科 学 通 报
第 39 卷 第 18 期 CHINESE SCIENCE BULLETIN 1994 年 9 月

岛状和双岛状硅酸中 Fe^{2+} 同质异能位移与键长和键强度的关系 *

李 哲
(中国科学院地质研究所，北京 100029)
E. De Grave
(Laboratory of Magnetism, Gent State University, Gent, Belgium)

关键词 穆斯堡尔效应、同质异能位移、岛状硅酸盐、双岛状硅酸盐

同质异能位移 δ、四极分裂 ΔE_Q (或四极位移 εQ) 和磁超精场 H_{hf} 是 3 个由穆斯堡尔谱学测定的重要物理量. 众所周知，这些参数与穆斯堡尔原子的配位数和电子状态之间存在着密切关系. 许多文献资料(例如 Bancroft[1])表明，随着价态和氧的配位数的不同，许多矿物中铁离子的同质异能位移的不同而落在不同的间隔之中. 因此，通常可以根据室温穆斯堡尔谱所得到的同质异能位移来确定铁的价态和配位数. 然而，如果考虑同质异能位移的物理意义，那么对于一个给定的铁的价态和配位数来说，它的同质异能位移应该与 Fe—O 的平均键长 d 和化学键强度 S 有关. 目前还很缺乏这方面的研究. 在本文中，我们将就岛状和双岛状硅酸盐中化学键特征与 Fe^{2+} 离子同质异能位移之间的关系进行广泛的评价，并且尝试就同质异能位移 δ 与键长 d 和键强度 S 之间的关系提出解释.

1 数据的选择方法

岛状和双岛状硅酸盐为硅酸盐的一族. 这类硅酸盐的结构格架是由孤立的 SiO_4 四面体组成而不是由无限 SiO_4 链和层所组成，这些四面体由八面体连接起来. 特别是岛状硅酸盐由孤立的单个 SiO_4 组成，而在双岛状硅酸盐中，独立的 SiO_4 和 Si_2O_7 确定了八次配位和扭曲的六次配位位置.

迄今为止，已经测得了许多岛状和双岛状硅酸盐穆斯堡尔谱，因此可以对穆斯堡尔参数做出评价，不仅很容易确定同质异能位移 δ 和四极分裂 ΔE_Q 的平均值[1)]，而且在许多情况下也可以选择样品，使其成分尽可能接近在文献中可以得到结构资料的同类样品. 在没有给出样品成分与亚铁和高铁都存在的情况下，选择那些具有最大 Fe^{2+} 吸收的样品以确保能够准确地确定亚铁的同质异能位移. 此外，如果一个特定的岛状或双岛状硅酸盐矿物的穆斯堡尔谱的解释存在着争议，在本文中将不考虑所涉及的参数. 最后，在某种程度上，本文优先考虑那些富

1994-02-22 收稿，1994-04-27 收修改稿.
* 中国科学院院长基金资助项目.
1) J. G. Stevens 与李哲私人通讯.

有经验和有名望的穆斯堡尔小组所得到的最新穆斯堡尔参数.

表 1 给出了某些硅酸盐矿物的结果(表 1 中文献[1—26]),它与 Stevens 和李哲在他们的数据评价中所给出的数据符合得很好. 表 1 列出的一些硅酸盐中同时含有亚铁和高铁. 由于 Fe^{3+} 含量通常较低,所以高铁的穆斯堡尔参数的精度较差,因此这里将不考虑 Fe^{3+} 离子的同质异能位移与化学键特征的关系.

表 1　某些岛状硅酸盐和双岛状硅酸盐在室温下的 Fe—O 平均键长和键强度以及同质异能位移 δ(相对 α-Fe)和四极分裂 ΔE_Q

矿　物	d (Å)	S^* (v.u.)	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	指派[a]	资料来源[b]
镁铝榴石	2.270	0.245	1.25	3.52	2+(8 fold)	1—3
	1.887	–	0.29	0.36	3+(6 fold)	
铁铝榴石	2.299	0.238	1.27	3.51	2+(8 fold)	1—6
	1.896	–	0.38	0.48	3+(6 fold)	
钙铝榴石	2.405	0.186	1.28	3.58	2+(8 fold)	3、4、7
	1.924	–	0.39	0.60	3+(6 fold)	
锰铝榴石	2.326	0.222	1.28	3.58	2+(8 fold)	3、4、8
铁橄榄石	2.168	0.329	1.15	2.84	2+(M1、M2)	9—11
镁橄榄石	2.119	0.370	1.14	3.00	2+(M1、M2)	9、10
锰铁橄榄石	2.188	0.314	1.17	2.80	2+(M1、M2)	10、12
钙铁橄榄石	2.211	0.290	1.23	2.15	2+(M1、M2)	10、13
莱河矿	2.112	0.348	1.13	2.78	2+(M1、M2)	14—16
绿帘石	2.004	–	1.05	1.99	2+(M3)	3、17
	2.004	–	0.34	2.07	3+(M3)	
夕线石	1.912	0.646	1.02	2.47	2+(A11)	3、18
	1.912	–	0.37	1.06	3+(A11)	
红柱石	1.935	0.635	1.02	1.95	2+(A11)	3、19
	1.935	–	0.35	1.73	3+(A11)	
	1.836	–	0.12	1.17	3+(A11)	
十字石	2.008	0.493	0.96	2.33	2+(Fe)	3、20、21
	1.980	0.551	0.98	1.55	3+(A13、u)	
符山石	1.949	–	1.06	2.45	2+(6 fold)	3、22
	1.949	–	0.23	0.29	3+(6 fold)	
硬绿泥石	2.155	–	1.16	2.41	2+(M1B)	23—25
	1.948	–	0.31	0.90	3+(M1B)	
复合矿	2.04	0.458	1.10	1.72	2+(5 fold)	26
	1.91	–	0.33	1.20	3+(6 fold)	

a) 2+ 代表 Fe^{2+}, 3+ 代表 Fe^{3+}. b) 资料来源: 1. 应育浦等(1982), 2. J. R. Symth *et al.* (1988), 3. G. Amthauer *et al.* (1976), 4. J. C. P. Oliveira *et al.* (1987), 5. E. Murad *et al.* (1987), 6. P. G. Manning *et al.* (1977), 7. B. J. Reddy *et al.* (1980), 8. 应育浦(1982), 9. P. H. Ribbe (1982), 10. M. W. Schaefer (1983), 11. G. M. Bancroft *et al.* (1967), 12. A. Z. Hrynkewicz *et al.* (1973), 13. 应育浦等(1988), 14. B. M. Shen *et al.* (1986), 15. X. Kan *et al.* (1985), 16. W. A. Dollase (1973), 17. U. Halenius (1979), 18. U. Halenius (1978), 19. J. V. Smith (1968), 20. A. L. Sharma *et al.* (1987), 21. M. J. Tricker *et al.* (1981), 22. U. Halenius *et al.* (1981), 23. K. Hanscom (1980), 24. E. De. Grave *et al.* (1984), 25. F. A. Seifert *et al.* (1977), 26. D. A. Stephenson *et al.* (1968).

2 讨 论

图 1 示出了同质异能位移 δ(相对 α-Fe, mm/s)与 Fe — O 平均键长 d 之间的关系,它可以使用下面的线性函数来表示:

$$\delta = 0.71d - 0.37, \tag{1}$$

它的相关系数为 0.94,这表明线性是令人满意的. 可以看出,在直线附近存在一些离散点,它至少部分归结为二级多普勒位移的差异.

为了描述化学键的特征,Pauling[2] 早期曾引进了离子平均键强度 S (MBS)的概念,它是由离子化合价的绝对值除以配位数来定义的. 配位数的倒数决定了键强度和键长之间的关系. 从平均键长(MBS)的定义出发,可以得到电价原理:即周围阳离子和阴离子的平均键强度等于它们的电价. 曾在许多硅酸盐中证实了这个原理的真实性,但是也常常在一些矿物中发现偏离这个原理的情况. Brown 和 Shannon[3] 提出了不同的表示方式,在这里键强度是键长的函数:

$$S = S_0\left(\frac{d}{d_0}\right)^{-N}, \tag{2}$$

其中,S_0 和 d_0 是与阳离子 - 阴离子对有关的参数. 实际上,这个定义相似于 Pauling 的原始定义,但是显而易见的是,新的定义包含有键长度.

我们计算了一些 M— O 键的键强度,表 1 列出了这里用做数据评价的一些结果. 对于某些矿物来说,由于无法得到它们结构的详细资料,因此无法确定键强度. 图 2 示出了同质异能位移 δ 随键强度 S 而变化的曲线. 直线代表下列关系:

$$\delta = -0.64S + 1.38, \tag{3}$$

相关系数为 0.92.

同质异能位移 δ 随着键强度 S 的增加而减少,随着键长度 d 的减少而减少,这是由这个超精细参数的物理本质决定的[4]. 对于一个给定的放射源基质来说,同质异能位移 δ 是有关原子核

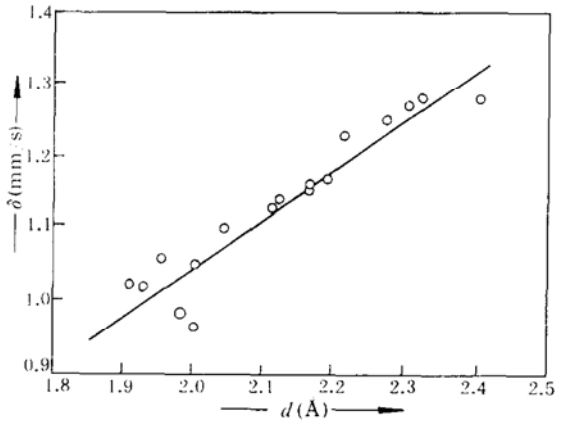


图 1 岛状硅酸盐和双岛状硅酸盐中 Fe^{2+} 的同质异能位移 δ 与 Fe—O 平均键长 d 之间的关系

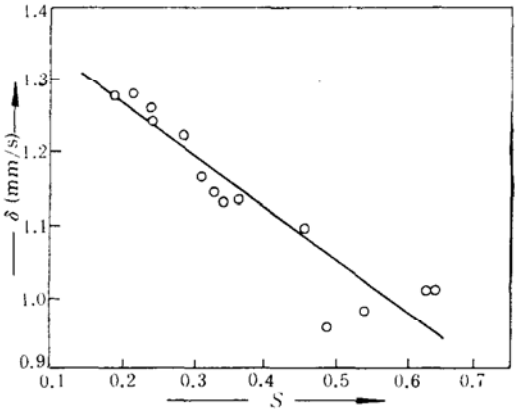


图 2 岛状硅酸盐和双岛状硅酸盐中 Fe^{2+} 的同质异能位移 δ 与 Fe—O 键强度 S 之间的关系

的电子密度的度量，并且正比于 $|\psi(0)|^2$. 在忽略相对论作用的情况下，原子核处几率不为零的只有 s 电子，因此，同质异能位移 δ 正比于原子核处 s 电子密度 $|\psi(0)|^2$. 由于激发态的 ^{57}Fe 的半径小于基态相应的半径，δ 的增加意味着吸收核处 s 电子密度的减少.

然而，^{57}Fe 原子核处的电子密度 $|\psi_s(0)|^2$ 受 $3d$ 电子的屏蔽作用的影响，一般来说，化学键的离子性随着 d 的减少而减少，这将引起电子云的扩展，并且减少了 $3d$ 电子的屏蔽作用，这就说明随着键长的增加会使同质异能位移 δ 增加，表达式(2)表明，随着 Fe—O 键长的减少，平均的 Fe—O 键强度增大，这和图 2 所示出的同质异能位移 δ 变化一致.

致谢　感谢叶大年教授对这项研究的鼓励和建设性的讨论.

参　考　文　献

[1] Bancroft, G. M. in *Mössbauer Spectroscopy: An Introduction for Inorganic Chemistry and Geochemistry*, McGraw-Hill, UK, 1973.

[2] Pauling, L., *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, **51**: 1010.

[3] Brown, I. D., Shannon, R. D., *Acta Crystallogr.*, 1973, **A29**: 266.

[4] Dunlap, B. D., Kalvius, G. M., in *Mössbauer Isomer Shifts* (eds. Shenoy, G. K., Wagner, F. E.), North-Holland, Amsterdam, 1978, 15 — 48.