弛豫时间长,谱线窄,易于在室温下观察。 g 值近似等于2,且呈各向同性。因此含 Mn^{2+} 的方镁石作为一个理想的标准样品被广泛应用于电子顺磁共振研究中。

本工作对合成含 Mn^{2+} 方镁石($\text{MgO}:\text{Mn}^{2+}$)的波谱特性进行了详细的研究和讨论,给出了一系列在实际应用中有意义的参数和数据,并讨论了作为标准样品在测量中的应用。

一、实验与结果

实验所用的含 Mn^{2+} 方镁石粉末样品,是本实验室利用高纯试剂 MgO 作基质,加入一定量光谱纯的 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,利用 NaCl 或 LiCl 作助溶剂,采用酸溶法高温烧制而成^[2]。

测量是在日本制造的JES-FE-1X型X-带波谱仪上进行的, TE_{011} 圆柱形共振腔,微波频率约9.44GHz,调制频率为100kHz,全部测量在室温下进行。

$\text{MgO}:\text{Mn}^{2+}$ 的EPR谱如图1所示,它由六根等距等强度的 Mn^{2+} 超精细结构线组成。立方场中 Mn^{2+} 的自旋哈密顿可表示为^[4]:

$$\mathcal{H} = g\beta H \cdot S + \frac{1}{6}a \left[S_x^4 + S_y^4 + S_z^4 - \frac{1}{5}S(S+1)(3S^2-1) \right] + A \cdot S \cdot I$$

前两项给出精细结构能级, $A \cdot S \cdot I$ 表示超精细结构相互作用。测量得到的自旋哈密顿参数如下:

$$g = 2.0010 \pm 0.0006$$

$$A = (86.1 \pm 0.3) \times 10^{-4} T$$

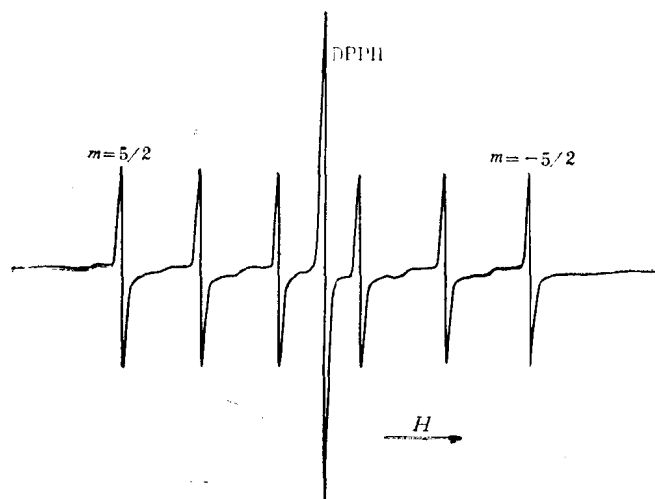


图1 粉末MgO中Mn²⁺的EPR谱
 $\nu = 9.4425 \text{ GHz}$, 295K

在某些情况下，特别是在顺磁中心的定量测量中，知道同一标准样品中不同超精细结构线间的高度比是有用的，表1给出了这些数据。这些结果是进行多次测量得到的平均值。由于在室温下，这些线的相对高度本质上相同，所以数据是有意义的。

表1 MgO中Mn²⁺离子六条超精细线间的相对高度比

跃迁线 m	5/2	3/2	1/2	-1/2	-3/2	-5/2
相 对 强 度	1	0.985	0.987	0.976	0.967	0.963

由表1可见，按由低场到高场的次序，这些线间的高度比呈稍许递减的规律，核自旋量子数 $m = 5/2$ 间的跃迁线最强， $m = -5/2$ 的线最弱，六条谱线的平均高度为0.980。由于超精细结构线的积分强度在理论上是相同的，因此线高的微小变化必然反映在线宽上的微小差别

为观测Mn²⁺浓度对谱线宽度的影响，测量了2个Mn²⁺含量不同的样品Mn²⁺(2)和Mn²⁺(3)的线宽。为了提高测量精度，扫场范围采用 $\pm 50 \times 10^{-4} T$ 。结果表明，在Mn²⁺浓度比较低的情况下，在误差范围内，线宽并未发生变化（表2）。

表2 Mn²⁺含量不同的样品的线宽测量结果

样 品 号	浓 度 %	线 宽 (T)
Mn ²⁺ (2)	0.012	$(4.2 \pm 0.1) \times 10^{-4}$
Mn ²⁺ (3)	0.005	$(4.3 \pm 0.1) \times 10^{-4}$

在顺磁共振测量中，为确定被测样品中的顺磁中心含量，一般采用与含已知数量顺磁中

心的标准样品(例如, $\text{MgO}:\text{Mn}^{2+}$)相比较的办法进行相对测量。为获得准确的测量结果, 必须知道样品的饱和特性。对 $\text{MgO}:\text{Mn}^{2+}$ 和另外2个在EPR测量中常用的标准样品 DPPH 和无机碳的饱和特性测量结果如图2所示。

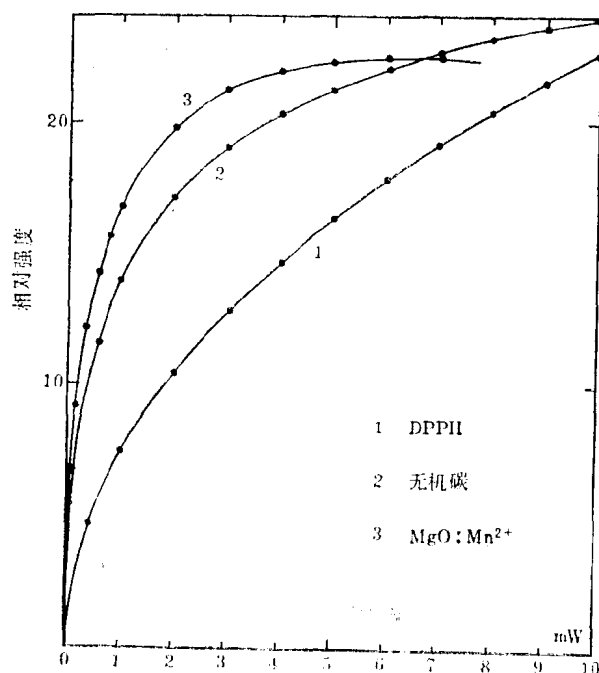


图2 $\text{MgO}:\text{Mn}^{2+}$ 、DPPH和C的饱和特性的比较

二、讨 论

在一般情况下, 晶体中 Mn^{2+} 的EPR谱将由30条谱线 $[2S(2I+1)]$ 组成, 在 $\text{MgO}:\text{Mn}^{2+}$ 粉末中, 只观测到 $m_s = \pm 1/2$ 间的六条跃迁线, 这是因为超精细分裂常数比零场分裂大得多, $m_s = \pm 1/2$ 间的跃迁线只表现出很小的角度依赖性, 而其它各组谱线由于各向异性效应很大, 在粉末样品中便看不到。

Hershberger指出^[3], 具有相同 Mn^{2+} 浓度的两个 $\text{MgO}:\text{Mn}^{2+}$ 样品, 由于灼烧条件不同而具有不同的超精细结构常数 A 。 $A = 87.5 \times 10^{-4}\text{T}$ 的样品中只含 Mn^{2+} , 称为正常超精细结构常数。具反常超精细结构常数 $A = 77 \times 10^{-4}\text{T}$ 的样品除含10%的 Mn^{2+} 外, 还含90%的 Mn^{4+} , 其信号强度仅为具正常超精细结构常数样品中的10%。据此可以认为, 我们烧制的含 Mn^{2+} 方镁石中 Mn^{2+} 全部以二价态取代 Mg^{2+} 进入方镁石晶格。

超精细结构常数 A 可以提供晶体中原子间结合方面共价键程度的信息。在同一晶体中, 对于不同的离子, A 值越低共价键程度越高。在强离子晶体 $\text{CaF}_2:\text{Mn}^{2+}$ 中, Mn^{2+} 的 A 值约 $95 \times 10^{-4}\text{cm}^{-1}$, 在 MgO 中 A 约 $81 \times 10^{-4}\text{cm}^{-1}$, 降低大约15%。Low^[4] 根据 Van Wieringen (1955) 提供的超精细结构常数降低和共价键量间的关系式推断, 在 $\text{MgO}:\text{Mn}^{2+}$ 中存在大约20%的

共价键。我们实验合成含 Mn^{2+} 方镁石 A 值的测量结果($80.4 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$)近似于Low所得到的数值。因此,这个共价键程度的估算,也适用于我们的样品。

g 值($=2.0010$)小于自由电子的 g 值($g_e = 2.0023$),可能起因于激发态耦合的结果。

在单品 MgO 研究中, Mn^{2+} 的 $m_s = \pm 1/2$ 间的跃迁线的最小线宽约为 $1.5 \times 10^{-4} \text{T}^{[4]}$;粉末样品,我们测得的线宽为 $4.2 \times 10^{-4} \text{T}$ 。EPR谱线的加宽主要起因于晶体的缺陷、原子无序、顺磁离子浓度及各向异性加宽等因素。前两个因素在本项工作的情况下可以忽略。两个不同浓度样品线宽测量得到相同的结果(表2)表明,在 Mn^{2+} 浓度低于0.012%的情况下,线宽与浓度无关。对于低对称晶场,顺磁离子在磁场中的能量是晶体相对于外磁场取向的函数,谱的角度依赖性的变化规律为 $(3\cos^2\theta - 1)^{[6]}$ 。如果被研究的材料为粉末,则晶轴在磁场中是杂乱取向的,与各种取向相关的能量差足以使谱线加宽、甚至消失。 MgO 晶体虽具有正立方对称,但当 Mn^{2+} 取代 Mg^{2+} 时,由于 Mn^{2+} 的离子半径($0.80 \text{\AA}$)大于 Mg^{2+} ($0.66 \text{\AA}$),这就会导致立方场产生微小的畸变。因此我们认为,对粉末 $\text{MgO} : \text{Mn}^{2+}$,在 Mn^{2+} 离子浓度不太高的情况下,谱线的加宽主要来源于各向异性的贡献。

$\text{MgO} : \text{Mn}^{2+}$ 、DPPH和无机碳的饱和特性(图2)表明,当功率小于1mW时, $\text{MgO} : \text{Mn}^{2+}$ 饱和曲线具有最大的斜率。因此在小功率测量情况下,作为标准样品, $\text{MgO} : \text{Mn}^{2+}$ 的性能优于DPPH和无机碳。但 $\text{MgO} : \text{Mn}^{2+}$ 在功率大于5mW后,已完全达到饱和状态,而DPPH却仍处于较好的线性区。因此,在利用含 Mn^{2+} 方镁石作为强度标准时,为保证测量的准确性,其微波功率最好选择在不大于0.5mW的区间内。

三、在EPR测量中的应用

通常情况下,电子顺磁共振测量最终结果是确定自旋体系的一整套自旋哈密顿参数:光谱分裂因子 g 、超精细结构常数 A 、以及一系列晶场参数。这些参数提供了晶体中顺磁离子的价态、化学键性、占位、分布、配位多面体畸变等多方面的信息。在大多数情况下,标准样品 $\text{MgO} : \text{Mn}^{2+}$ 都可以满足上述测量的要求。

1. g 因子的测量

EPR方法中, g 因子的精确测量是通过质子共振测量仪测定磁场强度 H ,微波频率计测量频率 ν 而实现的,这在技术上无疑较复杂。在EPR仪器不配备质子共振仪或某些测量中对 g 因子精度要求不甚高的情况下,可以利用含 Mn^{2+} 的 MgO 标样标定磁场、测量线宽和 g 因子。大部分情况下,都可以得到足够精确的实验数据。

对简单的单根谱线,测量 g 值可采用如下方法:

如图3所示,对于许多被测样品的共振信号,特别是自由基产生的共振信号, g 值 ≈ 2.0 ,其谱线位置刚好处于 MgO 中 Mn^{2+} 的六条超精细结构线的第3、4线之间,因此我们有:

$$h\nu = g_1 \beta H_0 = g_s \beta (H_0 - \Delta H)$$

$$g_s = \frac{g_1}{1 - \frac{\beta g_1}{h\nu} \cdot \Delta H}$$

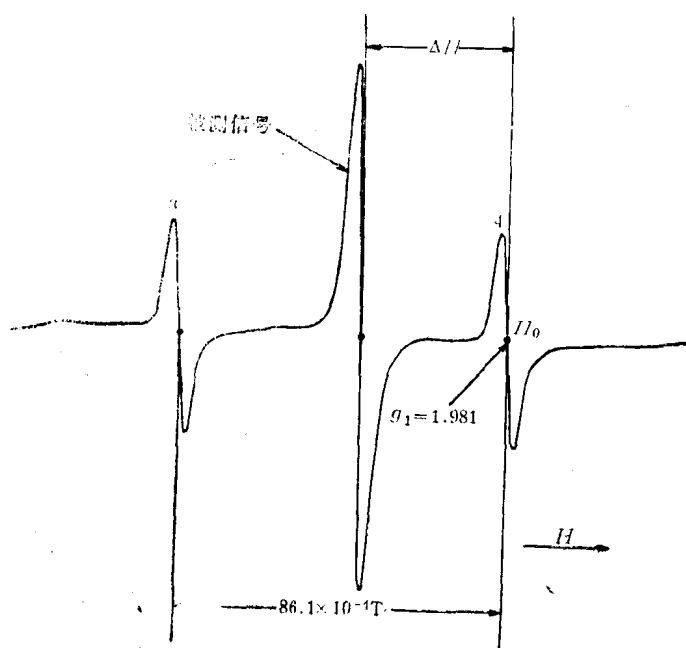


图3 g 因子的测量

式中, h 和 β 分别为普朗克常数和玻尔磁子; ν 为微波频率; g_x 和 g_s 分别是被测信号和 Mn^{2+} 第4根线的 g 值(从低场第1根线数起, $=1.981$); ΔH 为被测样品信号与 Mn^{2+} 标准样第4条线间的磁场差。应当注意的是, 当被测样品信号的磁场高于第4线的磁场时, ΔH 为负值。

利用 MgO 中 Mn^{2+} 第3、4线的间距($86.1 \times 10^{-4}\text{T}$ 作为磁场标准, 可以标度共振线的线宽。与标准样品 $\text{DPPH}(g = 2.0036)$ 合用, 可以得到谱图上任意点的磁场强度。在使用 $\text{MgO}:\text{Mn}^{2+}$ 标准时, 必须注意第3、4线间距是不随频率变化的, 其余线间距将随频率变化。对较复杂的共振谱, 原则上也可以利用 Mn^{2+}

标准样来标定共振线位置, 从而求出自旋哈密顿参数。

2. 确定样品中的顺磁中心含量

在EPR测量的许多情况下, 往往需要知道被测样品中未耦电子数或微量杂质的含量。目前通常使用的商品仪器, 给出的EPR谱线是吸收谱的一次微分形式, 然而样品中未耦电子数正比于谱线的积分面积。在谱图具有很好的分辨结构和对称信号的情况下, 可以利用公式 $I = c(\Delta H)^2 \cdot h$ 计算谱线的积分强度。式中, ΔH 是微分曲线两拐点间线宽; h 为峰-峰高度; c 为依赖于共振线型的常数, 对高斯线型, $c = 1.0332$; 对罗仑兹线型, $c = 3.6276$ 。

由于实验上的限制, 直接测量样品中未耦电子数几乎是不可能的, 因此通常采用与含已知未耦电子数的标准样品进行比较的方法, 含 Mn^{2+} 的方镁石就是常用的标准之一。

对于 $g \approx 2$ 的单根吸收线(有机自由基或矿物晶体中电子-空穴中心等), 由于不发生谱线的重叠, 可以采用被测样品和 Mn^{2+} 标准样同时画谱的方法, 利用下式计算单位重量被测样品中的未耦自旋数 N_s :

$$N_s = \frac{1}{6} \times \frac{c_x (\Delta H_x)^2 \cdot h_x}{c_s (\Delta H_s)^2 \cdot h_s} \times \frac{N_s}{m}$$

式中符号如前所述, 脚标 x 与 s 分别代表被测样品和标准样品第3或第4根线的波谱参数; N_s 为标样中所含未耦电子数; m 为被测样品的重量。

当然, 在确定被测样品中 Mn^{2+} 含量时, 不能采用与 Mn^{2+} 标准样同时画谱的方法。可以使用一个过渡样品(例如 DPPH), 用 Mn^{2+} 标准样品和被测样品分别与过渡样品同时画谱, 然后分别将 Mn^{2+} 标准样和被测样品的谱与过渡样品进行比较, 从而得到未知样品中的 Mn^{2+} 含量。

在用 $\text{MgO}:\text{Mn}^{2+}$ 作为强度标准时, 必须注意样品的饱和特性, 如图2所示。在整个测量

过程中,所用微波功率必须处于饱和曲线的近似线性区(最好 $<0.5\text{mW}$),才能得到正确的结果。

四、结 论

对人工烧制含 Mn^{2+} 方镁石粉末波谱特性的系统测量和研究表明,微量 Mn^{2+} 以类质同象形式取代方镁石中 Mg^{2+} ,其超精细结构常数 $A = 86.1 \times 10^{-4}\text{T}$,小于纯离子键晶体。这说明 $\text{Mn}-\text{O}$ 间的结合存在一定程度的共价键。 g 值小于自由电子的 g 因子值。由于粉末样品中谱的各向异性加宽, Mn^{2+} 的谱线宽度大约为单晶样品的3倍。

$\text{MgO}:\text{Mn}^{2+}$ 在EPR测量中可作为磁场标准和强度标准加以利用。采用本文给出的 g 值和 A 值(或与DPPH共同使用)可以较方便的标定出共振谱线的磁场位置,从而求出被测样品的一整套自旋哈密顿常数。在顺磁中心的定量测量中,必须注意 $\text{MgO}:\text{Mn}^{2+}$ 的饱和特性,以便得到可靠的测量结果。

参 考 文 献

- [1] Wertz, J.E. et al., 1962, Spin resonance of point defects in magnesium oxide, J. Appl. Phys., vol. 33, No., pp. 322—328.
- [2] 蔡秀成、富毓德等, 1984, 顺磁标准样品含 Mn^{2+} 方镁石的烧制方法, 科学仪器, 2期。
- [3] Hershberger, W.D. and Leifer, H.N., 1952, Paramagnetic resonance in phosphors, Phys. Rev., vol. 88, No. 4, pp. 714—720.
- [4] Low, W., 1957, Paramagnetic resonance spectrum of manganese in cubic MgO and CaF_2 , Phys. Rev., vol. 105, No. 3, pp. 793—800.
- [6] Low, W., 1960, Paramagnetic resonance in solids, Academic Press.

黑柱石低温磁相变的穆斯堡尔谱研究

阚 学 敏

铁是地壳中主要元素之一，丰度比其他过渡族元素和稀土元素的总和还高出大约一个数量级。所以，天然矿物的磁性主要取决于它们的铁含量。虽然 ^{57}Fe 穆斯堡尔谱方法在固体磁性研究中的应用是最有成效的领域之一，但是，将它应用于矿物磁性的研究一直是非常有限的。这是因为地壳90%以上的成分都是由硅酸盐矿物组成，而在硅酸盐矿物中，即使是最富铁的端员，在100K左右的低温下仍然是顺磁性的。目前已知在液氮温度下显示磁性有序的仅有几种，许多富铁的硅酸盐矿物仅在需要使用液氮的低温区域才显示出它丰富多彩的磁性变化。硅酸盐矿物只在极低温度下才显示磁性，因而它尚无技术上应用的前景。由于低温磁相变的研究有助于进一步弄清这类矿物的微观结构，所以它成了近年来矿物物理研究中的重要方向之一，特别是对那些具有共棱相邻的八面体链状结构和层状结构的富铁硅酸盐矿物^[1-3]。

黑柱石的化学组成可以表示为： $\langle \text{Ca} \rangle \{ \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} \} [\text{Si}_2] \text{O}_8(\text{OH})$ ，其中 $\langle \rangle$ 、 $\{ \}$ 和 $[]$ 分别表示其晶体结构中的七配位的大阳离子位置、八面体位置和四面体位置。八面体位置可以划分为两组A和B。每个A八面体都与其他3个A八面体共棱相邻，形成沿c轴无限伸展的

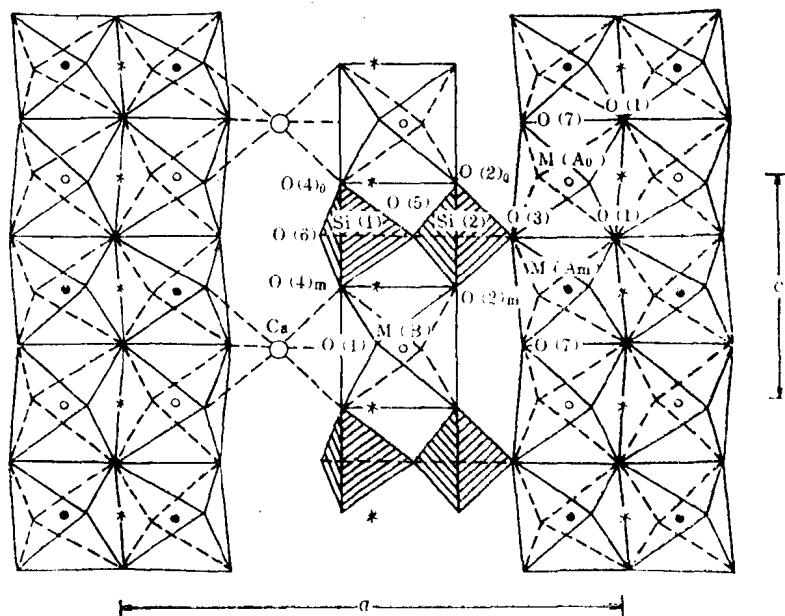


图1 黑柱石晶体结构在(010)平面上的投影

八面体双链, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 以 1:1 的比例占据 A 八面体位置。B 八面体的体积稍大, 数量上则仅为 A 的一半, 其余的 Fe^{2+} 占据着这个晶格位置。每一个 B 八面体都与 4 个 A 八面体共棱相邻, 交替地分布在 A 八面体双链的两侧; 而各个 B 八面体之间彼此互不连接。大阳离子 Ca 和 Si—O 四面体群从侧面将八面体链连接起来, 图 1 是黑柱石晶体结构在 (010) 平面上的投影。

低温下磁感应测量的结果^[4]表明, 黑柱石的 Néel 点为 120K, 同时还发现在 40K 附近存在着某种异常。在 80K, 它的穆斯堡尔谱变为复杂的磁分裂谱; 在 4.2K, 穆斯堡尔谱清楚地表明该矿物中的 $\text{Fe}^{2+}(\text{A})$ 、 $\text{Fe}^{3+}(\text{A})$ 和 $\text{Fe}^{2+}(\text{B})$ 有序地占有晶格中三种不同位置^[4, 5]。本文报道在 4—120K 范围内用穆斯堡尔谱方法研究黑柱石磁相变的结果。

研究样品来自意大利 Ilba 地区。将样品粉末与奶粉混合均匀之后, 装塑料盒内, 作为穆斯堡尔吸收体, 有效厚度约为 $10\text{mg}(\text{Fe})/\text{cm}^2$ 。77—120K 用液氮冷却, 77K 以下用液氦冷却。样品盒嵌入一微型电热器内, 用以改变吸收体的温度。30—120K 用铂电阻测温, 30K 以下用碳电阻。温度误差范围 $\pm 1\text{K}$ 。 $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ 放射源 (约 $9.25 \times 10^8 \text{Bq}$)。使用 1024 道分析器, 测镜象谱, 由天然铁的六线谱对多道分析器进行速度校正。

图 2 是 4—120K 范围内黑柱石的穆斯堡尔谱。除相变点附近的 113、115 和 117K 三个谱图未作拟合计算之外, 所有的谱图都是按照 $\text{Fe}^{2+}(\text{A})$ 、 $\text{Fe}^{3+}(\text{A})$ 和 $\text{Fe}^{2+}(\text{B})$ 3 个分支谱进行拟合的。120K 为三组四极矩双线谱, 90K 以下, 谱图都是由三组磁分裂谱组成: 一组六线谱属于 $\text{Fe}^{3+}(\text{A})$, 因为 $\text{Fe}^{2+}(\text{A})$ 和 $\text{Fe}^{2+}(\text{B})$ 具有较大的四极矩分裂, 和磁相互作用之间产生较强的耦合, 导致磁分裂谱中的两个禁戒跃迁不再为零, 所以, 另外的两组 $\text{Fe}^{2+}(\text{A})$ 和 $\text{Fe}^{2+}(\text{B})$ 均为八线谱。由拟合结果所求得的黑柱石在 4—120K 范围内的穆斯堡尔参数见表 1。这些结果与目前已有的结构分析结论相符。在室温下黑柱石被确定为斜方晶系, 由于电子交换的原因, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 在 A 八面体上无序分布^[6]。138—5K 范围内的结构分析研究表明^[7], 由于 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 在 A 八面体位置上有序化的结果, A 位置分裂为 (A_0) 和 (A_m) 两组。上述的穆斯堡尔谱分析完全证实了黑柱石这一结构相变过程。

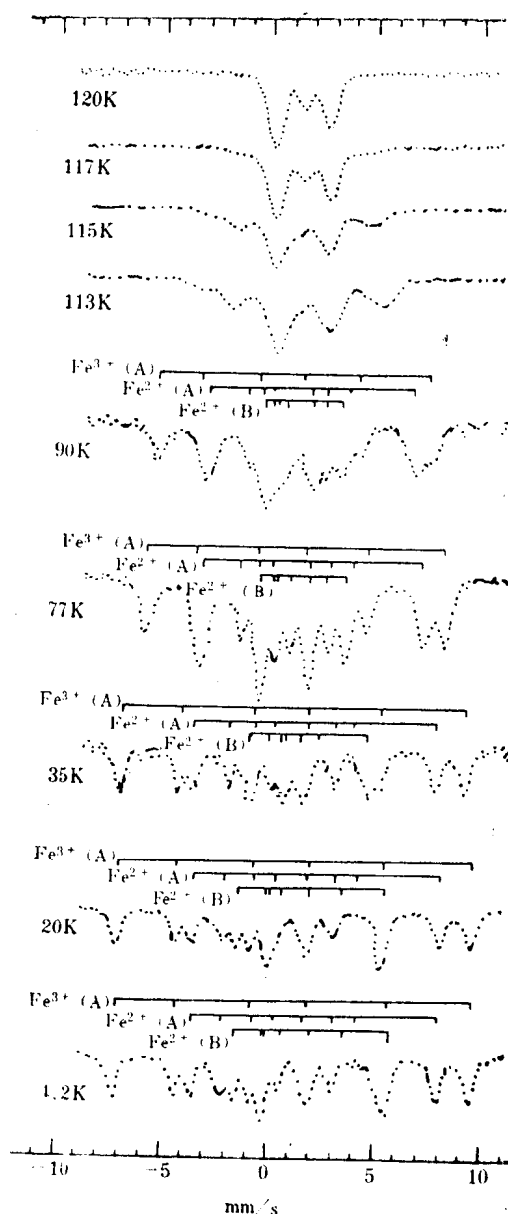


图2 4—120K范围内黑柱石的穆斯堡尔谱