铬铁矿穆斯堡尔谱的次近邻效应*

李 哲 金明芝** 赫 伟 刘密兰**

（中国科学院地质研究所，北京）

穆斯堡尔效应已经广泛用于含铁矿物和陨石的研究．一般来说，假设矿物中一种结构位置上铁离子将会在它的穆斯堡尔谱中形成一个四极双峰或一组磁六线谱．铬铁矿是一种组分为 $(Mg, Fe^{2+})(Fe^{3+}, Cr^{3+}, Al)_2O_4$ 的富铬尖晶石．以往曾使用上面的假设解释铬铁矿的穆斯堡尔谱，然而，使用这种模型时将会给出较大的线宽．李哲和 Stevens[1] 曾提出使用次近邻效应解释铬铁矿室温的穆斯堡尔谱，并且计算了铬铁矿 B 位置上铁离子的二项式分布．为了进一步证明上述作者提出的模型，本文测量了不同温度下铬铁矿的穆斯堡尔谱，并且成功地使用了次近邻效应解释了 140 K，200 K 和 298 K 温度下的穆斯堡尔谱．此外，本文还得到了每个多重双峰的四极分裂的依存关系．

一、实 验 方 法

本文所研究的铬铁矿 L 和 H 的化学成分分别为（%）SiO_2 0.42，TiO_2 0.48，Al_2O_3 1.28，Cr_2O_3 54.11，Fe_2O_3 17.43，FeO 21.34，MnO 0.68，MgO 1.80，CaO 0.46，H_2O^+ 0.35 和 SiO_2 0.26，TiO_2 0.10，Al_2O_3 28.64，Cr_2O_3 34.90，Fe_2O_3 5.81，FeO 16.15，MnO 0.58，MgO 12.46，CaO 0.26，H_2O^+ 0.35．使用湿式化学分析方法进行矿物的化分学析，并且使用 X-射线检测了样品的纯度．

M-500 穆斯堡尔谱仪被用来记录镜像穆斯堡尔谱，其道数为 1024 道．放射源为 10mci 的 $^{57}Co(Rh)$．使用铁箔对谱仪进行速度校准．探测器为氙(甲烷)正比计数器．以透射方式在不同温度下测定铬铁矿的穆斯堡尔谱．样品厚度 $8mg/cm^2$ 天然铁．

使用 MOSFUN 计算机程序把谱拟合成 Lorentzian 线型谱线的迭加．限制每个双峰的强度相等，并且限制 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的双峰宽度分别相等．

二、结果和讨论

图 1 示出了铬铁矿 L 在 298 K，200 K 和 140 K 的穆斯堡尔谱．表 1 列出了铬铁矿 L 和 H 的穆斯堡尔参数．

铬铁矿的谱由三个 Fe^{2+} 双峰和一个 Fe^{3+} 双峰组成．所有三个 Fe^{2+} 双峰均被指派给四面体 A 位置上 Fe^{2+} 离子，而 Fe^{3+} 双峰归属给八面体 B 位置上 Fe^{3+} 离子．由于在 77 K 温度下铬铁矿出现了由立方到斜方的相变，因此没有测量它们在 77 K 温度下的谱．

正如在以前的文章中所指出的那样[1]，铬铁矿具有尖晶石结构，其空间群为 O_h^7，$Z=8$．在

本文 1987 年 6 月 15 日收到．

* 国家自然科学基金资助项目．

** 吉林大学物理系．

理想的尖晶石结构中，四个氧离子在四面体A位置的第一配位圈上，12个氧离子和12个阳离子在第二配位圈上．铬铁矿可能为正尖晶石或部分反尖晶石结构．铬铁矿中B位置主要为Cr^{3+}和Al离子所占据．由于在B位置上存在着两种以上的阳离子，因此，不同的阳离子组合将会在A位置处形成不同的电场梯度，从而可以在它的穆斯堡尔谱中形成若干四极分裂值不同的双峰．如果位置是随机的，那么在12个B位置上发现$(12-n)$个Cr^{3+}离子和n个Al（或Fe^{3+}）及少量其它阴离子的几率将由二项式分布给出：

$$P(n)=\frac{12!}{n!(12-n)!}\times(1-c)^{12-n}\cdot c^{n},$$

其中c其Al和其它少量阳离子占据八面体位置的几率，$(1-c)$为Cr^{3+}离子占据八面体位置的几率．不难看

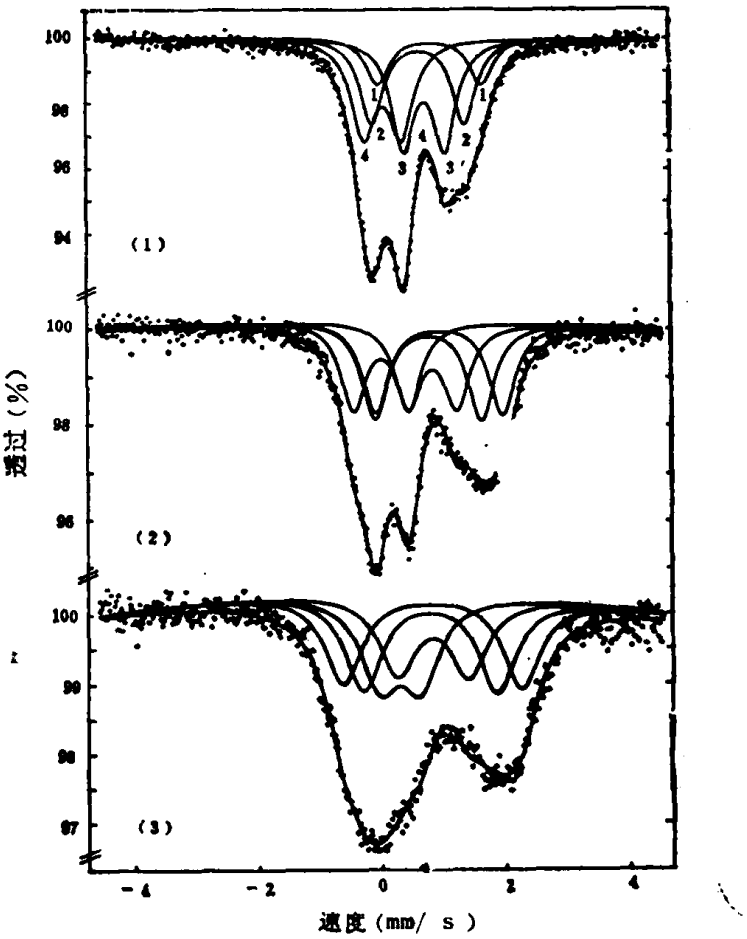

图1　铬铁矿L的穆斯堡尔谱(1)298 K,(2)200K,(3)140K

表1　铬铁矿L和H的穆斯堡尔参数

样品	温度(K)	IS(mm/s)*	QS(mm/s)	Γ(mm/s)	A%	指　派	χ^2
L	298	1.07	1.67		15	Fe^{2+}(A1)	1.22
		0.88	1.49	0.44	25	Fe^{2+}(A2)	
		0.97	0.67		31	Fe^{2+}(A3)	
		0.31	0.61	0.47	29	Fe^{3+}(B)	
	200	1.18	2.05		26	Fe^{2+}(A1)	1.25
		1.01	1.72	0.52	28	Fe^{2+}(A2)	
		1.08	0.78		23	Fe^{2+}(A3)	
		0.24	0.88	0.48	23	Fe^{3+}(B)	
	140	1.04	2.87		26	Fe^{2+}(A1)	1.28
		1.01	2.15	0.76	27	Fe^{2+}(A2)	
		1.04	1.15		22	Fe^{2+}(A3)	
		0.51	0.65	0.77	25	Fe^{3+}(B)	
H	298	0.92	1.99		22	Fe^{2+}(A1)	1.31
		0.90	1.46	0.42	28	Fe^{2+}(A2)	
		0.93	0.83		23	Fe^{2+}(A3)	
		0.31	0.64	0.43	27	Fe^{3+}(B)	

* IS(mm/s) 相对于 α-Fe.

出，如果忽略其它少量三价离子与 Al（或 Fe^{3+}）离子之间的差异，那么，Cr^{3+} 和 Al（或 Fe^{3+}）会在 12 个次近邻 B 位置上形成 13 种不同的组合，因此会在铬铁矿的穆斯堡尔谱上形成 13 个四极分裂只有微小差异的双峰．然而，由于它们之间彼此紧密重迭，并不可能把它们全部分开，而只能分出三个 Fe^{2+} 双峰．这样每一个 Fe^{2+} 双峰是若干双峰的重迭，因此其线宽较大．表 2 列出了根据二项式分布计算所得到的穆斯堡尔谱的指派．

表 2　铬铁矿穆斯堡尔谱的指派

样　品	33′	22′	11′
L	P(0)—P(3)	P(4)—P(5)	P(6)—P(12)
H	P(0)—P(6)	P(7)—P(8)	P(8)—P(12)

由表 1 可以看出，八面体位置上 Fe^{2+} 离子的同质异能位移处在 0.9—1.1 mm/s 范围之内，而且其多重四极双峰的四极分裂值是递变的，这表明多重 Fe^{2+} 双峰是由次近邻效应形成的．对所有的谱来说，$\chi^2 = 1.2$，这进一步证实了这个结论．

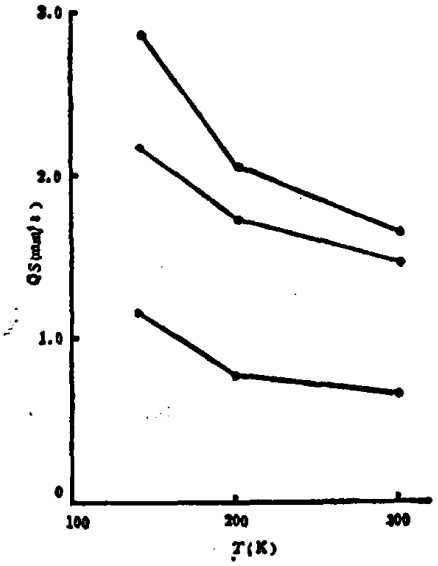

图 2　多重四极双峰的四极分裂与温度的关系

多重 Fe^{2+} 双峰中每一个双峰的四极分裂随温度增加而减少．图 2 示出了多重 Fe^{2+} 双峰的四极分裂与温度之间的关系．

研究表明，对八面体配位的高自旋 Fe^{2+} 离子来说，四极分裂开始时随阳离子位置畸变而迅速增加，之后随偏离立方对称其四极分裂减少[2]．对四面体配位的 Fe^{2+} 离子来说，存在着类似的关系，其四极分裂与阳离子位置畸变和温度之间的关系由下式给出：

$$QS(T) = QS(O)[1 - e^{-\Delta/KT}]/[1 + e^{-\Delta/KT}],$$

其中 $QS(O)$ 是在 0 K 温度下的四极分裂，T 是以 K 表示的温度，Δ 是以 cm^{-1} 表示的基态分裂．由以上方程可以看出，四极分裂随温度增加而减少．

根据上面得到的结果和讨论，可以得出以下结论：

（1）次近邻效应不仅存在于铬铁矿的室温谱中，且存在于铬铁矿在140 K和200 K的谱中．

（2）当使用多重 Fe^{2+} 双峰拟合铬铁矿在不同温度下的谱时，八面体 B 位置上 Fe^{2+} 离子的同质异能位移近于 0.9—1.1 mm/s，其四极分裂逐渐变化，并且其拟合优度 $\chi^2 \approx 1.2$，这些都强有力支持次近邻效应的模型．

（3）每一个多重 Fe^{2+} 四极双峰的四极分裂随温度升高而减少，这和理论预测一致．

致谢：在研究过程中，得到叶大年教授的热情鼓励和帮助，特此致谢．

参　考　文　献

[1] 李哲、Stevens, J. G., 中国科学，B 辑，1986,3:304.
[2] Ingalls, R., *Phys. Rev.*, A 133(1964), 787.